

Ö. Atdaýew

FIZIKI HIMIÝA

Ýokary okuw mekdepleri üçin okuw kitaby

*Türkmenistanyň Bilim ministrligi
tarapyndan hödürlenildi*

Aşgabat
Türkmen döwlet neşirýat gullugy
2013

Atdaýew Ö.

A 88 Fiziki himiýa. Ýokary okuw mekdepleri üçin okuw kitaby. – A.: Türkmen döwlet neşirýat gullugy, 2013.

Kitap ýokary okuw mekdepleriniň himiýa tehnologiýasy hünäri boýunça bilim alýan talyplar üçin fiziki himiýa dersiniň okuw maksatnamasyna laýyklykda taýýarlanyldy. Fiziki himiýanyň esasy bölümleri: molekulalaryň gurluşyny öwrenmegiň spektral usullary, himiki termodinamikanyň esaslary, erginleriň termodinamikasy, faza we himiki deňagramlylygyň termodinamikasy, elektrohimiýa, himiki kinetika beýan edilýär. Fiziki himiýanyň amaly ylymlar bilen baglanyşygy we onuň önümçilikde ulanylyşy görkezilýär.

Kitap ylmy we inžener-tehniki işgärler, şeýle-de, fiziki himiýa we şoňa ýakyn bolan beýleki dersler bilen gyzyklanýanlar üçin hem gollanma bolup biler.



**TÜRKMENISTANYŇ PREZIDENTI
GURBANGULY BERDIMUHAMEDOW**



TÜRKMENISTANYŇ DÖWLET TUGRASY



TÜRKMENISTANYŇ DÖWLET BAÝDAGY

TÜRKMENISTANYŇ DÖWLET SENASY

Janym gurban saňa, erkana ýurdum,
Mert pederleň ruhy bardyr köňülde.
Bitarap, garaşsyz topragyň nurdur,
Baýdagyň belentdir dünýäň öňünde.

Gaýtalama:

Halkyň guran Baky beýik binasy,
Berkarar döwletim, jigerim-janym.
Başlaryň täji sen, diller senasy,
Dünýä dursun, sen dur, Türkmenistanyň!

Gardaşdyr tireler, amandyr iller,
Owal-ahyr birdir biziň ganymyz.
Harasatlar almaz, syndyrmaz siller,
Nesiller döş gerip gorar şanymyz.

Gaýtalama:

Halkyň guran Baky beýik binasy,
Berkarar döwletim, jigerim-janym.
Başlaryň täji sen, diller senasy,
Dünýä dursun, sen dur, Türkmenistanyň!

Sözbaşy

Türkmenistanyň Prezidenti Hormatly Gurbanguly Berdimuhamedow Berkarar döwletimiziň bagtyýarlyk döwründe ýaşlaryň arassa ahlakly, edep-ekramly, ylymly, bilimli adamlar bolup ýetişmegi ugrunda taýsyz tagalla edýär. «Binýat berk bolanda, bina baky bolýar. Biziň amala aşyran özgertmelerimiz, başyny başlan giň gerimli işlerimiz beýik bir bina bolsa, ylym onuň müdimi mizemez binýady bolmalydyr» diýip, Hormatly Prezidentimiz nygtaýar.

Häzirki wagtda milli bilim ulgamyndaky döwrebap özgertmeler ýaş nesliň ýokary derejede bilim almagyna we terbiýelenmegine, giň dünýägaraýyşly kämil hünärmenler bolup ýetismeklerine ýol açýar.

Fiziki himiýa himiki we fiziki hadysalaryň özara baglanyşygyny öwrenýär. Ol adyndan görnüşi yaly, himiýa bilen fizikanyň arasyndaky aralyk ylym bolup, şol iki ylmyň nazary we amaly usullaryndan, şeýle-de hut özüniň usullaryndan peýdalanylýp, himiki reaksiýalary hem-de olara ugurdaş bolan fiziki prosesleri has giňden öwrenýär.

Belli bolşy ýaly, himiki reaksiýalar elmydama dürli-dürli fiziki prosesler bilen baglydyr: ýylylyk çalyşma, elektromagnit uryldylary (ýagtylyk siňdirmе ýa-da çykarma), elektrik hadysalary we başgalar. Hakykatdan-da, himiki reaksiýalar, adatça, ýylylyk görnüşinde energiýa çykarmak ýa-da siňdirmek bilen geçýärler, surata düşürmeklik ýagtylyk bilen baglanyşykly bolsa, akkumulýator-da geçýän okislenme-dikeme reaksiýalary elektrik togunyň geçmegi bilen baglanyşyklydyr. Fiziki himiýa aralyk ylym bolup, öwrenýän hadysalaryna köp taraplaýyn garaýar. Şonda olaryň baglanyşygynyň we özara täsiriniň dialektiki häsiýetini göz önünde tutup, tebigatyň çylşyrymly we özara baglanyşykly hadysalaryny öwrenýär.

Fiziki himiýanyň umumy wezipesi himiki prosesleriň geçmeginiň, himiki deňagramlylyk ýagdaýynyň kada-kanunlaryny, molekullaryň gurluşyny we häsiýetlerini öwrenmekden ybaratdyr. Fiziki himiýany bilmeklik himiki prosesleriň mehanizmini açmaklyga, olary

iş ýüzünde amala aşyrmagyň has amatly şertlerini tapmaklyga mümkinçilik berýär. Ol bolsa, öz gezeginde, himiki prosesleri oňaýly dolandyrmaga, ýagny reaksiýalary has çalt we doly geçirmeklige mümkinçilik berýär.

Himiýa tehnologiýasynda geçirilýän önümçilik prosesleriniň hemmesi, şol sanda ammiagyň sintezi we oksidlenmegi, kükürt kislotasynyň kontakt usuly bilen alnyşy, etanolyň tebigy gazdan öndürilişi, nebitiň krekingi, domna peçlerinde çoýnuň alnyşy, alýuminiý önümçiligi we beýlekiler tutuşlygyna şol prosesleriň esasynda duran reaksiýalary fiziki-himiki tarapdan öwrenmekligiň netijelerine esaslanandyrlar. Fiziki himiýany öwrenmeklik inžener himik-tehnologyň nazary taýýarlygynyň esasyňy düzýär.

Fiziki himiýanyň ady we mazmuny, ilkinji bolup, 1752-nji ýylda M.W. Lomonosow tarapyndan berildi: «*Fiziki himiýa, himiki öwrülişmeleriň netijesinde, çylşyrymly maddalarda bolup geçýän üýtgeşmeleri, fiziki tejribeleriň we kanunlaryň esasynda düşündirmeli ylymdyr*».

Ol fiziki himiýany Russiýanyň Ylymlar Akademiýasynyň talyp-larynyň okuw meýilnamasyna girizip, umumy okuwlardyr tejribe sapaklaryny geçiripdir.

«Himiýanyň peýdasy barada söz» atly işinde Lomonosow himiýanyň, fizikanyň we matematikanyň özara baglanyşygyny we täsirini belläp: «*Fizika üçin himiýa el, matematika bolsa göz diýip, hasap etmeklik hakykata laýykdyr*» diýip ýazypdyr.

M. Lomonosow köpsanly nazary we tejribe işlerini geçirip, örän wajyp açyşlary edipdir: massanyň saklanma kanuny. Bu kanun öz gezeginde, materiýanyň we hereketiň saklanma kanunynyň hem-de energiýanyň saklanma we öwrülişme kanunynyň başlangyjy boldy. Lomonosowyň atom-molekulýar garaýşy, ony ýylylygyň kinetiki tebigaty barada netije çykarmaga getirdi, oňa «sowugyň iň pes we soňky derejesiniň», başgaça aýdylanda, bölejikleriň hereketiniň doly togtayan iň soňky pes temperaturasynyň bolmagy zerur diýip çaklamaga, şeýle-de, ýylylygyň öz akymyna sowuk jisimden gyzgyna geçip bilme-jegini bellemeklige mümkinçilik berdi. Soňky bellik häzirki döwürde termodinamikanyň ikinji kanunynyň kesgitlemeleriniň biridir.

Fiziki himiýanyň ösüş taryhynda dürli ýurtlaryň alymlarynyň tutýan orny uludyr. Olardan käbirini belläp geçeliň. Galwaniki ele-

mentler, elektrolit erginlerde elektroliz we elektrik togunyň geçmesi bilen bagly bolan ylmy-barlag işler fiziki himiýanyň bölümleriniň biri bolan elektrohimiýanyň düýbünü goýdy. 1799-njy ýylda Galwani we Wolta (Italiýa) galwaniki element ýasadylar. W. K. Petrow (Russiýa, 1802 ý.) elektrik duga hadysasyny açdy.

T. Grotgus (Russiýa, 1805 ý.) elektroliz nazaryýetiniň esasyňy goýdy. Dewi (Angliýa, 1880 ý.) maddalaryň özaratäsiriniň elektrohimiki nazaryýetini öňe sürdi, ol himiki barlag işleri üçin elektrolizi ulandy. M. Faradeý (Dewiň okuwçysy, 1833 ý.) elektroliziň mukdar kanunlarynyň kesgitlemesini berdi, Ýakobi (Russiýa, 1836 ý.) galwanoplastikany (elektrolitiki çökdürme usuly arkaly önümiň üstünde gowşaksy metal gatlagyny döredip, onuň şekilini almagy) ýola goýdy.

XIX asyryň birinji ýarymynda D. Dalton (Angliýa, 1801ý.), Geý-Lýussak (Fransiýa, 1802 ý.) we Awogadro (Italiýa, 1811ý.) maddanyň gaz halynyň wajyp kanunlaryny açdylar. G. I. Gessiň termohimiýa boýunça işleri hem şol döwre degişlidir.

1860-njy ýylda Harkow uniwersitetiniň professory A. A. Beke-tow Lomonosowdan soň ikinji bolup, fiziki himiýany özbaşdak ylym hökmünde Russiýada okadyp başlady.

Guldberg bilen Waage (Norwegiýa, 1865 ý.), Gibbs (ABŞ, 1875 ý.) dagylar himiki deňagramlylyk barada termodinamiki taglymaty ösdürdiler. Le-Şatelýe (Fransiýa, 1884 ý.) bolsa, daşky şertleriň üýtgemegi bilen deňagramlylygyň süýşmeginiň umumy düzgünini açdy. Golland himigi Want Goffyň işlerinde himiki deňagramlylygyň termodinamiki nazaryýeti ösdürildi.

Şwed alymy S. Arrenius (1883-1882 ý.ý.) elektrolitik dissosiasiýa nazaryýetini hödürledi. Organiki maddalaryň gurluş nazaryýetini döreden A. M. Butlerow hem fiziki himiýanyň ösmeginde uly yz galdyrdy.

Rus himigi D. I. Mendeleýew kritiki temperaturanyň (maddanyň suwuk we gaz görnüşli ýagdaýlarynyň arasynda tapawut bolmaýan, ýagny *faza araçägi ýityän* temperaturanyň) bardygyny açdy (1860 ý.), gazlaryň ýagdaý deňlemesini matematiki çykardy (1874 ý.), erginleriň himiki nazaryýetini öňe sürdi.

XX asyryň başynda fiziki himiýa maddalaryň gurluşyny, termohimiýany we deňagramlylyk barada taglymaty öz içine alýan hi-

miki termodinamikany, erginleri, himiki kinetikany öwrenýän ylym hökmünde kesgitlenildi.

XIX asyryň ahyrynda maddanyň gurluşy barada uly açyşlar edilip, atomyň gurluşynyň örän çylşyrymlydygy subut edildi.

Häzirki zaman fiziki himiýa hut özüniň ylmy-barlag ugurlary bolan özbaşdak ders bolup, amaly himiýa-tehnologiýa sapaklarynyň nazaryýet esasynda durýar.

Kitapda fiziki ululyklaryň simwollary we olaryň ölçeg birlikleriniň belgileri, esasan, birlikleriň halkara sistemasynda (SI), şeýle-de, giňden ýaýran sistemalara girmeyän birliklerde berilýär. Garaşsyz Türkmenistanda «Türkmenstandartlary» Baş döwlet gullugynyň karary esasynda «Döwletara standarty TDS-8.417-81» ady bilen birlikleriň halkara sistemasy 2000-nji ýylyň ýanwar aýynyň 1-inden hereket edip başlady.

Birlikleriň halkara sistemasy (halkara gysgaça ady SI, fransuz *Système International* adynyň birinji harplaryndan alnan) metriki sistemanyň has giň we kämilleşdirilen görnüşi bolup, 1960-njy ýylda ölçegler we agramlar boýunça Baş konferensiýasy tarapyndan resmi taýdan kabul edildi we soňky konferensiýalarda takyklandy. Bu resminama fiziki ululyklaryň birliklerini, olaryň atlaryny, belgilerini we şol birlikleriň ulanylyş düzgünini kesgitleýär. SI birlikleri bilen deň derejede ulanmaga rugsat berilýän sistemalara girmeyän birlikler görkezilýär. Wagtlaýynça ulanmaga rugsat berilýän adaty ölçeg birlikler getirilýär.

Halkara sistemasynyň görkezmelerine laýyklykda, mysal üçin, fiziki ululyklaryň birlikleriniň belgileri adaty şriftde belgilenýärler. Birlikleriň belgileriniň ýanynda, gysgaldylan alamat hökmünde, nokat goýulmaýar.

Kitapda berilýän mysallar çözülen-de, gerek bolýan standart ululyklar maglumatlar kitabyndan alynýar. Şolar ýaly edebiýat çeşmesi hökmünde «Краткий справочник физико-химических величин», под редакцией А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. Л., 1983.», atly kitapdan peýdalanylýar, [M].

MOLEKULALARYŇ GURLUŞYNY ÖWRENMEGIŇ SPEKTRAL USULLARY

1. MOLEKULÝAR SPEKTRLER

§ 1.1. Molekulýar spektrleriň umumy häsiýetnamasy

Elektromagnit şöhlemenme tolkun uzynlygynyň giň aralygyna eýedir: birnäçe mün metrden (radiotolkunlar) başlap, 10^{-12} m aralykda bolýar. Molekulalaryň gurluşyny öwrenmek maksady bilen, adatça, elektromagnit şöhlemenmäniň birnäçe metrinden başlap, 10^{-8} m-e çenli aralygy (spektroskopiýanyň mikrotolkun, infragyzyl, görünýän we ultramelewşe şöhlemenmeleri) ulanylýar. Molekulalaryň gurluşyny öwrenmek üçin spektroskopiýanyň şol görnüşleriniň ulanylmagyna esaslanan usullar toplumyna *molekulýar spektroskopiýa* diýilýär.

Spektroskopiýa materiýanyň we elektromagnit şöhlemenmäniň arasyndaky özara täsiri öwrenýär. Fizika dersinden belli bolşy ýaly, atom spektri elektron bir energetiki derejeden beýlekisine geçende döreýär. Emma molekulalar tarapyndan elektromagnit şöhlemenme goýberilende ýa-da siňdirilende, elektronyň göçmesinden başga energiýanyň aýlaw we yrgyldy derejeleriniň arasynda-da geçiş ýüze çykyp bilýär. Şonuň üçin hem, molekulalaryň spektri atomyňka görä has çylşyrymlydyr. Molekulýar spektrleriň görnüşi yrgyldy ýygyllyklary, inersiýa momentleri, dissosiasiya energiýalary, siňdirilmede ölçegleriň üýtgemeleri we molekulanyň simmetriýa häsiýetleri bilen kesgitlenýär. Şol sebäpli, molekulýar spektrler atomara baglanyşyklaryň uzynlyklary we walent burçlary, yrgyldy ýygyllyklary, dissosiasiya energiýalary we potensial energiýanyň egrileriniň görnüşi baradaky maglumatlaryň örän wajyp çeşmesi bolýarlar.

Molekulýar spektrler statistiki mehanikanyň kömegi bilen maddalaryň termodinamiki häsiýetlerini hasaplamaga mümkinçilik berýär. Şeýle-de,

siňdirilme spektrleri maddany häsiýetlendirmek we garyndylary mukdar taýdan derňemek üçin serişde bolup hyzmat edýärler.

Siňdirilme we ýaýradylma spektrleri üçin molekulanyň energiýasynyň üýtgemesi bilen siňdirilýän ýa-da ýaýradylýan ýagtylygyň ýygylgynyň arasynda gatnaşyk bar:

$$\Delta E = E' - E'' = h\nu = h \cdot c \cdot w, \quad (1.1)$$

bu ýerde E' we E'' – ýokary we pes energetiki ýagdaýlaryň, degişlilikde, energiýalary, $h\nu$ – ýagtylyk kwanty, h – Plank hemişeligi*, ($6,62 \cdot 10^{-34}$ J·s), ν – elektromagnit tolkunlarynyň (ýagtylygyň) ýygylgy (s^{-1}).

$$\nu = c/\lambda,$$

bu ýerde c – ýagtylygyň wakuumdaky tizligi, $2,998 \cdot 10^8$ m/s; λ – elektromagnit yrgyldynyň uzynlygy (m):

$$w = 1/\lambda; \quad \nu = c \cdot w,$$

bu ýerde w – tolkun sany, ýagny 1 metrde ýerleşýän tolkun uzynlygynyň sany.

Molekulýar spektroskopiýanyň esasy meseleleriniň biri – molekuladaky energetiki derejeleriň arasynyň uzaklygyny tejribeleriň üsti bilen we nazary kesgitlemekden ybaratdyr. Bu uzaklyklary energiýanyň birliklerinde (J, eV), ýa-da energiýa proporsional bolan ululyklaryň birliklerinde, mysal üçin, yrgyldama ýygylklarynda (s^{-1}), şeýle-de tolkun sanlarynda (m^{-1}) aňladýarlar.

Ýagtylyk kwantyny ýaýradanda molekulalar ýokary energetiki ýagdaýyndan pes energiýaly ýagdaýa, siňdirende bolsa, onuň tersine, has ýokary energiýaly ýagdaýa geçýärler. Emma *seçip alma kadasyna* (правило отбора) laýyklykda, energiýanyň derejeleriniň arasynda hemme geçişlere rugsat berilmeýär. Eger-de madda monohromatik ýagtylyk bilen ýagtylandyrylsa, onda şol foton siňdirilip hem, siňdirilmän hem biler.

Elektromagnit şöhlemenäniň spektri üznüksiz bolup, tolkunlarynyň uzynlygy boýunça uly interwalda ($0,01 \text{ nm} \div 3 \cdot 10^3 \text{ m}$) ýerleşýär.

* «Plank hemişeligi» – fiziki ululygyň ady, ol Plankyň bitiren işiniň horamatyna dakylan at. Bu düşünjede eýelik düşüminiň «yň» goşulmasy («Plankyň hemişeligi» diýilmän) düşürilip ulanylýar.

Emma öwrenmek üçin amatly bolar ýaly, spektrleri şertleýin üç bölege bölýärler:

ultramelewşe $0,01 \text{ nm} \div 400 \text{ nm}$;
 görünýän $400 \text{ nm} \div 8000 \text{ nm}$;
 infragyzyl $8000 \text{ nm} \div 3 \cdot 10^3 \text{ m}$.

Şöhlemenäniň dürli görnüşleriniň fiziki we himiki häsiýetleri birmeňzeş bolmaýar; bu tapawudy fotonlaryň energiýalarynyň dürli bolmagy bilen düşündirip bolýar. Bir fotonyň energiýasy $h\nu$ bolsa, bir molunyňkyny, şol ululygy Awogadro hemişeligine köpeldip, alyp bolýar.

Mysal. Tolkun uzynlygy 300 nm bolan fotonyň energiýasyny hasaplalyň.

$$h\nu = hc/\lambda = 6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 2,998 \cdot 10^8/300 \cdot 10^{-9} = 6,63 \cdot 10^{-19} \text{ J}.$$

Onda 1 moluň energiýasy

$$h\nu \cdot N_A = 6,63 \cdot 10^{-19} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = 3,99 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Şöhlemenegiň dürli görnüşleriniň siňdirilmegi molekula nähili täsir edýändigine seredeliň.

Elektromagnit spektriniň bölekleri	Tolkun uzynlygy, (m)	Spektrin gornuşy
Radioýygylykly	$10^3 \div 0,3$	
Mikrotolkunly	$0,3 \div 6 \cdot 10^{-4}$	Aýlanma
Infragyzyl	$6 \cdot 10^{-4} \div 7,8 \cdot 10^{-7}$	Yrgyldama-aýlanma
Görünýän	$7,8 \cdot 10^{-7} \div 3,8 \cdot 10^{-7}$	Elektron-yrğyldama-aýlanma
Ultramelewşe	$3,8 \cdot 10^{-7} \div 10^{-8}$	
Rentgen	$10^{-8} \div 10^{-12}$	

Spektriň *radiotolkun* böleginiň şöhlesi iň pes energiýa eýedir. Bu tolkunlaryň kwantlary örän gowşak, şonuň üçin molekulalarda hiç hili üýtgeşmeler ýüze çykmaýar, emma olar ýadro spinleriniň oriýentasiýasynda (giňişlikde ugrukdyrylyşynda) üýtgeşmeler döredip bilýärler.

Mikrotolkun böleginiň fotonynyň energiýasy hem uly däl, şonuň üçin molekulada diňe aýlanma energiýasynda üýtgeşmeler döreýär. Mikrotolkun spektrleri atomara uzynlygy kesgitlemek üçin, şeýle-de, walent burçlaryny hasaplamak üçin ulanylýar.

*Uzak infragyzy*l bölekde, adatça, arassa aýlanma spektrleri döreýär, emma molekulalaryň köpüsi üçin fotonynyň energiýasy ýeterlik derejede uly bolup, yrgyldy spektrde üýtgeşmelere getirip bilýär.

*Ýakyn infragyzy*l bölekde şöhlenenme energiýasy uly, yrgyldy we aýlanma geçişlerini hem döredip bilýär.

Spektriň *görüňýän* böleginiň energiýasy käbir molekulalaryň daşky elektronlaryny oýandyrmaga we has ýokary energetiki derejelere geçirmäge ýeterlik bolýar; bu energiýa himiki öwrülişmelere hem getirip bilýär.

Ultramelewşe bölekde energiýa has uly, elektronlar uly energiýalary bolan derejelere çenli oýanýarlar. Bu energiýa islendik himiki reaksiýany geçirmäge ýeterlik bolýar.

Eger-de ak (polihromatik) şöhle maddanyň üstünden geçirilse, onda onuň käbir bölegi siňdiriler, galan bölegi maddadan geçýä-da yzyna gaýtarylar. Şonuň hasabyna madda reňkli görünüär. Mysal üçin, düzüminde misiň iki walentli ionlary bolan ergin mawy reňkli bolýar, sebäbi onuň üstünden ak ýagtylyk geçende gyzyly we sary ýagtylyklar siňdirilýär, diňe mawy reňkli ýagtylyk geçýär.

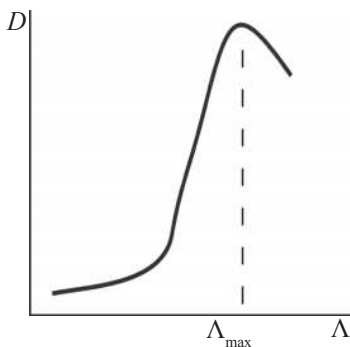
§ 1.2. Kolorimetriýa

Ýagtylyk akymy maddanyň üstünden geçende ýagtylygyň intensiwliginde hil we mukdar üýtgeşmeler bolýar. Şol üýtgeşmeleri ölçemeklige esaslanan usullar toplumyna *kolorimetriýa* diýilýär. Bu usul maddanyň üstünden ýagtylyk geçende, onuň saýlap siňdirýändigine esaslanýar.

Elektromagnit tolkunynyň dürli uzynlyklaryndan ybarat bolan ýagtylyga *polihromatik* (ak) diýilýär. *Monohromatik* ýagtylyk bolsa, diňe bir uzynlykda bolan tolkunlardan durýar.

Maddanyň optiki häsiýetlerini öwrenmek maksady bilen, adatça, monohromatik ýagtylykdan peýdalanýarlar. Işleri geçirmek üçin dürli abzallar, şol sanda fotometrler, spektrofotometrler ulanylýar. Maddanyň optiki häsiýetleri öwrenilende, olaryň üstünden yzygider dürli uzynlykly elektromagnit tolkunlary geçirilýär,

olaryň siňdirilme derejeleri ölçenilýär. Şeýlelikde, siňdirilme derejesiniň geçirilýän ýagtylygyň uzynlygyna baglylygy alynýar. Onuň esasynda $D = f(\lambda)$ grafik gurulýar (1.1-nji surat). Bu ýerde D – siňdirme derejesi, oňa optiki dykzlyk ($D = \lg I_0/I$) hem diýilýär. Grafikde maksimumdan geçýän egri alynýar. Şol maksimuma degişli tolkun uzynlygy berlen arassa madda üçin mahsus ululyk bolýar. Köpsanly himiki birleşmeler üçin infragyzyl spektrler kesgitlenen we ýörite maglumat kitaplarynda berilýär.



1.1-nji surat. Maddanyň optiki dykzlygynyň tolkunlaryň uzynlygyna baglylygy

Şolardan peýdalanyň, tejribelerden alnan maglumatlaryň esasynda, hil analizini (derňewini) geçirip, maddany identifisirläp (tanap) bolýar. Maksimumyň beýikligi boýunça mukdar analizi geçirilýär. Maddanyň *siňdirilme spektri*, onuň üçin edil gaýnama ýa-da ereme temperaturalary ýaly häsiýetli ululykdyr.

Elektromagnit tolkunynyň siňdirilme ähtimallygy siňdiriji molekullaryň konsentrasiasyna c göni proporsionaldyr, ol matematiki şeýle aňladylýar:

$$dI/I = -kcdl, \quad (1.2)$$

bu ýerde I – elektromagnit tolkunynyň kesgitli uzynlygy bolan ýagtylygynyň intensiwligi, ýagny 1 sekuntda siňdirijiniň 1 sm^2 düşýän fotonlaryň sany, dI – maddanyň galyňlygy dl bolan ýuka gatyndan geçende, ýagtylygyň intensiwliginiň üýtgemesi, k – proporsionallyk koeffisiýenti, ol ýagtylyk tolkunynyň uzynlygyna, eredijiniň tebigatyna we temperatura baglydyr.

Maddanyň optiki häsiýetini öwrenmek üçin ýörite gapdan (kýuweta) peýdalanylýar. Siňdirijiniň galyňlygy, siňdirilýän ýagtylygyň ugruna ýerleşdirilen suwuklyk guýlan kýuwetanyň uzynlygyna l -e deň bolýar.

(1.2) deňlemenden kesgitli integral alnandan soň:

$$\ln(I/I_0) = -k c l \quad \text{ýa-da} \quad \lg(I_0/I) = k c l / 2,3,$$

$$\lg(I_0/I) = D; \quad D = \varepsilon c l; \quad \varepsilon = k/2,3.$$

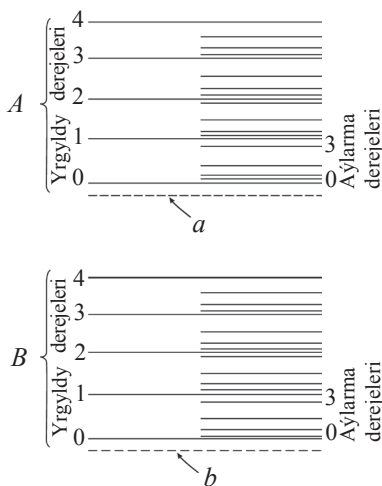
Görnüşi ýaly, optiki dykyzlyk siňdiriji maddanyň galyňlygyna l göni proporsionaldyr. Bu gatnaşyklar Lambert-Beýer kanuny ady bilen bellidir.

§ 1.3. Siňdirilme spektrleri. Molekulalaryň energetiki derejeleri

Iki bilen siňdirilme spektriniň berlen madda üçin hemişelik bolup, edil onuň gaýnama we ereme temperaturalary ýaly, mahsus ululykdygyny ýatlamak gerek. Şonuň bilen bir wagtda fiziki-himiki nukdaýnazardan siňdirilme spektrleriniň esasynda, molekulanyň gurluşy we himiki baglanyşygy barada alynýan maglumatlar örän uly ähmiýete eýedirler. Bular ýaly maglumatlaryň nähili alynýandygyna düşünmek üçin molekulalaryň energetiki derejeleriniň tebigatyna garamak zerur.

Iki atomly molekulanyň mümkin bolan energetiki derejelerini diagramma görnüşinde şekillendirip bolýar (1.2-nji surat). Diagrammanyň çep tarapynda wertikal ýaýlar bilen görkezilen E energiýa aýlanma $E_{aýl}$, yrgyldy E_{yrg} we elektron E_{el} energiýalaryň jemine deň:

$$E = E_{aýl} + E_{yrg} + E_{el}.$$



1.2-nji surat. Elektronýň iki (A we B) ýagdaýynyň yrgyldy we aýlanma derejeleri:

a – ýokarky elektron ýagdaýda, minimum potensial energiýa;
b – aşaky elektron ýagdaýda, minimum potensial energiýa

Şeýlelikde, molekulanyň energetiki ýagdaýyny doly häsiýetlendirmek üçin onuň elektron ýagdaýyny, yrgyldy we aýlanma derejelerini görkezmek gerek bolýar. Her bir elektron ýagdaýa degişli yrgyldy dereje, öz gezeginde, onuň içine degişli aýlanma dereje bardyr.

Molekulanyň siňdirýän energetikiýasy, şol bir wagtda yrgyldy, aýlanma we elektron energetiki ýagdaýlarynda hem üýtgeşmeler geçirip bilýändigini sebäpli, alynýan spektr örän çylşyrymly bolýar.

Has uly üýtgeşmeler elektronlaryň geçmesine mahsus bolýar. Olar ýaly üýtgeşmeler ultramelewşe ýagdaýda görünýän böleklerde degişli elek-

tromagnit şöhleler siňdirilende amala aşýarlar. Elektron geçmeler bilen deňeşdirilende, yrgyldy üýtgeşmelerde molekulanyň energiýasynyň üýtgemesi 10 esse kiçi bolýar. Öz gezeginde, aýlanma spektrlerinde molekulanyň energiýasynyň üýtgemesi yrgyldy geçişlerden ýene-de 10 esse az bolýar. Şonuň üçin yrgyldy we aýlanma spektrleri spektriň infragyzyň bölegine degişli elektromagnit şöhleler siňdirilende döräp bilýär.

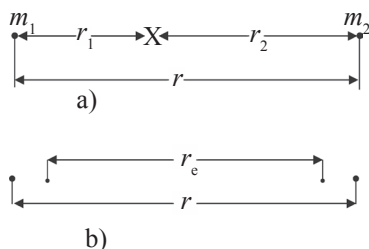
Şeýlelikde, yrgyldy we aýlanma spektrleri umumylaşdyrylyp, infragyzyň spektri (IG) diýlip atlandyrylýar. Spektriň iň sada bölegi arassa aýlanmagyň hasabyna döreýär.

§ 1.4. Aýlanma spektrleri

Aýlanma spektrleri tolkun uzynlyklary $0,3\text{-den } 6 \cdot 10^{-4}$ m-e çenli bolan mikrotolkun bölekde görünýär. Spektriň bu böleginde fotonyň energiýasy ($4 \div 2000$ kJ/mol) pes, şonuň üçin hem, diňe aýlanma hereketinde üýtgeşmeler döreýär.

Aýlanma spektrlerini öwrenmegi sadalaşdyrmak maksady bilen, iki atomly molekula yrgyldysyz, ýagny gaty rotator hökmünde kabul edilýär. Hakykat ýüzünde bolsa, atomlar elmydama yrgyldy hereketinde bolýarlar.

Iki atomly gaty molekula özüniň agyrylyk merkeziniň (X) töwereginde aýlanýar (1.3-nji a surat). Agyrylyk merkeziniň ýerleşýän ýeri $m_1 \cdot r_1 = m_2 \cdot r_2$ gatnaşyk bilen kesgitlenýär. Bu deňlemede r_1 we r_2 – massalary m_1 we m_2 bolan ýadrolaryň molekulanyň agyrylyk merkezine (X) çenli aralyklary. Onda ýadrolaryň arasy



1.3-nji surat. Ikiatomly molekulanyň aýlanma (a) we yrgyldama (b) hereketleri.

X – agyrylyk merkezi;

$$r = r_1 + r_2$$

bolýar.

Hasaplamalar geçiryäris:

$$r_1 = r - r_2;$$

$$m_2(r - r_1) = m_1 \cdot r_1;$$

$$m_1 \cdot r - m_1 \cdot r_2 = m_2 \cdot r_2;$$

$$r_1(m_1 + m_2) = m_2 \cdot r;$$

$$r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \cdot r; \quad r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \cdot r.$$

İki atomly molekula üçin inersiýa momenti: $I = m_1 r_1^2 + m_2 \cdot r_2^2$ deňleme boýunça kesgitlenilýär.

$$\text{Onda: } I = m_1 \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2} \right)^2 \cdot r^2 + m_2 \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2} \right)^2 \cdot r^2;$$

$$I = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \cdot r^2 \quad \text{ýa-da} \quad I = \mu \cdot r^2 \quad (1.3)$$

bu ýerde $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ – getirilen massa (priwedennaya massa).

(1.3) deňlemeden görnüşi ýaly, ikiatomly molekulanyň inersiýa momenti okdan r aralykda aýlanýan ortalaşdyrylan massanyň inersiýa momentine ekwiwalent bolýar. Onda alnan aňlatma bilen molekulanyň inersiýa momenti, getirilen massasy we atomara uzynlygy ýaly hemişeliklerini baglanyşdyryp bolýar. Şonda Halkara sistemasyna laýyklykda ulanylýan birlikler:

getirilen massa μ (kg), atomara uzynlyk r , (m); inersiýa momenti I ($\text{kg} \cdot \text{m}^2$).

Mysal. $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ we $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$ molekulalaryň getirilen massalaryny we inersiýa momentlerini hasaplalyň. Deňagramlylyk ýadroara aralyk molekulalaryň ikisi üçin hem deň, $r = 0,12746$ nm.

Çözülişi. (1.3) deňlemeden peýdalanýarys.

$^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ üçin hasaplamalar geçirýäris:

$$\begin{aligned} \mu &= (1 \cdot 35) / [(1 + 35) \cdot 6,023 \cdot 10^{26}] = 0,972 \cdot 1,6604 \cdot 10^{-27} = \\ &= 1,614 \cdot 10^{-27} \text{ kg}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I &= 1,614 \cdot 10^{-27} \cdot (0,12746 \cdot 10^{-9})^2 = \\ &= 1,614 \cdot 10^{-27} \cdot 1,625 \cdot 10^{-20} = 2,6226 \cdot 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} ^1\text{H}^{37}\text{Cl} \text{ üçin: } \mu &= (1 \cdot 37) / [(1 + 37) \cdot 6,023 \cdot 10^{26}] = \\ &= 0,974 \cdot 1,6604 \cdot 10^{-27} = 1,617 \cdot 10^{-27} \text{ kg}, \end{aligned}$$

$$I = 1,617 \cdot 10^{-27} \cdot (0,1275 \cdot 10^{-9})^2 = 2,6270 \cdot 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2.$$

Molekulalar erkin burç tizligi bilen aýlanyp bilmeýärler, şonuň ýaly-da, erkin ululykdaky energiýany siňdirip ýa-da bölüp çykaryp

bilmeyärler. Ikiatomly molekulanyň rugsatly aýlanma derejeleri üçin Şredinger tolkun deňlemesi, gaty rotatora degişli edilip çözülenide alynýar:

$$E_{\text{ayl}} = \frac{h^2}{8\pi^2 \cdot I} j(j+1), \quad (1.4)$$

bu ýerde h – Plank hemişeligi ($6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$), I – inersiýa momenti, j – aýlanma kwant sany. Bu deňlemäni şeýle ýazyp bolýar:

$$E_{\text{ayt}} = B[j(j+1)], \quad (1.5)$$

bu ýerde $B = \frac{h^2}{8\pi^2 \cdot I}$ – molekulanyň berlen yrgyldama ýagdaýy üçin aýlanma hemişeligi (J).

Görnüşi ýaly, molekulanyň aýlanma hereketiniň energiýasy j kwant sana bagly we $j(j+1)$ köpeltmek hasylyna proporsionallykda üýtgeýär.

Aýlanma kwant sany (j) diňe 0, 1, 2, 3... ýaly bitin bahalara eýe bolup bilýär. Adatça, diňe kesgitli göçmelere ýol berilýär, ýagny $\Delta j = \pm 1$ bolup bilýär. Bu düzgün seçip alma ady bilen bellidir. $j = 0$ bolanda, E_{ayl} hem nola deň bolýar. Beýle bolmagy, absolýut nolda molekulalaryň aýlanmasynyň doly togtandygyny aňladýar.

Molekula aýlanma derejäniň birinden beýlekisine geçende, energiýanyň üýtgemesi:

$$\Delta E = E' - E'',$$

bu ýerde E' we E'' -degişlilikde, soňky we başlangyç aýlanma derejeleriň energiýalary.

Ýagtylyk siňdirilende: $\Delta j = +1$; ($j' - j'' = 1$).

Siňdirme spektrine seredeliň: $j' - j'' + 1$.

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{ayl}} &= \frac{h^2}{8\pi^2 \cdot I} [(j'' + 1)(j'' + 1 + 1) - j''(j'' + 1)], \\ \Delta E_{\text{ayl}} &= \frac{h^2}{8\pi^2 \cdot I} \cdot 2(j'' + 1). \end{aligned} \quad (1.6)$$

Bu deňlemäni h -a bölüp, ýagtylygyny ýygylgyna geçip bolýar:

$$\nu = \Delta E_{\text{ayl}} / h = \frac{h}{8\pi^2 \cdot I} \cdot 2(j'' + 1) = 2B(j'' + 1), \quad (1.7)$$

bu ýerde $B_e = h/(8\pi^2 I)$ – molekulanyň aýlanma hemişeligi (s^{-1}).

İndi tolkun sanlary ω boýunça deňleme alarys:

$$\omega = \frac{\Delta E_{\text{ayl}}}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 c \cdot I} \cdot 2(j'' + 1), \quad (1.8)$$

şeýle-de gaty rotator üçin $\omega = 2B_e(j'' + 1)$.

Bu ýerde $B_e = h/(8\pi^2 c \cdot I)$ – potensial energiýanyň minimum bahasy-na degişli aýlanma hemişeligi (m^{-1}).

Eger-de hemişelik ululyklaryň bahalary goýulsa, onda $B_e = 2,79905 \cdot 10^{-44} / I$ bolýar.

Molekulanyň aýlanma spektrinden iki goňşy çyzyklaryň tolkun sanlarynyň $\Delta \tilde{\nu}$ tapawudyny $\Delta \tilde{\nu} = 2B_e$ ýaly görnüşde alyp bolýar.

Ondan peýdalanyň, ikiatomly molekulanyň häsiýetnamalary bolan inersiýa momentini:

$$I = 2,79905 \cdot 10^{-44} / B_e; \quad (1.9)$$

$$I = 2 \cdot 2,79905 \cdot 10^{-44} / 2B_e = 5,5981 \cdot 10^{-44} / \Delta \tilde{\nu}$$

we atomara uzynlygyny hasaplap bolýar:

$$I = \mu \cdot r^2; \quad r = \sqrt{\frac{I}{\mu}}; \quad (1.10)$$

$$\mu = \frac{A_{\text{H}} \cdot A_{\text{Cl}}}{A_{\text{H}} + A_{\text{Cl}}} \cdot 1,6604 \cdot 10^{-27},$$

bu ýerde μ – molekulanyň getirilen massasy (приведенная масса).

Iki atomly molekulalaryň aýlanma geçişlerinde, elektromagnit şöhläniň siňdirilmesi ýa-da çykarylmasy diňe hemişelik dipol momentleri bolan molekulalara mahsus düşündigini bellemek gerek. Hakykatdan-da, elektromagnit şöhlelenme aýlanýan dipol bilen bagly bolýar, sebäbi, şolar ýaly aýlanma üýtgeýän elektrik meýdanyny döredip bilýär. H_2 we N_2 ýaly molekulalaryň dipol momentleriniň bolmandygy üçin, olar elektromagnit meýdany bilen täsirleşip bilmeýärler we şol sebäpli, arassa aýlanma spektrini bermeýärler.

Dipol momentleri bolan HCl we CH_3Cl ýaly molekulalar arassa aýlanma spektrlerini berýärler.

§ 1.5. Iki atomly molekulalaryň yrgyldamasy we yrgyldama spektrleri

Ýadrolary diňe himiki baglanyşygyň ugruna yrgyldy hereketini edýän, ortaça massasy μ bolan iki atomly molekula gararys. Sadalaşdyrmak maksady bilen ol sistemany ilki elementar garmoniki (ýadrolar deňagramlylyk ýagdaýyndan iki tarapa hem deň uzaklyga daşlaşýarlar) ossilýator hökmünde kabul edýäris. Garmoniki ossilýatorda ýadrolary deňagramlylyk ýagdaýyna gaýtarmaga ymtylýan güýç, ýadrolaryň biri-birinden uzaklaşma aralygyna göni proporsional bolýar:

$$F = -k(r - r_e), \quad (1.11)$$

bu ýerde k – baglanyşyk güýç hemişeligi (minus alamaty güýjüň ugrunyň uzaklaşmagyň garşysynadygyny görkezýär) (N/m), $r - r_e$ – ýadrolaryň deňagramlylyk ýagdaýyndan süýşmesi ýa-da yrgyldy amplitudasy, r_e – deňagramlylyk ýagdaýynda ýadroara uzaklyk (1.3-nji b surat).

Eger-de atomlar biri-birinden deňagramlylyk r_e aralykda duran bolsalar, onda dartylma we itekleşme güýçler deňleşýärler. Eger-de atomlar r_e -den ýakyn aralykda bolsalar, onda itekleşme geçýär; r_e -den uzak aralykda bolsalar, dartylma geçýär. Dartylma himiki baglanyşygyň hasabyna döreýär. Itekleşme bolsa položitel zarýadly ýadrolaryň itekleşmesi we içki elektron gatlaklarynyň birek-biregi örtmegi bilen düşündirilýär.

Bular ýaly güýji potensial energiýanyň atomara uzaklyga baglylykda üýtgemesi hökmünde göz önüne getirip bolýar:

$$F = -dU/dr$$

$$\text{ýa-da } -dU/dr = -k(r - r_e), \quad dU = k(r - r_e)dr.$$

Integrirläp alýarys:

$$U = (k/2) \cdot (r - r_e)^2 + \text{const}, \quad (1.12)$$

$r = r_e$ bolanda, $\text{const} = 0$ bolýar.

Molekulanyň potensial energiýasynyň atomara uzaklyga baglylyk deňlemesi:

$$U = (k/2) \cdot (r - r_e)^2 = k/2 \cdot (\Delta r)^2.$$

Görnüşi ýaly, bu baglanyşyk garmoniki ossilýator üçin parabolany berýär (1.4-nji surat, 1-nji egr). Bu aňlatmany Şredinger tolkun deňlemesi boýunça çözüp yrgyldy hereketine degişli energiýasynyň kwant deňlemesini alýarys:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_0, \quad (1.13)$$

bu ýerde v – yrgyldy kwant sany, ol $0, 1, 2, \dots$ bahalara eýe bolup bilýär; $\nu^0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ – molekuladaky atomlaryň garmoniki yrgyldylarynyň hususy ýygylgy, ýagny 0-njy yrgyldy derejedäki yrgyldynyň ýygylgy (s^{-1}).

Eger-de $\nu_0 = c \cdot w_e$ deňlik göz önünde tutulsa, bu deňlemäni şeýle ýazyp bolar:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) hc\omega_e,$$

bu ýerde w_e – hususy yrgyldynyň tolkun sany (m^{-1}).

(1.13) deňlemeden görnüşi ýaly, yrgyldaýan molekulanyň energiýasy $\frac{1}{2} h\nu_0$, $3/2 h\nu_0$, $5/2 h\nu_0$ we başga bahalara eýe bolup bilýär, ýagny kwantlanandyr. Yrgyldy energiýasy hatda kwant sany $v = 0$ bolanda-da, nola deň bolmaýar; beýle diýildigi, absolýut nol temperaturada-da atomlaryň molekulada yrgyldy hereketini edýändiglerini aňladýar. Garmoniki yrgyldyly hereketiniň energiýasy:

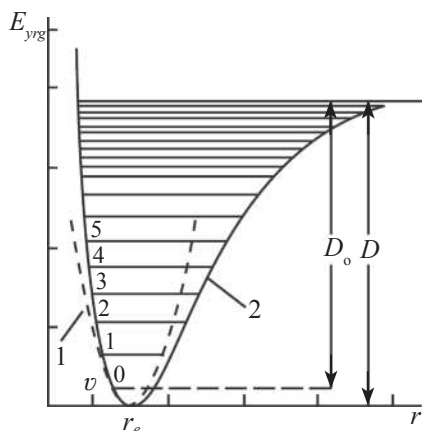
$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu_0, \quad (1.14)$$

E_0 – nolunjy kwant derejede yrgyldama energiýasy bolup, ol atomlaryň hususy yrgyldysy bilen kesgitlenýär.

Kwant nazaryýetine laýyklykda, yrgyldama spektrinde kwant sanlary biri-birinden diňe 1-e tapawutlanýan ($v_1 - v_2 = \pm 1$) ýagdaýlaryň arasynda geçmeklige ýol berlendir. Beýle bolmagy, garmoniki osilýatorda ýanaşyk energiýa derejeleriň aralyklarynyň hemme ýagdaýda deň bolýandygyny aňladýar.

Eger-de, hakykatdan-da, molekulalaryň yrgyldylary garmoniki bolan bolsadylar, onda yrgyldylaryň her bir görnüşine diňe bir spektral goýy zolak degişli bolardy. Emma spektrde ol goýy zolakdan başga-da, gowşak zolaklar hem bar.

Potensial energiýanyň real (hakyky) egrisi minimumyň çäklerinde parabola ýakyn bolýar: $E_{\text{yrg}}^{\text{gar}} = 1/2 \cdot k(\Delta r)^2$, onuň görnüşi baglanyşyk güýji k bilen kesgitlenilýär. Soňra ondan ep-esli tapawutlanyp başlaýar. Amplitudanyň ulalmagy bilen yrgyldylaryň angarmonikligi (garmonik dälligi) ýüze çykýar (1.4-nji surat, 2-nji egr). Angarmonikliginiň hasabyna, energiýanyň yrgyldy derejeleri yrgyldy kwant sanlarynyň



**1.4-nji surat. Garmoniki (1) we angarmoniki (2)
ossilýator üçin yrgyldy hereketiniň potensial energiýasy**

ulalmagy we molekulanyň dissosiasiýa çägene ýakynlaşmagy bilen (atomlaryň tükeniksiz aralyklaryna degişli), kem-kemden özara-larynda ýakynlaşýarlar, himiki baglanyşyk üzülýär. Yrgyldylaryň angarmonikligi hasaba alnyp, Şredinger tolkun deňlemesi çözülen-de, energiýanyň bahasyny:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu_0 - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 h\nu_0 x_e, \quad (1.15)$$

aňlatmadan kesgitläp bolýar, şonda nolunjy ($v = 0$) energiýa

$$E_0 = \frac{1}{2}h\nu_0 \left(1 - \frac{1}{2}x_e\right), \quad (1.16)$$

bu ýerde $x_e \ll 1$ – yrgyldynyň angarmoniklik koeffisiýenti. Angarmo-niklik hasaba alnanda, goşmaça geçişleriň – obertonlaryň mümkin-çiligi döreýär. Emma $1 \leftrightarrow 0$; $2 \leftrightarrow 1$ ýaly geçişleriň ýygyllyklary birek-birek bilen gabat gelmeýärler.

Angarmoniki yrgyldy – deňagramlylyk (X) merkezinden (1.3-nji surat) iki (iç we daş) tarapa deň uzaklyga süýşmeýän yrgyldy hereketidir. İç tarapa süýşmeklik çäkli bolýar, daş tarapa bolsa çäk-sizdir. Bular ýaly yrgyldyda, atomlaryň az-kem süýşmeginde, real (hakyky) molekulanyň atomlarynyň potensial energiýasy paraboliki baglanyşykda bolup, has uly süýşmelerde bozulýar.

1.4-nji suratda 2-nji egri, parabolanyň çep tarapy birek-birege ýakynlaşýan atomlaryň potensial energiýasyny häsiýetlendirip, ýo-

karyk galýar: atomlaryň energiýasy örän çalt ulalýar. Egriniň çep bölegi birek-birekden daşlaşýan atomlaryň energiýasyny häsiýetlendirýär. Görnüşi ýaly, atomlar uzaklaşýarlar. Berlen molekula üçin kesgitli energiýanyň kabul edilmegi bilen, himiki baglanyşyk üzülip, ýagny molekula dissosirlenip bilýär. Atomlary birek-birekden tükeniksiz uzak aralyga daşlaşdyrmak üçin zerur bolan energiýa *dissosiasiýa energiýasy* diýilýär, oňa molekulanyň *hakyky dissosiasiýa* energiýasy hem diýilýär.

Yrgyldy hereketiniň energiýasy, molekulalaryň adaty temperaturalarda öňe edýän hereketiniň energiýasy bilen deňeşdirilende, molekulalaryň köpüsiniň nolunjy yrgyldy kwant derejede ($v = 0$) ýerleşýändigini görkezýär. Beýle diýildigi, degişli kwant energiýasy siňdirilende, geçişleriň esasy bölegi 0-njy yrgyldy derejeden 1-nji derejä geçilende ýüze çykýandygyny aňladýar. Şeýle geçmegiň yrgyldysy üçin sada deňlemäni alyp bolýar:

$$v_{v'' \rightarrow 0} = v'v_0[1 - (v' + 1)x_e]. \quad (1.17)$$

Görnüşi ýaly, geçişleriň iň köp sany $v'' = 0$ bolan derejeden $v' = 1$ derejä geçilende energiýa siňdirilmede ýüze çykýar. Şonda siňdirilme spektrinde molekulanyň yrgyldama spektriniň *esasy tonuna* bagly bolan, siňdirilme bilen şertlendirilýän zolak görünýär. $v' = 2, 3$ we ş.m. derejelere geçilme birinji, ikinji we ş.m. obertonlara degişli bolýar:

$$v' = 1, \quad \tilde{\nu}_1 = \omega_e [1 - 2x_e] - \text{esasy ton}; \quad (1.18)$$

$$v' = 2, \quad \tilde{\nu}_2 = 2\omega_e [1 - 3x_e] - \text{birinji oberton}; \quad (1.18a)$$

$$v' = 3, \quad \tilde{\nu}_3 = 3\omega_e [1 - 4x_e] - \text{ikkinji oberton}. \quad (1.18b)$$

Tejribeden kesgitlenen siňdirilmäniň esasy zolagynyň we obertonlarynyň ýygýlyklarynyň esasynda (1.18) deňlemelerden molekulanyň ýadrolarynyň yrgyldylarynyň angarmoniklik koeffisiýentini x_e we hususy yrgyldy ýygýlygyny v_0 hasaplap bolýar. Iki atomly molekulalar üçin örän sada yrgyldy spektrleri alynýar.

Mysal üçin, HCl molekulasyynyň yrgyldy häsiýetnamalary: $x_e = 1,618$ we $\omega_e = 8,96 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-1}$.

Iki atomly molekularyň yrgyldama spektrinden onuň dissosirleşme energiýasyny, ýagny molekularyň atomlarynyň arasyndaky baglanyşygy üzmek üçin zerur bolan energiýany kesgitlep bolýar. Yrgyldama energiýasynyň maksimal bahasy E_{\max} potensial egriniň düýbünden hasaplanyp alnan dissosirleşme energiýasyna D deňdir (1.4-nji surat). Ol tejribeden alnan dissosirleşme energiýasyndan D_0 nolunjy kwant derejedäki ($v = 0$) yrgyldy energiýanyň ululygyna tapawutlanýar, çünki bu energiýa molekularyň oýandyrylmadyk ýagdaýyna degişlidir:

$$D_0 = D - E_0 \quad (1.19)$$

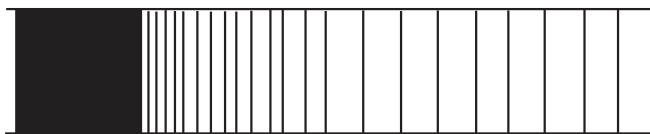
(1.15) deňlemäni v_{\max} üçin çözüp, yrgyldama energiýasynyň E_{yrg} maksimal bahasyny kesgitlep bolýar: $h\nu_0 - 2(v_{\max} + \frac{1}{2})h\nu_0 x_e = 0$,

bu ýerden $v_{\max} + \frac{1}{2} = x_e/2$; $E_{\max} = \frac{h\nu_0}{4x_e} = D$. (1.20)

(1.16) we (1.20) deňlemelerden E_0 we E_{\max} hasaplap (1.19) deňlemeden bir molekularyň dissosirleşme D_0 energiýasyny tapyp bolýar:

$$D_0 = \frac{h\nu_0}{4x_e}(1 - x_e)^2. \quad (1.21)$$

Molýar dissosirleşme energiýasyny kesgitlemek üçin alnan netije Awogadro hemişeligine köpeldilýär.



1.5-nji surat. Molekulýar spektriň zolaklarynyň çyzyklarynyň ýerleşşi

1.5-nji suratda ikiatomly molekularyň molekulýar spektriniň zolaklarynyň çyzyklary görkezilen. Çyzyklar ilki birek-birekden deň aralykda diýen ýaly ýerleşýärler, soňra bolsa, ýygylanýarlar-da, biri-birine seplesip gidýän siňdirilme spektrine goşulýarlar. Seplesip gidýän spektr molekularyň dissosirlenendigini aňladýar.

§ 1.6. Yrgyldama-aýlanma spektrleri

Gaz halyndaky maddanyň molekulalary aýlanma hereketi bilen birwagtda, yrgyldama hereketlerini hem edýärler. Elektromagnit energiýasy siňdirilende, yrgyldama energiýasy ulalýar we aýlanma energiýasy üýtgeýär.

Molekula bir yrgyldama derejesinden beýlekisine geçende, aýlanma derejeleriniň energiýalary hem üýtgemeli, sebäbi seçip alma kadasy boýunça $\Delta j = \pm 1$. Ähtimallygy iň ýokary bolan yrgyldama kwant sany $v = 0$ derejeden, $v = 1$ derejä geçişlere gararys. $E_{\text{aýl.yrg}} = E_{\text{aýl.}} + E_{\text{yrg}}$ gatnaşygy hasaba alyp, geçiş ýygylygyny $\nu = \nu_{\text{aýl.}} + \nu_{\text{yrg}}$ jem görnüşinde kesgitleýär:

$$\nu = [(E'_{\text{yrg.}} - E''_{\text{yrg.}})/h] + B'j'(j' + 1) - B''j''(j'' + 1). \quad (1.22)$$

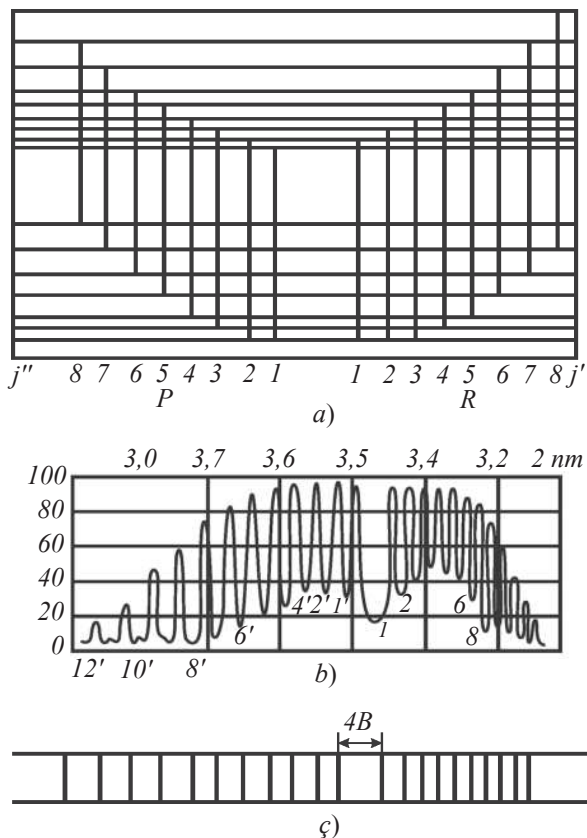
Yrgyldama geçişleriň ýygylyklary kwant sanlaryna v bagly bolýarlar we yrgyldama spektriniň esasy tony üçin (1.18) gatnaşykdan kesgitlenilýärler.

Yrgyldalaryň angarmonik bolandyklary üçin ikiatomly molekulanyň deňagramlylyk aralygy we inersiýa momenti yrgyldy kwant sanyna v bagly. Şeýlelikde, aýlanma hemişeligi B -niň hem v' we v'' üçin bahalary dürli bolar: B' we B'' . $\Delta j = j' - j''$ tapawudyň berlen bahasy üçin ol ýa-da beýleki zolagyň j' we j'' – dürli bahalaryna degişli çyzyklaryň toplумы alynýar. $\Delta j = -2, -1, 0, +1, +2$ tapawutlara O, P, Q, R, S harplar bilen belgilenýän şahalar degişli bolýarlar.

Esasy elektron ýagdaýyň yrgyldama derejeleriniň arasyndaky geçişlere degişli siňdirilme we çykarylma zolaklarynda, adaty, iki şaha görünýär: P -şaha ($\Delta j = -1$) we R -şaha ($\Delta j = +1$). Geçişleriň degişli shemasy we gaz halyndaky hlrowodorodyň mysalynda, IG-spektriniň görnüşi we spektriň inçe gurluşynyň shemasy 1.7-nji a, b, d suratda görkezilen. Aýlanma çyzyklarynyň ýygylyklary

$$\nu_{\text{aýl}} = B'j'(j' + 1) - B''j''(j'' + 1) \quad (1.23)$$

deňleme boýunça kesgitlenilýär.



1.7-nji surat. HCl-yň (gaz) yrgyldama-aýlanma spektriniň zolagy: a) geçme shemasy; b) inçe gurluşy we c) onuň gurluşy.

Aýlanma hemişeligi B yrgyldama kwant sanynyň v ulalmagy bilen kiçelýär we takmynan, aşakdaky deňleme arkaly hasaplanylýar:

$$B = B_e - \alpha_e(v + \frac{1}{2}), \quad (1.24)$$

bu ýerde B_e – molekulanyň arassa aýlanma hemişeligi, ol ikiatomly molekulanyň inersiýa momenti bilen, $B_e = h/(8\pi^2 I)$ deňleme arkaly baglanyşýar; α_e – yrgyldama-aýlanma özaratäsirleşme konstantasy ($0 < \alpha_e < 1$). (1.24) deňlemäni göz önünde tutup, R-şaha ($\Delta j = 1$) üçin gatnaşyk alarys:

$$\nu_R = \nu_0(1 - 2x_e) + 2B' + (3B' - B'')j'' + (B' + B'')j''^2 \quad (1.25)$$

we P-şaha ($\Delta j = -1$) üçin,

$$\nu_p = \nu_0(1 + 2x_e) - (B' + B'')j'' + (B' - B'')j''^2. \quad (1.26)$$

(1.25) we (1.26) deňlemelerden aýlanma kwant sanynyň ulalmagy bilen goňşy çyzyklaryň ýygylýklarynyň hemişeligine galmaýanlygy görünýär:

$$\Delta\nu_R = 2B_e - 3\alpha_e(j' + 2), \quad (1.27)$$

$$\Delta\nu_P = 2B_e + 3\alpha_e(j'' - 1). \quad (1.28)$$

(1.27) we (1.28) deňlemelerden j -ň ulalmagy bilen R -şahanyň çyzyklary ýakynlaşýarlar, P -şahanyň çyzyklary bolsa daşlaşýarlar. Tejribeden alnan yrgyldama-aýlanma spektrleri (R -şahasy we P -şahasy) üçin maglumatlardan peýdalanylýp, şol deňlemeler boýunça B_e we α_e hemişelikleri hasaplap bolýar. Mysal üçin, ikiatomly molekulanyň spektri boýunça R -şahanyň iki dürli aýlanma sanlaryna (j_1 we j_2) degişli goňşy çyzyklaryň tapawudyny kesgitlep, (1.27) deňlemeden iki näbellili iki deňleme alynýar we olardan B_e we α_e hemişelikleri hasaplanýlar ýa-da R - we P -şahalar üçin iki sany birinji ($j = 1$) çyzyklaryň ýygylýklarynyň tapawudyny (1.27) we (1.28) deňlemelerden $\Delta\nu_{R, P, j=1} = 4B_e$ alyp bolar. Ondan bolsa B_e -ni tapýarys. Aýlanma molekulýar B_e hemişeligini bilip, (1.9) we (1.10) deňlemeler boýunça ikiatomly molekulanyň inersiýa momentini we baglanyşyk uzynlygyny aňsat hasaplap bolýar.

HIMIKI TERMODINAMIKANYŇ ESASLARY

2.HIMIKI TERMODINAMIKA- NYŇ BIRINJI KANUNY

§ 2.1 Himiki termodinamikanyň esasy düşünjeleri we ululyklary

Häzirki zaman fiziki-himiýa himiki tehnologiýanyň nazary binýady bolup, islendik görnüşli himiki prosesleri dürli-dürli şertlerde amala aşyrmaklygyň mukdar tarapdan hasaplamasyny berýär. Fiziki himiýanyň meseleleriniň aglabasy termodinamikanyň usullarynyň kömegi bilen çözülýär. Termodinamika ylym hökmünde XIX asyryň ortalarynda ýüze çykýar. Şol wagtlar termodinamikanyň esasy maksady ýylylygyň we işiň özara baglanyşygyny tapmakdan hem-de bug maşynynyň teoriýasyny işläp düzmekden ybarat bolupdyr. Soňky döwürlerde bolsa, onuň kada-kanunlary ylmyň dürli pudaklarynda, şol sanda himiýada hem giňden ulanylýar. Umumy termodinamikanyň netijelerini we kada-kanunlaryny himiki termodinamika himiki hadysalary öwrenmek üçin peýdalanýar.

Himiki termodinamika himiki we fiziki-himiki prosesleriň ýylylyk balanslaryny hasaplamaklygyň has amatly usullaryny işläp düzýär, deňagramlylygyň kada-kanunlaryny öwrenýär, özakymlaýyn prosesleriň ugruny we ahyryny, mümkin bolan prosesi amala aşyrmaklygyň has oňaýly şertlerini kesgitleýär. Termodinamikada öwrenilýän obýektler hökmünde diňe makrosistemalar, ýagny köp sanly bölejiklerden ybarat bolan sistemalar bolup bilýärler. Islendik proses termodinamiki nukdaý-nazardan öwrenilende, maddanyň molekulýar gurluşyna, molekulalaryň özara täsirleşme güýjüniň häsiýetine, prosesiň geçiş mehanizmine sere-dilmeýär, şeýle hem prosesiň tizligi barada hiç zat aýdyлмаýar. Termodi-namiki usulyň özboluşly çäkliligi hem şolardan ybaratdyr.

Himiki termodinamikanyň kada-kanunlaryny ulanmak üçin öwre-nilýän *sistemanýň deňagramlylyk ýagdaýyndadygyna* göz ýetirmelidir.

Termodinamika üç sany kanuna esaslanýar. Olaryň hemmesi hem adamzat tejribesinden gelip çykýan *postulatlardyr*. Şonuň üçin olary hiç hili subut etmekligiň zerurlygy ýokdur.

Termodinamikanyň birinji kanuny energiýanyň saklanma kanuny bilen gönümel baglanyşyklydyr. Ol dürli-dürli prosesleriň ýylylyk balansyny hasaplamaga mümkinçilik berýär.

Termodinamikanyň ikinji kanuny prosesleriň özakymlaýynlygy baradadyr. Bu kanun, berlen şertlerde, prosesiniň ugruny we deňagramlylygyny kesgitlemeklige ýol görkezýär. Prosesiniň geçip biljekdigi baradaky sorag diňe nazaryýet tarapdan däl, eýsem, amaly tarapdan hem uly gyzyklanma bildirýän soraglaryň biridir.

Termodinamikanyň üçünji kanuny entropiýanyň absolýut bahasy baradaky ylymdyr. Bu kanundan peýdalanyp, tejribeler geçirmezden, himiki reaksiýanyň deňagramlylyk konstantasyny hasaplap bolýar.

Termodinamikanyň esasy düşüňjeleri. Gurşap alýan töwerekden hakykatdan ýa-da hyýaly aýrylan jisime ýa-da özara täsirleşýän jisimler toplumyna termodinamiki *sistema* diýilýär. Mysal üçin, neýtrallaşma reaksiýasynyň ýylylyk effektini kesgitlemek zerur diýeliň. Tejribe kalorimetrde geçirilýär. Şonda kalorimetr tutuşlygyna sistema hökmünde garalýar.

Sistemalaryň gurşap alýan daş-töwerek bilen gatnaşygyna baglylykda, olary üç topara bölýärler: *açyk, ýapyk we izolirlenen* sistemalar. Daşky gurşaw bilen energiýa we madda çalşygyny edip bilýän sistema *açyk sistema* diýilýär. Mysal hökmünde, nahar duzunyň suw ergini guýlan açyk gaby görkezmek bolar. Erginden suwuň bugarmagynyň, şeýle hem daşky gurşaw bilen ýylylyk alyş-çalşygynyň hasabyna sistemanyň massasy we energiýasy üýtgäp bilýär.

Töwerek bilen madda çalşygy bolman, diňe ýylylyk alyş-çalşygyny edip bilýän sistema *ýapyk* diýlip hasap edilýär. Natriý hlوريدiniň ergini ýerleşdirilen ýapylygy gap, bu sistema mysal bolup bilýär. Olar ýaly sistemanyň diňe energiýasy üýtgeýär, massasy bolsa hemişeligiňe galýar.

Töwerek bilen energiýa we madda çalşygyny ýerine ýetirip bilmeýän sistemalara *izolirlenen* sistema diýilýär. Sistemalaryň bu görnüşine mysal edip, diwarlary ýokary derejeli ýylylyk izolýasiýa häsiýeti bolan materialdan ýasalan ýapyk gaba ýerleşdirilen nahar

duzunyň erginini görkezmek bolar. Bular ýaly sistemanyň göwrümi we içki energiýasy hiç hili üýtgeşmelere sezewar bolmaýar ($V = \text{const}$, $U = \text{const}$).

Häsiýetleri hemme ýerinde birmeňzeş we bölekleri üst araçägi bilen bölünmeýän sistema *gomogen* diýilýär. Üst araçägi bilen aýrylan, häsiýetleri boýunça tapawutlanýan böleklerden ybarat bolan sistema *geterogen* diýilýär. Geterogen sistemanyň üst araçägi bilen aýrylan birmeňzeş gomogen bölekleriniň toplumyna *faza* diýilýär. Mysal üçin, suwdan we buzuň birnäçe böleginden ybarat bolan sistema geterogen bolup, iki (suw we buz) fazalydyr.

Sistemany başky ýagdaýyndan çykaryp, özünde we daş-töwerekde hiç hili üýtgeşmeler galdyrmazdan, ýene-de yzyna gaýdyp barmagyny üpjün edýän prosese *termodinamiki* gaýdymly (*öwrülişikli*) proses diýilýär. Başga hili bolanda bolsa, prosese gaýdymсыз (*öwrülişikli däl*) diýilýär. *Termodinamiki gaýdymlylygyň himiki reaksiýanyň gaýdymlylygy baradaky düşünje bilen, umuman, gabat gelmeýänligini bellemek gerek.* Himiki gaýdymlylyk diýen düşünje, reaksiýanyň öňe hem-de yza geçip bilmekligini görkezýän bolsa, termodinamiki gaýdymlylyk prosesiniň geçiş usulyny aňladýar. Deňagramlylyk ýagdaýynyň üznüksiz hatarlarynyň üsti bilen geçýän proses termodinamiki gaýdymlydyr. Şonda *deňagramlylyk ýagdaýy* hökmünde, hemme özakymlaýyn proseslerden soň sistemanyň ýeten we uzak wagtyň dowamynda saklanýan we haýsy hem bolsa daşky bir prosesiniň geçmesine bagly bolmaýan ýagdaýyna düşünilýär. Meselem, deňagramlylyk ýagdaýyndaky reaksiýa termodinamiki gaýdymly prosesdir. Termodinamikada prosesiniň *öwrülişikliligi* we *deňagramlylygy* birmeňzeş düşüňjeler diýlip hasaplanýar. Gaýdymly geçýän proseslerde işiň maksimum mukdary öndürilýär. Emma bu netijäniň ideal (hyýaly) şertlere degişlidigini bellemek gerek. Real (hakyky) maşynlardan hiç haçan hem maksimal işi alyp bolmaýar, sebäbi, birinjiden, gaýdymly proses tükeniksiz haýal geçmeli, ol bolsa önümçilikde bolup bilmejek şertdir we ikinjiden, sürtülmäniň hasabyna örän köp ýitgiler ýüze çykýar.

Himiki termodinamikanyň esasy ululyklary. Sistemanyň fiziki we himiki häsiýetleriniň toplumyna sistemanyň *ýagdaýy* diýilýär. Termodinamiki sistemanyň ýagdaýy degişli termodinamiki parametrler (basyş, temperatura, göwrüm, konsentrasıýa we başgalar) bilen häsiýetlendirilýär. Sistemanyň termodinamiki parametrleriniň

iň bolmanda biriniň üýtgemegi bilen baglanyşykly bolan sistemadaky islendik üýtgeşme *termodinamiki proses* diýlip hasap edilýär. Eger-de berlen termodinamiki parametriň üýtgemesi sistemanyň diňe başky we ahyrky ýagdaýlaryna bagly bolup, prosesiniň geçýän ýoluna bagly bolmasa, onda oňa *ýagdaý parametri* ýa-da *ýagdaý funksiýasy* diýilýär. Bulara mysal edip, basyş p , göwrüm V we temperatura T ýaly parametrleri, şeýle-de içki energiýa U , entalpiýa H we Gibbs energiýasy G ýaly funksiýalary görkezip bolar.

Doly aýlaw (siki) prosesinde ahyrky ýagdaý, başdaky bilen gabat gelýär, şol sebäpli, ýagdaý parametri başlangyç bahasyny kabul edýär. Mysal üçin $T_{\text{ahyr}} = T_{\text{başl}}$, onuň üýtgemesi bolsa, nola öwrülýär ($\Delta T = T_{\text{ahyr}} - T_{\text{başl}} = 0$).

Ýagdaý parametriniň prosesde üýtgemesine, matematiki nukdaý-nazardan, ýoluň aýratyn böleklerinde örän kiçi üýtgeşmeleriň jemi hökmünde garap, şeýle ýazyp bolar:

$$\Delta T = \int_1^2 dT \quad \text{we} \quad \oint dT = 0$$

Matematikada üýtgemesi ýola bagly bolmadyk parametrler (funksiýalar) barada aýdylanda, olaryň doly differensialy bar diýilýär: mysal üçin, dT we dU – doly differensiallar. Şolar ýaly häsiýeti bolmadyk funksiýanyň tükeniksiz az üýtgeşmelerini tapawutlandyrmak üçin δ harpy ulanylýar: mysal üçin, δQ – ýylylygyň tükeniksiz az mukdary.

Sistemanyň ýagdaý parametrleri özaralarynda, ýagdaý deňlemesi ady bilen belli bolan gatnaşygyň üstünden baglanyşýarlar. Eger-de sistema diňe bir maddadan ybarat bolsa we ýagdaý parametrleri hökmünde p , V we T saýlanyp alnan bolsa, onda ýagdaý deňlemesini umumy görnüşde şeýle ýazyp bolýar:

$$f(p, V, T) = 0. \quad (2.1)$$

Mysal üçin, ideal (hyýaly) gazyň n molunyň (n – fiziki ululyk bolup, gaz halyndaky maddanyň mukdaryny (mol) aňladýar, oňa gazyň «**mol** sany» diýmeklik nädogry) ýagdaý deňlemesi:

$$pV = nRT \quad (2.2)$$

Mendeleyew-Klapeýron deňlemesi ady bilen bellidir.

(2.2) deňlemäni kadaly şertde ($p = 1,013 \cdot 10^5$ Pa, $V = 22,414 \cdot 10^{-3}$ m³, $T = 273,15$ K) duran ideal gazyň 1 moly üçin çözüp, uniwersal gaz hemişeliginiň bahasyny tapyp bolýar: $R = 8,314$ J/(mol · K). Hasaplamalarda fiziki ululyklaryň birlikleriniň (SI) Halkara sistemasyndan peýdalanýarlar. Şonda temperaturanyň birliginiň kelwindigine (K) üns bermeli, oňa *termodinamiki temperatura* hem diýilýär. *Termodinamiki hasaplamalarda* beýleki temperatura şkalalaryndan [Selsiniň ýüz graduslyk şkalasy (°C), Farengeýtiň şkalasyndan (°F) we Reomýuryň şkalasy (°R)] peýdalanmak bolmaýar. Bularda temperaturanyň oňnositel bahalary aňladylýar, olara *amaly temperatura şkalalary* hem diýilýär. Kelwin şkalasynda bolsa, temperaturanyň absolýut bahasy berilýär.

Kähalatda bu temperatura şkalalarynyň baglanyşygyny bilmek zerur bolýar. Olaryň arasynda şeýle gatnaşyklar bar:

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

$$t^{\circ}R = (0,8 \cdot t^{\circ}C)^{\circ}R;$$

$$t^{\circ}F = (1,8 \cdot t^{\circ}C + 32)^{\circ}F.$$

Termodinamiki temperaturanyň birliginiň (belgisi K) setirüsti «°» indekssiz ulanylýandygyna üns bermeli: mysal üçin 298 K, 500 K.

§ 2.2. Içki energiýa, ýylylyk we iş

Sistemanyň häsiýetlerini, esasan, iki topara bölýärler: *ekstensiw we intensiw*. Ekstensiw häsiýetler sistemanyň massasyna proporsionaldyrlar. Eger-de sistemanyň massasy iki esse ulalsa, şonça esse-de ekstensiw häsiýetler, degişlilikde, ulalýarlar. Olara mysal hökmünde, sistemanyň içki energiýasyny, onuň göwrümini, ýylylyk sygymyny, entropiýasyny we başgalary görkezmek bolar. Intensiw häsiýetler, meselem, temperatura, basyş, molýar ýylylyk sygymy, molýar göwrümi we başgalar sistemanyň massasyna bagly däl ululyklardyr.

Islendik sistema üznüksiz hereket edip ýören material bölejiklerden (atomlar, molekulalar, ionlar) ybaratdyr. *Hereket materiýanyň aýrylgysyz häsiýetidir*. Hereketiň mukdar tarapdan häsiýetnamasy bolup, onuň energiýasy hyzmat edýär. Sistemanyň *içki energiýasy* onuň düzümine girýän bölejikleriň kinetiki we potensial energiýalaryndan jemlenýär. Oňa diňe sistemanyň bitewileýin kinetiki we potensial energiýalary girmeyärler. Sistemanyň içki energiýasy onuň tebigatyna, massasyna we ýagdaý parametrlerine baglydyr. Sistemanyň massasynyň ulalmagy bilen oňa proporsionallykda içki energiýa hem artýar, sebäbi ol sistemanyň *ekstensiw* häsiýetleriniň biridir. Içki ener-

giýany latyn harpy U bilen belgilemeklik kabul edilen. Onuň ölçeg birligi joule (J). Maddanyň bir molundan ybarat bolan sistemanyň içki energiýasyny umumy görnüşde :

$$U = f(p, T) \quad \text{ýa-da} \quad U = f(V, T) \quad (2.3)$$

aňladyp bolýar.

Ideal (hyýaly) gazyň energiýasy temperatura hemişelik bolanda, gazyň tutýan göwrümüne hem-de basyşyna bagly däldir:

$$(\partial U / \partial V) T = 0, \quad (\partial U / \partial p) T = 0. \quad (2.4)$$

Onda ideal gazyň energiýasy diňe temperaturanyň funksiýasy bolýar:

$$U = f(T). \quad (2.5)$$

Bu netijäni ýokary bolmadyk basyşlarda real gazlar üçin hem ulanmak bolýar (molekulalaryň arasyndaky özaratäsirleşme güýji hasaba alynmaýar).

Maddanyň içki energiýasy absolýut bahasy belli bolmadyk ululykdyr. Emma şol bir wagtda, termodinamikanyň netijelerini ulanmak üçin, sistema bir ýagdaýdan beýlekisine geçende, içki energiýanyň diňe üýtgemesini bilmek doly ýeterlikdir. Içki energiýa sistemanyň ýagdaý funksiýalarynyň biri bolany sebäpli, onuň üýtgemesi diňe sistemanyň başky we ahyrky ýagdaýlaryna baglydyr ($\Delta U = U_2 - U_1$). Prosesiň geçmegi netijesinde sistemanyň içki energiýasy ýokarlanýan bolsa, ol položitel ($\Delta U > 0$), kemelýän bolsa, otrisatel ($\Delta U < 0$) üýtgame diýlip hasap edilýär.

Berlen sistemanyň töwerek bilen energiýa çalşygy, esasan hem, iki görnüşde amala aşyrylýar. Olaryň birinde energiýanyň çalşymasy galtaşýan jisimleriniň molekulalarynyň tertipsiz (haos) çakyşmalarynyň netijesinde geçýär. **Ýylylyk**, *şol usul bilen geçýän energiýanyň ölçegidir*. Ýylylyk sistemanyň ýagdaýyna bagly bolman, eýsem, geçýän proses bilen baglydyr. Beýle diýildigi, proses bolmasa ýylylyk barada hiç hili gürrüň bolup bilmejekdigini aňladýar. Diýmek, ýylylyk energiýa çalşygynyň görnüşleriniň biri bolup, *ýagdaý funksiýasy däldir*. Sistemanyň daşky gurşawdan alýan ýylylygy *položitel* ($Q > 0$), sistemanyň töwerege berýän ýylylygy bolsa, *otrisatel* diýlip hasap edilýär. Ýylylyk mukdary hem energiýanyň birliklerinde ölçenilýär we Q latyn harpy bilen belgilenýär.

Energiýanyň ulgamyň birinden beýlekisine geçmesiniň *ýene bir görnüşine, iş diýilýär*. Ol dürli güýçleriň täsiri astynda köpsanly bölejiklerden ybarat bolan massanyň tertipli hereketi netijesinde amala aşýar. Meselem, porşenli silindrde gaz giňelende, sistemanyň basyşy astynda molekulalar porşeniň süýşýän tarapyna hereket edýärler (sistema daşky güýçleriň garşysyna işleýär). Daşky güýçleriň garşysyna bitirilen iş, položitel ($W > 0$), hasap edilýär. Sistemanyň üstünden bitirilen iş bolsa – otrisatel ($W < 0$). Şeýlelikde, iş hem edil ýylylyk ýaly proses bilen bagly bolup, sistemanyň ýagdaý *funksiýasy* däl. İşin mukdary hem energiýanyň birliklerinde aňladylýar we W latyn harpy bilen belgilenýär.

Prosesleriň köpüsinde içki energiýanyň üýtgemesi dowamynda birwagtyň ýylylyk we iş görnüşinde amala aşyrylýar. Şeýlelikde, ýylylyk we iş energiýanyň bir jisimden beýlekisine geçmesini hil we mukdar taýdan häsiýetlendirýän iki sany görnüşlerdir.

§ 2.3. Himiki termodinamikanyň birinji kanunynyň kesgitlemeleri

Termodinamikanyň birinji kanuny giňden belli bolan energiýanyň saklanma we öwrülişme kanunynyň termodinamiki proseslere degişli edilip ulanylmagyň aňlatmasydyr. Onuň deň bahaly dürli kesgitlemeleri bar. Olaryň birnäçesi şu aşakdakylardan ybaratdyr:

- izolirlenen sistemanyň doly energiýasy hemişelikdir;
- energiýanyň dürli görnüşleri birek-birege diňe ekwiwalent mukdarda öwrülýärler;
- birinji görnüşli baky hereketlendirijiniň (perpetum mobile) bolmagy mümkin däl, çünki degişli mukdarda energiýa sarp edilmezden mehaniki iş edip bilýän guraly ýasamak mümkin däl.

Termodinamikanyň birinji kanunynyň esasynda, içki energiýanyň, işin we ýylylygyň arasyndaky baglanyşygy mukdar taýdan aňladyp bolýar.

Birinji kanunynyň ýene bir kesgitlemesi boýunça, sistemanyň töwerekden alýan (Q) ýylylygy, onuň (ΔU) içki energiýasynyň artmagyna we bitiren (W) işine harçlanýar:

$$Q = \Delta U + W \quad (2.6)$$

ýa-da

$$\delta Q = dU + \delta W, \quad (2.7)$$

bu ýerde dU – sistemanyň içki energiýasynyň doly differensialy (ýagdaý funksiýasyna mahsus bolan matematiki düşünje), δQ we δW – degişlilikde, ýylylygyň we işiň tükeniksiz az mukdarlary (ýagdaý funksiýalary bolmandyklary sebäpli, olardan doly differensial alynmaýar). Birinji kanuna laýyklykda, içki energiýa ýagdaý funksiýasy bolup, onuň üýtgemesi sistemanyň diňe başlangyç we ahyrky ýagdaýlaryna baglydyr.

(2.6) we (2.7) deňlemeler termodinamikanyň birinji kanunynyň *matematiki kesgitlemeleridir*.

Içki energiýanyň ýagdaý funksiýasydygyny, birinji kanunynyň esasynda subut edeliň. Kanunynyň ilkinji kesgitlemesine laýyklykda, *izolirlenen sistemanyň doly energiýasy* hemişelikdir. Goý, sistema bir ýagdaýyndan beýlekisine birinji ýol bilen geçende, içki energiýanyň üýtgemesi ΔU_A deň diýeliň, gaýdysyn, başga ýol bilen gaýdanda bolsa, ΔU_B deň bolsun. Şonda içki energiýanyň üýtgemesi ýola bagly diýip çaklaýarys. Eger-de hakykatdan-da ΔU_A we ΔU_B dürli ululykda bolsa, onda sistemany izolirläp we bir ýagdaýyndan beýlekisine bir ýol bilen geçirip, gaýdysyn bolsa, başga ýol bilen gaýdylsa, onda energiýada ($\Delta U_B - \Delta U_A$) utuş ýa-da ýitgi bolardy. Emma şert boýunça sistema izolirlenen, ýagny ol töwerek bilen energiýa çalşygyny etmeýär we birinji kanuna laýyklykda, onuň doly energiýasy hemişeligine galmaly. Şeýlelikde, edilen çaklama nädogry bolup çykdy. Diýmek sistema bir ýagdaýyndan beýlekisine geçende, onuň içki energiýasynyň *üýtgemesi prosesiň ýoluna bagly däl*, ýagny içki energiýa *ýagdaý funksiýasydyr*.

Sistemanyň işini iki sany goşulyjydan ybarat edip, ýazmak amatly bolýar:

$$\delta W = p dV + \delta W', \quad (2.8)$$

bu ýerde $p dV$ – berlen p basyş astynda duran sistemanyň giňelme işi; $\delta W'$ – işleriň beýleki görnüşleri, oňa sistemanyň «peýdaly» işi hem diýilýär (mysal üçin, galwaniki elementiň elektrik işi).

Termodinamiki prosesler geçende, köplenç, giňelme işi ýeke-täk iş bolup durýar (sistema peýdaly iş bitirmeýär). Şonuň üçin, adatyça, amaly tarapdan gazynyň göwrüminiň üýtgame işi göz önünde tutulýar:

$$\delta W = p dV \quad (2.9)$$

ýa-da

$$W = \int p dV. \quad (2.10)$$

Bu deňlemeden hasaplanylýan iş, termodinamiki gaýdymly (öwrülişikli) prosesde gazyň bitiren işi bolup, *maksimum baha* eýedir. Termodinamiki gaýdymly şertlerde ýerine ýetirilýän iş, (2.10) deňleme bilen hasaplanylýan işden kiçidir. Termodinamikada matematiki hasaplamlary diňe termodinamiki gaýdymly prosesler üçin geçirip bolýandygyny bellemek gerek.

(2.9) deňlemäni göz önünde tutup, (2.7) deňlemäni gaýtadan şeýle

$$\delta Q = dU + p dV, \quad (2.11)$$

görnüşinde ýazyp bolýar.

§ 2.4. Dürli proseslerde ideal (hyýaly) gazyň giňelme işi

Gazyň giňelmeginiň hasabyna işiň dürli mukdaryny alyp bolýar. Gaz boşluga, ýagny garşylygy bolmadyk ýere giňelende hiç hili iş bitirmeyär. Gaz giňelende garşylyk näçe uly bolsa, şonça hem onuň bitiren işi uludyr.

Prosesiň dowamynda, daşky basyş gazyň hut öz basyşyndan örän ujypsyz ululykda pes bolan ýagdaýynda, ýagny proses gaýdymly geçende gaz tarapdan işiň köp mukdarda ýerine ýetirilýär. Oňa *maksimal iş* diýilýär. Prosesiň gaýdymlylygy, oňa islendik wagt daşky basyşy örän ujypsyz ýokarlandyryp, yzyna gaýtaryp bolýandygy bilen kesgitlenilýär.

Garşylyklaýyn prosesde, ýagny gaz gysylanda, iş daşyndan sarp edilýär. Gazyň gysylmasyny ýerine ýetirmek üçin gerek bolan iş, (2.10) deňlemeden hasaplanylýan işe deňdir. Olar diňe alamatlary boýunça tapawutlanýarlar

$$W_{\text{gaz}} = - W_{\text{daş}}.$$

(2.10) deňleme çözülende gazyň basyşynyň we göwrüminiň arasyndaky baglanyşyk ideal gazyň ýagdaý deňlemesi bilen aňladylýar:

$$pV = nRT, \quad (2.12)$$

bu ýerde n – ideal gazyň mukdary, mol (oňa ideal gazyň mol sany diýilmeýär, sebäbi ol san däl-de, maddanyň molda aňladylan mukdaryny görkezýän fiziki ululyk), R – uniwersal gaz hemişeligi 8,31 J/(mol.K).

Ideal gazyň giňelme işinde termodinamiki *gaýdymly* (öwrülişikli) prosesiniň manysyna düşüneliň. Goý, gazyň käbir mukdary silindrde hereketsiz we agram-

syz porşeniň aşagynda ýerleşdirilen diýeliň. Silindriň diwarlary absolýut tekiz bolup, sürtülme düýbünden ýok diýlip, hasap edilýär. Porşeniň ýokarsynda wakum, gazyň porşene basyşy onuň üstüne ýerleşdirilen uşajyk ýükleriň hasabyna deňagramlaşýar. Ýük bölejikleri aýrylyp başlananda deňagramlylyk bozulýar, porşene aşakdan, ýokarka görä, uly güýç täsir edýär. Netijede, porşen käbir dl aralyga ýokaryk galar we iş eder. Bu işi basyşyň p we porşeniň meýdanynyň S üsti bilen aňladyp bolýar:

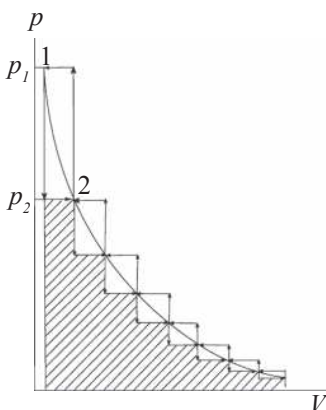
$$\delta W = p \cdot S \cdot dl = p dV.$$

Ýüki az-azdan ahyryna çenli yzygider düşürüp, giňelme işini doly alarys:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV.$$

Basyş porşeniň üstündäki ýüküň massasy bilen kesgitlenýär. Ýüküň azalmagy bilen basyş bada-bat peselýär, sebäbi, *üçünji Nyuton kanuny* boýunça, täsir garşylyklaýyn täsire deň bolmaly. Şonuň üçin hem, ýük we gazyň basyşy haçanda deňagramlylyk halyndaky ýagdaýa ýetende bolsa, mümkin bolan işlerden, iň ulusy alnar. Eger-de ýük deňagramlylykdan uly bolsa, onda gysylma prosesi geçer. Şeýlelikde, deňagramlylyk şertinde geçýän prosesde sistemadan alynýan iş *maksimum* bolar. Bu proses şol bir wagtda öwrülişiklidir. Eger-de proses deňagramlylykda bolmasa, onda ol öwrülişikli däldir.

Ideal gazyň izoterma şertde giňelmesine garalyň. 2.1-nji suratda basyş-göwrüm koordinatalarynda prosesin izotermasy şekillendirilen. $T = \text{const}$ şertde gazyň dürli ýagdaýlary (deňagramlylykdaky) Boýl-Mariot deňlemesi, $pV = \text{const}$ bilen aňladylýar. Goý, gazyň ilkinji ýagdaýyna 1-nji nokat degişli bolsun. Porşenden ýüküň sähelçe mukdary aýrylanda, basyş bada-bat p_1 -den p_2 -ä çenli peselýär, deňagramlylyk bozulýar. Soň gaz özakymyna 2-nji nokada degişli göwürme çenli giňelýär.



2.1-nji surat. Ideal gazyň izoterma şertde giňelmesi

Ýüki az-azdan düşürüp, izoterma egriniň aşagynda ýerleşýän döwürk çyzyk bilen häsiýetlendirilýän prosesi amala aşyryp bolýar. Giňelme işi ştrihlenen meýdana deň.

Garşylyklaýyn prosesi, porşeniň üstüne yzygider az-azdan ýük goýup, amala aşyryp bolýar. Şonda ilki basyş bada-bat ulalýar, soň gaz özakymyna gysylýar. Bular ýaly bolanda başlangyç ýagdaýa, ýokarky döwürk çyzyk boýunça ýetip bolar. Şonda sarp edilýän iş gönümel prosesin işinden uly, şonuň üçin gazyň giňelmesi öwrülişikli däl proses bolýar.

Porşeniň üstüne goýulýan ýa-da ondan düşürilýän ýük uşadyldygça, göni we ters prosesleriň ýollary izoterma egrisine ýakynlaşýarlar. Ahyrynda, ýüküň üýtgemesi tükeniksiz kiçi bolan-

da, şol egri bilen doly gabat gelmeli. Giňelme işi ulalyp, ahyrynda izoterma çyzygy bilen çäklenýän meýdan bilen kesgitlenmeli. Gysylma işi (ýokarky basgançakly çyzyk bilen çäklenýän meýdan) hem, şol meýdana ymtylmaly. Bu ahyrky ýagdaýy, giňelme işiniň tükeniksiz haýal geçmegine, giňelme işiniň iň uly bahasyna, prosesiniň deňagramlylyk we öwrülişikli häsiýetine degişli bolýar.

Ideal gazyň giňelmesi dürli (izohora, izobara, izoterma, adiabata we izobara-izoterma) şertlerde geçip bilýär.

1. Izohora prosesi göwrüm hemişelik ($V = \text{const}$) bolanda amala aşyrylýar. Bular ýaly şertde, gaz giňelme işini ýerine ýetirip bilmeýär, ýagny $W = p\Delta V = 0$. Onda birinji kanunyň matematiki kesgitlemesini [(2.7) deňleme] şeýle ýazyp bolýar:

$$\delta Q = dU \text{ we } Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U. \quad (2.13)$$

Şeýlelikde, $V = \text{const}$ bolanda, sistema berilýän ýylylygyň hemmesi, onuň içki energiýasyny ulaltmaga harçlanýar. Ýylylyk Q_V bol-sa, ýagdaý funksiýasynyň häsiýetine eýe bolýar, başgaça aýdylanda, Q -dan tapawutlylykda, prosesiniň ýoluna baglylykdan çykýar. Oňa *göwrüm hemişelik bolandaky ýylylyk effekti* diýilýär.

2. Izobara prosesi basyş hemişelik ($p = \text{const}$) bolanda geçýär. Onda gazyň giňelme işi (2.10) deňlemeden:

$$W = p \cdot (V_2 - V_1), \quad (2.14)$$

alynýar.

Ideal gazyň ýagdaý deňlemesinden

$$pV_1 = nRT_1 \text{ we } pV_2 = nRT_2$$

peýdalanyp, ony gaýtadan ýazarys:

$$W = nR(T_2 - T_1). \quad (2.15)$$

Bu gatnaşykdan uniwersal gaz hemişeliginiň R fiziki manysyna düşünp bolýar: ol ideal gazyň 1 molunyň temperaturasynyň 1 K-e ulaldylanda bitirýän işidir: $W = R$.

Birinji kanunyň (2.11) deňlemesini izobara prosesi üçin integrirläp alýarys:

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1), \quad (2.16)$$

$$Q_p = H_2 - H_1. \quad (2.17)$$

Bular ýaly prosesleri häsiýetlendirmek üçin *entalpiýa* ady bilen belli bolan termodinamiki funksiýa girizeliň. Ol latyn harpy H bilen belgilenýär. Içki energiýa bilen

$$H = U + pV, \quad (2.18)$$

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (2.19)$$

deňlemeler arkaly baglanyşýar.

Entalpiýa hem içki energiýa ýaly, ýagdaý funksiýasydyr: (2.18) we (2.19) deňlemelerden görnüşi ýaly, onuň üýtgemesi ýagdaý parametrleri bolan U -nyň, p -nyň we V -niň bahalary bilen kesgitlenilýär. (2.16) – (2.19) deňlemeleri deňeşdirip alýarys:

$$Q_p = \Delta H. \quad (2.20)$$

Şeýlelikde, izobara prosesiniň ýylylygy, şol prosesiniň dowamynyňda entalpiýanyň üýtgemesine deňdir. Ýylylyk Q_p bolsa, ýagdaý funksiýasynyň häsiýetine eýe bolýar, oňa *basyş hemişelik bolanyndaky ýylylyk effekti* diýilýär.

3. Izoterma prosesi hemişelik temperaturada ($T = \text{const}$) geçýär. Prosesiň işini hasaplamak maksady bilen $\delta W = p dV$ deňlemede basyşyň ornuna $p = nRT/V$ aňlatmany goýup, integrirlenenden soň alarys:

$$W = nRT \cdot \ln(V_2/V_1) = 2,3 \cdot nRT \cdot \lg(V_2/V_1). \quad (2.21)$$

Boýl-Mariottýň deňlemesinden:

$$pV = \text{const} \quad (2.22)$$

peýdalanyp, bu işi basyşlaryň gatnaşygynyň üstünden hem aňladyp bolýar:

$$W = nRT \cdot \ln(p_1/p_2) = 2,3 \cdot nRT \cdot \lg(p_1/p_2). \quad (2.23)$$

Belli bolşy ýaly, ideal gazyň içki energiýasy diňe temperatura-nyň funksiýasydyr [(2.5) deňleme]. Onda izoterma prosesinde $U = \text{const}$ ($\Delta U = 0$) bolýar. Şeýlelikde, birinji kanundan [(2.11) deňleme] görnüşi ýaly, izoterma prosesinde sistema berilýän ýylylyk tutuşlygyna gazyň giňelme işine öwrülýär:

$$Q_T = W = nRT \cdot \ln(V_2/V_1) = 2,3 \cdot nRT \cdot \lg(V_2/V_1). \quad (2.24)$$

4. *Adiabata prosesi.* Ol $Q = 0$ şerte degişlidir. Sistema daşky sreda bilen ýylylyk alyşmaýar. Bu prosesde gazyň temperaturasy we basyşy birwagtda üýtgeýär. Gazyň daşardan ýylylyk almaýanlygy sebäpli, adiabata prosesinde giňelme işi sistemanyň içki energiýasynyň azalmagynyň hasabyna ýerine ýetirilýär we gaz sowaýar:

$$\delta W = pdV = -dU \text{ we } W = -\Delta U = U_1 - U_2. \quad (2.25)$$

Içki energiýanyň üýtgemesi gazyň ýylylyk sygymy bilen baglanyşyklydyr:

$$dU = C_V dT; \quad \Delta U = nC_V (T_2 - T_1). \quad (2.26)$$

Onda adiabata işi:

$$W = n C_V (T_1 - T_2) \quad (2.27)$$

bu ýerde n – gazyň mukdary (mol), C_V – onuň hemişelik göwrümde molýar ýylylyk sygymy, T_1 we T_2 – onuň degişlilikde, başky we ahyrky temperaturalary.

Adiabata prosesi üçin (2.25) we (2.26) deňlemelerden alyp bolýar:

$$C_V dT = -pdV,$$

ýa-da ideal gazyň 1 moly üçin:

$$C_V dT = -RTdV/V;$$

$$C_V dT/T = -RdV/V,$$

$C_V = \text{const}$ bolsa integrirläp alýarys:

$$C_V \ln(T_2/T_1) = -R \ln(V_2/V_1), \quad (2.28)$$

$$\ln T_2 = \ln T_1 - R/C_V (\ln(V_2/V_1)). \quad (2.29)$$

(2.29) deňlemeden antilogarifm alarys:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{C_p - C_V}{C_V}}, \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1}, \quad (2.30)$$

bu ýerde $C_p - C_V = R$; $C_p/C_V = \gamma$.

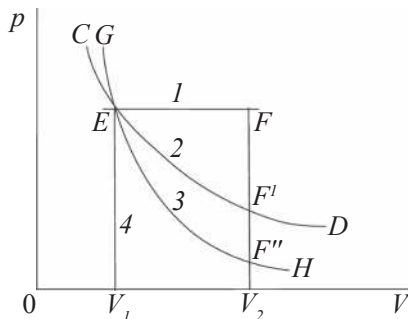
Ideal gaz üçin (2.12) deňlemeden alynýan $T_2/T_1 = p_2 V_2 / p_1 V_1$ aňlatmany (2.30) deňleme bilen bilelikde çözüp, ideal gazda adiabata prosesi geçende p , V we T parametrleriň arasynda şeýle gatnaşyklary çykaryp bolýar:

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma$$

$$\text{we} \quad p_1 \cdot V_1^\gamma = p_2 \cdot V_2^\gamma, \quad (pV^\gamma = \text{const}), \quad (2.31)$$

$$T_1 \cdot V_1^{\gamma-1} = T_2 \cdot V_2^{\gamma-1}, \quad (TV^{\gamma-1} = \text{const}). \quad (2.32)$$

2.2-nji suratda ideal gazyň ýokarda getirilen giňelme prosesleriniň dördüsi üçin p, V koordinatalarynda grafigi berlen. Prosesleriň ýollaryny we işlerini deňeşdirmek amatly bolar ýaly, başlangyç ýagdaý hökmünde, egrileriň kesişýän ýeri bolan E nokat alynýar. Göwrüm V_1 -den V_2 -ä çenli üýtgeýär. Şonda izobara prosesiniň ýetýän ýeri F , izoterma prosesiniň F' we adiabata prosesiniň F'' nokatlar bilen belenilýär. Izobara prosesiniň işi V_1EFV_2 gönüburçlугyň meýdanyna deňdir. Izoterma prosesi CD egrisi bilen şekillendirilýär, işiň özi bolsa, EF' egriniň aşagynda V_1 -den V_2 -ä çenli göwrüm aralygyndaky $V_1EF'V_2$ meýdan bilen kesgitlenýär. Adiabata prosesine CH egrisi degişli, onuň işi EF'' egriniň aşagynda V_1 -den V_2 -ä çenli göwrüm aralygyndaky, $V_1EF''V_2$ meýdana deň bolýar. Izohora prosesinde göwrüm V_1 üýtgemän galýar, giňelme iş nola deň.



2.2 -nji surat. Izobara (1), izoterma (2), adiabata (3) we izohora (4) proseslerinde ideal gazyň giňelme işi

Grafikden görnüşini ýaly, meýdanyň ininiň göwrüm birliginde (m^3), boýunyň basyş birliginde (Pa) berilýändigine üns bermeli. Onda meýdanyň ($p \cdot \Delta V$) ölçeg birligi:

$$\text{Pa} \cdot \text{m}^3 = (\text{N}/\text{m}^2) \cdot \text{m}^3 = \text{N} \cdot \text{m} = \text{J}, \text{ ýagny energiýa birligi ýaly bolýar.}$$

Mysal. 0°C -de duran 1 mol geliý 4,48 litrden 22,4 litre çenli adiabata şertde gysylýar. Geliniň temperaturasynyň üýtgemegini we ahyrky basyşyny hasaplalyň.

Geliniň molýar ýylylyk sygymy, $C_v = 12,55 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$. Bir atomly ideal gazyň C_v molýar ýylylyk sygymynyň $3/2 R$ -e deňdigini hem ýatlamaly.

Çözülişi. Hasaplamalary geçirmek üçin (2.27) deňlemeden peýdalanýarys:

$$\ln T_2 = \ln T_1 - R/C_v \cdot (\ln(V_2/V_1)).$$

Temperaturany K-de aňladýarys. Göwrümleri m^3 -a geçirmegiň zerurlygy ýok, sebäbi olar deňlemde gysgalýarlar. Gaz hemişeligi $R = 8,31 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$.

$$\begin{aligned} \lg T_2 &= \lg(273,15) - 8,31/12,55 \cdot (\lg(22,4/44,8)) = \\ &= 2,44 - 0,66 \cdot (-0,301) = 2,44 + 0,199 = 2,64, \end{aligned}$$

$$T_2 = 436,5 \text{ K}.$$

Temperaturanyň ýokarlanmasy

$$436,5 - 273,15 = 163,35 \text{ K bolýar}.$$

Ideal gazyň (2.12) ýagdaý deňlemesine T_2 -niň bahasyny goýup, ahyrky basyşy tapýarys:

$$p_2 = 8,31 \cdot 436,5 / (22,4 \cdot 10^{-3}) = 3619,8 / (22,4 \cdot 10^{-3}) = 1,616 \cdot 10^3 \text{ Pa}.$$

5. Izobara-izoterma prosesi $p = \text{const}$ we $T = \text{const}$ şertlerde geçýär.

Bu şertlerde gazyň giňelme işi ($W = p\Delta V$) Klapéýron-Mendeleyew deňlemesinden ($p\Delta V = \Delta nRT$) görnüşi ýaly, prosesiň dowamynda, diňe gaz görnüşli maddalaryň mukdarlarynyň üýtgemeginiň (Δn) hasabyna ýerine ýetirilip bilner.

(2.19) deňlemäni

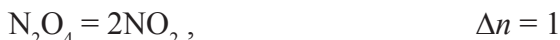
$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \quad (2.33)$$

ýa-da

$$Q_p - Q_v = \Delta nRT \quad (2.34)$$

görnüşde ýazyp, basyş we göwrüm hemişelik şertlerde geçýän prosesleriň ýylylyk effektlerini baglanyşdyryp bolýar.

Eger-de gazlaryň mukdary himiki reaksiýanyň geçmegi netijesinde, mysal üçin:



ýa-da fiziki prosesde, meselem



üýtgeýän bolsa, gazlaryň garyndysynyň izobara-izoterma giňelme ýa-da gysylma prosesi geçýär.

Şeýlelikde, prosesini işi:

$$W = \Delta nRT,$$

bu ýerde $\Delta n = \Sigma(v_i)_{\text{önüm}} - \Sigma(v_i)_{\text{başd.madda}} - \text{diňe gaz görnüşli maddalaryň mukdarynyň üýtgemesi (mol)}$.

Eger-de prosese diňe kondensirlenen görnüşindäki maddalar gataşýan bolsalar ýa-da reaksiýanyň dowamynda *gaz görnüşli* maddalaryň mukdary üýtgemeýän bolsa, onda hiç hili giňelme işi ýerine ýetirilmez (kondensirlenen maddalaryň mukdarynyň üýtgemesi hasaba alynmaýar).

Şolar ýaly bolanda, basyş we göwrüm hemişelik şertlerde geçýän prosesleriň ýylylyk efektleri deň bolýarlar ýagny: $\Delta H = \Delta U$.

§ 2.5. Termohimiýa. Gess kanuny

Termodinamikanyň birinji kanunynyň dürli-dürli fiziki-himiki prosesleriň (himiki reaksiýalar, faza öwrülmeler, maddalaryň eremesi, erginleri gowşatma we başgalar) ýylylyk efektlerini öwrenýän bölümine *termohimiýa* diýilýär. Onuň hem nazaryýet, hem amaly tarapdan uly ähmiýeti bar. Reaksiýalaryň ýylylyklarynyň kömegi bilen himiki baglanyşyklaryň energiýasy we berkligi barada maglumatlar alyp bolýar. Ýylylyk efektleriň bahalaryndan peýdalanyň, tejribeler geçirmezden, himiki deňagramlylygy hasaplap bolýar. Önümçilik tehnologiýasynda, himiki abzallar taslananda, ýylylyk efektler esasy parametrleriň biri hökmünde kabul edilýär.

Himiki reaksiýanyň ýa-da beýleki prosesini *ýylylyk effekti* diýlip, proses p , $T = \text{const}$ ýa-da V , $T = \text{const}$ bolan şertlerde öwrülişiksiz geçende, bölünip *çykarylýan ýa-da siňdirilýän* ýylylyga aýdylýar. Ondan başga-da, bitirilýän iş hökmünde, diňe giňelme işi hasaba alynýar (hiç hili peýdaly iş bitirilmeýär). Eger-de peýdaly iş bar bolsa, onda ýylylyk effekti şol işiň ululygyna, ýylylygyň mukdaryndan tapawutlanýar.

Prosesleriň ýylylyk efektleri köp halatda, gysgaldylýp, *prosesini ýylylygy* diýlip hem atlandyrylýar (emele gelme ýylylygy, ýanma ýylylygy, bugarma ýylylygy we başgalar). Mysal üçin, ereme, bugarma, sublimasiýa (wozgonka), polimorf öwrülişme ýylylygy diýlip izoterma şertlerde gaýdymly geçýän ereme, bugarma, sublimasiýa, polimorf öwrülişme proseslerinde siňdirilýän ýylylyga aýdylýar.

Umumy kabul edilen alamatlara laýyklykda, termodinamika-da *endotermiki*, ýagny ýylylyk siňdirilip geçýän prosesiniň ýylylyk effektiniň alamaty *položitel*, *ekzotermiki*, ýagny ýylylyk çykarylyp geçýän prosesiniň ýylylyk effektiniň alamaty bolsa, *otrisatel* bolýar.

Termohimiýada alamatlaryň garşy düzgüniniň ulanylýandygyny bellemek gerek: sistema tarapyndan siňdirilýän ýylylyk *otrisatel* alamaty bilen, bölüp çykarylýan ýylylyk bolsa, *položitel* alamaty arkaly belgilenýär. Häzirki wagtda bu usulyň ulanylma gerimi daralýar.

Termodinamikada reaksiýanyň göwrüm hemişelik bolandaky Q_V ýylylyk effekti, şol reaksiýanyň içki energiýasynyň üýtgemesine [(2.13) deňleme], basyş hemişelik bolanyndaky Q_p ýylylyk effekti bolsa, entalpiýasynyň üýtgemesine [(2.18), (2.19) we (2.20) deňlemeler] deň bolýandygy subut edilýär:

$$Q_V = \Delta U; \quad Q_p = \Delta H. \quad (2.35)$$

Termodinamikada, adatça, reaksiýanyň ýylylyk efektlerini, deňşililikde, ΔU we ΔH bilen belgilemeklik kabul edilen. Termohimiýanyň esasynda tejribeler arkaly tapylan Gess kanuny* ýatyr. Şol kanun boýunça: *reaksiýanyň ýylylyk effekti aralyk basgançaklara bagly bolman, eýsem, diňe ulgamyň başlangyç we ahyrky ýagdaýlaryna baglydyr.*

Gess kanuny termodinamiki nukdaýnazardan (2.35) deňlemeleriň üsti bilen esaslandyrylýar. Hakykatdan-da, deňlemelerden görnüşi ýaly, ýagdaý parametri bolmadyk ýylylyk diýen Q düşünje, bellibir şertlerde, ýagdaý parametrleriniň häsiýetine eýe bolýar.

$p, T = \text{const}$ we $V, T = \text{const}$ şertlerde geçýän prosesiniň ýylylyk efektlerini baglanyşdyrýan aňlatmalardan:

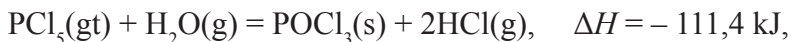
$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta U + \Delta n RT, \\ \Delta H - \Delta U &= \Delta n RT, \end{aligned} \quad (2.36)$$

* «Gess kanuny» – fiziki kanunyň ady, ol Gessiň bitiren uly işiniň hormatyna dakylan at. Bu düşüňjede eýelik düşüminiň «iň» goşulmasy («Gessiň kanuny» diýilmän) düşürilen. Türkmen diliniň orfografik kadalaryny kanagatlandyryýar.

görnüşi ýaly, ýylylyk effektleriň tapawudy ($\Delta H - \Delta U$) reaksiýanyň geçmegi netijesinde gaz halyndaky maddalaryň mukdarynyň üýtgemesi bilen kesgitlenýär.

Eger-de, $\Delta n > 0$ bolsa, onda $\Delta H > \Delta U$ we onuň tersine, $\Delta n < 0$ bolsa, onda $\Delta H < \Delta U$, ahyrynda $\Delta n = 0$ bolaýsa, onda $\Delta H = \Delta U$ bolýar. Şonuň ýaly-da, eger-de reaksiýa diňe kondensirlenen maddalaryň (suwuk we gaty reagentler) arasynda geçýän bolsa, onda ΔH bilen ΔU ululyklaryň tapawudyny hasaba almasaň hem bolýar. Sebäbi suwuk we gaty fazalardan ybarat bolan sistemanyň göwrümi reaksiýanyň dowamynda üýtgemeyär diýlip kabul edilse-de bolýar (giňelme işi ýerine ýetirilmeýär).

Reaksiýanyň termohimiki deňlemesi ýazylanda, reagentleriň agregat ýagdaýlary we reaksiýanyň ýylylyk effekti görkezilýär. Meselem,



bu ýerde gt, g we s belgiler reagentleriň (degişlilikde, gaty, gaz we suwuk) hallaryny aňladýarlar. Reaksiýanyň deňlemesinden görnüşi ýaly, gaty halyndaky baş hlörly fosforyň 1 moly suw bugunyň 1 moly bilen reagirleşende suwuk POCl_3 -üň 1 moly we gaz halyndaky HCl -iň 2 moly emele gelýär. Berlen reaksiýanyň basyş hemişelik bolandaky ýylylyk effekti $-111,4 \text{ kJ}$ -a deň, ýagny ýylylyk bölünip çykýar.

Demriň okislenmesiniň mysalynda reaksiýalaryň ýylylyk efektleriniň hasaplamalarynda, Gess kanunynyň ulanylyşyna sere deliň. Demir kislorod bilen reagirleşip, demir (III) oksidini emele getirip bilýär:



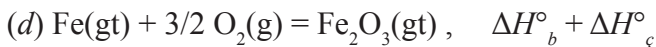
Bu reaksiýany başga ýol bilen, ýagny aralyk önümiň – demir (II) oksidiniň – emele gelmegi arkaly hem geçirip bolýar:



Bu reaksiýalaryň hemmesi $p = \text{const}$ şertlerde geçýär; şeýle hem ol reaksiýalaryň, degişlilikde, başlangyç we ahyrky ýagdaýlarynyň birmeňzeşdiklerini bellemek gerek. Gess kanunundan peýdalanyp,

reaksiýalaryň ýylylyk effektlerini özaralarynda baglanyşdyryp bolýar. Şol maksat bilen iki usul ulanylýar.

I. *Termohimiki deňlemeleri algebraik goşmak.* (b) we (ç) reaksiýalaryň deňlemelerini algebraik jemläp we birmeňzeş goşulyjylary gysgaldyp alýarys:



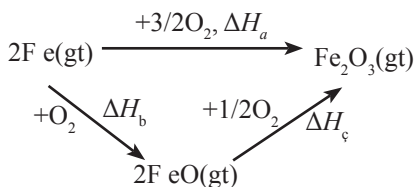
Görnüşi ýaly, alnan termohimiki deňleme doly derejede (a) bilen gabat gelýär. Onda Gess kanunyna laýyklykda ýazyp bolýar:

$$\Delta H^\circ_b + \Delta H^\circ_\zeta = \Delta H^\circ_a$$

Hakykatdan-da $\Delta H^\circ_b + \Delta H^\circ_\zeta = -527,0 + (-821,0) = -821,0 \text{ kJ}$, birinji reaksiýanyň ýylylyk effekti bilen deň gelýar: $\Delta H^\circ_a = -821,0 \text{ kJ}$.

II. *Termohimiki çyzgyny düzmek.* Ýylylyk effektlerini hasaplamak üçin termohimiki çyzgyny şeýle şekillendirip bolýar: gönümel ýol bilen geçýän (a) reaksiýanyň ýylylyk effekti, aýlaw ýol bilen geçýän (b) we (ç) reaksiýalaryň ýylylyk effektleriniň jemine deň:

$$\Delta H^\circ_a = \Delta H^\circ_b + \Delta H^\circ_\zeta$$



Alnan gatnaşykdan peýdalanyňp, ýylylyk effektleriniň haýsy hem bol-sa iki sanysynyň belli bolan bahalarynyň esasynda, üçünjisini kesgitläp bolýar. Bular ýaly gatnaşyk, esasan, tejribeleriň üstünden tapmasy amatsyz bolan reaksiýalaryň ýylylyk effektlerini kesgitlemek üçin ulanylýar.

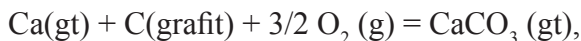
Meselem, köplenç, ahyryna çenli geçmeýän organiki birleşmeleriniň arasyndaky reaksiýalar, ýokary temperaturada ýa-da basyşda geçýän reaksiýalar we başgalar. Şolar ýaly bolanda, Gess kanuny ýa-da ondan gelip çykýan netijeler peýdalanylýar.

§ 2.6. Gess kanunyndan gelip çykýan netijeler

Gess kanunyndan çykýan netijelerden peýdalanyp, emele gelme we ýanma ýylylyklar boýunça amaly hasaplamalary geçirip bolýar. Maglumat kitaplaryndan tapyp bolýan standart emele gelme we ýanma ýylylyklar boýunça, himiki reaksiýalaryň ýylylyk effektlerini hasaplamak amaly tarapdan uly ähmiýete eýedir.

Himiki birleşmäniň emele gelme ýylylygy diýlip, şol birleşmäniň 1 molunyň sada maddalardan emele gelme reaksiýanyň *ýylylyk efektine* aýdylýar.

Şonda sada maddalaryň (mysal üçin $N_2(g)$, $H_2(g)$, $O_2(g)$ we başgalar) özleriniň emele gelme ýylylyklary nola deň diýlip, kabul edilýär. Standart emele gelme ýylylyklary, maddanyň bir moluna we standart basyşa, ýagny $1,013 \cdot 10^5$ Pa-a degişlidir. Şonda sada maddalar hökmünde, olaryň standart şertlerde iň durnukly agregat ýagdaýlary we modifikasiýalary kabul edilýär. Temperatura ýörite görkezilmedik bolsa, adatça, standart ýagdaý diýlip, 298 K (25 °C) alynýar. Prosesleriň aglabasy basyş hemişelik bolanda geçýändigine sebäpli, emele gelme ýylylygy entalpiýanyň üýtgemesi ($\Delta H^\circ_f, 298$) bilen aňladylýar. Mysal üçin, kalsiý karbonatynyň emele gelme ýylylygy aşakdaky reaksiýanyň ýylylyk efektine deňdir:



$$\Delta H^\circ_{f, 298} = -1206,8 \text{ kJ/mol},$$

bu ýerde $\Delta H^\circ_{f, 298}$ – birleşmäniň 298 K-de we standart basyşda ($1,013 \cdot 10^5$ Pa) emele gelme ýylylygy (indeks *f*, iňlis *formation* sözüniň başlangyç harpy, ýokarky indeks «°» bolsa, standart ýagdaýy aňladýar).

Emele gelme ýylylyklar ýörite tablisalara ýerleşdirilýär. Hasaplamalary ýeňilleşdirmek üçin tablisa, standart şertlerde hakykatda bolup bilmeýän maddalaryň emele gelme ýylylyklary hem ýerleşdirilen. Mysal üçin, 1 atm-da we 25 °C-de suw bugy durnukly ýagdaýda bolmaýar. Emma tablisada oňa degişli emele gelme ýylylygy berilýär. Ol berlen reaksiýany islendik, hatda hyýalyňa gelmeýän basgançagyň üstünden geçýän hökmünde göz önüne getirmekligiň mümkiçiligi bilen bagly bolýar we hasaplamalar ýeňilleşýär.

Emele gelme ýylylygynyň standart ululyklaryndan peýdalanyň, köpsanly himiki reaksiýalaryň ýylylyk effektlerini hasaplap bolýar. Şol maksat bilen Gess kanunyndan gelip çykýan netijeden peýdalanylýar.

Himiki reaksiýanyň ýylylyk effekti reaksiýanyň önümleriniň emele gelme ýylylyklarynyň jeminden başdaky maddalaryň emele gelme ýylylyklarynyň jemini aýyrmak hasylyna deňdir:

$$\Delta H^{\circ} = \sum(v_i \Delta H^{\circ}_{f,i})_{\text{önüm}} - \sum(v_i \Delta H^{\circ}_{f,i})_{\text{başd.madda}}, \quad (2.36)$$

bu ýerde ΔH° – reaksiýanyň standart ýylylyk effekti, v_i – reaksiýanyň deňlemesindeki stehiometrik koeffisiýentler (reagentleriň deňşililikdäki mol sanlary), $\Delta H^{\circ}_{f,i}$ – i reagentiň standart emele gelme ýylylygy. Mysal üçin, ýokarda berlen reaksiýanyň ýylylyk effektini, şol reaksiýa gatnaşýan reagentleriň emele gelme ýylylyklary boýunça hasaplap bolýar:

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ} &= \Delta H^{\circ}_{f,\text{CaCO}_3} - \left(\Delta H^{\circ}_{f,\text{Ca}} + \Delta H^{\circ}_{f,\text{C}} + \frac{3}{2} \Delta H^{\circ}_{f,\text{O}_2} \right) = \\ &= -1206,83 - 0 - 0 - 0 = -1206,8 \text{ kJ}. \end{aligned}$$

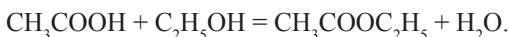
Hasaplamadan görnüşi ýaly, sada maddalaryň [Ca, C(grafit) we O_2] emele gelme ýylylyklary nola deňdir, şeýle hem, berlen reaksiýanyň ýylylyk effekti, şol maddalardan emele gelýän birleşmäniň CaCO_3 emele gelme ýylylygyna deňdigini bellemek gerek. Basyş hemişelik bolandaky ýylylyk effektiniň (ΔH°) belli bahasy boýunça, göwrüm hemişelik bolanyndaky ýylylyk effektini (ΔU°) hasaplamak üçin

$$\Delta H^{\circ} - \Delta U^{\circ} = \Delta nRT,$$

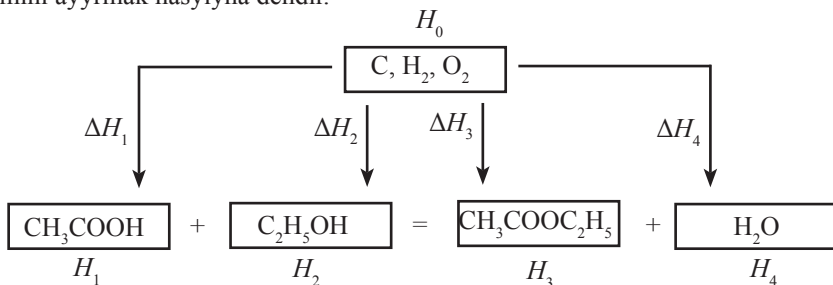
deňlemeden peýdalanylýar.

Maddanyň entalpiýasy hem edil, onuň içki energiýasy ýaly absolýút bahasy belli bolmadyk ululykdyr. Emma şol bir wagtda termodinamikanynyň netijelerini ulanmak üçin, sistema bir ýagdaýyndan beýlekisine geçende, entalpiýanyň diňe üýtgemesini bilmek doly ýeterlik bolýar. Entalpiýa hem içki energiýa ýaly, sistemanyň ýagdaý funksiýalarynyň biri bolany sebäpli, onuň üýtgemesi diňe sistemanyň başky we ahyrky ýagdaýlaryna baglydyr ($\Delta H = H_2 - H_1$). Onuň şeýledigine uksus kislotasynyň etil spirti bilen täsirleşmesinde göz ýetirip bolýar.

Uksus kislotasynyň etil spirti bilen täsirleşmesinde etilasetat we suw emele gelýär:



Bu reaksiýanyň ýylylyk effekti etilasetatyň we suwuň emele gelme ýylylyklarynyň jeminden uksus kislotasynyň we etil spirtiniň emele gelme ýylylyklarynyň jemini aýyrmak hasylyna deňdir.



Berlen reaksiýanyň mysalynda termodinamiki hasaplamalary geçirmek üçin entalpiýanyň üýtgemesini bilmekligiň ýeterlik bolýandygyny görkezeliň. Şeýlelikde, sada maddalaryň emele gelme ýylylyklarynyň nola deň diýlip kabul edilýändigini ýatladýarys, başgaça aýdylanda, hasaplamalaryň başy hökmünde sada maddalar alynýar. Biziň reaksiýamyzda sada maddalar: C, H₂ we O₂.

Reaksiýanyň ýylylyk effekti $p = \text{const}$ şertde (2.35) deňlemä laýyklykda, onuň entalpiýasynyň üýtgemesine ($Q_p = \Delta H$) deňdir. Entalpiýanyň üýtgemesini reaksiýanyň önümleriniň entalpiýalarynyň jeminden başlangyç maddalarynyň entalpiýalarynyň jemini aýyrmak hasyly görnüşinde ýazýarys:

$$\Delta H = H_3 + H_4 - H_1 - H_2. \quad (A)$$

Emma olar bahalary belli bolmadyk ululyklar. Hasaplamanyň başlangyç nokady hökmünde sada maddalary alyp, olaryň entalpiýalaryny umumy H_0 ýaly belgileýäris.

Maddalaryň emele gelme reaksiýalarynyň entalpiýalarynyň üýtgemelerini hasaplaýarys (shema seret):

$$\Delta H_1 = H_1 - H_0; \quad \Delta H_2 = H_2 - H_0;$$

$$\Delta H_3 = H_3 - H_0; \quad \Delta H_4 = H_4 - H_0.$$

Soňky gatnaşyklardan $H_1 = \Delta H_1 + H_0; \quad H_2 = \Delta H_2 + H_0;$

$$H_3 = \Delta H_3 + H_0; \quad H_4 = \Delta H_4 + H_0.$$

alarys.

Alnanlary (A) deňlemede orunlaryna goýýarys:

$$\Delta H = \Delta H_3 + H_0 + \Delta H_4 + H_0 - \Delta H_1 - H_0 - \Delta H_2 - H_0.$$

Gysgalýanlaryny gysgaldýarys:

$$\Delta H = \Delta H_3 + \Delta H_4 - \Delta H_1 - \Delta H_2. \quad (B)$$

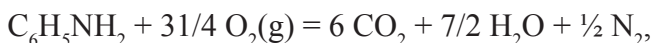
Bu deňlemede entalpiýalaryň absolýut bahalary düşüp galýarlar, diňe olaryň üýtgemeleri galýar. Şeýlelikde, termodinamiki hasaplamalarda entalpiýanyň üýtgemesini bilmek ýeterlik bolýar diýen netijäni alýarys.

Ýumuş. Maddanyň düzümine girýän C, H, N, S we Cl ýaly elementleriň ýanma önümleri hökmünde, degişlilikde, $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, $\text{N}_2(\text{g})$, $\text{SO}_2(\text{g})$ we $\text{HCl}(\text{g})$ kabul edilýär. Bu önümleriň özleriniň ýanma ýylylyklary nola deň diýlip alynýar. Gess kanunyndan gelip çykýan netijä laýyklykda, ýanma ýylylyklary boýunça ýylylyk effekti hasaplananda, emele gelme ýylylyklarynyň üsti bilen hasaplanandan tapawutlylykda, başdaky maddalaryň ýanma ýylylyklarynyň jeminden önümleriň ýanma ýylylyklarynyň jemi aýrylýar. Sebäbini görkeziň!

Organiki birleşmeleriň gatnaşmagy bilen geçýän himiki reaksiýalaryň ýylylyk effektlerini *ýanma ýylylyklary* boýunça hasaplamak has amatly bolýar.

Ýanma ýylylygy diýlip, maddanyň 1 molunyň kislorod bilen oksidlenip ýanma önümlerini emele getirýän reaksiýasynyň ýylylyk effektine aýdylýar.

Maddanyň düzümine girýän C, H, N, S we Cl ýaly elementleriň ýanma önümleri hökmünde, degişlilikde, $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, $\text{N}_2(\text{g})$, $\text{SO}_2(\text{g})$ we $\text{HCl}(\text{g})$ kabul edilýär. Bu önümleriň özleriniň ýanma ýylylyklary nola deň diýlip alynýar. Tejribelerden tapylan ýanma ýylylyklar, adatça, standart şertlere ($1,013 \cdot 10^5$ Pa, 298 K) geçirilýär we tablisalara ýerleşdirilýär. Meselem, suwuk aniliniň standart ýanma ýylylygy aşakdaky reaksiýanyň ýylylyk effektine deňdir:



$$\Delta H^\circ_{\text{ýan}} = -3396,2 \text{ kJ/mol}.$$

Himiki reaksiýalaryň ýylylyk effektlerini ýanma ýylylyklary boýunça hasaplamaklyk Gess kanunyndan gelip çykýan netijä esaslanýar. *Himiki reaksiýanyň ýylylyk effekti başdaky maddalaryň ýanma ýylylyklarynyň jemi bilen reaksiýanyň önümleriniň ýanma ýylylyklarynyň jeminiň tapawudyna deňdir:*

$$\Delta H^\circ = \sum (v_i \Delta H^\circ_{\text{ýan},i})_{\text{başd.madda}} - \sum (v_i \Delta H^\circ_{\text{ýan},i})_{\text{önüm}} \quad (2.37)$$

bu ýerde ΔH° – reaksiýanyň standart ýylylyk effekti, $\Delta H^\circ_{\text{ýan},i}$ – reagentiň standart ýanma ýylylygy.

Gess kanunyndan gelip çykýan netijeleriň ýene-de birnäçesine seredeliň. Haýsy hem bolsa bir birleşmäniň sada maddalara dargama

reaksiýasynyň ýylylyk effekti $\Delta H^\circ_{\text{darg.i}}$, şol maddanyň emele gelme ýylylygyna ters alamaty bilen deňdir:

$$\Delta H^\circ_{\text{darg.i}} = -\Delta H^\circ_{f,i} \quad (2.38)$$

Himiki birleşmäniň berlen agregat halyndaky emele gelme ýylylygy belli bolsa, Gess kanunynyň esasynda, şol birleşmäniň beýleki agregat halyndaky emele gelme ýylylygyny hasaplap bolýar:

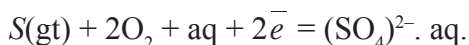
$$\Delta H^\circ_{f,(g)} = \Delta H^\circ_{f,(gt)} + \Delta H^\circ_{(\text{wozg})} = \Delta H^\circ_{f,(s)} + \Delta H^\circ_{(\text{bug})}; \quad (2.39)$$

$$\Delta H^\circ_{f,(s)} = \Delta H^\circ_{f,(gt)} + \Delta H^\circ_{(\text{ereme})}; \quad \Delta H^\circ_{f,(wozg)} = \Delta H^\circ_{(\text{ereme})} + \Delta H^\circ_{(\text{bug})};$$

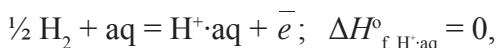
$$\Delta H^\circ_{(\text{ereme})} = -\Delta H^\circ_{(\text{kr})}; \quad \Delta H^\circ_{(\text{bug})} = -\Delta H^\circ_{(\text{kond})};$$

bu ýerde $\Delta H^\circ_{f,(g)}$, $\Delta H^\circ_{f,(gt)}$, $\Delta H^\circ_{f,(s)}$ – deňşlilikde, birleşmäniň gaz, gaty we suwuk hallarynyň emele gelme ýylylyk efektleri, $\Delta H^\circ_{(\text{ereme})}$, $\Delta H^\circ_{(\text{kr})}$, $\Delta H^\circ_{(\text{bug})}$, $\Delta H^\circ_{(\text{kond})}$, $\Delta H^\circ_{(\text{wozg})}$ – maddanyň faza öwürilişme ýylylyklary (deňşlilikde, ereme, kristallaşma, bugarma, kondensirleme, wozgonka).

Erginde geçýän reaksiýalar üçin termohimiki hasaplamalar geçirilende, himiki birleşmäniň berlen erginde ereme prosesiniň ýylylyk effektini hem göz önünde tutmaly. Erginde ionlara dissosirlenýän himiki birleşmeleriň erginde emele gelme ýylylygy ionlaryň erginde emele gelme ýylylyklary boýunça kesgitlenilýär. Mysal üçin, $(\text{SO}_4)^{2-}$ – ionyň emele gelme ýylylygy aşakdaky reaksiýanyň ýylylyk efektine deňdir:



Gidroksoniýa ionynyň erginde emele gelme ýylylygy şertleýin nola deň diýip, kabul edilýär:



bu ýerde aq – reaksiýanyň suw ergininde geçýändigini aňladýar (aq, latynçadan (aqua) – suw). Termohimiki deňlemelerde gidroksoniýa H_3O^+ ionynyň ornuna, şertleýin $\text{H}^+ \cdot \text{aq}$ görnüşde ýazmaklyk kabul edilen. Gess kanunyna laýyklykda, maddanyň erginde emele gelme ýylylygy, onuň adaty emele gelme ýylylygy bilen ereme ýylylygynyň jemine deňdir.

Mysal. Berlen Al_2O_3 (korund) + $3\text{SO}_3 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (kr) reaksiýanyň 298 K-de we normal basyşda ýylylyk effektini kesgitleliň. Eger-de bu reaksiýa awtoklawda geçirilse ($V = \text{const}$), onuň ýylylyk effekti näçä deň bolar?

Çözülişi. Hasaplamany geçirmek üçin başky we ahyrky reagentleriň emele gelme ýylylyklaryny (ΔH_f°) normal basyşda we 298 K-de maglumatlar kitabyndan [M]-i tapýarys:

$$\Delta H_f^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1675,0 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{SO}_3) = -395,2 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta H_f^\circ[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = -3434,0 \text{ kJ/mol}.$$

Onda reaksiýanyň ýylylyk effekti

$$\begin{aligned}\Delta H_x^\circ &= \Delta H_f^\circ[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] - \Delta H_f^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) - 3\Delta H_f^\circ(\text{SO}_3) = \\ &= -3434,0 + 1675,0 + 3 \cdot 395,2 = -573,4 \text{ kJ}.\end{aligned}$$

Reaksiýanyň kesgitlenen ýylylyk effektiniň bahasyndan peýdalanyň, onuň göwrüm hemişelik (awtoklawda geçirilýär) bolandaky (ΔU_x°) ýylylyk effektini hasaplaýarys:

$$\Delta U_x^\circ = \Delta H_x^\circ - \Delta nRT,$$

bu ýerde Δn – reaksiýanyň netijesinde gaz görnüşli maddanyň mukdarynyň üýtgemegi (mol),

$$\Delta n = 0 - 3 = -3 \text{ mol}.$$

$$\text{Onda } \Delta U_x^\circ = -573,4 - (-3 \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298) = -566,0 \text{ kJ}.$$

§ 2.7. Ýylylyk sygymy. Onuň temperatura baglylygy

Maddanyň berlen mukdaryny 1 K-e (kelwine) gyzdyrmak üçin gerek bolan ýylylyga *ýylylyk sygymy* diýilýär. Maddanyň massa birligini 1 K-e gyzdyrmak üçin gerek bolan ýylylyga *udel ýylylyk sygymy* diýilýär, J/(kg·K). *Molýar ýylylyk sygymy* diýlip, maddanyň bir moluny 1 K-e gyzdyrmak üçin gerek bolan ýylylyga aýdylýar, J/(mol·K). Termodinamiki hasaplamalarda, adaty, molýar ýylylyk sygymy ulanylýar. Ýylylyk sygymy sistemanyň ýagdaý funksiyasy däl, ol prosesini geçýän şertine bagly ululyk. Maddanyň temperaturasynyň üýtgemesiniň şertine baglylykda, göwrüm hemişelik bolandaky ýylylyk sygymyny C_v we basyş hemişelik bolandaky ýylylyk sygymyny C_p tapawutlandyryrlar.

Hakyky we ortaça ýylylyk sygymlyary diýen düşüňjelerden hem peýdalanylýar. Hakyky molýar ýylylyk sygymy diýlip maddanyň bir moluny gyzdyrmak üçin berlen ýylylygyň tükeniksiz az mukdarynyň δQ , temperaturanyň şonda tükeniksiz az ululyga dT üýtgemesine bolan gatnaşygyna aýdylýar:

$$C = \delta Q / dT, \quad (2.40)$$

bu ýerde C – hakyky molýar ýylylyk sygymy ($J/(mol \cdot K)$).

T_1 -den T_2 -ä çenli temperatura interwalyndaky *ortaça molýar ýylylyk sygymy* \bar{C} diýlip, maddanyň bir moluna berlen ýylylygyň kesgitli mukdarynyň tematuralaryň ($T_2 - T_1$) tapawudyna bolan gatnaşygyna aýdylýar:

$$\bar{C} = Q / (T_2 - T_1). \quad (2.41)$$

Belli bolşy ýaly, göwrüm hemişelik bolanda, geçýän prosesin ýylylygy içki energiýanyň üýtgemegine ($Q_V = \Delta U$ ýa-da $\delta Q_V = dU$), basyş hemişelik bolanda bolsa, entalpiýanyň üýtgemegine ($Q_p = \Delta H$ ýa-da $\delta Q_p = dH$) deňdir. Onda hakyky molýar ýylylyk sygymy üçin göwrüm we basyş hemişelik bolan şertlere degişli aňlatmalary ýazyp bolýar (termodinamikada, esasan, hakyky ýylylyk sygymy diýen düşüňjeden peýdalanylýar):

$$C_V = (\partial U / \partial T)_V; \quad C_p = (\partial H / \partial T)_p. \quad (2.42)$$

Alnanlary maddanyň n moly üçin gaýtadan şeýle ýazýarys:

$$dU = n C_V dT; \quad dH = n C_p dT. \quad (2.43)$$

Eger-de berlen temperatura aralygynda ýylylyk sygymy hemişeligine galýar diýlip hasap edilse, onda integrirläp, alyp bolýar:

$$\Delta U = n C_V (T_2 - T_1); \quad \Delta H = n C_p (T_2 - T_1).$$

Termodinamiki aňlatmalara, adaty, hakyky ýylylyk sygymy girýär, şol sebäpli hem, geljekki ýazgylarda «hakyky ýylylyk sygymy» diýmegiň ýerine, gysgaça diňe «ýylylyk sygymy» diýilýär.

Eger-de berlen temperatura aralygynda maddanyň faza öwrülmesi-de geçýän bolsa, onda ony hem hasaplamalarda göz önünde tutmagy ýatdan çykarmaly däl. Meselem:

$$B(T_1, \text{gt}) = B(T_2, \text{s}),$$

prosesde T_1 temperaturada gaty halynda duran (B) madda T_2 temperatura çenli gyzdyrylanda, onuň agregat haly hem üýtgeýär. Onda bu prosesde içki energiýanyň we entalpiýanyň üýtgemesini hasaplamak üçin aşakdaky deňlemelerden peýdalanylýar:

$$\Delta U = n \int_{T_1}^{T_{\text{ereme}}} C_V(\text{gt}) dT + n \Delta U_{\text{ereme}} + n \int_{T_{\text{ereme}}}^{T_2} C_V(\text{s}) dT, \quad (2.45)$$

$$\Delta H = n \int_{T_1}^{T_{\text{ereme}}} C_p(\text{gt}) dT + n \Delta H_{\text{ereme}} + n \int_{T_{\text{ereme}}}^{T_2} C_p(\text{s}) dT,$$

bu ýerde $C_V(\text{gt})$, $C_V(\text{s})$, $C_p(\text{gt})$, $C_p(\text{s})$ – maddanyň gaty we suwuk halyndaky ýylylyk sygymlary (degişlilikde, $V = \text{const}$ we $p = \text{const}$ şertlerde), ΔU_{ereme} we ΔH_{ereme} – göwrüm we basyş hemişelik bolanda, degişlilikde, ereme ýylylyklary; T_{ereme} – ereme temperaturasy.

Maddanyň C_p -si bilen C_V -siniň arasynda nähili gatnaşygyň bardygyny görkezeliň:

$$C_p - C_V = (\partial H / \partial T)_p - (\partial U / \partial T)_p,$$

bu deňlemedäki $(\partial H / \partial T)_p$ – entalpiýanyň temperatura boýunça hususy önümini ($p = \text{const}$) $H = U + p \cdot V$ aňlatmadan tapyp bolýar:

$$(\partial H / \partial T)_p = (\partial U / \partial T)_p + p \cdot (\partial V / \partial T)_p.$$

Onda

$$C_p - C_V = (\partial U / \partial T)_p - (\partial U / \partial T)_V + p \cdot (\partial V / \partial T)_p.$$

Alnan deňlemeden gaty we suwuk maddalar üçin ($C_p - C_V$) tapawudyň örän ujypsyzdygyna göz ýetirip bolýar, şol sebäpli, ony hasaba almasaň hem bolýar, ýagny $C_p = C_V$. Gazlar üçin bolsa, ol tapawut ýeterlik derejede uly:

$$C_p - C_V = p \cdot (\partial V / \partial T)_p.$$

Mendeleyew-Klapeýron deňlemesini ideal gazynyň bir moly üçin temperatura boýunça differensirlenende alynýar:

$$p(\partial V / \partial T)_p = R.$$

$$\text{Onda} \quad C_p - C_V = R = 8,31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \quad (2.46)$$

Bir atomly ideal gazynyň C_V molýar ýylylyk sygymynyň $3/2 R$ -e deňligi görkezilen. Hakykatdan-da, Ar, He we Hg ýaly gaz halyndaky maddalaryň göwrüm hemişe-

lik şertdäki molýar ýylylyk sygymlyry $12,471 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ -e deň. Iki atomly gazlar üçin bolsa, $C_v = 5/2 \cdot R$ alnan. Onda (2.46) deňlemenden basyş hemişelik bolandaky C_p molýar ýylylyk sygymy, degişlilikde, bir atomly we iki atomly gazlar üçin $5/2 R$ -e we $7/2 R$ -e deň bolýar. Ideal gazlaryň ýylylyk sygymy bilen baglanyşykly bolan termodinamiki hasaplamalar geçirilende, bu ululyklardan peýdalanmaklyk örän amatly bolýar (edebiýat çeşmesini gözlemegiň zerurlygy ýok).

Termodinamiki hasaplamalarda reaksiýa gatnaşýan maddalaryň ýylylyk sygymlyry we olaryň temperatura baglylygy gerek bolýar. Maddalaryň dürli temperaturadaky ýylylyk sygymlyry tejribelerden kesgitlenilýär ýa-da nazary taýdan hasaplanylýar.

Ýylylyk sygymynyň tejribelerden alynýan dürli temperaturadaky bahalary, adatça, aşakdaky interpolýasiýa deňlemeler görnüşinde aňladylýar:

$$\text{organiki däl maddalar üçin: } C_p = a + b \cdot T + c'/T^2 \quad (2.47)$$

ýa-da

$$\text{organiki maddalar üçin: } C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2, \quad (2.48)$$

bu ýerde a , b , c , c' – tejribelerden tapylan koeffisiýentler: olar, maddalaryň aglabasy üçin, maglumat kitaplarynda berilýär. Bu deňlemeleri diňe tejribeler geçirilip öwrenilen temperatura interwalynda ulanylyp bolýandygyny bellemek gerek.

Gess kanuny boýunça reaksiýanyň ýylylyk effektini reagentleriň emele gelme ýa-da ýanma ýylylyklary haýsy temperaturada belli bolsa, şol temperaturada hem hasaplap bolýar (adatça, 298 K-de). Şonuň bilen bir wagtda, reaksiýanyň ýylylyk effektini başga temperaturalarda bilmeklik hem zerur bolup durýar.

§ 2.8. Prosesiň ýylylyk effekti. Onuň temperatura baglylygy

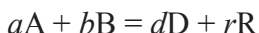
(2.42) deňlemelerden peýdalanyň, prosesiniň ýylylyk effektiniň temperatura bolan baglylygyny görkezip bolýar:

$$d\Delta U/dT = \Delta C_v \text{ we } d\Delta H/dT = \Delta C_p, \quad (2.49)$$

bu ýerde ΔC_v we ΔC_p – prosesiniň geçmegi netijesinde göwrüm ýa-da basyş hemişelik bolan şertlerde ýylylyk sygymynyň üýtgemegi.

(2.49) deňlemeler *Kirhgoff kanuny* ady bilen bellidirler: *prosesiň ýylylyk effektiniň temperatura koeffisiýenti şol procesiň geçmegi netijesinde ýylylyk sygymynyň üýtgemegine deňdir*:

Himiki reaksiýanyň deňlemesini umumy görnüşde



aňladyp, onuň üçin ýylylyk sygymyň üýtgemesini, temperatura bagly däl diýip hasap edip aşakdaky deňleme bilen kesgitläp bolýar:

$$\Delta C_p = d \cdot C_{p,D} + r \cdot C_{p,R} - a \cdot C_{p,A} - b \cdot C_{p,B}, \quad (2.50)$$

bu ýerde $C_{p,A}$, $C_{p,B}$, $C_{p,D}$, $C_{p,R}$ – reagentleriň basyş hemişelik bolandaky molýar ýylylyk sygymlary, a , b , d , r – reaksiýanyň deňlemesindeki stehiometrik koeffisiýentler.

Faza öwürilişinde, mysal üçin maddanyň bir molunyň ereme prosesinde

$$B(gt) = B(s),$$

ýylylyk sygymynyň üýtgemesi şeýle kesgitlenilýär:

$$\Delta C_p = C_p(s) - C_p(gt), \quad (2.51)$$

bu ýerde $C_p(s)$, $C_p(gt)$ – degişlilikde, basyş hemişelik bolanda, maddanyň suwuk we gaty hallaryndaky ýylylyk sygymlary.

Kirhgoff kanunundan görnüşi ýaly, eger-de ΔC_p položitel bolsa ($\Delta C_p > 0$) temperaturanyň ýokarlanmagy bilen ýylylyk effekti hem ulalýar:

$$d\Delta H/dT > 0 \quad (2.52)$$

we onuň tersine, eger-de $\Delta C_p < 0$ bolsa, ýylylyk effekti kiçelýär:

$$d\Delta H/dT < 0. \quad (2.53)$$

Eger-de procesiň dowamynda ýylylyk sygymy üýtgemeyän bolsa, başgaça aýdylanda, reaksiýanyň önümleriniň ýylylyk sygymlarynyň jemi başdaky maddalaryň ýylylyk sygymlarynyň jemine deň bolsa, onda procesiň ýylylyk effekti Kirhgoff kanunyna laýyklykda temperatura bagly däl:

$$\Delta C_p = 0; \quad d\Delta H/dT = 0; \quad \Delta H = \text{const.}$$

Kirhgoff deňlemesini berlen temperatura interwalynda integrirläp alýarys:

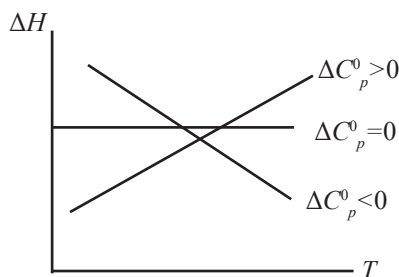
$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int \Delta C_p dT. \quad (2.54)$$

Bu deňlemeden ΔH_2 -ni hasaplamak üçin ΔH_1 we ΔC_p ululyklary bilmeklik zerur. Şol maksat bilen maglumat kitapларында berilýän standart ululyklardan peýdalanylýar. Olar, adaty, 298 K-e degişli bolýar. Şeýlelikde:

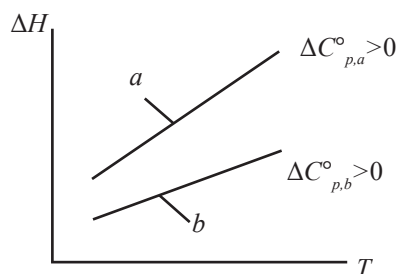
$$\Delta H^\circ T = \Delta H^\circ(298) + \int \Delta C_p^\circ dT, \quad (2.55)$$

bu ýerde $\Delta H^\circ(298)$ – prosesiniň 298 K-de standart ýylylyk effekti (Gess kanunundan peýdalanyň hasaplanylýar), ΔC_p° – prosesiniň dowamynda ýylylyk sygymynyň standart üýtgemesi. Standart basyşda, $p = 1,013 \cdot 10^5$ Pa-da geçýän reaksiýanyň ýylylyk efektine *standart ýylylyk effekti* diýilýär. Şonda maddalaryň standart şertlerde in durukly agregat ýagdaýlary we modifikasiýalary alynýar. Temperatura ýörite görkezilmedik bolsa, adaty, standart ýagdaý diýlip, 298 K (25 °C) alynýar.

(2.54) deňlemeden ýylylyk effektini hasaplamak üçin, ΔC_p° temperatura baglylygyny bilmek gerek. Şonda dürli wariantlar bolup biler:



2.3-nji surat. Prosesiň ýylylyk effektiniň temperatura baglylygy
($\Delta C_p^\circ = \text{const}$)



2.4-nji surat. Prosesiň ýylylyk effektiniň temperatura baglylyk derejesi
($\Delta C_{p,a}^\circ > \Delta C_{p,b}^\circ$)

a) procesiniň netijesinde ýylylyk sygymy hiç hili üýtgemeyär, ýagny $\Delta C_p^\circ = 0$. Onda:

$$\Delta H^\circ(T) = \Delta H^\circ(298) = \text{const}.$$

Beýle bolmagy, ýylylyk effektiniň temperatura bagly dälidigini aňladýar (2.3-nji surat).

b) $\Delta C_p = \text{const}$, ýagny ýylylyk sygymynyň üýtgemesi temperatura bagly däl.

Onda (2.53) deňlemeden:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^\circ + \Delta C_{p,298}^\circ (T - 298), \quad (2.56)$$

bu ýerde $\Delta C_{p,298}^\circ$ – ýylylyk sygymynyň 298 K-däki üýtgemesi (maglumatlar kitabyndan peýdalanyp hasaplanylýar). Bu deňleme $\Delta H = f(T)$ koordinatalarynda göni çyzygy berýär. Göniniň egilme burçunyň tangensi ΔC_p° ululygyň bahasyna we alamatyna bagly. Onuň alamaty, temperaturanyň ýylylyk effekte täsiriniň ugruny (2.3-nji surat) görkezýär, absolýut bahasy bolsa, ýylylyk effektiniň temperatura baglylyk derejesini kesgitleýär (2.4-nji surat). (2.56) deňleme, takmynan, hasaplamalarda giňden ulanylýar.

ç) $\Delta C_p^\circ \neq \text{const}$, ýagny ýylylyk sygymynyň üýtgemesi temperatura bagly. Bular ýaly bolanda, (2.47) we (2.48) interpolýasiýa deňlemelerinden peýdalanyp, ΔC_p° ululygyň temperatura baglylygynyň aňlatmasy çykarylýar:

$$\begin{aligned} \Delta C_p^\circ &= \Sigma(v_i C_{p,i}^\circ)_{\text{önüm}} - \Sigma(v_i C_{p,i}^\circ)_{\text{başd.madda}} \\ \Delta C_p^\circ &= \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \Delta c' / T^2, \end{aligned} \quad (2.57)$$

bu ýerde Δa , Δb , $\Delta c'$, Δc – maglumat kitabynda berilýän degişli koeffisiýentleriň tapawudy. Berlen reaksiýanyň T temperaturadaky ýylylyk effektini kesgitlemek üçin, (2.57) deňlemäni (2.55) aňlatma goýup, hasaplamalar geçirilýär:

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int (\Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \Delta c' / T^2) dT. \quad (2.58)$$

298 K-den T temperatura aralygy üçin integrirlemeden soň alarys:

$$\begin{aligned} \Delta H_T^\circ &= \Delta H_{298}^\circ + \Delta a(T - 298) + \frac{1}{2} \Delta b(T^2 - 298^2) + \\ &+ \frac{1}{3} \Delta c(T^3 - 298^3) - \Delta c' / (1/T - 1/298). \end{aligned} \quad (2.59)$$

(2.57), (2.58) we (2.59) deňlemeleri diňe koeffisiýentleriň tejribeleriň üstünden tapylan temperatura aralygynda ulanyp bolýandygyny ýatda saklamaly.

Mysal. 500 K-de gaty katalizatora metanolyň wodoroddan we uglerodyň monooksidinden alynma reaksiýasynyň ýylylyk effektini hasaplalyň. Onuň üçin maglumatlar kitabynda [M] berilýän standart ululyklardan peýdalanarys:

Madda	$\Delta H^\circ_f(298)$, kJ/mol	$\Delta C^\circ_p = f(T)$ deňlemäniň koeffisiýentleri			
		a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^{-5}$
H ₂ (g)	0	27,28	3,26	–	0,5
CO(g)	110,5	28,41	4,10	–	– 0,46
CH ₃ OH(g)	201,0	15,28	105,20	– 31,04	–

Çözülişi. Reaksiýanyň termohimiki deňlemesi:



Hasaplamagy ilki 298 K üçin geçirýäris.

$$\Delta H^\circ(298 \text{ K}) = -201,0 - (-110,5) = -90,5 \text{ kJ/mol.}$$

(2.56) deňleme üçin Δa , Δb , Δc , $\Delta c'$ koeffisiýentleri tapýarys.

$$\Delta a = 15,28 - 2 \cdot 27,28 - 28,41 = -67,69;$$

$$\Delta b = (105,20 - 2 \cdot 3,26 - 4,10) \cdot 10^{-3} = 94,61 \cdot 10^{-3};$$

$$\Delta c = -31,04 \cdot 10^{-6};$$

$$\Delta c' = -(-0,46 + 2 \cdot 0,5) = -0,54 \cdot 10^{-5}.$$

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ(298 \text{ K}) + \Delta a(T - 298) + \frac{1}{2} \Delta b(T^2 - 298^2) + \\ + \frac{1}{3} \Delta c(T^3 - 298^3) - \Delta c'/(T - 298); \end{aligned}$$

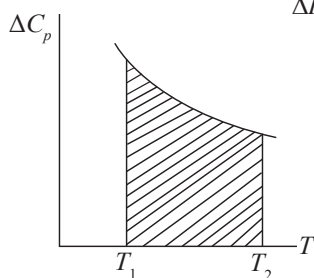
$$\Delta H^\circ(500 \text{ K}) = -90,5 \cdot 10^3 - 67,69(500 - 298) + \frac{1}{2} \cdot$$

$$\cdot 94,61 \cdot 10^{-3}(500^2 - 298^2) - \frac{1}{3} \cdot 31,04 \cdot 10^{-6}(500^3 - 298^3) +$$

$$+ 0,54 \cdot 10^5/(T - 298);$$

$$\Delta H^\circ(500 \text{ K}) = -90500 - 7800 = -98300$$

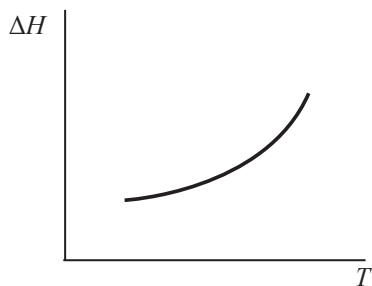
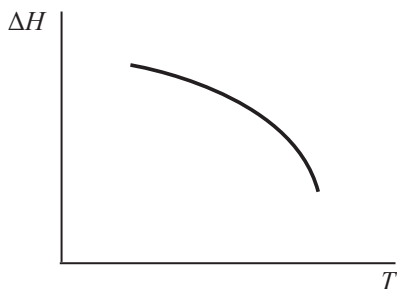
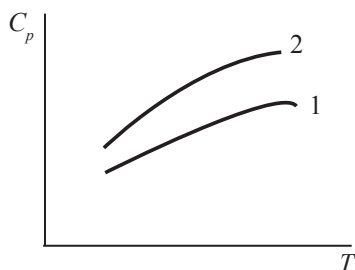
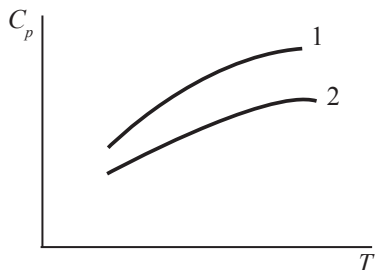
$$\Delta H^\circ(500 \text{ K}) = -98,3 \text{ kJ/mol.}$$



2.5-nji surat. Reaksiýanyň ýylylyk effektiniň grafiki kesgitlenişi

(2.57) deňlemäni grafiki hem çözüp bolýar. Onuň üçin (2.57) deňlemeden peýdalanyp, birnäçe temperaturada ΔC°_p ululygynyň bahasy hasaplanylýar we $\Delta C^\circ_p - T$ koordinatalarynda grafik gurulýar (2.5-nji surat). (2.55) deňlemedäki integral $\int \Delta C^\circ_p \cdot dT$ 298 K-den T temperatura aralygynda egriniň aşagyndaky meýdana deň. Bular ýaly meseleler çözülide, grafiki usulynyň köp halatda has amatly bolýandygyny bellemek gerek.

Ýylylyk sygymynyň temperatura baglylygy bilen temperatura-nyň ýylylyk efektine täsiriniň üýtgeýşi grafikde hem aýdyň görünýär (2.6-njy we 2.7-nji suratlar).



2.6-njy surat. Reaksiýanyň ýylylyk efektiniň temperatura baglylygy:

$$\Delta C_p < 0$$

**1 – başdaky maddalar
2 – önüm**

2.7-nji surat. Reaksiýanyň ýylylyk efektiniň temperatura baglylygy:

$$\Delta C_p > 0$$

**1 – başdaky maddalar
2 – önüm**

Maddalaryň ýylylyk sygymyny, ereme prosesiniň, faza öwürülişiginiň we himiki reaksiýanyň ýylylyk efektini kesgitleýän dürli-dürli tejribe usullary termohimiki ölçeglere degislidir. Şol maksat bilen kalorimetrik usuly giňden ulanylýar. Ol usul kalorimetriň daşky gurşaw bilen ýylylyk çalşygyny hasaba almaga we ýylylyk çalşygy bolmadýk sertlere degişli temperaturanyň üýtgemesini kesgitlemäge mümkinçilik berýär.

§ 2.9. Ýylylyk effektini kesgitlemegiň kalorimetriki usuly

Kalorimetriki tejribede prosesin ýylylyk effektiniň bahasy we alamaty kalorimetriň temperaturasynyň üýtgemesi ΔT boýunça kesgitlenýär:

$$Q = (\sum m_i \cdot C_i) \cdot \Delta T, \quad (2.60)$$

bu ýerde m_i , C_i – öwrenilýän maddanyň, kalorimetrik gabyň, kömekçi enjamlaryň (garyşdyryjynyň, probirkanýň, termometriň), degişlilikde, massalary we udel ýylylyk sygymlyry.

(2.60) deňlemäni şeýle yazmak mümkin:

$$Q = (K + m_{\text{erg}} \cdot C_{\text{erg}}) \cdot \Delta T, \quad (2.61)$$

bu ýerde K – kalorimetriň konstantasy (hemişeligi), yagný kalorimetriň ýylylyk alşygyna gatnaşýan bölekleriniň ýylylyk sygymy (ýylylyk alşygyna gatnaşýan kalorimetriň bölekleriniň temperaturasyny 1 gradusa üýtgetmek üçin siňdirilýän ýa-da çykarylýan ýylylygyň mukdary) J/K, C_{erg} , m_{erg} – kalorimetrik gaba ýerleşdirilen erginiň, degişlilikde, ýylylyk sygymy we massasy, ΔT – kalorimetr bilen dasky sredanyň arasynda ýylylyk alşygy bolmadýk sertde geçýän prosesin temperaturasynyň üýtgemegi.

Kalorimetrik tejribäniň dowamynda temperaturanyň hakyky üýtgemesini kesgitlemeklik, termohimiýa boýunça geçirilýän işleriň hemmesi üçin deň we hökmanydygyny bellemek zerur.

§ 2.10. Ereme ýylylygy

Ereme ýylylygy ýa-da ereme entalpiýasy diýlip gaty, suwuk we gaz halyndaky maddanyň ergine geçende, entalpiýasynyň üýtgemegine aýdylýar. Ereme prosesi ýylylygy siňdirmek ýa-da bölüp çykarmak bilen geçip bilýär we ol iki prosesin ýylylyk effektiniň gatnaşygyna baglydýr: 1) kristallik gözenegiň bozulmagy – endotermik proses ($\Delta H > 0$); 2) ionlaryň solwatlaşmagy – ekzotermik proses ($\Delta H < 0$).

Ereme ýylylygy ergindäki maddanyň konsentrasiýasyna hem baglydyr. Şonuň üçin *integral* we *differensial* ereme ýylylyklary ta-

pawutlandyrylýar. Kesgitli konsentrasiýasy bolan ergini almak üçin, eredijiniň belli mukdarynda maddanyň 1,0 moly (ýa-da 1,0 gramy) eredilende, siňdirilýän ýa-da çykarylýan ýylylyga molýar (ýa-da udel) *integral ereme ýylylygy* diýilýär.

Tükeniksiz köp eredijide, maddanyň 1,0 gramynyň ya-da 1,0 molunyň ereme ýylylyk efektine *differensial ereme ýylylygy* diýilýär. Ol öz manysy boýunça 1-nji integral ereme ýylylygy bilen gabat gelýär, ýagny maddanyň 1,0 molundan tükeniksiz gowşadylan ergin alnanda yüze çykýan ýylylykdyr.

Maddanyň bir molunyň eredijide doýgun ergini emele getirmäge ýeterlik bolan mukdarynda eredilendäki ýylylyk efektine maddanyň *doly integral ereme ýylylygy* diýilýär.

Berlen erginiň üstüne eredijiniň goşmaça mukdarynyň goşulmagy hem özboluşly ýylylyk efektini, ýagny *gowşadylma ýylylygyny* ýüze çykarýar. Gowşadylma ýylylygy ergin näçe gowşak bolsa şonça-da kiçidir. Maddalaryň köpüsi üçin dürli konsentrasiýaly suw erginlerinde integral ereme ýylylygy tapylan we maglumat kitaplarynda berilýär. Olardan peýdalanyň, gowşadylma ýylylygyny hasaplap bolýar.

Mysal. Kükürt kislotasynyň 1,0 molunyň suwuň 5,0 molunda eredilen ergini berlen. Sol erginiň üstüne 25,0 mol suw goşulanda ýüze çykýan ýylylygy kesgitläliň. Mysaly çözmek üçin maglumat kitabyndan peýdalanýarys (Справочник физико-химических величин. Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. Ленинград, 1983, [M]).

Çözülişi. Maglumat kitabyndan [M] kükürt kislotasynyň başdaky we soňky konsentrasiýalaryna degisli (ΔH_m°) integral ereme ýylylygyny tapýarys:

kükürt kislotasynyň 1 moluna düşýän suwuň mol sany	5	30
ΔH_m° , kJ/mol	– 58,03	– 72,68

Onda gowşadylma ýylylygy:

$$\Delta H^\circ = (\Delta H_m^\circ)_{30} - (\Delta H_m^\circ)_5$$

$$\Delta H^\circ = -72,68 - (-58,03) = -14,65 \text{ kJ/mol.}$$

Şeýlelikde, kükürt kislotasynyň berlen konsentrasiýaly erginine 25,0 mol suw goşulanda, (– 14, 65 kJ) ýylylyk bölünip çykýar.

3. TERMODINAMIKANYŇ IKINJI KANUNY

§ 3.1. Esasy düşüňjeler we kesgitlemeler

Belli bolşy ýaly, termodinamikanyň birinji kanuny himiýanyň we himiýa tehnologiýasynyň ýylylygy we işi kesgitlemek bilen bagly bolan meselelerini çözmäge mümkinçilik berýär. Ol kanundan izolirlenen sistemanyň içki energiýasynyň hemişelikdigi gelip çykýar. Şonuň bilen birwagtda, sistemalarda prosesleriň geçip bilmegi barada hiç hili çäklendirmeler görkezilmeýär. Hakykatdan-da, tebigatda geçýän prosesleriň hemmesi termodinamikanyň birinji kanunyna boýun egýärler. Emma şonuň bilen birwagtda, birinji kanuna garşy bolmaýan prosesleriň tebigatda amala aşyp bilmeýänleriniň barlygy hem bellidir.

Prosesiň özakymlaýyn geçip biljek şertlerini, şeýle-de sistema-da, deňagramlylygyň derejesini kesgitlemeklik nazary we amaly taprardan örän uly ähmiýete eýedir.

Prosesleri geçip bilmek mümkinçilikleri boýunça iki topara bölýärler: *özakymlaýyn* we *özakymlaýyn däl* prosesler. Daşyndan hiç hili täsir edilmezden geçip bilýän proseslere *özakymlaýyn (tebigy)* diýilýär (suwuň beýikden pese akmagy, ýylylygyň gyzgyn jisimden sowuga geçmegi, zatlaryň poslamagy, kislotalaryň aşgarlar bilen neýtrallaşmagy). Bu prosesler peýdaly iş ýerine ýetirip bilýärler. Olar ýaly prosesler başdaky ýagdaýlaryna öz-özleri öwrülüp, baryp bilmeýändikleri sebäpli öwrülišsiz diýlip, hasap edilýär. Daşyndan energiýa sarp edilmeginiň hasabyna geçýän proseslere *özakymlaýyn däl (tebigy däl)* prosesler diýilýär. Prosesleriň özakymlaýyn geçip bilmek mümkinçiligi, ugry we ahryy termodinamikanyň ikinji kanunynda öwrenilýär.

Termodinamikanyň ikinji kanunyň deňbahaly birnäçe kesgitlemesi bar:

- ýylylyk öz-özünden sowuk jisimden gyzgyna geçip bilmeýär;
- netijesi, diňe, ýylylygy işe öwürmekden ybarat bolan proses mümkin däl, emma işiň ýylylyga öwrülmesi prosesiniň ýeke-täk netijesi bolup biler;

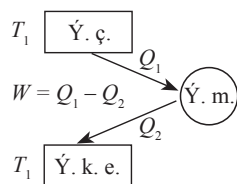
– ikinji görnüşli baky hereketlendirijini, ýagny ýylylyk çeşmesinden alnan ýylylygy tutuşlygyna, ýylylyk kabul edijä geçirmezden, işe öwürmäge ukyply bolan maşyny gurmak mümkin däl.

Onuň şeýledigini ideal maşynyň işleýiş siklinde (3.1-nji surat) görüp bolýar:

$$W \neq Q_1; W = Q_1 - Q_2.$$

$$\eta = (Q_1 - Q_2)/Q_1; Q_1/Q_2 = T_1/T_2; Q_1/Q_2 = T_1/T_2;$$

$$\eta = (T_1 - T_2)/T_1,$$



3.1-nji surat. Ideal maşynyň işleýiş sikli

bu ýerde T_1 we T_2 – ýylylyk çeşmesiniň we ýylylyk kabul edijiniň, deňşililikde, temperaturalary (K), Q_1 – ýylylyk çeşmesinden alynýan ýylylyk (J), Q_2 – ýylylyk kabul edijä berilýän ýylylyk (J), η – ýylylyk maşynyň peýdaly täsir koeffisiýenti (PTK).

Şolar ýaly maşynlaryň bolmagy termodinamikanyň birinji kanuny-na garşy gelmeýär. Emma hakykat ýüzünde amala aşyrmak mümkin däl!

§ 3.2. Entropiýa

Termodinamikanyň ikinji kanuny-na laýyklykda, berlen şertlerde duran islendik sistema üçin prosesini geçip bilmek mümkinçiligini, ugruny we ahyryny görkezýän özboluşly ululyk bardyr. Şolar ýaly ululyk hökmünde, izolirlenen sistema üçin *entropiýa* diýen düşünje hyzmat edip biler diýip, Klauzius görkezipdir. Onuň aýtmagyna görä, entropiýa ýagdaý funksiýasy bolup, sistemanyň ekstensiw häsiýetleriniň biridir (onuň ululygy maddanyň mukdaryna baglydyr). Ol S harpy bilen belgilenýär. Onuň ölçeg birligi J/(mol·K).

Berlen temperaturada gaýdymly (öwrülişikli) geçýän proses üçin entropiýanyň üýtgemegini,

$$\Delta S = Q/T, \quad (3.1)$$

deňleme boýunça hasaplap bolýar. Tükeniksiz az üýtgemeler üçin bu deňleme

$$dS = \delta Q/T, \quad (3.2)$$

görnüşe getirilýär. (3.1) we (3.2) deňlemeler termodinamikanyň ikinji kanunyň gaýdymly prosesler üçin analitiki aňladylyşynyň görnüşleridir. (3.2) deňleme termodinamikanyň birinji kanunyň

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (3.3)$$

matematiki aňlatmasy bilen deňeşdirilende,

$$dU = TdS - \delta W \quad (3.4)$$

deňleme alynýar. Bu deňleme termodinamikanyň birinji we ikinji kanunlarynyň gaýdymly prosesler üçin bilelikdäki aňlatmasydyr. Belli bolşy ýaly, dU prosesiň gaýdymlylygyna bagly däl ululyk, δW we δQ bolsa, prosesiň gaýdymlylygyna baglydyr:

$$\delta Q_{\text{gaý-ly}} > \delta Q_{\text{gaý-syz}} \quad \text{we} \quad \delta W_{\text{gaý-ly}} > \delta W_{\text{gaý-syz}}. \quad (3.5)$$

$$\text{Onda} \quad dS > \delta Q_{\text{gaý-syz}}/T \quad \text{we} \quad \Delta S > Q_{\text{gaý-syz}}/T, \quad (3.6)$$

$$\text{ýa-da} \quad TdS > \delta Q_{\text{gaý-syz}}. \quad (3.7)$$

Şeýlelikde, (3.7) aňlatmany göz öňünde tutup, (3.4) deňlemäni gaýtadan ýazyp bolýar:

$$dU \leq TdS - \delta W. \quad (3.8)$$

Bu aňlatma gaýdymly we gaýdymсыz (öwrülişikli däl) prosesler üçin termodinamikanyň birinji we ikinji kanunlarynyň bilelikdäki matematiki aňlatmasydyr. (3.2) we (3.6) gatnaşyklardan gaýdymly we gaýdymсыz prosesler üçin ýene-de bir umumy aňlatmany alarys:

$$dS \geq \delta Q/T. \quad (3.9)$$

Soňky aňlatmalarda deňlik alamatynyň gaýdymly, deňsizlik alamatynyň bolsa gaýdymсыz proseslere degişlidigine üns bermeli.

Belli bolşy ýaly, izolirlenen sistemada ýylylyk çalyşmasy bolmaýar, ýagny

$$\delta Q = 0.$$

Onda (3.9) deňsizlikden izolirlenen sistema üçin:

$$dS \geq 0 \quad (3.10)$$

ýazgyny alyp bolýar. Alnan aňlatmadan görnüşi ýaly, izolirlenen sistemada gaýdymсыz, ýagny özakymlaýyn geçýän prosesler elmydama entropiýanyň ulalmagy bilen geçýär ($dS > 0$ ýa-da $\Delta S > 0$). Ol prosesler berlen şertlerde entropiýa maksimal bahasyna ýetýänçä ($S \rightarrow S_{\text{max}}$) dowam edýär. Ondan soň entropiýanyň üýtgemesi togtaýar, sistema

deňagramlylyk ýagdaýyna geçýär ($dS = 0$ ýa-da $\Delta S = 0$). Şeýlelikde, entropiýa izolirlenen sistemada geçýän proses üçin özboluşly ölçeg (indikator) bolup hyzmat edip bilýär. Eger-de $\Delta S > 0$ bolsa, onda proses özakymlaýyn geçýär, $\Delta S < 0$ bolsa proses özakymlaýyn geçmeýär, $\Delta S = 0$ bolanda proses deňagramlylyk ýagdaýynda durýar.

Entropiýanyň ekstensiw ululykdygyny öň belläpdik (ol maddanyň sistemadaky mukdaryna bagly). Indi bolsa, entropiýanyň additiwlik kanunyna boýun egýändigini barada: deňagramlylykda duran sistemanyň entropiýasy, onuň aýratyn bölekleriniň entropiýalarynyň jemine deňdir ($S = S_1 + S_2 + S_3 + \dots$); tutuş sistemanyň entropiýasynyň üýtgemesi bolsa, onuň bölekleriniň entropiýalarynyň üýtgemeleriniň jemine deňdir ($\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \dots$); çylşyrymly prosesde entropiýanyň üýtgemesi prosesiň aýratyn basgançaklarynda entropiýanyň üýtgemeleriniň jemine deňdir.

Eger-de sistemanyň bir molunyň berlen häsiýeti, komponentleriň degişli häsiýetlerinden olaryň sistemadaky mukdaryna proporsionallykda jemlenýän bolsa, sistemanyň şol häsiýetine additiw häsiýet diýilýär.

§ 3.3. Entropiýanyň üýtgemesi

Dürli proseslerde entropiýanyň üýtgemesiniň hasaplanyşyna seredeliň.

Gaýdymly (öwrülişikli) **proseslerde** entropiýanyň üýtgemesi:

1. *Faza öwrülişme*. Bu proses berlen temperaturada gaýdymly geçýär:

$$\Delta S = Q_{f.o.} / T, \quad (3.11)$$

bu ýerde T – faza öwrülişmesiniň temperaturasy (K), $Q_{f.o.}$ – faza öwrülişme ýylylygy (J). Hasaplamalar maddanyň n moly üçin geçirilende, entropiýanyň üýtgemesiniň ölçeg birligi (J/K) bolýar.

Basyş hemişelik ($p = \text{const}$) ýa-da göwrüm hemişelik ($V = \text{const}$) bolanda geçýän gaýdymly prosesler üçin (3.11) deňlemäni, degişlilikde, şeýle

$$\Delta S_p = \Delta H_{f.o.} / T, \quad (3.12)$$

$$\Delta S_V = \Delta U_{f.o.} / T,$$

ýazyp bolýar.

Mysal üçin, $H_2O(g) \leftrightarrow H_2O(s)$ proses 273 K-de we $1,013 \cdot 10^5$ Pa-da deňagramlylyk ýagdaýynda bolup, izolirlenen sistemada geçýän bolsa, (3.12) deňleme boýunça entropiýa üýtgemän galmaly ($\Delta S_p = 0$).

Eger-de proses izolirlenmedik sistemada amala aşyrylýan bolsa, onda onuň entropiýasy hem üýtgäp biler. Ýöne, şonuň bilen birwagtda, daşky gurşawyň entropiýasy hem üýtgär. Bular ýaly bolanda, berlen gaýdymly prosese gatnaşýan jisimleriniň barynyň entropiýalarynyň üýtgemesiniň jemi hemişeligiňe galýar. Beýle diýildigi, termodinamikanyň ikinji kanunynyň gaýdymly prosesler üçin entropiýanyň barlygy we saklanýanlygy baradaky subutnamasydygyny aňladýar.

Kähalatda, entropiýa tertipsizligiň ölçegi diýlip hem atlandyrylýar: madda näçe tertipsiz bolsa, şonça-da onuň entropiýasy uludyr. Meselem, 298 K-de we $1,013 \cdot 10^5$ Pa-da suwuň bir molunyň entropiýasy, onuň agregat halyna baglylykda:

$$S(\text{gt}) = 39,3 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}; S(\text{s}) = 70,0 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}; S(\text{g}) = 188,7 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}.$$

Berlen hatarda entropiýanyň ulalmagy bilen ugurdaş tertipsizlik hem ýokarlanýar, ýagny *molekulalaryň erkin hereketi güýçlenýär*.

Maddanyň berlen mukdarynyň entropiýasy, onuň molekulalarynyň çylşyrymlaşmagy bilen ulalýar. Mysal üçin, şol bir şertlerde $\text{CO}(\text{g})$ bir molunyň entropiýasy $197,4 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ -a deň bolsa, $\text{CO}_2(\text{g})$ bir molunyň entropiýasy $213,0 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ -a deňdir. Entropiýa temperaturanyň ýokarlanmagy bilen hem ulalýar: maddanyň molekulalarynyň tertipsiz hereketi artýar.

2. Gyzdyrylma. Proses örän haýallyk bilen geçirilende, ony gaýdymly diýip, kabul edip bolýar; onda (3.2) we (2.40) deňlemelerden alarys:

$$dS = C \cdot dT/T. \quad (3.13)$$

Alnan deňlemäni izobara we izohora şertlerde geçýän gaýdymly proses üçin çözüp, degişlilikde, ýazyp bolýar:

$$\Delta S_p = C_p \ln (T_2/T_1) = 2,3 \cdot C_p \lg (T_2/T_1) \quad (3.14)$$

we

$$\Delta S_v = C_v \ln (T_2/T_1) = 2,3 \cdot C_v \lg (T_2/T_1), \quad (3.15)$$

bu ýerde C_p we C_v – degişlilikde, maddanyň basyş we göwrüm hemişelik bolandaky, ýylylyk sygymlyry.

Alnan deňlemelerden temperatura T_1 -den T_2 -ä çenli üýtgedilende, maddanyň bir molunyň entropiýasynyň üýtgemesini hasaplap bolýar. Maddanyň n moly üçin ol deňlemeleri aşakdaky görnüşde ulanmaly:

$$\Delta S_p = n \cdot C_p \ln (T_2/T_1) = 2,3 \cdot n \cdot C_p \lg (T_2/T_1), \quad (3.16)$$

$$\Delta S_v = n \cdot C_v \ln ((T_2/T_1) = 2,3 \cdot n \cdot C_v \lg ((T_2/T_1). \quad (3.17)$$

Bu deňlemelerden görnüşi ýaly, $T_2 > T_1$ bolsa maddanyň entropiýasy ulalýar ($\Delta S > 0$), sistemada tertipsizlik ýokarlanýar.

3. Göwrüm üýtgame. Ideal gazyň dürli proseslerde entropiýasynyň üýtgemesini hasaplamak maksady bilen (3.4) deňlemeden peýdalanalyň:

$$dS = dU/T + \delta W/T. \quad (3.18)$$

Içki energiýanyň $dU = C_v/dT$ we işiň $\delta W = p \cdot dV$ bahalaryny (3.18) deňlemede goýup alarys:

$$dS = C_v dT/T + (p/T) \cdot dV. \quad (3.19)$$

Ideal gazlaryň ýagdaý deňlemesinden ($pV = nRT$) peýdalanyp, (3.19) deňlemäni gaýtadan ýazarys:

$$\Delta S = n \cdot [C_v dT/T + n \cdot R \int dV/V.$$

Eger-de $C_v = \text{const}$ bolsa,

$$\Delta S = n \cdot C_v \ln (T_2/T_1) + n \cdot R \ln (V_2/V_1) \quad (3.20)$$

ýa-da

$$\Delta S = 2,3 \cdot C_v \lg (T_2/T_1) + 2,3 \cdot n \cdot R \lg (V_2/V_1). \quad (3.21)$$

Proses $T = \text{const}$ şertlerde geçýän bolsa:

$$\Delta S_T = 2,3 \cdot n \cdot R \lg (V_2/V_1), \quad (3.22)$$

görnüşü ýaly, $V_2 > V_1$ bolanda, gazyň entropiýasy ulalýar: sistemada tertipsizlik ýokarlanýar.

Izoterma prosesi üçin belli bolan $V_2/V_1 = p_1/p_2$ gatnaşykdan peýdalanyp, (3.22) deňlemäni gaýtadan ýazarys:

$$\Delta S_T = n \cdot R \cdot \ln (p_1/p_2) = 2,3 \cdot n \cdot R \lg (p_1/p_2). \quad (3.23)$$

Izobara prosesi üçin ($p = \text{const}$) $T_2/T_1 = V_2/V_1$ aňlatmany göz önünde tutup, n mol gazyň entropiýasyny hasaplap bolýar:

$$\Delta S_p = n \cdot C_p \ln (T_2/T_1) = n \cdot C_p \cdot \ln (V_2/V_1)$$

ýa-da

$$\Delta S_p = 2,3 \cdot n \cdot C_p \lg (T_2/T_1) = 2,3 \cdot n \cdot C_p \cdot \lg (V_2/V_1). \quad (3.24)$$

Entropiýanyň üýtgemesiniň ölçeg birligi (J/K).

Gaýdymlyz proseslerde entropiýanyň üýtgemesi. Gaýdymlyz (öwrülişiksiz) proseslerde entropiýanyň üýtgemesiniň ýylylyk bilen (3.6) *deňsizlikler arkaly* baglanyşyandygy ýadymyzda bolmaly. Beýle diýildigi, gaýdymlyz prosesleriň maglumatlarynyň esasynda entropiýany hasaplap bolmajakdygyny aňladýar. Emma şol birwagtda, entropiýa ýagdaý funksiýasy bolany sebäpli, onuň üýtgemesi gaýdymly we gaýdymlyz prosesler üçin birmeňzeşdir. Ýöne, şonda ol prosesleriň başky we ahyrky ýagdaýlarynyň, degişlilikde, gabat gelmelidigine üns bermeli. Şeýlelikde, berlen gaýdymlyz prosesde entropiýanyň üýtgemesini hasaplamak üçin, prosesi aňymyzda birnäçe gaýdymly basgançaklara bölmeli. Olaryň her biri üçin, aýratynlykda, gaýdymly prosesleriň degişli deňlemeleri boýunça, entropiýanyň üýtgemesini kesgitlemeli bolýar.

Hemme basgançaklarda entropiýanyň üýtgemelerini jemläp, berlen gaýdymlyz prosesde entropiýanyň umumy üýtgemesini alarys:

1. *Aşa sowadylan suwuň kristallaşmagy.* Bu proses gaýdymlyz, özakymlaýyn geçýär. Mysal üçin, standart basyşda suwuk suwuň 263 K-de doňmasy:



Bular ýaly prosesde entropiýanyň üýtgemesini hasaplamak üçin berlen gaýdymlyz prosesi birnäçe gaýdymly basgançaklaryň üsti bilen geçirmekligi göz önüne getirýäris. Şonda prosesleriň başky we ahyrky ýagdaýlarynyň gabat gelmelidigine üns bermeli:

$$\text{a) } \text{H}_2\text{O}(\text{s}, 263 \text{ K}) = \text{H}_2\text{O}(\text{s}, 273 \text{ K}), \quad \Delta S_a$$

$$\text{b) } \text{H}_2\text{O}(\text{s}, 273 \text{ K}) = \text{H}_2\text{O}(\text{gt}, 273 \text{ K}), \quad \Delta S_b$$

$$\text{ç) } \text{H}_2\text{O}(\text{gt}, 273 \text{ K}) = \text{H}_2\text{O}(\text{gt}, 263 \text{ K}), \quad \Delta S_{\text{ç}}$$

Entropiýanyň umumy üýtgemesi:

$$\Delta S_{\text{um}} = \Delta S_a + \Delta S_b + \Delta S_{\text{ç}}$$

Gaýdymly basgançaklarda entropiýanyň üýtgemesini hasaplamak üçin (3.12) we (3.14) deňlemelerden peýdalanýarys:

$$\Delta S_a = C_p(\text{s}) \cdot \ln (273/263) = 2,3 \cdot C_p(\text{s}) \lg (273/263),$$

$$\Delta S_b = \Delta H/T = \Delta H/273,$$

$$\Delta S_\zeta = C_p(\text{gt}) \cdot \ln(263/273) = 2,3 \cdot C_p(\text{gt}) \lg(263/273).$$

2. *Ýylylygyň gyzgyn jisimden sowuga geçmesi.* Bu proses örän haýallyk bilen amala aşyrylsa, ony gaýdymly diýip, kabul edip bolýar. Prosesiň netijesinde, ýylylyk berýän T_1 temperaturada duran gyzgyn jisimiň entropiýasy peselip, ýylylygy alýan T_2 temperaturaly sowuk jisimiňki bolsa ulalar. Bir jisimden beýlekisine geçýän ýylylygyň mukdary Q -a deň diýeliň. Onda:

$$\Delta S_1 = -Q/T_1 \text{ we } \Delta S_2 = Q/T_2$$

bolýar.

Şeýlelikde, bu prosesde entropiýanyň umumy üýtgemesi:

$$\Delta S_{\text{um}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -Q/T_1 + Q/T_2;$$

$$\Delta S_{\text{um}} = Q/(1/T_2 - 1/T_1),$$

bu ýerde $T_1 > T_2$ bolany sebäpli, $\Delta S > 0$ bolýar. Berlen sistemada entropiýanyň ulalmagy ýylylygyň gyzgyn jisimden sowuga geçmeginiň özakymlaýynlygyna hem-de tertipsizligiň ýokarlanýandygyna şaýatlyk edýär.

3. *Ideal gazlaryň garyşmagy.* Iki sany ideal gaz, aralary diňe bir deşigi bolan germew bilen bölünen gapda ýerleşdirilen diýip, göz önüne getireliň. Gabyň göwrümi V_1 bolan birinji böleginde A görnüşli gazyň n_1 moly, göwrümi V_2 bolan beýleki böleginde bolsa, B görnüşli gazyň n_2 moly bar diýip, hasap edeliň (ol gazlaryň ikisiniň hem basyşy we temperaturasy birmeňzeş). Germewdäki deşikden gazlar özara *diffuziýa* geçip, garyşýarlar we wagtyň geçmegi bilen gabyň iki böleginde hem birmeňzeş gaz garyndysy emele gelýär. Şonda gazlaryň ($n_1 + n_2$) moly gabyň tutuş ($V_1 + V_2$) göwrümüne tutar. *Diffuziýa* – gaýdymсыз, özakymyna geçýän garyşma prosesidir.

Iki gazyň özara diffuziýasynda, entropiýanyň üýtgemesini hasaplamak üçin, gazlaryň her biriniň başky tutýan göwrümünden (V_1 we V_2), ahyrky göwrümüne ($V_1 + V_2$) çenli gaýdymly izoterma giňelmesinde, entropiýanyň üýtgemesini kesgitlemeli.

(3.22) deňlemäni degişli görnüşde ýazýarys:

$$\Delta S_1 = 2,3 \cdot n_1 \cdot R \lg [(V_1 + V_2)/V_1],$$

$$\Delta S_2 = 2,3 \cdot n_2 \cdot R \lg [(V_1 + V_2)/V_2].$$

Onda entropiýanyň umumy üýtgemesi:

$$\Delta S_{\text{um}} = \Delta S_1 + \Delta S_2,$$

$$\Delta S_{\text{um}} = 2,3 \cdot R \cdot \Delta S_{\text{um}} = 2,3 \cdot R \cdot \left(n_1 \lg \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 \lg \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right). \quad (3.25)$$

Alnan deňlemeden görnüşi ýaly, gazlaryň garyşmagy entropiýanyň ýokarlanmagy ($\Delta S_{\text{um}} > 0$) bilen geçýär. Ol bolsa, bu prosesin özakymlaýynlygyna şaýatlyk edýär.

(3.25) deňlemäni gaz garyndysynyň bir moly emele gelende, entropiýanyň üýtgemesini hasaplamak üçin hem ýazyp bolýar:

$$\Delta S = -2,3 \cdot R (x_1 \lg x_1 + x_2 \lg x_2), \quad (3.26)$$

bu ýerde x_1 we x_2 gazlaryň molýar paýlary:

$$x_1 = n_1/(n_1 + n_2) = V_1/(V_1 + V_2);$$

$$x_2 = n_2/(n_1 + n_2) = V_2/(V_1 + V_2),$$

Entropiýanyň üýtgemesi boýunça, prosesin ugry barada netije çykarmak üçin sistemanyň izolirlenen bolmalydygyny ýatda saklamaly. Sistema izolirlenmedik bolsa, entropiýanyň üýtgemesi boýunça, prosesin özakymlaýyn ugry barada netije çykaryp bolmaýar.

§ 3.4. Plank postulaty

Plankyň çaklamasy boýunça, absolýut nolda dogry kristallik gözenegi bolan maddanyň entropiýasy nola deňdir:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S \rightarrow 0. \quad (3.27)$$

Bu çaklama postulat hökmünde kabul edilen. Plank postulatynydan peýdalanyp, belli bolan (3.13) deňlemäni integrirläp alarys:

$$S_T - S_0 = \int (C dT/T),$$

bu ýerde $S_0 = 0$ – maddanyň absolýut noldaky entropiýasy, S_T – maddanyň berlen T temperaturadaky absolýut entropiýasy.

Onda,
$$S_T = \int (C dT/T) \quad (3.28)$$

alnan deňlemeden görnüşi ýaly, absolýut nol temperatura ýakyn bolan temperaturalarda maddanyň ýylylyk sygymy hem nola ymytylýar:

$$\lim_{T \rightarrow 0} C \rightarrow 0. \quad (3.29)$$

Sebäbi başga hili ýagdaýda $T = 0$ bolanda, (3.28) deňlemede integraldaky aňlatma tükeniksizlige öwürüler, hakykatda bolsa, Plank postulatyna laýyklykda, entropiýa nola ymtylmaly. Şeýlelikde, $T = 0$ bolanda, maddanyň ýylylyk sygymy hem nola deň bolar, başgaça aýdylanda, hiç hili proses temperaturany absolýut nola çenli düşürp bilmez. Häzirki wagtda 0,00001 K-ne ýakyn temperatura ýetilen. Bu netije, absolýut *nola ýetip bolmazlyk düzgüni* hökmünde belli bolan termodinamikanyň üçünji kanunyna laýyk gelýär.

Temperaturanyň absolýut nola ýakynlaşmagy bilen üçünji kanun boýunça, dogry kristalyň entropiýasy nola ymtylýar.

Plank postulaty maddalaryň absolýut entropiýasyny hasaplamağa mümkinçilik berýär. Şol hasaplamalar üçin, maddanyň ýylylyk sygymyny temperaturanyň üýtgemeginiň hemme interwalynda bilmek gerek, ondan başga-da, faza öwürilişme ýylylygyny hem hasaba almaly:

$$S_T = 0 + \int (C_p(\text{gt}) dT/T) + \Delta H_{\text{ereme}}/T_{\text{ereme}} + \int (C_p(\text{s}) dT/T) + \Delta H_{\text{bug}}/T_{\text{bug}} + \int (C_p(\text{g}) dT/T), \quad (3.30)$$

bu ýerde ΔH_{bug} , ΔH_{ereme} , ΔH_{bug} – deňşlilikde, ereme we bugarma ýylylyklary, T_{ereme} , T_{bug} – deňşlilikde, ereme we bugarma temperaturalary, $C_p(\text{gt})$, $C_p(\text{s})$, $C_p(\text{g})$ – deňşlilikde, maddanyň gaty, suwuk we gaz hallaryndaky molýar ýylylyk sygymlyry.

Maddalaryň köpüsiniň absolýut entropiýalary standart şertlerde we 298 K-de tapylan we maglumat kitaplarynda berilýär [$S^\circ(298)$, J/(mol·K)]. Şeýlelikde, absolýut bahalary belli bolmadyk içki energiýadan (U), entalpiýadan (H), Gibbs energiýasyndan (G) we Gelmgols energiýasyndan (A) tapawutlylykda, *entropiýanyň* absolýut bahasy kesgitlenilip bilinýän funksiýadygyna üns bermeli.

Tablisada berlen absolýut entropiýalardan peýdalanyň, dürli-dürli fiziki- himiki proseslerde entropiýanyň üýtgemesini hasaplap bolýar.

Prosesiň netijesinde entropiýanyň üýtgemesi, önümleriň absolýut entropiýalarynyň jemi bilen başdaky maddalaryň absolýut entropiýalarynyň jeminiň tapawudyna deňdir:

$$\Delta S^\circ = \sum (v_i S^\circ_{i,298})_{\text{önüm}} - \sum (v_i S^\circ_{i,298})_{\text{başd. madda}}$$

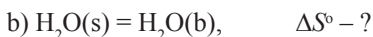
bu ýerde v_i – reaksiýanyň deňlemesinde i komponentiň stehiometriki koeffisiýenti.

Mysal.



$$\Delta S^\circ = 2 \cdot S^\circ(CO) - 2 \cdot S^\circ(C) - S^\circ(O_2);$$

$$\Delta S^\circ = 2 \cdot 197,55 - 2 \cdot 5,47 - 205,04 = 175,12 \text{ J/K.}$$



$$\Delta S^\circ = S^\circ(H_2O,s) - S^\circ(H_2O,b); \quad \Delta S^\circ = 188,72 - 70,0 = 118,72 \text{ J/K.}$$

Bu hasaplamalardan alnan ΔS° alamaty boýunça, prosesleriň özakymlaýynlygy barada hiç hili netije çykaryp bolmaýanlygyny bellemek gerek, sebäbi bu sistemanyň izolirlenenligi barada şert aýdylmaýar.

§ 3.5. Termodinamiki potensiallar

Gibbs energiýasy we Gelmgols energiýasy. Öň belleýşimiz ýaly, maksimum giňelme işi gaýdymly prosese degişlidir. Edil şonuň ýaly-da, islendik iş barada hem aýdyp bolýar. Haçanda, proses gaýdymly geçende, sistema mümkin bolan işleriň iň köp mukdaryny ýerine ýetirýär. İş ýagdaý funksiýasynyň häsiýetine eýe bolýar. Gaýdymly prosesleriň işi elmydama gaýdymlynyňkydan azdyr. (3.8) aňlatmany

$$\delta W \leq TdS - dU \quad (3.31)$$

görnüşinde ýazyp, sistemanyň işiniň ($TdS - dU$) tapawut bilen kesgitlenilýändigine üns berýäris. Maksimum iş δW_{\max} gaýdymly prosesde alynýar:

$$\delta W_{\max} = TdS - dU. \quad (3.32)$$

Bu deňlemeden $T = \text{const}$ bolanda, kesgitli üýtgeşmeler üçin

$$W_{\max} = -\Delta(U - TS) \quad (3.33)$$

alarys.

Umumy işe, peýdaly $\delta W'$ we giňelme pdV işleriň jemi hökmünde

$$\delta W_{\max} = \delta W'_{\max} + pdV \quad (3.34)$$

garap, (3.31) deňlemäni $\delta W'$ boýunça çözüýäris:

$$\delta W' \leq TdS - dU - pdV, \quad (3.35)$$

$$\delta W'_{\max} = TdS - dU - pdV. \quad (3.36)$$

Özakymlaýyn prosesleriň dowamynda iş ýerine ýetirilýär, ýagny $\delta W' > 0$. Prosesleriň deňagramlylyk ýagdaýyna ýetmegi bilen iş nola

öwrülýär. Eger-de proses S we V hemişelik şertlerde geçýän bolsa, (3.36) aňlatmadan alarys:

$$\delta W'_{\max} = -dU \text{ ýa-da } W'_{\max} = -\Delta U. \quad (3.37)$$

Görşümüz ýaly, bu şertde sistemanyň peýdaly işi, onuň içki energiýasynyň peselmegine deň, iş ýagdaý funksiýasyna öwrüldi. Eger-de prosesin dowamynda peýdaly iş ýerine ýetirilmeýän, ýagny $\delta W' = 0$ bolsa, onda (3.35) gatnaşykdan:

$$dU \leq 0, \quad (3.38)$$

bu ýerde deňlik alamaty deňagramlylyga, deňsizlik alamaty bolsa, özakymlaýyn izohora-izoentropiýa prosesine degişlidir.

(3.38) aňlatmadan entropiýanyň we göwrümiň hemişelik bolýan şertinde duran termodinamiki sistemanyň içki energiýasynyň üýtgemeginiň özakymlaýyn prosesin we deňagramlylygyň ölçegi bolýandygy gelip çykýar. Özakymlaýyn prosesin dowamynda $V = \text{const}$ we $S = \text{const}$ şertlerde içki energiýa kiçelýär, deňagramlylyk içki energiýanyň minimum bahasyna ýetmegine degişlidir: içki energiýanyň üýtgemesi togtayar.

(2.18) we (3.36) deňlikler bilen matematiki öwrülişmeleri geçirip, edil içki energiýa degişli alnan aňlatmalar ýaly aňlatmalary, $p = \text{const}$ we $S = \text{const}$ şertlerde entalpiýa üçin hem çykaryp bolýar:

$$\delta W'_{\max} = -dH \text{ ýa-da } W'_{\max} = -\Delta H. \quad (3.39)$$

$$dH \leq 0 \quad (3.40)$$

hem-de (3.37) we (3.38) deňlikler boýunça, içki energiýa barada aýdylanlary entalpiýa degişli edip, aýdyp bolar.

Ýokarda çykarylan netijelerden görnüşi ýaly, entropiýa prosesin izolirlenen sistemalarda özakymlaýynlygynyň mümkinçiligini, ugruny we ahyryny görkezýän ölçeg (*kriteriýa*) hökmünde hyzmat edip bilýär. Beýle diýildigi, entropiýany *ölçeg* hökmünde ulanmak üçin öwrenilýän sistemany izolirlemeginiň zerurlygyny aňladýar. Ol bolsa, amaly tarapdan özboluşly kynçylyklar bilen bagly. Şonuň ýaly-da, içki energiýany we entalpiýany degişli şertlerde prosesin özakymlaýynlygynyň ölçegi hökmünde ulanmaklygyň özüne ýeterlik aladalarynyň ($S = \text{const}$ bolmaly) bardygyny bellemek gerek.

Himiýa önümçiliginde prosesleriň aglabasy aýyk gaplarda, ýagny basyş we temperatura hemişelik bolan şertlerde ýa-da ýapyk

gaplarda, mysal üçin awtoklawlarda, ýagny göwrüm we temperatura hemişelik bolan şertlerde geçirilýär. Basyş we temperatura hemişelik bolanda, himiýa tehnologiýasynda prosesiniň ugry we sistemanyň deňagramlylygy barada *Gibbs energiýasynyň üýtgemesi* boýunça netije çykarylýar. Göwrüm we temperatura hemişelik bolanda bolsa, *Gelmgols energiýasynyň üýtgemesi* ölçeg hökmünde ulanylýar.

Bularyň nähili termodinamiki ululykdyklaryny görkezeliň.

(3.36) deňlemäni şu aşakdaky görnüşinde:

$$-\delta W'_{\max} = dU - TdS + pdV \quad (3.41)$$

görnüşe getirip, basyş we temperatura hemişelik şert üçin

$$-\delta W'_{\max} = d(U - TS + pV) \quad (3.42)$$

we $V = \text{const}$ we $T = \text{const}$ bolanda bolsa:

$$\delta W'_{\max} = d(U - TS) \quad (3.43)$$

ýazyp bolar. (3.42) we (3.43) deňlemelerde ýaýyň içindäki ululyklary, degişlilikde, G we A harplary bilen belgileýäris:

$$G = U - TS + pV; \quad (3.44)$$

$$A = U - TS, \quad (3.45)$$

bu ýerde G – Gibbs energiýasy (izobara-izoterma potensialy ýa-da gysgaça izobara potensialy), oňa erkin energiýa hem diýilýär; A – Gelmgols energiýasy (izohora – izoterma potensialy ýa-da gysgaça izohora potensialy). Öňden belli bolan (2.18) deňlemäni göz önünde tutup, şeýle gatnaşyklary alyp bolýar:

$$G = H - TS, \quad (3.46)$$

$$G = A + pV. \quad (3.47)$$

Bu termodinamiki funksiýalar himiýa tehnologiýasynda uly ähmiýete eýedirler. Deňlemelerde U , H , S , p , V , T ululyklar ýagdaý funksiýalary bolýandyklary sebäpli, G we A hem *ýagdaý funksiýalary bolmaly*. Başgaça aýdylanda, ol funksiýalaryň prosesde üýtgemesi prosesiniň geçýän ýoluna bagly däl-de, eýsem, diňe sistemanyň başky we ahyrky ýagdaýlaryna baglydyr.

(3.44), (3.45) we (3.46) deňlemeleri (3.41) we (3.42) aňlatmalar bilen bilelikde çözüp alarys:

$$-dG = \delta W'_{\max}; \quad -\Delta G = W'_{\max} \quad (p, T = \text{const}), \quad (3.48)$$

$$-dA = \delta W'_{\max}; \quad -\Delta A = W'_{\max} \quad (V, T = \text{const}). \quad (3.49)$$

Görnüşü ýaly, basyş we temperatura hemişelik bolanda, Gibbs energiýasynyň peselmegi gaýdymly (öwrülišikli) proses üçin maksimum peýdaly işe deň; göwrüm we temperatura hemişelik bolanda bolsa, gaýdymly proses üçin Gelmgols energiýasynyň üýtgemesi hem maksimum peýdaly işe deň bolýar.

Peýdaly işiň manysyna düşünmek üçin, sink metal bölejikleri bilen mis kuporosynyň ergininiň arasyndaky reaksiýany göz önüne getireliň. Bu reagentleriň arasynda reaksiýa gönümel, ýagny sink bölejikleri ergine ýerleşdirilip geçirilende, proses doly derejede gaýdym-syz (öwrülišiksiz) amala aşýar: sink erginden mis ionlaryny gysyp çykarýar, hiç hili iş ýerine ýetirilmeyär.

Eger-de şol reaksiýa galwaniki elementde gaýdymly geçirilýän bolsa, himiki energiýa elektrik energiýasyna öwürlip, peýdaly iş bitirilip bilner. Şonda basyş we temperatura hemişelik şertlerde, Gibbs energiýasynyň kiçelmegi maksimum peýdaly işe, ýagny elementden alynýan elektrik energiýa deňdir:

$$-\Delta G = W'_{\max} = z F E,$$

bu ýerde E – elementiň elektrik hereketlendiriji güýji (V), F – Faradeý hemişeligi, 96500 C/(mol), z – reaksiýa gatnaşýan elektronlaryň sany.

«V» – Halkara sistemasynda elektrik hereketlendiriji güýjüniň birliginiň (**wolt**) bilgisi.

«C» – Halkara sistemasynda elektrik mukdarynyň birliginiň (**kulon**) belgisi.

Prosesiň özakymlaýynlygy. Gibbs energiýasynyň we Gelmgols energiýasynyň prosesiniň ugruny we sistemanyň deňagramlylygyny görkezýän ölçegler hökmünde häsiýetlerini anyklamak maksady bilen (3.44) we (3.45) deňlemeleri, hemme ýagdaý parametrleri (p , V we T) üýtgeýän ululyklar diýip hasap edip, G we A ululyklar üçin differensirläliň:

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp \quad (3.50)$$

ýa-da

$$dG = (dU - TdS + pdV) - SdT + Vdp, \quad (3.51)$$

$$dA = (dU - TdS) - SdT. \quad (3.52)$$

(3.35) aňlatmany

$$- \delta W' - pdV \geq dU - TdS. \quad (3.53)$$

görnüşe getirip we ony göz önünde tutup, $p, T = \text{const}$ we $V, T = \text{const}$ bolanda, (3.51) we (3.52) deňlemeler bilen, deňişlilikde, matematiki üýtgeşmeler geçirip alýarys:

$$dG \leq - \delta W' - SdT + Vdp \quad (3.54)$$

we

$$dA \leq - \delta W' - SdT - pdV. \quad (3.55)$$

Basyş we temperatura hemişelik bolan şertde, (3.54) aňlatmadan alarys:

$$dG \leq - \delta W', \quad (3.56)$$

göwrüm we temperatura hemişelik bolanda bolsa, (3.55) aňlatmadan alarys:

$$dA \leq - \delta W' \quad (3.57)$$

Himiki reaksiýalar geçende, köplenç, işiň ýeke-täk görnüşi, ýagny giňelme işi ýerine ýetirilýär, başgaça aýdylanda, $\delta W'_{\text{max}} = 0$. Onda (3.54) we (3.55) aňlatmalaryň ornuna

$$dG \leq - SdT + Vdp \quad (3.58)$$

we

$$dA \leq - SdT - pdV, \quad (3.59)$$

alyp bolýar. Şonuň ýaly-da (3.56) we (3.57) deňsizliklerden:

$$dG \leq 0, \quad \Delta G \leq 0 \quad (p, T = \text{const}), \quad (3.60)$$

$$dA \leq 0, \quad \Delta A \leq 0 \quad (V, T = \text{const}). \quad (3.61)$$

(3.60) deňsizlikden görnüşi ýaly, sistemanyň Gibbs energiýasy p we T hemişelik şertlerde geçýän gaýdymсыz prosesde kiçelýär ($\Delta G < 0$) we gaýdymly prosesde üýtgemän galýar ($\Delta G = 0$). Sistemanyň deňagramlylyk ýagdaýy Gibbs energiýasynyň minimum bahasyna deňişlidir, şonuň üçin $p, T = \text{const}$ bolanda deňagramlylygyň şerti:

$$dG = 0 \quad \text{ýa-da} \quad \Delta G = 0,$$

bolar.

Edil şonuň ýaly hem (3.61), deňsizlikden sistemanyň Gelmgols energiýasy barada netije çykaryp bolýar: V we T hemişelik şertlerde

geçýän gaýdymсыz prosesde A kiçelýär we gaýdymly prosesde A üýtgemän galýar; şol şertlerde deňagramlylygyny şerti:

$$dA = 0 \quad \text{ýa-da} \quad \Delta A = 0,$$

deňlik bilen aňladylýar.

Şeýlelikde, alnan (3.60) we (3.61) deňsizliklerden, Gibbs energiýasynyň izobara-izoterma şertlerde sistemada prosesiniň ugruny we deňagramlylygyny görkezýän *ölçegdig*i gelip çykýar. Şonuň ýaly-da, Gelmgols energiýasyny izohora-izoterma şertlerde şolar ýaly *ölçeg* hökmünde ulanyp boljakdygyny aýdyp bolýar. Onda, mysal üçin p , $T = \text{const}$ şertlerde prosesiniň özakymlaýyn (gaýdymсыz) geçmek mümkinçiligini kesgitlemek üçin, berlen prosesiniň dowamynda Gibbs energiýasynyň üýtgemesini hasaplamak ýeterlikdir. Eger-de $\Delta G < 0$ bolsa, prosesiniň özakymlaýyn geçýändigini görkezýär, eger-de $\Delta G = 0$ bolsa, onda proses deňagramlylyk ýagdaýynda we ahyrynda, eger-de $\Delta G > 0$ bolsa, proses berlen şertlerde özakymyna geçmeýär.

Şeýlelikde, Gibbs energiýasyny we Gelmgols energiýasyny elektrik potensialyna meňzedip, *özboluşly potensial* hökmünde göz önüne getirip bolýar. Hakykatdan-da elektrik akymy uly potensialdan pes potensiala tarap ugrugýar. Şonuň üçin hem, bu termodinamiki ululyklary *potensiallar* diýip atlandyrmak kabul edilendir.

Himiki reaksiýanyň peýdaly işi amaly tarapdan ähmiýetli bolan iki ýagdaýda: 1) reaksiýa tutuşlygyna gaýdymсыz ýol boýunça geçirilende; 2) himiki reaksiýanyň geçýän sistemasy durnukly deňagramlylyk ýagdaýynda duran halatynda nola deň bolýar.

(3.45) deňlemenden göwrüm we temperatura hemişelik şertde Gelmgols energiýasynyň üýtgemesi üçin

$$\Delta A = \Delta U - T \cdot \Delta S, \quad (3.62)$$

aňlatmany ýazyp bolýar ýa-da (3.1) we (3.49) deňlemeleri göz önünde tutup,

$$\Delta U = \Delta A + T \cdot \Delta S = -W_{\max} + Q_{\text{gaý-ly}} \quad (3.63)$$

alarys.

Şeýlelikde, berlen temperaturada içki energiýanyň üýtgemesi, gaýdymly proses üçin maksimum peýdaly işe öwürüp bolýan erkin

energiýanyň (ΔA) we ýylylyk görnüşinde çykýan ýa-da siňýän bagly energiýanyň ($T\Delta S$) jemine deňdir.

Edil şular ýaly edip, p , $T = \text{const}$ şertlerde geçýän prosesler üçin Gibbs energiýasyna degişli aňlatmalary alyp bolýar; (3.46) deňlemiden Gibbs energiýasynyň üýtgemesi:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S, \quad (3.64)$$

şeýle-de

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S = -W'_{\max} + Q_{\text{gaý-ly}}, \quad (3.65)$$

bu deňlemelerde ΔA , ΔG – erkin energiýa, olar dolulygyna peýdaly işe öwürlip bilýärler, $T\Delta S$ – bagly energiýa, ýylylygyň biriginde ölçenýär (J).

Gibbs energiýasynyň üýtgemesini kesgitlemek üçin reaksiýanyň önümleriniň emele gelme izobara potentsiallarynyň jeminden başdaky maddalaryň emele gelme izobara potentsiallarynyň jemi aýrylýar:

$$\Delta G = \sum(v_i \Delta G_{f,i})_{\text{önüm}} - \sum(v_i \Delta G_{f,i})_{\text{başky madda}}, \quad (3.66)$$

bu ýerde $\Delta G_{f,i}$ – reaksiýa gatnaşýan i maddanyň emele gelme Gibbs energiýasy (izobara potentsialy), v_i – reaksiýanyň deňlemesinde i madda degişli stehiometrik koeffisiýent.

Birleşmäniň *emele gelme Gibbs energiýasy* diýlip, berlen birleşmäniň bir molunyň sada maddalardan emele gelme reaksiýasynyň netijesinde, Gibbs energiýasynyň (izobara potentsialynyň) üýtgemesine aýdylýar. *Sada maddalaryň özleriniň emele gelme izobara potentsialy nola deň diýip, kabul edilýär.* Maddalaryň köpüsi üçin standart şertlerde we 298 K-de emele gelme izobara potentsialy tapylan we maglumat kitaplarynda berilýär, $\Delta G_f^\circ(298)$, kJ/mol.

Şol ululyklardan peýdalanyň, reaksiýanyň standart şertlerde özakymlaýyn geçmek mümkinçiligini görkezip bolýar.

Mysal. $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = \text{CH}_3\text{COOH}(\text{g}), \quad \Delta G^\circ = ?$

$$\Delta G^\circ = \Delta G_f^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) - \Delta G_f^\circ(\text{CH}_4) - \Delta G_f^\circ(\text{CO}),$$

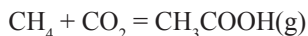
$$\Delta G^\circ = -389,36 - (-50,85) - (-394,4) = 55,1 \text{ kJ}.$$

Hasaplamalardan görnüşi ýaly, metan we kömürturşy gazy standart şertlerde özaratäsirleşmeýärler, uksus kislotasy emele gelmeýär ($\Delta G^\circ > 0$).

Bu netijäni hasaplamalary ikinji usul bilen geçirip hem alyp bolýar:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

deñlemeden peýdalanyň,



reaksiýanyň Gibbs energiýasynyň üýtgemesini standart ululyklaryň esasynda hasaplalyň:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) - \Delta H_f^\circ(\text{CH}_4) - \Delta H_f^\circ(\text{CO});$$

$$\Delta H^\circ = -484,09 - (-74,85) - (-393,51) = -15,73 \text{ kJ};$$

$$\Delta S^\circ = \Delta S_f^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}) - \Delta S_f^\circ(\text{CH}_4) - \Delta S_f^\circ(\text{CO});$$

$$\Delta S^\circ = 159,89 - 186,27 - 213,66 = -240,03 \text{ J/K};$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -15,73 - 298(-240,03 \cdot 10^{-3});$$

$$\Delta G^\circ = -15,73 + 70,76 = 55,03 \text{ kJ}.$$

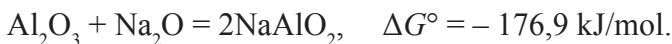
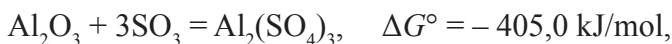
Hasaplaryň netijeleriniň kanagatlanarly gabat gelyändigine üns berip, Gibbs energiýasynyň üýtgemesini kesgitlemek üçin dürli deñlemelerden peýdalanyň bolýandygyna göz ýetirýäris.

Standart emele gelme Gibbs energiýalary boýunça termodinamiki nukdaýnazardan azotyň kisloroda bolan gatnaşygynda, onuň inertliligini ΔG° -niň alamatyna esaslanyp görkezip bolar:



$\Delta G^\circ > 0$ bolmaklygy bu reaksiýalaryň özakymyna geçmeýändigini, ýagny azotyň kislorod bilen gönümel täsirleşip, oksid emele getirip bilmeýändigini aňladýar.

Alýuminiý oksidiniň (Al_2O_3) amfoter häsiýetini termodinamiki subut edip bolýar:



Bu reaksiýalaryň ikisinde hem $\Delta G^\circ < 0$ bolmagy, alýuminiý oksidiniň Al_2O_3 -üň esas we kislota häsiýetlerini çykarýp bilýändigini termodinamiki şaýatnamasydyr.

(3.64) deňlemäni p , $T = \text{const}$ şertlerde prosesiniň özakymlaýynlygyny kesgitlemek gerek bolanda, Gibbs energiýasyny hasaplamak üçin ulanyň bolýar. Bu maksat bilen ýylylyk effekti, ýagny entalpiýanyň üýtgemesi, şonuň ýaly-da entropiýanyň üýtgemesi standart ululyklardan peýdalanyň hasaplanylýar:

$$\Delta H^\circ = \sum(v_i \cdot \Delta H_{f,i}^\circ)_{\text{önüm}} - \sum(v_i \cdot \Delta H_{f,i}^\circ)_{\text{başd.madda.}} \quad (3.67)$$

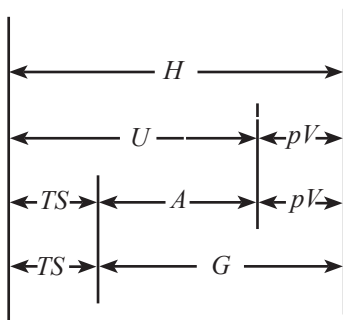
$$\Delta S^\circ = \sum(v_i \cdot \Delta S_{f,i}^\circ)_{\text{önüm}} - \sum(v_i \cdot \Delta S_{f,i}^\circ)_{\text{başd.madda.}} \quad (3.68)$$

Termodinamikada giňden ulanylýan funksiýalar özaralarynda matematiki baglanyşykda bolýarlar:

$$H = U + p \cdot V; \quad G = A + p \cdot V;$$

$$G = H - T \cdot S; \quad A = U - T \cdot S.$$

Bu baglanyşyklar 3.2-nji suratda hem aýdyň görünýär.



3.2-nji surat. Esasy termodinamiki funksiýalaryň özara baglanyşygy

Mysal. $C + O_2 = CO_2$, $\Delta H^\circ = ?$; $\Delta S^\circ = ?$; $\Delta G^\circ = ?$

Berlen reaksiýa üçin termodinamiki ululyklaryň standart bahalaryndan [M] peýdalanyň, hasaplamalar geçirýäris.

Entalpiýanyň üýtgemesi:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_{f,CO_2}^\circ - \Delta H_{f,C}^\circ - \Delta H_{f,O_2}^\circ = \Delta H_{f,CO_2}^\circ - 0 - 0; \Delta H^\circ = -393,5 \text{ kJ.}$$

Entropiýanyň üýtgemesi:

$$S^\circ = S_{CO_2}^\circ - S_C^\circ - S_{O_2}^\circ; \Delta S^\circ = 213,66 - 5,47 - 205,04 = 3,15 \text{ J/K.}$$

Gibbs energiýasynyň üýtgemesi: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$;

$$\Delta G^\circ = -393,5 - 298 \cdot 3,15 \cdot 10^{-3} = -394,5 \text{ kJ.}$$

§ 3.6. Häsiýetlendiriji funksiýalar. Gibbs-Gelmgols deňlemesi

Gibbs energiýasyna temperaturanyň we basyşyň funksiýasy hökmünde,

$$G = f(T, p).$$

Gelmgols energiýasyna bolsa, temperaturanyň we göwrümiň funksiýasy hökmünde,

$$A = f(T, V)$$

garalyň.

Bulardan peýdalanyp, G we A funksiýalaryň doly differensialyny hususy önümleriň (производный) üsti bilen aňladalyň:

$$dG = (\partial G / \partial p)_T \cdot dp + (\partial G / \partial T)_p \cdot dT; \quad (3.69)$$

$$dA = (\partial A / \partial V)_T \cdot dV + (\partial A / \partial T)_V \cdot dT. \quad (3.70)$$

(3.58) bilen (3.69) aňlatmalary we (3.59) bilen (3.70) aňlatmalary sistemanyň deňagramlylyk ýagdaýy üçin, degişlilikde deňeşdirip, alarys:

$$(\partial G / \partial T)_p = -S; \quad (\partial G / \partial p)_T = V; \quad (3.71)$$

$$(\partial A / \partial V)_T = -p; \quad (\partial A / \partial T)_V = -S. \quad (3.72)$$

Şeýlelikde, Gibbs energiýasynyň temperatura we basyş boýunça, Gelmgols energiýasynyň temperatura we göwrüm boýunça hususy önümleri, degişlilikde S , p ýa-da V ýaly termodinamiki parametrlere deňdir, başgaça aýdylanda, olar *häsiýetlendiriji* funksiýalardyr.

Häsiýetlendiriji funksiýa diýip, göni öz üstünden ýa-da önümleriniň üsti bilen sistemanyň termodinamiki häsiýetlerini (p , V , T , S we başgalar) anyk aňladyp bolýan *termodinamiki funksiýa* aýdylýar.

(3.71) we (3.72) deňlemelerden görnüşi ýaly, Gibbs energiýasy we Gelmgols energiýasy temperatura bagly ululyklardyr. Onda olaryň kesgitli üýtgemeleri üçin, degişlilikde:

$$(\partial \Delta G / \partial T)_p = -\Delta S; \quad (3.73)$$

$$(\partial \Delta A / \partial T)_V = -\Delta S, \quad (3.74)$$

aňlatmalary ýazyp bolýar. Bulardan ΔS bahasyny (3.62) we (3.64) deňlemelere goýup alarys:

$$\Delta G = \Delta H + T(\partial \Delta G / \partial T)_p; \quad (3.75)$$

$$\Delta A = \Delta U + T(\partial \Delta A / \partial T)_V. \quad (3.76)$$

Bu deňlemelere Gibbs-Gelmgols deňlemeleri diýilýär.

(3.75) we (3.76) deňlemelerde ΔG we ΔA himiki reaksiýa izoterma şertde gaýdymly geçirilende (meselem, galwaniki elementde), maksimum peýdaly işiň manysyny aňladýarlar. Sag tarapyndaky ikinji goşulyjylar

$$T(\partial \Delta G / \partial T)_p = Q; \quad T(\partial \Delta G / \partial T)_V = Q,$$

gaýdymly prosesiniň ýylylygynyň manysyny berýärler.

ΔH we ΔU ululyklar – prosesler doly derejede gaýdymly geçirilendäki ýylylyk effektleridir.

Galwaniki elementiň tejribeden tapylan EHG-niň esasynda, Gibbs-Gelmgols deňlemesinden peýdalanyň, elementde geçýän reaksiýanyň ýylylyk effektini, entropiýanyň ütgemesini we beýleki termodinamiki parametrlerini hasaplap bolýar.

Mysal. Standart basyşda we 298 K-de reaksiýa:



üçin ΔH° , ΔU° , ΔS° , ΔG° we ΔA° kesgitläliň. Reaksiýanyň özakymlaýyndygy barada netije çykaralyň. Hasaplamalar üçin zerur bolan standart ululyklar maglumat kitabyndan [M] alynýar.

Çözülişi. Maddalaryň emele gelme ýylylyklary, emele gelme Gibbs energiýalary hem-de entropiýalary baradaky standart ululyklary (298 K) maglumat kitabyndan alarys.

Nº	Madda	$\Delta H_f^\circ \cdot 10^{-3}, \text{ J/mol}$	$S^\circ, \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$	$\Delta G_f^\circ \cdot 10^{-3}, \text{ J/mol}$
1	$\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{s})$	-156,23	204,35	26,60
2	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{s})$	49,03	173,26	124,38
3	H_2	0,0	130,52	0,0

Hasaplamalarda ulanylýan matematiki aňlatmalary ýazmak amatly bolar ýaly, reagentleri reaksiýanyň deňlemesinde ýerleşişleri boýunça indeksler bilen belläliň.

a) Gess kanunynyň birinji netijesi boýunça reaksiýanyň ýylylyk effekti:

$$\Delta H^{\circ} = 3 \cdot H^{\circ}_{f,3} + H^{\circ}_{f,2} - H^{\circ}_{f,1},$$

$$\Delta H^{\circ} = 3 \cdot 0 + 49,03 \cdot 10^3 - (-156,23 \cdot 10^3) = 205,26 \cdot 10^3 \text{ J/mol.}$$

Görnüş i ýaly, reaksiýa ýylylyk siňdirip geçýär.

b) ΔU° kesgitlemek üçin:

$$\Delta U^{\circ} = \Delta H^{\circ} - \Delta n \cdot R \cdot T$$

deňlemeden peýdalanýarys. Bu ýerde $\Delta n = 3$ mol – reaksiýanyň dowamynda gaz görnüşli reagentleriň mukdarynyň üýtgemegi. Onda

$$\Delta U^{\circ} = 205,56 \cdot 10^3 - 3 \cdot 8,31 \cdot 298 = 205,26 \cdot 10^3 - 7,43 \cdot 10^3 = 197,89 \cdot 10^3 \text{ J.}$$

Görnüş i ýaly, reaksiýanyň dowamynda sistemanyň içki energiýasy ulalýar.

ç) reaksiýanyň entropiýasynyň üýtgemegi:

$$\Delta S^{\circ} = 3 \cdot S^{\circ}_3 + S^{\circ}_2 - S^{\circ}_1 = 3 \cdot 130,52 + 173,26 - 204,35 = 360,47 \text{ J/K.}$$

Entropiýanyň ýokarlanmagy, reaksiýanyň dowamynda gaz görnüşli maddanyň (wodorod) emele gelmeginiň hasabyna, sistemada tertipsizligiň artýandygyny görkezýär.

Gibbs energiýasynyň üýtgemesini iki usul bilen hasaplap bolýar:

I usul. Reagentleriň emele gelme izobara potensiallarynyň ΔG°_f bahalary boýunça:

$$\Delta G^{\circ} = 3 \cdot \Delta G^{\circ}_{f,3} + \Delta G^{\circ}_{f,2} - \Delta G^{\circ}_{f,1} = (3 \cdot 0 + 124,38 - 26,60) \cdot 10^3 = 97,78 \cdot 10^3 \text{ J.}$$

II usul. Reaksiýanyň ýylylyk effekti we entropiýasynyň üýtgemegi boýunça:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} = 205,26 \cdot 10^3 - 298 \cdot 360,47 = 97,83 \cdot 10^3 \text{ J.}$$

Görnüş i ýaly, ΔG° hasaplamalaryň iki usulynyň netijeleri kanagatlanarly gabat gelýärler.

Belli bolşy ýaly, ΔG° -niň alamaty boýunça, $p, T = \text{const}$ şertlerde. reaksiýanyň özakymlaýynlygy barada netije çykaryp bolýar. Hasabymyzda $\Delta G^{\circ} > 0$ bolmagy, termodinamiki nukdaýnazardan reaksiýanyň, berlen şertde, özakymyna geçmeýändigini görkezýär.

Izohora potensialyny ΔA° hasaplamak üçin:

$$\Delta A^{\circ} = \Delta G^{\circ} - \Delta n \cdot R \cdot T,$$

deňlemeden peýdalanýarys:

$$\Delta A^\circ = 97,78 \cdot 10^3 - 3 \cdot 8,31 \cdot 298 = 97,78 \cdot 10^3 - 7,43 \cdot 10^3 = 90,35 \cdot 10^3 \text{ J.}$$

Izohora potensialynyň ΔA° ululygy we alamaty boýunça bu reaksiýanyň özakymlaýynlygyna baha bermek bolmaýar.

§ 3.7. Himiki potensial

Prosesleriň aglabasynda komponentleriň mol sany prosesiniň dowamynda üýtgeýär. Mysal üçin, gomogen himiki reaksiýada başlangyç maddalaryň mukdary azalýar, önümleriňki bolsa köpeliýär. Faza geçişlerde komponent bir fazadan beýlekisine geçýär: onuň mukdary bir fazada azalýar, beýlekisinde bolsa köpeliýär. Şeýlelikde, sistemada komponentleriň sany üýtgäp bilýär.

Prosesiň dowamynda maddalaryň mukdary üýtgände, Gibbs energiýasy diňe temperaturanyň we basyşyň funksiýasy bolman, eýsem, olaryň mukdaryna hem bagly bolýar:

$$G = f(V, T, n_1, n_2, \dots, n_i).$$

Gibbs energiýasynyň doly differensialy dG hususy önümleriň üstünden

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2} \cdot dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2} \cdot dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2} \cdot dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1} \cdot dn_2$$

şeýle ýazylýar.

Onda i komponent boýunça hususy önüm:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} = \mu_i, \quad (3.77)$$

bu ýerde μ_i – i komponentiň himiki potensialy.

Himiki potensial – möhüm termodinamiki funksiýa. Ony dürli termodinamiki sistemalarda deňagramlylygy öwrenmek üçin ulanmaklygy J. Gibbs girizdi. (3.77) aňlatmadan görnüşi ýaly, i komponentiň himiki potensialy basyş we temperatura, şeýle-de, beýleki komponentleriň mukdary hemişelik bolanda, Gibbs energiýasyndan i komponent boýunça alnan hususy önümdir. Başgaça aýdylanda, *i komponentiň himiki potensialy temperatura we basyş hemişelik şertde, göwrümi örän uly bolan sistema i komponentiň bir moly goşulanda, Gibbs energiýasynyň üýtgemesine deňdir.*

Bu ýerde ulanylýan «sistemanyň örän uly göwrümi» diýen düşünje, komponentiň bir moly goşulanda, sistemanyň düzüminiň üýtgemän galmalydygyny aňladýar.

Arassa maddanyň himiki potensialy şol maddanyň bir molunyň Gibbs energiýasyna deňdir: $\mu_i = G_i$. Sebäbi arassa maddanyň mukdary bir mola üýtgände, Gibbs energiýasy hem maddanyň bir molunyň Gibbs energiýasyna deň bolan ululyga üýtgeýär.

Belli bolşy ýaly, basyş we temperatura hemişelik şertde himiki sistemalarda özakymlaýyn prosesler elmydama Gibbs energiýasynyň kiçelýän tarapyna ugrukdyrylan bolýar. Şeýlelikde, Gibbs energiýasy özboluşly, mysal üçin elektrik potensialyna meňzeş orny eýeleýär (elektrik akymynyň uly potensialdan pese ugrukmasyny *elektrik potensialy* kesgitleýär). Şol meňzeşlige esaslanyp, μ_i ululyk himiki potensial diýlip atlandyrylan.

Ideal (hyýaly) erginde i komponentiň himiki potensialynyň molýar paýyna baglylygy deňlemeler boýunça aňladylýar:

$$d\mu_i = RT d\ln x_i \quad (3.79)$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i; \quad (3.80)$$

$$\mu_{i2} = \mu_{i1} + RT \ln \frac{x_{i2}}{x_{i1}}, \quad (3.81)$$

bu ýerde μ_i° – arassa i komponentiň himiki potensialy ($x_i = 1$), ol temperatura, basyşa we maddanyň tebigatyna bagly, μ_{i1} we μ_{i2} – himiki potensialyň 1-nji we 2-nji ýagdaýlardaky bahalary.

Ideal däl erginde i komponentiň himiki potensialyny hasaplamak üçin (3.79) – (3.81) deňlemelerde konsentrasiýalaryň ornuna (molýar paýlaryň) i komponentiň işjeňligi a_i goýulýar:

$$d\mu_i = RT d\ln a_i; \quad (3.82)$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i; \quad (3.83)$$

$$\mu_{i2} = \mu_{i1} + RT \ln \frac{a_{i2}}{a_{i1}}, \quad (3.84)$$

bu ýerde μ_i° – i komponentiň standart himiki potensialy. Standart ýagdaýda işjeňlik bire deň diýlip, kabul edilýär, $a_i = 1$.

i komponentiň işjeňligi diýlip, komponentiň ideal ergindäki himiki potensialy üçin aňlatmada i komponentiň ideal däl erginde

himiki potensialynyň hakyky bahasyny alyp bolar ýaly goýulmaly ululyga aýdylýar.

Işjeňlik koeffisiýenti diýlip, komponentiň ergindäki işjeňliginiň, onuň konsentrasiýasyna bolan gatnaşygyna aýdylýar:

$$\gamma_x = a_x/x; \quad \gamma_m = a_m/m; \quad \gamma_c = a_c/c,$$

bu ýerde x , m , c – eredilen maddanyň konsentrasiýasy, deňşililikde, molýar paýda, molýallykda ýa-da molýarlykda; a_x , a_m , a_c – işjeňlikler; γ_x , γ_m , γ_c – işjeňlik koeffisiýentler.

Gazlaryň islendik deňagramlylyk häsiýetlerini himiki potensial arkaly aňladyp bolýar. Eger-de himiki potensialyň basyşa we temperatura baglylygy belli bolsa, onda arassa gazlaryň we olaryň garyndylarynyň deňagramlylyk häsiýetlerini ýagdaý parametrleriň üstünden aňladyp bolýar. Eger-de proses hemişelik temperaturada geçýän bolsa, $dG/dp_T = V$ deňlemeden:

$$dG = V \cdot dp,$$

alyp bolýar. Maddanyň bir moly üçin $G_i = \mu_i$ göz önünde tutup, himiki potensialyň basyşa baglylyk deňlemesini çykaryp bolýar:

$$d\mu_i = V \cdot dp.$$

Ideal gazyň ýagdaý deňlemesinden ($pV = n RT$) peýdalanyň, onuň bir moly üçin aňlatma alarys:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p, \quad (3.85)$$

bu ýerde μ_i° – standart himiki potensial (basyş 1 atm bolanda).

Birlikleriň Halkara sistemasynda standart basyş, $p^\circ = 0,1013$ MPa. Onda bu şert üçin (3.85) deňleme

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(p/p^\circ) \quad (3.86)$$

görnüşe gelýär.

§ 3.8. Termodinamikanyň ikinji kanuny we statistika

Belli bolşy ýaly, termodinamikanyň I kanunynyň kadalaryny köp sanly bölejikleri bolan sistemalar üçin hem, az sanly bölejikleri bolan sistemalar üçin hem, şeýle-de, diňe aýratyn bir bölek üçin hem ulanyp bolýar.

Emma II kanun statistiki häsiýete eýe bolup, ol I kanundan tapawutlylykda, diňe statistikanyň kanunlaryny ulanyp bolýan sistemalara degişlidir. Başgaça aýdylanda, II kanunyň netijelerini bölejikleri köp bolmadyk sistemalar üçin çäkli ulanyp bolýar, az sanly bölejikleri bolan sistemalar üçin ýa-da aýratyn bir bölejik üçin olary asla ulanyp bolmaýar.

Dürli prosesleri öwrenmek üçin termodinamikanyň II kanunynda ulanylýan basyş, temperatura, dykzlyk we beýleki düşüňjeler statistiki häsiýete eýedirler, ýagny maddanyň örän köp sanly bölejikleriniň bilelikdäki täsiri bilen şertlendirilýän käbir häsiýetleriniň netijesidir. Mysal üçin, temperatura bölejikleriň hereketiniň ortaça kinetiki energiýasy bilen kesgitlenilýär, emma aýratyn bölejikleriň kinetiki energiýasy, şol ululykdan has tapawutlanyp hem biler. Gazyň basyşy gabyň diwarynyň üst birligine molekulalaryň urgularynyň jemi bolup, urgy pursady hereket mukdarynyň dürli momentlerine eýe bolýan köp sanly bölejikler üçin ortaça ululykdyr.

Şeýlelikde, görkezilen düşüňjeleri diňe köp sanly bölejiklerden ybarat bolan sistemalar üçin ulanyp bolýar. Bular ýaly sistemalary diňe mehanikanyň kanunlary bilen doly hasiýetlendirip bolmaýar. Emma kanunlary, mehanikanyň kanunlary bilen bilelikde statistiki mehanikany emele getirýän ähtimallyk nazaryýetini ulanyp, sistemanyň berlen ýagdaýynyň ähtimallyk derejesini kesgitlep bolýar.

II kanun sistemanyň dürli ýagdaýlarynyň uly ýa-da kiçi ähtimallygyny kesgitleýär hem-de özakymlaýyn prosesleriň, elmydama, sistemanyň pes ähtimallyk ýagdaýyndan uly ähtimallyk ýagdaýyna geçýändigini tassyklaýar. Mysal üçin, ýylylygyň gyzgyn jisimden sowuk jisime özakymyna geçýändigi we prosesin garşy ugra özakymyna geçmeginiň mümkin däldegi, şol prosesleriň *statistiki häsiýeti* bilen düşündirilýär.

Hakykatdan-da, eger-de temperaturalary dürli bolan gazlar ýerleşdirilen 2 gap birikdirilse, onda molekulalaryň arasynda geçýän tertipsiz urgularyň netijesinde, sistemanyň hemme ýerinde olaryň hereketiniň ortaça kinetiki energiýalary deň ýaýrar. Ol bolsa temperaturanyň deňleşmesini aňladýar. Garşy proses bolsa, ýagny kinetiki energiýasy uly bolan molekulalar sistemanyň bir böleginde, kiçi kinetiki energiýaly bölejikler bolsa, beýleki böleginde toplanmalydygyny aňladardy. Tebigatda olar ýaly proses göz önüne getirip bolmajak, ýagny mümkin däl prosesdir.

Emma az sanly bölejiklerden duran sistema üçin, olar ýaly takyk netijäni çykaryp bolmaýar. Mysal üçin, her birinde iki sany meňzeş

molekula bolan iki gap birleşdirilende, molekulalaryň her görnüşiniň sistemanyň tutuş göwrümünde deň derejede ýaýramagynyň ähtimallygy bar. Ondan soň, käbir pursatda ýene-de birmeňzeş molekulalaryň ikisi hem gaplaryň birinde ýygnanma mümkinçiligi hem bar.

Şeýlelikde, örän az sanly bölejiklerden ybarat bolan sistema üçin II kanunyň netijeleri, ýagdaýy umuman dogry häsiýetlendirýän bolsa-da, doly ýerine ýetirilmeyär. Üstesine-de, berlen sistemada bölejikler näçe az bolsa, şonça-da gyşarmalaryň ähtimallygy ýokary bolýar.

II kanunyň statistiki tebigatyny görkezmek bilen Bolsman entropiýanyň hem statistiki manysyny kesgitläpdir. Belli bolşy ýaly, izolirlenen sistemada geçýän hemme prosesler entropiýanyň ulalmagy bilen geçýärler. Öz gezeginde, hemme tebigy prosesleriň manysy sistemanyň pes ähtimallykly ýagdaýdan ýokary ähtimallykly ýagdaýa geçmeginden ybarat bolýar. Başgaça aýdylanda, sistema kem-kemden termodinamiki ähtimallygyň in ýokary bahasyna degişli bolan deňagramlylyk ýagdaýyna barýar:

$$S_1 \leq S_2 \leq S_3 \leq S_4 \leq S_5 \dots$$

$$w_1 \leq w_2 \leq w_3 \leq w_4 \leq w_5 \dots$$

Şony göz önünde tutup, Bolsman sistemanyň entropiýasynyň, onuň ýagdaýynyň ähtimallyk funksiýasydygyny görkezipdir:

$$S = f(w) \quad \text{ýa-da} \quad S = k \cdot \ln w, \quad (3.87)$$

bu ýerde w – sistemanyň termodinamiki ähtimallygy, ýagny maddanyň berlen makroýagdaýyny almak üçin gerek bolan mikroýagdaýlaryň sany, k – Bolsman hemişeligi, $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ ($k = R/N_A$).

Bolsman formulasy sistemanyň ýagdaý ähtimallygy bilen bagly bolan entropiýanyň statistiki häsiýetini açýar.

Sistemanyň w ýagdaý ähtimallygyny tapmak maksady bilen, onuň berlen giňişlik ýaýramasyny amala aşyrmak üçin zerur bolan bölejikleriň utgaşdyrylma sanyny hasaplamak gerek. Ol ululyk bölejikleriň bar bolan sanynyň orunçalyşma sany bilen kesgitlenýär. Eger-de berlen sistemada n bölejik bar bolsa, onda umumy orunçalyşma sany $n!$ bolýar (bölejikleriň sanyndan faktorial alynýar, ýagny $1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot \dots \cdot n$). Şol sandan täze mikroýagdaý bermeyän, ýagny her bir faza öýjügiň öz içinde bölejikleriň ýeriniň üýtgemesine syrykdrylýan orunçalyşmany aýyrmaly bolýar. Olar ýaly orunçalyşmalaryň sany $n_i!$ bolýar, bu ýerde n_i – i -nji öýjükdäki bölejikleriň sany. Onda termodinamiki ähtimallyk

$$w = n! / (n_1! \cdot n_2! \cdot n_3! \cdot \dots),$$

deňleme bilen aňladylýar.

Mysallar

a) iki öýjügiň birinde 2 bölejik, beýlekisinde 1 bölejik ýerleşdirilen. Sistemanyň mikroýagdaýlarynyň sanyny hasaplaýarys:



$$w = 3! / (2! \cdot 1!) = 1 \cdot 2 \cdot 3 / (1 \cdot 2 \cdot 1) = 3.$$

Mikroýagdaýlaryň sany üçe deň boldy. Beýle diýildigi, bu sistemada bölejikleriň üç dürli ýagdaýda ýerleşip biljekdigini aňladýar:

1-nji mikroýagdaý – bölejikleriň sistemada başdaky ýerleşşi;

2-nji mikroýagdaý – birinji öýjükdäki bölejikleriň biriniň, mysal üçin, ýokardakysynyň ikinji öýjükdäki bölejik bilen ýerini çalşmasy;

3-nji mikroýagdaý – birinji öýjükdäki bölejikleriň ikinjisiniň, ýagny aşakdakysynyň ikinji öýjükdäki bölejik bilen ýerini çalşmasy.

Birinji öýjükdäki iki bölejigiň orunlarynyň çalşylmagynyň täze mikroýagdaý bermeýändigini bellemek gerek.

b) iki öýjügiň her birinde 2 bölejik bar. Sistemanyň mikroýagdaýlarynyň sanyny hasaplaýarys:



$$w = 4! / (2! \cdot 2!) = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 / (1 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 2) = 6.$$

Mikroýagdaýlaryň sany alta deň boldy.

ç) 10 bölejikden ybarat bolan sistema üçin termodinamiki ähtimallygy hasaplalyň. Şonda bölejikler öýjüklere boýunça şeýle



ýerleşdirilen diýip, hasap edýäris:

$$w = 10! / (3! \cdot 2! \cdot 4! \cdot 1!) = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5 \cdot 6 \cdot 7 \cdot 8 \cdot 9 \cdot 10 / (1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 1) = 12600.$$

Görnüşi ýaly, berlen makroýagdaý 12600 mikroýagdaýyň üsti arkaly amala aşyrylyp bilner.

d) 8 bölejigiň 2 öýjükle ýerleşişine baglylykda termodinamiki ähtimallygyň üýtgeýşine garalyň:

Ýaýrama №	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1-nji öýjük	8	7	6	5	4	3	2	1	0
2-nji öýjük	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Mikroýagdaýlaryň sany	1	8	28	56	70	56	28	8	1

Bölejikleriň öýjüklede ýerleşişine baglylykda termodinamiki ähtimallygyň üýtgeýşine üns berlende, mikroýagdaýlaryň sanynyň bölejikler öýjüklede gyradeň ýaýranda (biziň mysalymyzda iki öýjükle dört-dörtdeň), maksimal bahasyna eýe bolýandygy görünýär.

Şeýlelikde, bölejikleriň sanynyň ulalmagy bilen, olaryň deň derejede ýaýramasynyň termodinamiki ähtimallygy örän çalt ýokarlanýar. Şonuň üçin, bir molunda $6,022 \cdot 10^{23}$ bölejik bolan adaty gaz, özüne berlen göwrümi bada-bat tutuşlygyna doldurýar. Gaz deňagramlylyk ýagdaýynda durýar.

Termodinamiki ähtimallygyň matematiki ähtimallykdan tapawutly düşünjedigine üns bermeli. Matematiki ähtimallyk bäsleşikli geçýän hadysalaryň mümkinçiligini kesgitlep, 0-dan 1-e çenli üýtgeýän ululykdyr. *Termodinamiki ähtimallyk bolsa*, sistemanyň berlen makroýagdaýy, şoňa degişli mikroýagdaýlaryň sany boýunça kesgitlenilip, bahasy örän uly sanlara eýe bolup bilýän düşünjedir.

4. ERGINLERIŇ TERMODINAMIKASY

§ 4.1. Ergin barada düşünje

Hakyky ergin diýlip, azyndan iki komponentden ybarat bolan we düzümini kesgitli aralykda üznüksiz üýtgedip bilýan gomogen (bir jynsly) sistema aýdylýar. Hakyky ergin köp komponentli geterogen sistemalar bolan kolloid erginlerden we mehaniki garyndylardan (suspenziýalar, emulsiýalar, aerozollar) tapawutlanýar. Erginler üç agregat halda bolup bilýärler: gaz görnüşli (gaz garyndylar), gaty (gaty erginler) we suwuk. Termodinamiki nukdaýnazardan erginiň hemme komponentleriniň deňbahaly bolmagyna garamazdan olary *eredijä* we *eredilen maddalara* bölýärler. Adatça, *erediji* hökmünde, beýleki komponentler bilen deňeşdirilende, has köp mukdardaky suwuk komponent alynýar. Beýlekiler *eredilen maddalar* diýlip, hasap edilýär.

XIX asyryda erginleriň iki dürli nazaryýeti öňe sürilen: *himiki nazaryýet*, munda erginleriň hemme häsiýetleri, olarda dürli himiki birleşmeleriň emele gelmegi bilen düşündiriljek bolnupdyr (D. I. Mendeleýew we başgalar). *Fiziki nazaryýet* – eredilen madda inert eredijini doldurýan gaz hökmünde garalypdyr (Want-Goff, Arrenius we başgalar). Erginleriň häzirki zaman *nazaryýetinde* molekulalaryň arasynda himiki güýçleriň hem, fiziki güýçleriň hem möhümdigi ykrar edilýär.

Erginleriň düzümi. Erginleriň düzümi we komponentleriniň konsentrasiýasy olaryň esasy häsiýetnamalarynyň biridir.

Konsentrasiýa – erginiň, garyndynyň ýa-da rasplawyň mukdar düzümini kesgitleýän fiziki ululykdyr. Ol temperatura we basyş bilen bir hatarda sistemanyň esasy termodinamiki ýagdaý parametridir. Erginleriň düzümini aňlatmagyň dürli usullary bar. Aşakda IUPAC (International Union Pure and Apply Chemistry – Nazary we amaly himiýanyň Halkara birleşigi) tarapyndan hödürlenilýän usullara garap geçilýär.

A eredijiden we **B** eredilen maddadan ybarat bolan iki komponentli suwuk erginleriň düzüminiň aňladylyş usullaryna seredeliň.

Eredilen B maddanyň massa paýy (simwoly ω_B , birligi – ýok) – eredilen **B** maddanyň m_B massasynyň erginiň m_{erg} massasyna bolan gatnaşygyna deňdir:

$$\omega_B = \frac{m_B}{m_{\text{erg}}}.$$

Mysal üçin, $\omega_{\text{KCl}} = 0,2$ ýaly ýazgy kaliý hloridiniň 20 %-li erginidigini aňladýar ýa-da kaliý hloridiniň massa paýynyň 20 %-digini görkezýär:

m_B/m – eredilen maddanyň massa paýy;

m_A/m – eredijiniň massa paýy;

$m_B/m \cdot 100 \%$ – eredilen maddanyň massa % konsentراسیýasy.

$m_A/m \cdot 100 \%$ – eredijiniň massa % konsentراسیýasy;

Harp belgileri:

m_A – eredijiniň ergindäki massasy (g);

m_B – eredilen maddanyň ergindäki massasy (g);

$m = m_A + m_B$ – erginiň massasy (g).

Ýokardaky ýazgylardan görnüşi ýaly:

$m_A/m + m_B/m = 1$, ýagny massa paýy 0-dan 1-e çenli üýtgäp bilýär.

$m_A/m \cdot 100 + m_B/m \cdot 100 = 100$, massa % bolsa, 0-dan 100-e çenli üýtgeýär.

Şeýlelikde, maddanyň ergindäki *massa paýy* ölçeg birliksiz ululyk bolup, berlen maddanyň massasynyň erginiň umumy massasyna bolan gatnaşygyna deňdir. Berlen **B** maddanyň ergindäki massa paýy erginiň 100 massa birliginde şol maddanyň massa birlik sanlary bilen kesgitlenilýär. Mysal üçin, erginiň 100 gramynda eredilen maddanyň gram sany. Nahar duzunyň 4,0 %-li ergini diýildigi, şol erginiň 100 gramynda 4,0 gram NaCl we 96 gram H_2O bardygyny görkezýär.

Eredilen B maddanyň molýar paýy (simwoly x_B , birligi – ýok) – berlen B maddanyň n_B mukdarynyň erginiň düzümine girýän

maddalaryň hemmesiniň, şol sanda eredijiniň hem mukdarynyň jemi-ne Σn_i bolan gatnaşyga deňdir:

$$x_B = \frac{n_B}{\Sigma n_i}, \quad \Sigma n_i = n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_i.$$

Erginiň hemme maddalarynyň molýar paýlarynyň jemi 1-e deňdir.

Bu usul erginiň komponentleriniň arasyndaky mukdar gatnaşygy kesgitleýär:

$n_A = m_B / M_A$ – eredijiniň ergindäki mukdary (mol);

$n_B = m_B / M_B$ – eredilen maddanyň ergindäki mukdary (mol);

bu ýerde M_A we M_B – eredijiniň we eredilen maddanyň, degişlilikde, molýar massasy (g/mol);

$x_A = n_A / n$ – eredijiniň molýar paýy (mol paýy diýmeklik dogry däl);

$x_A = n_B / n$ – eredilen maddanyň molýar paýy;

bu ýerde $n = n_A + n_B$ – komponentleriň umumy mukdary (mol).

Görşümüz ýaly:

$$x_A + x_B = 1, \quad (4.1)$$

ýagny maddanyň molýar paýy 0-dan 1-e çenli üýtgäp bilýär.

$x_A \cdot 100 \%$ – eredijiniň ergindäki molýar % konsentrasiýasy;

$x_B \cdot 100 \%$ – eredilen maddanyň ergindäki molýar % konsentrasiýasy;

$x_A \cdot 100 \% + x_B \cdot 100 \% = 100$. Görnüşi ýaly, berlen madda boýunça molýar % konsentrasiýasy 0-dan 100-e çenli üýtgäp bilýär.

B maddanyň molýar konsentrasiýasy ýa-da maddanyň mukdar konsentrasiýasy (simwoly c_B , birligi – mol/m³ ýa-da mol/L) – eredilen B maddanyň n_B mukdarynyň erginiň V_{erg} göwrümüne bolan gatnaşygy bilen kesgitlenilýär:

$$c_B = n_B / V_{\text{erg}} = m_B / (M_B \cdot V_{\text{erg}}). \quad (4.2)$$

Eger-de erginiň göwrümi ml-de berlen bolsa, onda:

$$c = n_B \cdot 1000 / V_{\text{erg}}. \quad (4.3)$$

Molýar konsentrasiýanyň birliginiň $M \equiv \text{mol/L}$ görnüşde ýazylyşy örän amatly diýlip hasap edilýär. Mysal üçin, 0,1 M KCl ýa-da 0,02 M CuSO_4 ýazgylar, deňşililikde, kaliý hloridiniň desimolýar (0,1 mol/L) erginini ýa-da mis sulfatynyň (kuporosynyň) iki santi-molýar (0,02 mol/L) erginini aňladýar.

M_B – eredilen maddanyň molýar massasy.

Molýar massa (mol/L) berlen maddanyň konstantalarynyň biridir. Ol diňe gurluş birlikleriniň (GB) düzümi bilen kesgitlenilýär we (maddanyň ekwiwalentleriniň molýar massasyndan tapawutlylykda) berlen maddanyň gatnaşýan reaksiýasyna bagly däl.

«L» – göwrüm birligi litriň «l» belgisi, görnüşi boýunça 1-lik sana örän meňzeş. Şol sebäpli, olaryň arasynda garym-gatymlygyň döremegi mümkin bolan ýagdaýynda, «litriň» belgisini baş harpy «L» bilen belgilemäge rugsat berilýär.

g-mol/L ýa-da g-mol/m³ ýaly ýazgylary ulanmak dogry hasap edilmeýär. Sebäbi, maddanyň molýar massasynyň özi «gramda» ölçenilýär.

«Molýarlyk» adalgasynyň, «molýallyk» adalgasy bilen aýdylyşynyň meňzeşligi sebäpli, ony ulanmak maslahat berilmeýär. Onuň ornuna, ýokarda bellenilişi ýaly, «molýar konsentrasiýa» adalgasyndan peýdalanmak ýerliklidir.

B maddanyň ekwiwalentleriniň molýar konsentrasiýasy (simwoly $c_{\text{ekw}}(\text{B})$, birligi – mol/m³ ýa-da mol/L) – berlen B maddanyň ekwiwalentleriniň $n_{\text{ekw}}(\text{B})$ mukdarynyň erginiň V_{erg} göwrümüne bolan gatnaşygyna deňdir:

$$c_{\text{ekw}}(\text{B}) = \frac{n_{\text{ekw}}(\text{B})}{V_{\text{ekw}}} = \frac{m_B \cdot z_B}{M_B \cdot V_{\text{erg}}}, \quad (4.4)$$

bu ýerde m_B – eredilen B maddanyň ergindäki massasy (g), M_B – onuň molýar massasy (g/mol), z_B – onuň ekwiwalent sany.

Alnan gatnaşyklardan görnüşi ýaly:

$$c_{\text{ekw}}(\text{B}) = \frac{n_B}{V_{\text{erg}}} \cdot z_B \quad (4.5)$$

ýa-da

$$c_{\text{ekw}}(\text{B}) = c_B \cdot z_B \quad (4.6)$$

bolýar, ýagny B maddanyň ekwiwalentleriniň molýar konsentrasiýasy, onuň molýar konsentrasiýasyndan z_B esse uludyr. Meselem, düzü-

minde 4,9 g H_2SO_4 bar bolan 1 L erginde kükürt kislotasynyň molýar konsentrasiýasy:

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4,9/98 = 0,05 \text{ mol/L},$$

bolýan bolsa, onuň ekwiwalentiniň molýar konsentrasiýasy:

$$c_{\text{ekw}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4,9 \cdot 2/98 = 0,1 \text{ mol/L}$$

deňdir, ýagny $c_{\text{ekw}}(\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}, z = 2) = 0,1 \text{ mol/L}$.

«Normallyk» ýa-da «normal konsentrasiýa» ýaly adalgalary, şeýle-de, **B** maddanyň ekwiwalentleriniň molýar konsentrasiýasyny belgilemek üçin «N» belgisini ulanmaklyk maslahat berilmeyär.

Şonuň ýaly-da, g-ekw/L ýa-da g-ekw/m³ ýaly ýazgylary ulanmak dogry hasap edilmeyär. Sebäbi, maddanyň ekwiwalentleriniň mukdarynyň birligi hem mol. Ekwiwalent sany diňe bir baha eýe bolýan maddanyň (mysal üçin, H_2SO_4) ekwiwalent konsentrasiýasyny aňlatmak üçin mol-ekw/L ýaly ýazgyny ulanmak amatly bolýar.

B maddanyň ekwiwalentleriniň molýar konsentrasiýasynyň erginiň görümine bolan köpeltmek hasyly, şol maddanyň ekwiwalentleriniň mukdaryna deňdir. Şonuň üçin **A** we **B** maddalaryň ekwiwalentleriniň deň mukdary gatnaşýan reaksiýasy üçin:

$$c_{\text{ekw}}(\text{A}) \cdot V_{\text{erg}}(\text{A}) = c_{\text{ekw}}(\text{B}) \cdot V_{\text{erg}}(\text{B}), \quad (4.7)$$

ýazyp bolýar.

«Mol» diýen düşünje islendik gurluş birligine degişli bolýar, meselem, elektronlaryň mukdary ($n_e = 0,7 \text{ mol}$), **B** maddanyň ekwiwalentleriniň mukdary ($n_{\text{ekw}}(\text{B}) = 1,5 \text{ mol}$), ionlaryň mukdary ($n_{\text{H}^+} = 1 \text{ mol}$; $n_{\text{OH}^-} = 5 \text{ mmol}$) barada aýtmak bolýar.

Himiýada gurluş birliklerinden başga, «ekwiwalent» diýen düşünje hem ulanylýar. «Ekwiwalent» diýen düşünje himiýa ylmynda Rihteriň işlerinden soň ýüze çykdy. Bu alym ekwiwalentlik kanunyny açyp, «stehiometriýa» diýen täze düşünjani teklipl etdi.

«Maddanyň mukdary» diýen fiziki ululygyň girizilmegi bilen «ekwiwalent» diýen düşünjaniň many-mazmuny hem üýtgedi. Himiki (meselem, kislota-esas, oksilenme-gaýtarylma, ion çalyşma) reaksiýalaryň käbirlerinde, maddanyň gurluş birligi tutuşlygyna gatnaşman, onuň käbir, ýagny «ekwiwalent» diýlip, atlandyrylýan bölegi gatnaşýar. Bu ýerde gurluş birligi (GB) diýen düşünje reagentleriň degişli himiki sim-

wollary ýa-da himiki formulalary boýunça, berlen maddanyň bir moluny ýa-da onuň bir molýar massasyny göz önünde tutýar.

Ekwiwalentler – maddanyň şertleýin bölejikleri bolup, degişli gurluş birliklerinden z_B gezek kiçidir.

B maddanyň ekwiwalentleriniň molýar massasy (simwoly $M_{\text{ekw}}(B)$, birligi – g/mol, kg/mol), berlen maddanyň massasynyň (m_B) onuň ekwiwalentleriniň madda mukdaryna [$n_{\text{ekw}}(B)$] bolan gatnaşygy ýaly kesgitlenilýär:

$$M_{\text{ekw}}(B) = m_B / n_{\text{ekw}}(B).$$

Belli bolşy ýaly,

$$n_{\text{ekw}}(B) = z_B \cdot n_B.$$

Onda

$$M_{\text{ekw}}(B) = m_B / (z_B \cdot n_B) = M_B / z_B \quad \text{bolýar.}$$

B maddanyň ergindäki molýallygy (simwoly $c_m(B)$, birligi – mol/kg) – eredilen **B** maddanyň $n(B)$ mukdarynyň eridijiniň m_s massasyna bolan gatnaşygyna deňdir:

$$c_m(B) = \frac{n_B}{m_s}. \quad (4.8)$$

Mysal üçin, $c_m(\text{HCl}, \text{H}_2\text{O}) = 2,0 \text{ mol/kg}$ ýaly ýazgy berlen erginde eridiji hökmünde suwuň her bir kilogramyna hlorwodorodyň 2 molunyň düşýändigini aňladýar. Bu ergine iki molýally ergin diýilýär.

Doýgun däl erginler we izotermiki däl şertler üçin molýar konsentrasiýa garanynda, molýal konsentrasiýany ulanmaklygyň has amatly bolýandygyny bellemek gerek, çünki molýal konsentrasiýa temperatura hem-de erginiň göwrüminiň üýtgemesine bagly däl.

B maddanyň massa konsentrasiýasy (simwoly ρ_B , birligi – kg/m³, g/cm³, g/L) – eredilen **B** maddanyň m_B massasynyň erginiň V_{erg} göwrümüne bolan gatnaşygyna deňdir:

$$\rho_B = \frac{m_B}{V_{\text{erg}}}. \quad (4.9)$$

Erginiň dykzlygy (simwoly ρ , birligi – kg/m³, g/cm³, g/ml) – erginiň massasynyň (m_{erg}), onuň göwrümüne (V_{erg}) bolan gatnaşygy bilen kesgitlenýän ululykdyr:

$$\rho = m_{\text{erg}} / V_{\text{erg}}. \quad (4.10)$$

Erginiň ρ dykzlygy we onuň V_{erg} göwrümi belli bolsa, onda:

$$m_{\text{erg}} = \rho \cdot V_{\text{erg}}$$

$$\text{ýa-da} \quad \omega_B = \frac{m_B}{\rho \cdot V_{\text{erg}}} \quad (4.11)$$

Erginiň gowşadylmasy, eredijiniň mukdarynyň (mol) eredilen maddanyň mukdaryna (mol) bolan gatnaşygy bilen kesgitlenilýär:

$$n_A/n_B \quad (4.12)$$

Erginiň ortaça molekulýar massasy. Komponentleriň ergindäki molýar paýlaryna (x_A we x_B) proporsionallykdä kesgitlenilýär:

$$\overline{M} = M_A \cdot x_A + M_B \cdot x_B \quad (4.13)$$

bu ýerde \overline{M} – erginiň ortaça molekulýar massasy, M_A we M_B – komponentleriň deňşililikdäki molekulýar massalary.

Eredilen B maddanyň göwrüm paýy (simwoly φ_B , birligi – ýok) – eredilen B maddanyň V_B göwrüminiň erginiň V_{erg} göwrümüne bolan gatnaşygyna deňdir:

$$\varphi_B = \frac{V_B}{V_{\text{erg}}} \quad (4.14)$$

Mysal üçin, $\varphi_{\text{C}_6\text{H}_6} = 0,25$ ýaly ýazgy şeýle okalýar: benzolyň göwrüm paýy 20 %.

Şeýlelikde, erginiň konsentراسىasynyň berlen erginde eredilen maddanyň mukdary boýunça kesgitlenilýändigini bellemek gerek.

§ 4.2 Erginleriň häsiýetleri

Erginleriň häsiýetlerini iki topara bölýärler: *intensiw* we *ekstensiw*. Erginleriň mukdaryna bagly bolmadyk (mysal üçin, temperatura, konsentراسىa, dykzlyk) häsiýetlere *intensiw* diýilýär. *Eks-tensiw* häsiýetler bolsa, erginiň mukdaryna baglydyr (mysal üçin, göwrüm, içki energiýa, entalpiýa, entropiýa, Gibbs energiýasy, ýylylyk sygymy). Eger-de erginiň mukdary n gezek ulaldylsa, onda onuň *ekstensiw* häsiýetleri hem n gezek ulalar, emma *intensiw* häsiýetleri bolsa, üýtgemän galýarlar.

Parsial molýar ululyklar. *Ekstensiw* häsiýetler erginiň diňe mukdaryna bagly bolman, eýsem, onuň düzümine hem baglydyr. Mysal üçin, Gibbs energiýasy:

$$G = f(V, T, n_1, n_2)$$

$V = \text{const}, T = \text{const}$ diýip, hasap etsek:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} \cdot dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_1} \cdot dn_2. \quad (4.15)$$

Erginleriň ekstensiw häsiýetleriniň beýle baglylygyny hasaba almak maksady bilen *parsial molýar ululyklar* diýen düşünje girizilen.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} = \overline{G}_1; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_1} = \overline{G}_2, \quad (4.16)$$

bu ýerde \overline{G}_1 we \overline{G}_2 – komponentleriň, degişlilikde, parsial molýar izobara potensiallary; olara başgaça komponentleriň *himiki potensiallary* hem diýilýär.

Basyş we temperatura hemişelik bolanda, (4.15) deňlemäni şeýle

$$dG = \overline{G}_1 \cdot dn_1 + \overline{G}_2 \cdot dn_2 \quad (4.17)$$

ýazyp bolýar.

Erginiň düzümi üýtgemeyär diýip hasap edip, soňky deňlemäni integrirläp alarys:

$$G_{\text{umumy}} = \overline{G}_1 \cdot n_1 + \overline{G}_2 \cdot n_2. \quad (4.18)$$

Erginleriň bir moly üçin ýazýarys:

$$G_{\text{gar}} = \overline{G}_1 \cdot x_1 + \overline{G}_2 \cdot x_2, \quad (4.19)$$

bu ýerde G_{gar} – garyşma izobara potensialy.

Bular ýaly aňlatmalary erginleriň beýleki ekstensiw häsiýetleri üçin hem ýazyp bolýar. Meselem, göwrüm üçin:

$$V_{\text{gar}} = \overline{V}_1 \cdot g_1/g + \overline{V}_2 \cdot g_2/g$$

ýa-da

$$V_{\text{gar}} = \overline{V}_1 \cdot x_1 + \overline{V}_2 \cdot x_2.$$

Onda umumy görnüşde:

$$L_{\text{gar}} = \overline{L}_1 \cdot x_1 + \overline{L}_2 \cdot x_2. \quad (4.20)$$

Bu aňlatma *Gibbs – Dýugem deňlemesi* ady bilen bellidir. Bu ýerde L_1 we L_2 – komponentleriň parsial molýar ululyklary.

Eger-de parsial molýar ululyklar hemişeligine galmaýan bolsa, başgaça aýdylanda, erginiň düzümi üýtgeýän bolsa, onda Gibbs–Dýugem deňlemesini şeýle aňladyp bolýar:

$$x_1 d\bar{L}_1 + x_2 d\bar{L}_2 = 0. \quad (4.21)$$

Gibbs–Dýugem deňlemesini çözmek üçin tejribe maglumatlaryndan peýdalanylýar. Meselem, parsial molýar göwrümi kesgitlemek üçin:

$$V = a + b \cdot n_2 + c \cdot n_2^2 + d \cdot (n_2)^3 \quad (4.22)$$

deňleme ulanylýar. Bu deňlemede: a , b , c , d – tejribelerden tapylan hemişelik sanlar; n_2 – eredilen maddanyň mol sany. Onda:

$$\bar{V}_2 = dV/dn_2 = b + 2c \cdot n_2 + 3d \cdot (n_2)^2. \quad (4.23)$$

Bu deňlemeden eredilen maddanyň berlen mukdaryna degişli parsial molýar göwrümini hasaplap bolýar.

§ 4.3. Ideal, aňrybaş gowşadylan we ideal däl erginler

Termodinamiki häsiýetleri boýunça erginleri *ideal*, *aňrybaş gowşadylanlara* we *ideal* dällere bölýärler.

Ideal erginler. Ideal ergin diýlip, birmeňzeş agregat ýagdaýyndaky komponentler islendik gatnaşykda alnanda ýylylyk effekti we göwrüm üýtgemesi ýüze çykmazdan emele gelen, entropiýasynyň üýtgemesi bolsa, ideal gazlar garylandaky entropiýanyň üýtgemesine deň bolan ergine aýdylýar:

$$\Delta H = 0; \Delta V = 0; \quad \Delta S = \Delta S_{\text{id}}.$$

Erginiň tebigaty örän çylşyrymly bolup, başda oňa dürli maddalaryň bölekleriniň mehaniki garyndysy hökmünde seredilipdir. Soňky döwürlerde erginleriň aglabasynyň emele gelmesiniň dürli energetiki özgermeler, şeýle hem göwrüm üýtgemeler bilen geçýändigini görkezilen. Mysal üçin, Mendeleyew tarapyndan spirtleriň suw erginleriniň emele gelmesinde, ýylylygyň çykýandygy we göwrümiň kiçelýändigini subut edilen:



$$\Delta H < 0; \quad \Delta V < 0.$$

Erginleriň häsiýetlerini yzygider öwrenmek bilen Mendeleyew erginleriň *himiki nazaryýetini* hödürleýär.

Şonuň bilen bir wagtda, emele gelenlerinde hiç hili energetiki özgermeler we göwrüm üýtgemeler ýüze çykmaýan erginler hem gabat gelýär. Mysal hökmünde, benzol bilen toluolyň garyndysyny görkezmek bolar:



$$\Delta H = 0 ; \Delta V = 0.$$

Bular ýaly erginlere *ideal* erginler diýilýär.

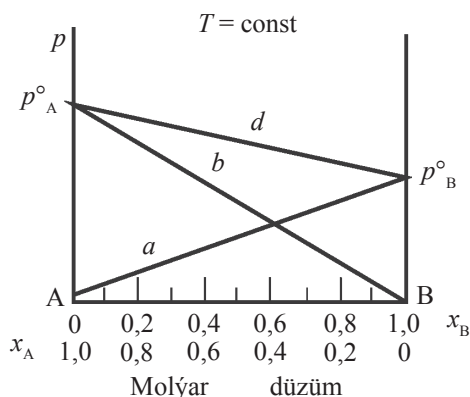
Ideal erginleriň häsiýetleri Raul kanunyna boýun egýär. Uçmaýan ýa-da az uçýan maddalaryň dietil efirindäki ergininiň üstündäki doýgun buguň basyşyny öwrenmek bilen Raul örän wajyp kanun açypdyr: *T = const şertlerde erginiň üstündäki efiriň parsial basyşy, onuň ergindäki molýar paýyna göni proporsionaldyr:*

$$p_1 = p_1^\circ \cdot x_1, \quad (4.24)$$

bu ýerde p_1° we p_1 – degişlilikde, eredijiniň bugunyň arassa eredijiniň we erginiň üstündäki bugunyň basyşlary, x_1 – eredijiniň ergindäki molýar paýy. Bu kanun ideal erginde eredijiniň molekullary bilen eredilen maddanyň molekullary, edil öz aralarynda ýaly täsirleşýändigini bilen düşündirilýär. $x_1 = 1 - x_2$ deňlemäni göz önünde tutup, Raul kanunyny aşakdaky görnüşe getirip bolýar:

$$(p_1^\circ - p_1) / p_1^\circ = x_2. \quad (4.25)$$

Ol şeýle okalýar: *eredijiniň bugunyň basyşynyň oňnositel peselmegi, eredilen uçmaýan maddanyň molýar paýyna (x_2) deňdir.* Eger-de ideal ergin iki sany uçýan komponentden emele gelen bolsa (mysal üçin, benzol bilen toluoldan), onda Raul kanuny olaryň ikisine hem degişli bolýar we bug ideal gazyň häsiýetlerine boýun egýär:



4.1-nji surat. Ideal erginiň buguň basyşynyň düzüme baglylygy:
***a* we *b* – komponentleriň erginiň üstündäki buguň parsial basyşlary;**
***d* – erginiň üstündäki buguň umumy basyşy**

$$p_1 = p_1^{\circ} \cdot x_1; \quad p_2 = p_2^{\circ} \cdot x_2. \quad (4.26)$$

Görşümiz ýaly, komponentleriň her biriniň erginiň üstündäki parsial basyşy, onuň ergindäki molýar paýyna göni proporsionaldyr (4.1-nji *a*, *b* surat). Erginiň üstündäki buguň umumy basyşy bolsa, komponentleriň aýratynlykda parsial basyşlarynyň jemine deňdir:

$$p = p_1 + p_2 \quad (4.27)$$

ýa-da

$$p = p_1^{\circ} \cdot x_1 + p_2^{\circ} \cdot x_2 = p_1^{\circ} (1 - x_2) + p_2^{\circ} \cdot x_2$$

$$p = p_1^{\circ} + (p_2^{\circ} - p_1^{\circ}) \cdot x_2. \quad (4.28)$$

Bu deňleme ideal suwuk erginiň üstündäki buguň umumy basyşynyň $T = \text{const}$ şertlerde erginiň düzümine baglanyşygyny görkezýär (4.1-nji *d* surat).

Ideal gazyň himiki potensialy:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln p_i. \quad (4.29)$$

Bu deňlemäni ideal erginiň üstündäki bug üçin ulanyp bolýar:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln x_i.$$

bu ýerde μ_i° – arassa komponentiň himiki potensialy. Onda *i* – komponentiň ideal ergin emele gelende, himiki potensialynyň üýtgemesi:

$$\mu_i = \mu_i(\text{ergin}) - \mu_i^\circ = \mu_i^\circ + RT \ln x_i - \mu_i^\circ, \\ \Delta\mu_i = RT \ln x_i. \quad (4.30)$$

Ergin komponentleriň n_1 we n_2 mollaryndan emele gelen ýagdaýynda:

$$\Delta\mu_{\text{um}} = n_1 RT \ln x_1 + n_2 RT \ln x_2. \quad (4.31)$$

bolýar.

Termodinamikada himiki potensialyň Gibbs energiýasyna deňdigini göz ($\Delta\mu_{\text{um}} = \Delta G_{\text{um}}$) önünde tutup, erginiň 1 moluna degişli deňlemäni ýazýarys:

$$\Delta G_{\text{gar}} = x_1 RT \ln x_1 + x_2 RT \ln x_2. \quad (4.32)$$

$x_1 < 1$, $x_2 < 1$ we $\ln x_i < 0$ bolanlary sebäpli, $\Delta G_{\text{gar}} < 0$ bolýar. Beýle diýildigi, ideal ergin emele gelende Gibbs energiýasy kiçelýär, ol bolsa, öz gezeginde, ideal erginiň emele gelmeginiň özakymlaýyndygyny görkezýär.

Tejribelerden görnüşi ýaly, ideal ergin emele gelende, hiç hili ýylylyk effekti ýüze çykmaýar, ýagny $\Delta H_{\text{gar}} = 0$ bolýar. Onda belli bolan (2.47) deňlemeden

$$d\Delta H/dT = \Delta C_p;$$

$$\Delta C_{p,\text{gar}} = 0$$

bolýar.

Şeýle-de, ideal erginiň emele gelmegi hiç hili göwrüm üýtgemezden geçýär, ýagny $\Delta V = 0$. Hakykatdan-da, $T = \text{const}$ şertlerde (4.32) deňlemeden görnüşi ýaly, ΔG_{gar} basyşa bagly däl:

$$(d\Delta G_{\text{gar}}/dp)_T = 0.$$

Onda (3.58) deňlemeden peýdalanyň, alarys: $(d\Delta G/dp)_T = \Delta V$; $\Delta V_{\text{gar}} = 0$. (2.19) aňlatmadan ideal ergin emele gelende içki energiýanyň hem üýtgemeyändigini, ýagny $\Delta U = 0$ görüňär.

Ýylylyk, göwrüm üýtgeме we beýleki effektleriň ýokdugy *ideal erginiň* entalpiýasynyň, ýylylyk sygymynyň, göwrüminiň we içki energiýasynyň, onuň düzümine girýän arassa komponentleriň mukdaryna proporsionallykda degişli häsiýetlerinden additiw goşulýandyklaryna şaýatlyk edýär.

$$L_{\text{um}} = n_1 L_1^\circ + n_2 L_2^\circ, \quad \text{ýa-da} \quad L_{\text{gar}} = x_1 L_1^\circ + x_2 L_2^\circ, \quad (4.33)$$

bu ýerde L_{um} – ergine degişli ekstensiw häsiýetler (H_{um} , $C_{p,\text{um}}$, V_{um} , U_{um}),

L_1 we L_2 – eredijiniň we eredilen maddanyň, degişlilikde, bir molunyň häsiýetleri.

Eger-de erginiň bir molunyň berlen häsiýeti komponentleriň degişli häsiýetlerinden, olaryň ergindäki mukdaryna proporsionallykda jemlenýän bolsa, onda erginiň şol häsiýetine additiw diýilýär.

(4.32) deňlemäni temperatura boýunça integrirläp alarys:

$$d\Delta G_{\text{gar}}/dT = x_1 \cdot R \ln x_2 + x_2 \cdot R \ln x_1. \quad (4.34)$$

Ony (3.73) deňleme bilen deňeşdirip ýazyp bolýar:

$$\Delta S_{\text{gar}} = -x_1 \cdot R \ln x_1 - x_2 \cdot R \ln x_2. \quad (4.35)$$

$x_1 < 1$ we $x_2 < 1$ bolanlary sebäpli, $\Delta S_{\text{gar}} > 0$ gelip çykýar.

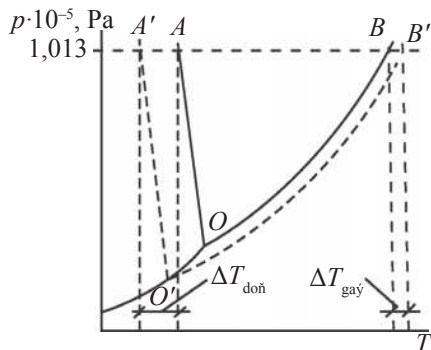
Şeýlelikde, ideal ergin emele gelende G kiçelýär, S ulalýar, H , C_p , U , V üýtgemeyärler. Bu şertleriň bir wagtda ýerine ýetirilmegi emele gelen erginiň idealdygyny aňladýar.

§ 4.4. Aňrybaş gowşadylan erginler

Aňrybaş gowşadylan erginler diýlip, düzüminde eredilen maddanyň mukdary ujypsyz bolan erginlere aýdylýar. Bular ýaly erginde erediji ideal erginleriň kada-kanunlaryna, mysal üçin *Raul kanunyna*:

$$p_1 = p^0_1 \cdot x_1$$

doly boýun egýär diýlip hasap edilýär.



4.2-nji surat. Erginiň gaýnama we doňma temperaturalarynyň üýtgemesiniň konsentrasiýa baglylygy. OA – eredijiniň ereme egrisi, $O'A'$ – erginiň ereme egrisi, OB – eredijiniň bugarma egrisi, $O'B'$ – erginiň bugarma egrisi, OO' – gaty eredijiniň sublimasiýa egrisi (mashtabsyz surat)

Belli bolşy ýaly, suwuklygyň üstündäki doýgun buguň basyşy töweregiň basyşy bilen deňleşende, ol gaýnap başlaýar. Suwuklygyň üstündäki buguň basyşy bolsa, temperatura bagly ululykdyr. Temperaturanyň ýokarlanmagy bilen buguň basyşy ulalýar. Mysal üçin, töweregiň basyşy normal atmosfera basyşyna deň bolan ýagdaýynda, temperatura 100 °C-a ýetende, suw gaýnap başlaýar. Başgaça aýdylanda, suwuň üstündäki doýgun buguň basyşy şol temperaturada $1,013 \cdot 10^5$ Pa-a deňleşýär. Gaýnama prosesi, suwuklygyň bug halyna geçmeginiň bir görnüşidir. Bu prosesde suwuklyk, tutuş göwrümde bug düwmejiklerini emele getirip, gaz halyna geçýär.

Raul kanuny boýunça, eredijiniň ergininiň üstündäki bugunyň parsial basyşy onuň ergindäki molýar paýyna göni proporsionaldyr. Eger-de ergin uçmaýan maddanyň eremegi netijesinde emele gelen bolsa, onda:

$$p = p_1,$$

bu ýerde p – erginiň üstündäki buguň umumy basyşy, görnüş i ýaly ol eredijiniň bugunyň parsial basyşyna deň. Beýle diýildigi, bular ýaly erginiň üstündäki buguň basyşynyň berlen temperaturada arassa eredijiniňkiden birneme pes bolýandygyny aňladýar. Onda erginiň gaýnamagy üçin temperaturany ep-esli ýokary galdyrmaly bolýar. Diagrammadan görnüş i ýaly (4.2-nji surat), erginiň bugunyň basyşynyň egrisi (O'B) eredijiniňkä (OB) görä aşakda ýerleşýär. Şeýlelikde,

$$\Delta T_{\text{gaý}} = T_{\text{gaý}} - T_{\text{gaý}}^{\circ}, \quad (4.36)$$

bu ýerde $T_{\text{gaý}}^{\circ}$ we $T_{\text{gaý}}$ – erginiň we eredijiniň, deňşililikde, gaýnama temperaturalary, $\Delta T_{\text{gaý}}$ – erginiň gaýnama temperaturasynyň ýokarlanmagy, ol erginiň konsentrasiýasyna bagly.

Konsentrasiýanyň ulalmagy bilen erginiň gaýnama temperaturasynyň ýokarlanmagy hem ulalýar. Ol baglanyşyk analitiki şeýle aňladylýar:

$$\Delta T_{\text{gaý}} = E \cdot c_m, \quad (4.37)$$

bu ýerde c_m – erginiň molýal konsentrasiýasy (mol/kg), E – ebullioskopiýa hemişeligi, oňa erginiň gaýnama temperaturasynyň *molýal beýgelmegi* hem diýilýär. Onuň san bahasy diňe eredijiniň tebigatyna bagly bolýar. Meselem, suw üçin $E = 0,516$.

$$E = RT_{\text{gaý}}^2 \cdot M / (\Delta H_{\text{bug}} \cdot 1000), \quad (4.38)$$

bu ýerde $T_{\text{gaý}}$ – eredijiniň gaýnama temperaturasy (K), M – onuň molekulýar massasy, ΔH_{bug} – eredijiniň molýar bugarma ýylylygy (J/mol). Şeýlelikde, erginiň gaýnama temperaturasynyň ýokarlanmagynyň (4.37) deňlemeden görnüşi ýaly, eredilen maddanyň tebigatyna bagly bolman, eýsem, diňe onuň konsentrasiýasyna bagly bolup durýar.

Erginleriň gaýnama temperaturasynyň, arassa eredijiniň gaýnama temperaturasyna görä ýokarlanmagyny ölçemeklige esaslanan usullar toplumyna *ebulioskopiýa* (latynçadan *ebulio* – *gaýnaýaryn* we *scopeo* – *seredýärin*) diýilýär. Bu usul eredilen uçmaýan maddanyň molekulýar massasyny kesgitlemek üçin giňden ulanylýar. Şol maksat bilen öwrenilýän maddanyň anyk molýal konsentrasiýaly (mol/kg) ergini taýýarlanylýar:

$$c_m = m_2 \cdot 1000 / (m_1 \cdot M_2), \quad (4.39)$$

bu ýerde m_1 we m_2 – ergini taýýarlamak üçin alnan eredijiniň we eredilýän maddanyň, degişlilikdäki, massalary, M_2 – eredilen maddanyň molekulýar massasy.

Taýýarlanan erginiň we arassa eredijiniň gaýnama temperaturalaryny ölçäp, olaryň tapawudy ($\Delta T_{\text{gaýn}}$) hasaplanylýar. (4.37) we (4.39) deňlemelerden peýdalanyň, gözlenilýän molekulýar massany kesgitläp bolýar:

$$M_2 = E \cdot m_2 \cdot 1000 / (m_1 \Delta T_{\text{gaýn}}). \quad (4.40)$$

Eger-de eredilýän madda elektrolit bolup, erginde ionlara dissosirlenýän bolsa, onda hasaplamalarda ony göz önünde tutmaly:

$$\Delta T_{\text{gaýn}} = i \cdot E \cdot c_m, \quad (4.41)$$

bu ýerde i – izotoniki koeffisiýent. Ol elektrolitiň (α) dissosiasiya derejesi bilen bagly:

$$i = 1 + 2 \alpha (n - 1),$$

bu ýerde n – elektrolitiň bir molekulasyndan dissosirlenýän ionlaryň sany. Mysal üçin, $\text{CaCl}_2 = \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^-$; $n = 3$.

Tejribelerden görnüşi ýaly, erginleriň doňma temperaturasy arassa eredijiniňkä (4.2-nji surat) görä pes bolýar:

$$\Delta T_{\text{doň}} = T_{\text{doň}}^0 - T_{\text{doň}},$$

bu ýerde $T_{\text{doň}}^0$ – arassa eredijiniň doňma temperaturasy, $T_{\text{doň}}$ – erginiň doňma temperaturasy.

Erginiň doňma temperaturasyň peselmegi onuň konsentrasiasyna bagly. Konsentrasiasy näçe uly bolsa, erginiň doňma temperaturasyň peselmegi hem şonça uly:

$$\Delta T_{\text{doň}} = K \cdot c_m, \quad (4.42)$$

bu ýerde K – krioskopiýa hemişeligi.

$$K = RT_{\text{doň}}^2 \cdot M / (\Delta H_{\text{doň}} \cdot 1000), \quad (4.43)$$

bu ýerde $T_{\text{doň}}$ – arassa eredijiniň doňma temperaturasy (K), M – eredijiniň molekulýar massasy, $\Delta H_{\text{doň}}$ – eredijiniň molýar ereme ýylylygy (J/mol).

Erginleriň doňma temperaturasyň, arassa eredijiniň doňma temperaturasyňa görä peselmegini ölçemeklige esaslanan usullar toplumyna *krioskopiýa* (grekçeden *kryos* – sowuk we *scopeo* – *sereďýärin*) diýilýär. Bu usuldan peýdalanyp, eredilen uçmaýan maddanyň molekulýar massasy kesgitlenilýär:

$$M_2 = K \cdot m_2 \cdot 1000 / (m_1 \cdot \Delta T_{\text{doň}}). \quad (4.44)$$

Molekulýar massasyny kesgitlemek üçin uçmaýan maddanyň ergininiň üstündäki buguň basyşynyň otnositel peselmeginden $(p^\circ_1 - p_1) / p^\circ_1$ hem peýdalanýarlar.

$$(p^\circ_1 - p_1) / p^\circ_1 = x_2, \quad (4.45)$$

bu ýerde x_2 – eredilen maddanyň molýar paýy: $x_2 = n_2 / n$; $n = n_1 + n_2$.

Aňrybaş gowşadylan ergin üçin $n_1 \gg n_2$ bolany sebäpli, $x_2 = n_2 / n_1$ ýaly edip ýazyp bolýar. Onda

$$(p^\circ_1 - p_1) / p^\circ_1 = n_2 / n_1, \quad (4.46)$$

bu ýerde $n_2 = m_2 / M_2$ – eredilen maddanyň mol sany, m_2 – onuň ergindäki massasy, M_2 – onuň molekulýar massasy:

$$M_2 = m_2 / (n_1 \cdot \Delta p / p_1^\circ), \quad (4.47)$$

bu ýerde $n_1 = m_1 / M_1$ – eredijiniň ergindäki mukdary, m_1 – onuň ergindäki massasy, M_1 – onuň molekulýar massasy.

Mysal. Uçmaýan maddanyň eredilmegi bilen emele gelen erginiň molýal konsentrasiasy 1,134-e deň. Erginde eredilen maddanyň 80 %-i dissosirlenýär. Onuň her molekulasy iki sany iona dargaýar. Erginiň bugunyň basyşyny % hasabynda, arassa suwuň bugunyň basyşy bilen deňeşdiriň.

Çözülüşi. Meseläni çözmek üçin,

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = i \cdot x_2$$

deňlemiden peýdalanýarys; bu ýerde i – izotonik koeffisiýenti (maddalaryň ergindäki dissosiasiýasyny hasaba alýan Want-Goff tarapyndan girizilen ululyk).

$$i = 1 + \alpha(v - 1); \quad i = 1 + 0,8 \cdot (2 - 1) = 1,8,$$

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{i \cdot n_2}{n_1 + in_2} = \frac{1,8 \cdot 1,134}{55,5 + 1,8 \cdot 1,134} = 0,035.$$

Onda Raul kanunyndan

$$\frac{100 - p_1}{100} = 0,035; \quad p_1 = 96,5\% \text{ bolýar.}$$

Şeýlelikde, erginiň bugunyň basyşy, arassa suwuňka garanynda 3,5 % pes.

§ 4.5. Gowşadylan erginleriň osmos basyşy

Arassa erediji guýulgy a gaba batyrylan b silindri göz önüne getirýäris. Silindriň düýbi ýarymgeçiriji dyky n bilen ýapyylan. Ol geçiriji eredijiniň molekulalaryny päsgelçiliksiz geçirýär, emma eredilen maddanyň bölejiklerini geçirmeýär. Silindrdäki erginiň üstünde erkin hereket edip bilýän d porşen bar (4.3-nji surat).

Sistemada konsentrasiýany deňleşdiriji özakymlaýyn proses geçýär, ýagny erediji a gapdan b silindre geçip başlaýar. Ýarymgeçiriji germewden eredijiniň ergine özakymyna geçmesine osmos diýilýär.

Osmosyň netijesinde, silindrdäki erginiň göwrümi ulalýar, porşen ýokary galýar. Erginiň gowşadylmagy bilen göwrümiň ulalmagynyň önüni almak we osmosy togtatmak üçin, ergine daşyndan goşmaça basyş döretmeli bolýar. Şol maksat bilen porşeniň üstüne m ýükjagazlar goýulýar. Daşarky basyş garşylyklaýyn prosesi döredýär, ýagny erediji silindrdan çykýar. Käbir kesgitli ýükde silindre girýän we ondan çykýan eredijiniň tizlikleriniň arasynda dinamiki deňagramlylyk döredýär. Bu deňagramlylygy saklaýan basyş osmos hadysasynyň mukdar häsiýetnamasy bolup hyzmat edip biljek. Şeýlelikde, *osmos basyşy ergini, ondan ýarymgeçiriji germew arkaly aýrylan arassa erediji bilen deňagramlylyk ýagdaýyna ýetirmek üçin gerek bolan basyşa deňdir.*

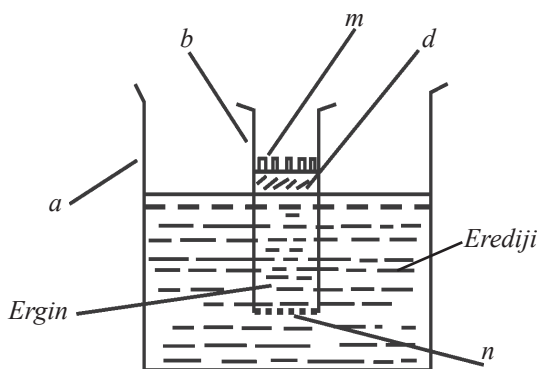
Eredijiniň germewden geçmesine hereketlendiriji güýç bolup, onuň arassa ýagdaýyndaky μ_1° we ergindäki μ_1 himiki potensiallarynyň tapawudy hyzmat edýär:

$$\mu_1^\circ > \mu_1.$$

Eredijiniň geçmesi himiki potensiallar deňleşýänçä, ýagny sistema deňagramlylyk ýagdaýyna ýetýänçä dowam edýär:

$$\mu_1^\circ = \mu_1.$$

Şonda porşen ilkinji ýagdaýyny eýelär. Osmosy togtatmak üçin ergine täsir etdirilen basyşa osmos basyşy π diýilýär.



4.3-nji surat. Erginde osmos basyşynyň döreýşi

Tejribelerden alnan maglumatlaryň esasynda, gowşadylan erginlerde π osmos basyşynyň, $T = \text{const}$ şertlerde eredilen maddanyň konsentrasiýasyna göni proporsionaldygyna göz ýetirip bolýar:

$$\pi = K \cdot c. \quad (4.48)$$

Şol bir erginiň dürli temperaturalaryndaky osmos basyşlaryny deňeşdirip, osmos basyşynyň absolýut temperatura göni proporsional üýtgeýändigini görkezilen:

$$\pi = K' \cdot cT. \quad (4.49)$$

Tejribelerden görnüşi ýaly, osmos basyşy eredilen maddanyň we eredijiniň tebigatyna bagly däl bolup çykyar. Şeýlelikde, berlen temperaturada, ol diňe bir ululyk, ýagny eredilen maddanyň molekulalarynyň konsentrasiýasy bilen (erginiň göwrüm birligindäki

sany bilen) kesgitlenilýär: elektrolit erginlerinde molekulalaryň ionlara dargap, bölejikleriň sanynyň köpelyändigini göz önünde tutmaly.

(4.49) deňlemedäki proporsionallyk koeffisiýenti (K'), uniwersal hemişelik bolup, ol san bahasy boýunça uniwersal gaz hemişeligine deň bolýar:

$$K' = R = 8,31 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}.$$

Onda (4.49) deňleme görnüşi boýunça ideal gazlaryň ýagdaý deňlemesi bilen doly gabat gelýär:

$$p = (c/V) \cdot RT.$$

Bu deňeşdirmeleri göz önünde tutup Want-Goff şeýle netije çykarypdyr:

Gowşadylan erginiň osmos basyşy, eredilen madda gaz görnüşli ýagdaýda bolup, şol temperaturada erginiň şol göwrümi ýaly göwrümi saklan ýogdaýynda döretjek basyşyna deňdir.

Osmos basyşlary deň bolan erginlere *izotoniki* (izoosmotiki) *erginler* diýilýär. Ösümlikleriň we janly organizmleriň işleýşinde osmos basyşynyň örän uly ähmiýeti bar. Organizmiň öýjüklerinde eredilen maddanyň we suwuň paýlanmasyny osmos sazlaýar.

Osmos basyşynyň uly bahalara ýetip bilýändigine üns bermeli. Mysal üçin, 0 °C-de düzüminde eredilýän maddanyň 1 moly bar bolan 22,4 L erginde, osmos basyşy 1 atm deň bolýar.

§ 4.6. Ideal däl erginler

Adatda, erginleriň aglabasy ideal erginleriň kada-kanunlaryna boýun egmeýär. Erginleriň tebigaty örän çylşyrymly. Komponentleriň molekulaara özaratäsiri erginiň beýleki häsiýetlerine hem täsir edýär. Eredilýän maddanyň bölejikleri bilen eredijiniň molekulalarynyň arasyndaky özaratäsire solwatlaşma diýilýär. Eger-de erediji hökmünde suw ulanylýan bolsa, onda gidratlaşma diýilýär. Eredilen maddanyň bölejikleriniň eredijiniň molekulalary bilen özaratäsiri netijesinde, örän durnuksyz himiki birleşmeler emele gelýärler, emma olaryň, adaty himiki birleşmelerden tapawutlylykda, hemişelik düzümleri bolmaýar.

Belli bolşy ýaly, ideal erginiň i komponentiniň himiki potensialy:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i, \quad (4.44)$$

deňleme bilen aňladylýar. Bu ýerde $\mu_i^0 - i$ komponentiň himiki potensialy.

İdeal erginleriň häsiýetlerini hasaplamaga degişli deňlemeleri, ideal dälleriňki üçin ulanmak maksady bilen i ş j e ñ l i k diýen düşünje girizilen

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i, \quad (4.45)$$

bu ýerde a_i – i komponentiň aktiwligi ($a_i = \gamma_i \cdot x_i$; γ_i – i ş j e ñ l i k koeffisiýenti).

Real erginleriň häsiýetleri ideal erginler üçin alnan Raul kanunundan gyşarýarlar. Şonda gyşarma polozitel tarapa-da, otrisatel tarapa-da bolup bilýär.

Polozitel gyşarmada ergin emele gelende, ýylylyk siňdirilýär ($\Delta H > 0$), şeýle-de, göwrüm giňelýär ($\Delta V > 0$). Otrisatel gyşarmasy bolan erginler emele gelenlerinde, ýylylyk bölünip çykýar ($\Delta H < 0$), şeýle-de, göwrüm kiçelýär ($\Delta V < 0$).

Real erginleriň häsiýetleriniň ideal erginleriňkiden gyşarmasy eredilen maddanyň bölejikleriniň we eredijiniň molekulalarynyň arasyndaky täsir bilen düşündirilýär. Şonda, esasan, 2 sany üýtgeşme (bölejikleriň arasynda täsirleşme güýjüniň üýtgemegi we bölejikleriň ortaça möçberiniň üýtgemegi) ýüze çykýar.

Molekulalaryň arasyndaky täsirleşme güýjüni şeýle belläliň:

F_{A-A} – A maddanyň molekulalarynyň arasyndaky täsirleşme güýji;

F_{B-B} – B maddanyň molekulalarynyň arasyndaky täsirleşme güýji;

F_{A-B} – dürli molekulalaryň arasyndaky täsirleşme güýji.

Eger-de $F_{A-A} > F_{A-B} < F_{B-B}$ bolsa, ol real erginleriň häsiýetleriniň polozitel gyşarmasynyň sebäbi bolup bilýär. $F_{A-A} < F_{A-B} > F_{B-B}$ bolmagy, otrisatel gyşarma sebäp bolar.

Gyşarmagyň başga bir sebäbi, uçujy garyndyda molekulalaryň assosiasıasy we dissosiasıasy bilen düşündirilýär. Komponentleriň arasynda birleşmeleriň emele gelmegi otrisatel gyşarmany döredýär, arassa komponentde assosirlenen kompleksleriň uçujy garyndyda dargamasy bolsa, polozitel gyşarma getirýär.

FAZALAR DEŇAGRAMLYLYGYNÝŇ TERMODINAMIKASY

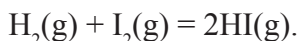
5. BIR KOMPONENTLI SISTEMALARDA FAZALAR DEŇAGRAMLYLYGY

§ 5.1. Esasy düşüňjeler we kesgitlemeler

Birnäçe fazadan ybarat bolan sistema *geterogen* diýilýär. Diňe bir fazadan ybarat bolan sistema bolsa *gomogen* diýilýär. Sistemanyň beýleki böleklerinden üst araçägi bilen aýrylan, düzümi, fiziki we himiki häsiýetleri boýunça birmeňzeş bolan bölekler toplumyna *faza* diýilýär. Birnäçe fazadan ybarat bolan sistemadaky deňagramlygyga *geterogen ýa-da faza deňagramlygygy* diýilýär.

Sistemadan çykaryp bolýan we ondan daşarda erkin ýagdaýynda bolup bilýän madda *komponent* ýa-da *düzüji madda* diýilýär. Meselem, natriý hloridiniň suw ergininde diňe H_2O we $NaCl$ düzüji maddalardyr. Eger-de deňagram sistemada reaksiýa geçýän bolsa, onda düzüji maddalaryň mukdarlary birek-birege bagly bolýar we fazanyň düzümini kesgitlemek üçin hemme maddalaryň konsentrasiýalaryny bilmek zerur bolmaýar. Islendik fazanyň düzümini aňlatmak üçin ýeterlik bolan düzüji maddalaryň iň az sanyna berlen sistemanyň *garaşsyz komponentleriniň sany* diýilýär. Ol düzüji maddalaryň umumy sanynyndan olaryň konsentrasiýalaryny baglanyşdyrýan deňlemeleriň sanyny aýyrmak bilen kesgitlenilýär. Ony mysalda görkezip bolýar. Öz aralarynda himiki täsirleşmeýän gaz görnüşli wodoroddan, geliden we argondan ybarat bolan garyndyda düzüji maddalaryň sany garaşsyz komponentleriň sanyna, ýagny 3-e deň.

Ýene-de bir mysal, üç sany, ýagny HI , H_2 , I_2 gazlaryň garyndysynda mümkin bolan reaksiýany şeýle ýazyp bolýar:

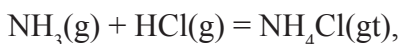


Ol maddalaryň konsentراسيýalarynyň arasynda deňagramlylyk konstantasy

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}$$

bilen kesgitlenilýän gatnaşyk bar. Şonuň üçin, düzüji maddalaryň ikisiniň konsentراسيýasy belli bolsa (mysal üçin H_2 , HI), üçünjiniňkini (I_2) tapyp bolýar. Şeýlelikde, garaşsyz komponentleriň sany ikä deň ($3 - 1 = 2$) bolýar; bu ýerde 3 – düzüji maddalaryň sany, 1 – olaryň konsentراسيýalaryny baglanyşdyrýan deňlemäniň sany.

Geterogen sistemalarda hem şolar ýaly edip, garaşsyz komponentleriň sanyny kesgitleýärler. Mysal üçin:



reaksiýa garyndysynda düzüji maddalaryň sany 3-e deň bolsa, garaşsyz komponentleriň sany 2-ä deňdir.

Geterogen sistemalarda deňagramlylyk, degişli termodinamiki şertleriň ýerine ýetirilmegi bilen häsiýetlendirilýär: ilki bilen, her bir komponentiň himiki potensialy hemme fazalarda deň bolmaly. Mysal üçin, iki fazaly sistemada:

$$\mu_{i(\text{I})} = \mu_{i(\text{II})}. \quad (5.1)$$

Eger-de sistemanyň deňagramlylygyna basyş we temperatura täsir edýän bolsa, onda olar hem hemme fazalarda, degişlilikde, deň bolmaly:

$$p_{(\text{I})} = p_{(\text{II})}, \quad (5.2)$$

$$T_{(\text{I})} = T_{(\text{II})}. \quad (5.3)$$

Daşky şertleriň (p we T) sähelçe üýtgemesi komponentleriň himiki potensiallarynyň, degişlilikde, ujypsyz üýtgemegine getirer:

$$\mu_{i(\text{I})} + d\mu_{i(\text{I})} = \mu_{i(\text{II})} + d\mu_{i(\text{II})}. \quad (5.4)$$

Onda

$$d\mu_{i(\text{I})} = d\mu_{i(\text{II})}. \quad (5.5)$$

Komponentiň bir fazadan beýlekisine (mysal üçin birinjiden ikinjisine) özakymyna geçmeginiň termodinamiki şerti:

$$\mu_{i(\text{I})} > \mu_{i(\text{II})}. \quad (5.6)$$

Geçme prosesleri himiki potensiallar deňleşýänçä dowam eder.

Faza deňagramlylygynyň esasy kanuny, *Gibbs fazalar düzgün-namasy* ady bilen bellidir. Ol maddalaryň bir fazadan beýlekisine geç-mesi mümkin bolan geterogen sistemalarda öwrülmeleri öwrenmek üçin termodinamikany ulanmaklygyň esasyalarynyň biridir.

Gibbs faza düzgünnamasy deňagramlylyk ýagdaýyndaky geterogen sistemanyň komponentleriniň we fazalarynyň arasynda san baglanyşygyny (oňa faza deňagramlylygynyň *esasy kanuny* hem diýilýär) görkezýär:

$$C = K - F + 2, \quad (5.7)$$

bu ýerde K – komponentleriň sany, F – fazalaryň sany, 2 – berlen sis-tema täsir edýän daşarky parametrleriň sany (basyş we temperatura), C – erkinlik dereje sany.

Erkinlik dereje sany sistemanyň wariantlylygyny häsiýetlen-dirýär, ýagny fazalaryň sanyna we tebigatyna täsir etmezden, käbir aralykda üýtgedip bolýan garaşsyz parametrleriň (p , T we konsen-trasiýa) sanyny görkezýär. (5.7) kanundan görnüşi ýaly, sistemanyň erkinlik dereje sany komponentleriň sanynyň artmagy we fazalaryň sanynyň azalmagy bilen ulalýar. $C = 0$ bolanda sistema erkinlik de-rejesi boýunça wariantsyz bolup, fazalaryň sany iň uly bolýar; şonuň ýaly-da sistema bir wariantly ($C = 1$), iki wariantly ($C = 2$) we başgalar bolup bilýär. Umuman, fazalaryň sany $(K + 2)$ -den uly bolup bilmez:

$$F \leq K + 2.$$

Sistemalary fazalarynyň sany boýunça bir fazaly, iki fazaly we başgalara, komponentleriniň sany boýunça bir komponentli, iki kom-ponentli we başgalara bölýärler.

§ 5.2. Suwuň ýagdaý diagrammasy

Bir komponentli sistemalarda fazalar dürli agregat hallarynda bolan şol bir arassa maddadan ybaratdyrlar:

$$\begin{aligned} \text{Suwuk} &\Leftrightarrow \text{bug}, \\ \text{kristal} &\Leftrightarrow \text{suwuk}, \\ \text{kristal} &\Leftrightarrow \text{bug}. \end{aligned}$$

Eger-de madda dürli kristallik modifikasiýada bolup bilýän bol-sa, onda olaryň her biri aýratyn faza hasap edilýär:

$$\text{kristal (I)} \Leftrightarrow \text{kristal (II)}.$$

Mysal üçin, kükürdiň romb we monoklin modifikasiýalarynyň arasyndaky deňagramlylyk

$$S(\text{romb}) \Leftrightarrow S(\text{monokl}).$$

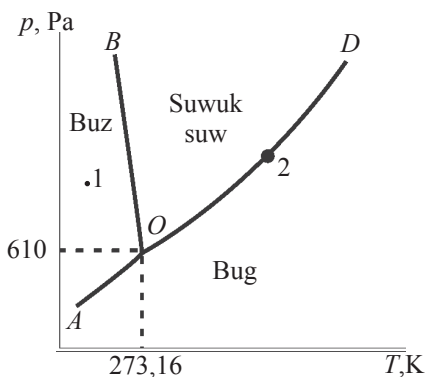
Bir komponentli ($K = 1$) sistemalar üçin Gibbs fazalar düzgünnamasy:

$$C = K - F + 2 = 3 - F. \quad (5.8)$$

Görnüşi ýaly, sistemada fazalaryň sany üçden uly bolup bilmez, başgaça aýdylanda bir komponentli sistemalar bir fazaly, iki fazaly we üç fazaly bolup biler.

Sistemanyň ýagdaýynyň we ondaky fazalar deňagramlylygynyň daşky şertlere ýa-da onuň düzümine baglylygyny aňladýan diagramma *ýagdaý ýa-da faza diagrammasy* diýilýär. 5.1-nji suratda suwuň ýagdaý diagrammasy şekillendirilen. Görnüşi ýaly, üç sany egri diagrammanyň tekizligini üç bölege bölýär. Olaryň her biri suwuň agregat ýagdaýlarynyň birine degişlidirler (buz, suwuk, bug).

Egrileriň özleri bolsa, degişli iki fazanyň arasyndaky deňagramlylygy aňladýarlar. «OD» egri suwuk suwuň doýgun bugunyň basyşynyň temperatura baglylygyny görkezýär (suwuk \Leftrightarrow bug), oňa *bugarma egrisi* diýilýär; «OB» egri suwuň doňma temperaturasynyň daşky basyşa baglylygyny görkezýär (kristal \Leftrightarrow suwuk), oňa *ereme egrisi* diýilýär; «OA» egri buzuň üstündäki buguň basyşynyň temperatura baglylygyny görkezýär (kristal \Leftrightarrow bug), oňa *wozgonka egrisi* diýilýär.



5.1-nji surat. Ýokary bolmadyk basyşlarda suwuň ýagdaý diagrammasy

«O» nokat bir wagtyň özünde buguň, buzuň we suwuk suwuň arasyndaky deňagramlylygy aňladýar. Bu diagramma üçin Gibbs fazalar düzgünnamasynyň ulanylyşyna garalyň. Diagrammanyň bir fazaly böleklerinde, mysal üçin, (·) 1 bilen belgilenen ýerinde erkinlik dereje sany $C = 3 - 1 = 2$. Ol bu bölekde sistemanyň fazalarynyň sanyna we görnüşine täsir etmezden temperaturany we basyşy garaşsyz üýtgedip bolýandygyny aňladýar.

Bug egrisiniň üstünde (·) 2 nokatda erkinlik dereje sany $C = 3 - 2 = 1$. Ol bu ýerde temperaturanyň ýa-da basyşyň diňe birini erkin üýtgedip bolýandygyny görkezýär. Şonda ikinji parametr birinjä laýyklykda üýtgemeli (suwuk we bug fazalar üýtgemän galýarlar). Bu netijäniň «OD» egriniň uzaboýuna degişlidigini bellemek gerek. Bu egri üçin alnan erkinlik dereje sany baradaky netije egrileriň beýlekilerine hem degişlidir.

«O» nokatda deňagramlylyk ýagdaýda şol birwagtda üç faza (buz, suwuk, bug) bar, sistemanyň erkinlik dereje sany $C = 3 - 3 = 0$, ýagny sistema wariantsyzdyr. Beýle diýildigi, suwuň üç fazasy hem bir wagtyň özünde deňagramlylyk ýagdaýda diňe kesgitli şertlerde, ýagny basyş 610 Pa-a we temperatura 273,16 K-e deň bolan halatynda bolup bilýär. Bu nokada *üçleýin* nokat hem diýilýär.

§ 5.3. Bir komponentli sistemada faza öwrülişmeler. Klapeýron-Klauzius deňlemesi

Ýokarda bellenilişi ýaly, geterogen sistemanyň deňagramlylygy komponentiň himiki potensialynyň iki fazada-da deň bolmagy bilen kesgitlenilýär. Öz gezeginde, arassa maddanyň himiki potensialy bolsa, sistemanyň temperaturasyna we basyşyna bagly:

$$d\mu_{i(I)} = -S_{(I)} dT + V_{(I)} dp, \quad (5.9)$$

$$d\mu_{i(II)} = -S_{(II)} dT + V_{(II)} dp. \quad (5.10)$$

Onda sistemanyň deňagramlylyk ýagdaýy $d\mu_{i(I)} = d\mu_{i(II)}$ üçin alarys:

$$dp/dT = \Delta S / \Delta V, \quad (5.11)$$

bu ýerde $\Delta S = (S_{(II)} - S_{(I)})$ – entropiýanyň üýtgemesi, $\Delta V = (V_{(II)} - V_{(I)})$ – göwrümiň üýtgemesi. Öwrülişikli izoterma prosesi üçin belli bolan deňlemeden peýdalanýarys:

$$\Delta S = \Delta H_{f.o}/T,$$

bu ýerde $\Delta H_{f.o}$ – faza öwrülişme ýylylygy (J/mol), T – faza öwrülişme temperaturasy (K). Onda,

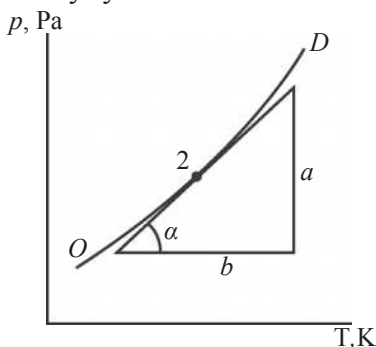
$$dp/dT = \Delta H_{f.o}/(T\Delta V). \quad (5.12)$$

Bu aňlatma *Klapeýron – Klauzius deňlemesi* ady bilen bellidir. dp/dT önümiň alamaty faza öwrülişme ýylylygynyň $\Delta H_{f.o}$ we göwrüm üýtgemegiň ΔV alamatlary bilen kesgitlenilýär. Ereme, bugarma we wozgonka prosesleriniň ýylylygynyň položitelidigini göz önünde tutsak, onda ol önümiň alamaty diňe ΔV alamaty bilen kesgitlenilýär. Mysal üçin, bugarma prosesinde $\Delta V = V_b - V_s > 0$ bolany üçin, $dp/dT > 0$ (*OD* egri). Ereme prosesinde belli bolşy ýaly, suw üçin $\Delta V = V_s - V_{kr} < 0$, onda $dp/dT < 0$, başgaça aýdylanda temperaturanyň ýokarlanmagy basyşyň peselmegine getirýär (*OB* egri, 5.1-nji surat).

(5.12) deňlemäni bugarma prosesi üçin

$$dp/dT = \Delta H_{bug}/(T\Delta V) \quad (5.13)$$

ýazyp, grafiki şekillendirýäris (5.2-nji surat). Suwuklygyň esasy häsiýetleriniň biri, onuň *doýgun bugunyň basyşy* bolup, ol suwuklygyň bugarma ukybyny we başga birnäçe aýratynlyklaryny häsiýetlendirýär. Suwuklygyň molekulalary elmydama ýylylyk hereketdedirler. Kinetiki energiýasy ýeterlik derejede uly bolan molekulalar suwuklygyň üst ýüzünden üzülip gaz görnüşli faza, ýagny buga öwrülýärler. Şolar ýaly prosese *bugarma* diýilýär.



5.2 -nji surat. Suwuklygyň üstündäki doýgun bugunň basyşynyň temperatura baglylygy

Suwuklygyň ýüzünden üzülen molekulalaryň bir bölegi tertipsiz hereketleriň netijesinde, energiýasyny ýitirip ýene-de suwuk halyna geçýär (kondensirlenme), beýleki bölegi bolsa gaz görnüşinde galýar. Şeýlelikde, suwuklygyň üst ýüzünde, şol bir wagtda, iki proses: (bugarma we kondensirlenme) geçýär. Eger-de ol prosesler ýapyk giňişlikde geçirilse, onda birnäçe wagtdan soň bugarmagyň we kondensirlenmegiň tizlikleri deňleşýärler: suwuk we gaz görnüşli fazalar dinamiki deňagramlylyk ýagdaýynda saklanýarlar. Berlen temperaturada suwuk faza bilen deňagramlylyk ýagdaýda saklanýan buga *doýgun bug* diýilýär. Şol buguň molekulalarynyň gabyň diwarlaryna we suwuklygyň üstüne berýän basyşyna *doýgun buguň basyşy* ýa-da gysgaça *buguň basyşy* diýilýär.

Bugarmaklyk, belli bolşy ýaly, suwuklykda saklaýan güýçleri ýeňip geçmek üçin ýeterlik kinetiki energiýasy bolan molekulalaryň suwuklykdan üzmekleri bilen şertlendirilýär. Olar ýaly molekulalaryň sany bolsa, Bolsman kanunyndan görnüşi ýaly, temperaturanyň ulalmagy bilen dereje baglanyşygynda artýar:

$$N_E = N \cdot e^{-\frac{E}{k \cdot T}}.$$

Şonuň üçin hem, temperaturanyň ýokarlanmagy bilen buguň dykzlygy we onuň basyşy örän çalt ulalýar. Buguň basyşy suwuklygyň üstündäki basyş bilen deňleşende, suwuklyk *gaýnap* başlaýar: suwuklygyň tutuş göwrüminden bug düwmejikleri çykýarlar, suwuklyk uly tizlik bilen bug halyna geçýär. Şeýlelikde, *gaýnama prosesi* hem bugarma ýaly, bug emele gelmegiň bir görnüşidir.

Standart atmosfera basyşynda ($1,013 \cdot 10^5$ Pa) arassa suwuklygyň gaýnama temperaturasy onuň esasy hemişelikleriniň biridir. Ol ululyk suwuklyklaryň köpüsi üçin kesgitlenen we maglumat kitaplarynda [M] berlen.

(5.13) deňlemäni bugarma prosesi üçin aşakdaky görnüşe getirip bolýar:

$$\Delta H_{\text{bug}} = T \cdot (dp/dT) \cdot (V_b - V_s),$$

bu ýerde ΔH_{bug} – molýar bugarma ýylylygy (J/mol), V_b – buguň molýar göwrümi (m^3/mol), V_s – suwuklygyň molýar göwrümi (m^3/mol), dp/dT – basyşyň temperatura baglylyk egrisinde (5.2-nji surat) berlen nokada, mysal üçin $(\cdot)^2$, galtaşma çyzygyň egilme burçunyň tangensi.

Bu deňleme, köplenç, bugarma ýa-da doýgun buguň basyşyny hasaplamak üçin ulanylýar. Emma hasaplamalar üçin zerur bolan, berlen şertlere degişli, molýar göwrümleri (buguň we suwuklygyň) maglumat kitaplaryndan tapyp bolmaýar. Şeýle-de, grafikden galtaşmanyň burçunyň tangensi tapylanda, uly nätaklyklyklar ýüze çykýar. Şonuň üçin (5.13) deňlemäni amaly hasaplamalar üçin ulanmaklyk oňaýsyz bolýar.

Bugarma we wozgonka prosesleri üçin Klapheyron-Klauzius deňlemesini başga hili görnüşe getirmek has amatly bolýar. Onuň üçin suwuk we gaty halyndaky suwuň göwrüminiň buguňka görä has kiçidigini göz önünde tutup ($V_b \gg V_s$; $V_b \gg V_{gt}$), ol prosesler üçin göwrüm üýtgemeleri

$$\Delta V = V_b - V_s,$$

$$\Delta V = V_b - V_{gt},$$

buguň göwrümüne deň diýip, kabul edip bolýar:

$$\Delta V = V_b$$

Bugy bolsa ideal gaz diýip, hasap edip, (Mendeleyew-Klapheyron deňlemesinden gazyň bir moly üçin) ýazyp bolýar:

$$V_b = RT/p. \quad (5.14)$$

Bu gatnaşyklary göz önünde tutup, Klapheyron-Klauzius deňlemesini aşakdaký görnüşe getirip bolýar:

$$d \ln p / dT = \Delta H_{\text{bug}} / (RT^2) - \text{bugarma prosesi üçin,}$$

$$d \ln p / dT = \Delta H_{\text{woz}} / (RT^2) - \text{wozgonka prosesi üçin.}$$

Alnan deňlemeleri analitiki we grafiki usullar bilen çözüp bolýar.

Bugarma prosesi üçin deňlemäni grafiki usulynda çözmek mak-sady bilen, ondan kesgitsiz integral alýarys, şonda ΔH_{bug} temperatura bagly däl diýip, hasap edýäris:

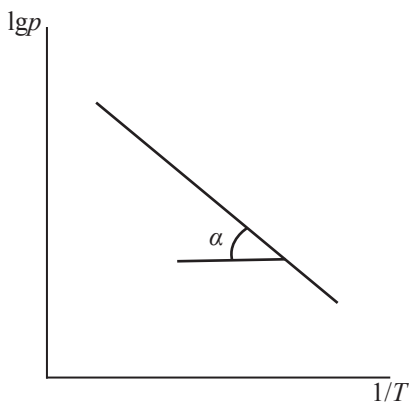
$$\ln p = -\Delta H_{\text{bug}} / R \cdot (1/T) + B'$$

ýa-da

$$\lg p = -\Delta H_{\text{bug}} / (2,3 R) \cdot (1/T) + B. \quad (5.15)$$

Alnan deňlemeden görnüşi ýaly, $\lg p = f(1/T)$ baglanyşyk göni çyzygy berýär (5.3-nji surat). Grafikden göni çyzygyň egilme burçunyň tangensi boýunça bugarma ýa-da wozgonka ýylylygyny hasaplap bolýar:

$$\text{tg} \alpha = a/b = \Delta \lg p / (\Delta 1/T),$$



5.3-nji surat. Suwuklygyň doýgun bugunyň temperatura baglylygy

(5.15) deňlemeden, $\Delta H_{\text{bug}} = -2,3 \cdot R \cdot \text{tg} \alpha$.

Analitiki usulynda çözmek üçin kesgitli, ýagny p_1 -den p_2 -ä we degişlilikde, T_1 -den T_2 -ä çenli aralykda integrirläp alarys:

$$\lg(p_2/p_1) = [\Delta H_{\text{bug}}/(2,3 \cdot R)] \cdot (1/T_1 - 1/T_2). \quad (5.16)$$

Bu deňlemeden molýar bugarma ýylylygyny hasaplap bolýar. Onuň üçin buguň basyşynyň bahasyny iki temperaturada bilmek zerur:

$$\Delta H_{\text{bug}} = [2,3 R \cdot \lg(p_2/p_1)]/(1/T_1 - 1/T_2). \quad (5.17)$$

Bugarma ýylylygynyň belli bahasyndan peýdalanyp, (5.17) deňlemeden buguň basyşyny haýsy hem bolsa başga, üçünji temperatura üçin hasaplap bolýar.

Mysal. Aşakdaky maglumatlardan

T, K	88,2	92,2	48,2	104,2	112,2
$p \cdot 10^{-3}, \text{Pa}$	8,0	13,31	20,62	53,24	101,3

peýdalanyp, 88 K-den 113 K temperatura interwalynda (aralygynda) metanyň ortaça bugarma ýylylygyny hasaplalyň.

Çözülişi. Hasaplamagy iki usul bilen geçirip bolýar.

Analitiki usul: onuň üçin

$$\lg(p_2/p_1) = [\Delta H_{\text{bug}}/(2,3 \cdot R)](1/T_1 - 1/T_2)$$

deňlemeden peýdalanýarys. Temperaturalaryň haýsy hem bolsa iki sanysyna degişli basyşlaryň bahalaryny berlen maglumatlardan alyp, bu deňlemä goýup hasaplamlar geçirýäris:

$$\lg((101,3 \cdot 10^3)/(8,0 \cdot 10^3)) = \Delta H_{\text{bug}} / (2,3 \cdot 8,31) \cdot (1/88,2 - 1/112,2),$$

$$\lg 12,66 = (\Delta H_{\text{bug}} / 19,1) \cdot (1,134 - 0,891) \cdot 10^{-2},$$

$$\Delta H_{\text{bug}} = (1,10 \cdot 19,1) / (0,243 \cdot 10^{-2}) = 21,01 / (0,243 \cdot 10^{-2}),$$

$$\Delta H_{\text{bug}} = 8614 \text{ J/mol}.$$

Grafiki usul.

$\lg p - 1/T$ baglanyşyk göni çyzyk berýär [(5.15) deňleme]. Şol göniniň egilme burçunyň tangensi boýunça, ýagny $\text{tg} \alpha = -\Delta H_{\text{bug}} / (2,3 \cdot R)$ gatnaşykdan bugarma ýylylygyny kesgitlep bolýar. Meseläniň şerti boýunça, berlen maglumatlaryň esasynda $\lg p$ we $1/T$ tapýarys:

$$(1/T) \cdot 10^3, \text{ K}^{-1} \quad 11,34; \quad 10,89; \quad 10,21; \quad 9,62; \quad 8,91$$

$$\lg p \quad 3,903; \quad 4,124; \quad 4,425; \quad 4,726; \quad 4,972$$

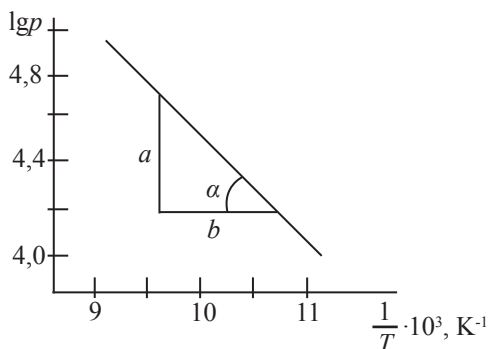
$\lg p = f(1/T)$ grafigini gurýarys (5.4-nji surat):

Alnan grafikden: $\text{tg} \alpha = a/b$

$$\text{tg} \alpha = \Delta \lg p / \Delta (1/T) = (\lg p_2 - \lg p_1) / (1/T_1 - 1/T_2),$$

$$\text{tg} \alpha = (4,67 - 4,18) / (9,62 - 10,75) \cdot 10^{-3} = -0,96 / (2,25 \cdot 10^{-3}) = -434 \text{ K}.$$

Onda $\Delta H_{\text{bug}} = -2,3 \cdot R \cdot \text{tg} \alpha = 2,3 \cdot 8,31 \cdot (-427) = 8289 \text{ J/mol}.$



5.4-nji surat. Metanyň doýgun bugunyň basyşynyň temperatura baglylygy

Iki usul bilen kesgitlenen bugarma ýylylygynyň bahalary kanagatlanarly gabat gelýärler (metanyň hakyky bugarma ýylylygy 8190 J/mol-a deňdir).

§ 5.4. Mono – we enantiotrop faza öwrülmeler

Eger-de gaty madda birnäçe kristallik polimorf modifikasiýalaryny emele getirip bilýän bolsa, onda $p - T$ ýagdaý diagrammasynda, olaryň arasyndaky mono- we enantiotrop faza geçişlerini tapawutlandyrmaly bolýar.

Enantiotrop öwrülişme diýlip, haçanda daşky şertler, mysal üçin temperatura üýtgände, berlen kristallik modifikasiýa beýlekisine öwrülip, şertler dikeldilende bolsa, ilkinji görnüşine gaýdyp gelýän polimorf öwrülişmä aýdylýar. Romb kükürdiniň monokline we yzyna geçmesi enantiotrop öwrülişmä mysal bolup biler.

Rombik kükürt S_r gyzdyrylyp, temperatura 368,5 K-dan geçende ol monoklin kükürde S_m öwrülýär; 368,5 K-de olaryň ikisi deňagramlylykda bolýar. Kükürt fazalaryň dört görnüşinde bolup bilýär: suwuk, iki kristallik we bug ýagdaýynda (5.5 -nji surat). Diagrammanyň tekizligi kükürdiň durnukly dört fazasynda degişli dört bölege bölünen (S_r , S_m , S_s we S_b). Diagrammada dört sany üçleýin nokat bar. *A* nokatda, 368,5 K-de rombig kükürt S_r monoklin kükürde S_m öwrülýär. Bu nokat üç fazanyň wariantsyz deňagramlylygyna degişli: iki gaty (S_r we S_m) we gaz görnüşli fazalar, ol öwrülişme nokady diýlip atlandyrylýar. *C* nokatda, 393 K-de monoklin kükürt ereýär; bu ýerde kükürdiň üç fazasy (suwuk, gaty S_m we gaz görnüşli) wariantsyz deňagramlylyk ýagdaýynda bolýar. *B* nokatda, suwuk kükürt bilen onuň iki kristallik modifikasiýasy deňagramlaşýar. *O* nokatda, durnuksyz üç sany faza: aşagyzyrýlan rombig kükürt (*OB* egri), aşagyzyrýlan suwuk kükürt (*OC* egri) we basyşy monoklin kükürt bilen deňagramlylykda duran buguň basyşyndan (*AC* egri) uly bolan bug (*AO* egri) bar. Ol bug monoklin kükürde görä doýgun bolar. *O* nokatda, üç sany durnuksyz faza, metastabil (pes durnukly) sistemany emele getirýär.

Monotrop öwrülmä mysal edip, ýagdaý diagrammasy 5.6-njy suratda şekillendirilen benzofenony (C_6H_5)₂CO görkezip bolýar. Benzofenonyň 298 K-de ereýän α -modifikasiýasy, elmydama metastabil ýagdaýda bolup, özakymyna 321 K-de ereýän β -modifikasiýasyna öwrülip bilýär. Emma yzyna öwrülişme geçmeýär. AC egri α -modifikasiýasy bilen buguň arasyndaky deňagramlylygy häsiýetlendirýär; BD egri β -modifikasiýasy bilen buguň arasyndaky deňagramlylygy görkezýär. Modifikasiýalar atmosfera basyşynda, degişlilikde, C we D nokatlarda ereýärler.

Diagrammadan görnüşi ýaly, α -modifikasiýanyň kristallarynyň bugunyň basyşy β -modifikasiýasynyň bugunyň basyşyndan uly. Şonuň üçin özakymlaýyn öwrülişme diňe α -modifikasiýadan β -modifikasiýa tarap mümkin. Faza öwrülişmelerde ilki has durnuksyz modifikasiýa emele gelýär, ýagny proses basgançaklaýyn geçýär. Biziň mysalymyzda suwuk benzofenon T_1 temperatura (E nokat; buguň basyşy p_E) çenli aş sowadylanda, ilki metastabil α -fazanyň kristallary bölünip çykýar (A nokat; buguň basyşy p_A). Ondan soň sowadylma dowam etdirilende, β -fazanyň kristallary bölünýär (B nokat; buguň basyşy p_B).

6. IKI KOMPONENTLI SISTE- MALAR. SUWUK UÇUJY GARYNDYLARYŇ TERMODINAMIKASY

§ 6.1. Uçujy garyndylaryň umumy basyşynyň kada-kanunlary. Bug – su- wuklyk sistemalarda faza deňagramlylygy

Iki sany uçujy suwuklykdan emele gelen ergine uçujy ergin (garyndy) diýilýär. Uçujy suwuklyk diýlip bolsa, adaty temperaturalarda üstündäki doýgun bugunyň basyşy ýeterlik derejede ýokary bolan suwuklyga aýdylýar.

Uçujy garyndylary k o w g y (peregónka) usuly bilen arassa komponentlere bölüp bolýar. Ol usul arassa suwuklyklary, olaryň tebigy ýa-da tehniki garyndylaryndan almak üçin giňden ulanylýar. Kowgy usuly ergin bilen deňagramlylykda duran buguň umumy basyşynyň kada-kanunlaryna esaslanýar.

Komponentleriň ikisi hem biri-birinde çäksiz ereýärler, erginiň üstündäki bug garyndysy bolsa, ideal erginleriň kanunlaryna boýun egýärler diýip, kabul edilýär; berlen temperaturada arassa ikinji komponentiň doýgun bugunyň basyşy birinjiniňkä görä uly, ýagny $p^{\circ}_1 > p^{\circ}_2$ diýlip hasaplanylýar. Dýugem-Margulis deňlemesini

$$x_1 d\lg p_1 + x_2 d\lg p_2 = 0 \quad (6.1)$$

we Dalton kanunyny

$$p_1 = p \cdot x'_1 ; p_2 = p \cdot x'_2 \quad (6.2)$$

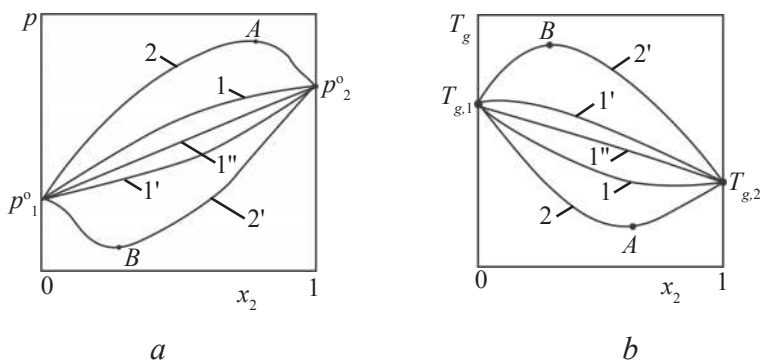
bilelikde çözüp, buguň umumy basyşynyň kada-kanunyny aňladýan deňlemäni çykaryp bolýar:

$$\frac{dp}{dx_2} = \frac{dp_2}{dx_2} \left(1 - \frac{x_2 \cdot x'_1}{x_1 \cdot x'_2} \right), \quad (6.3)$$

bu ýerde $\frac{x_2 \cdot x'_1}{x_1 \cdot x'_2} = \alpha$ – bölünme koeffisiýenti, onuň bahasy berlen suwuk garyndynyň düzümi bilen buguň düzüminiň arasyndaky gatnaşygy görkezýär: eger-de $\alpha=1$ bolsa, erginiň komponentle-

rini kowgy usuly bilen bölüp bolmaýar; sebäbi, şonda $x_2 = x_2'$ we $x_1 = x_1'$ bolýar (ýokaryk galýan buguň düzümi gyzdyrylýan suwuk garyndynyň düzümi bilen gabat gelýär). Kowgy işini amala aşyrmak üçin $\alpha \neq 1$ bolmagy zerur, şonda α birlikden näçe köp tapawutlansa, şonça-da komponentleri bölmek ýeňil bolýar.

Buguň umumy basyşynyň erginiň düzümine baglylygynyň iki sany görnüşine degişli, uçujy garyndylaryň iki dürlüsini tapawutlandyrýarlar. 6.1-nji suratda ekstremal nokatlary (1, 1' we 1''-egripler) bolmadyk egripler we ekstremal nokatlary (2, 2' – egripler) bolan egripler görkezilen.



6.1-nji surat. Buguň umumy basyşynyň (a) we gaýnama temperaturasyň (b) erginiň düzümine baglylygy

Buguň basyşynyň we gaýnama temperaturasyň uçujy garyndynyň düzümine baglylyk diagrammalarynyň birek-birege tersleýin görnüşdediklerini bellemek gerek (suratlara seret): buguň basyşynyň egrisindäki «max» nokady (A), gaýnama temperaturasyň egrisinde «min» nokada (A) gabat gelýär.

Indi uçujy garyndynyň üstündäki buguň umumy basyşynyň hem-de bugda we erginde komponentiň otnositel mukdarynyň kada-kannularyna garalyň. Raul kanunyndan belli bolşy ýaly, buguň parsial basyşy komponentiň ergindäki mukdarynyň ulalmagy bilen elmydama ýokarlanýar:

$$\frac{dp_1}{dx_1} > 0 \quad \text{we} \quad \frac{dp_2}{dx_2} > 0.$$

Emma erginiň üstündäki buguň umumy basyşy bolsa, erginiň düzüminiň üýtgemegi bilen hem ulalyp, hem kiçelip bilýär. Eger-de 2-nji komponentiň molýar paýynyň suwuk erginde ulalmagy bilen

buguň umumy basyşy p hem ýokarlanýan bolsa $\left(\frac{dp}{dx_2} > 0\right)$, onda (6.3) deňlemä laýyklykda:

$$1 - \frac{x_2 \cdot x_1'}{x_1 \cdot x_2'} > 0 \quad \text{ýa-da} \quad \frac{x_2'}{x_1'} - \frac{x_2}{x_3} > 0, \quad (6.4)$$

$$\frac{x_2'}{x_1'} > \frac{x_2}{x_3}, \quad \text{şeýlelikde:} \quad \left. \begin{array}{l} x_2' > x_2 \\ x_1' < x_1 \end{array} \right\} \quad (6.5)$$

alarys.

Indi onuň tersine, ýagny 2-nji komponentiň molýar paýynyň erginde ulalmagy bilen buguň umumy basyşy peselýän bolsa, onda (6.3) deňleme boýunça:

$$x_2 > x_2' \quad \text{we} \quad x_1 < x_1'. \quad (6.6)$$

(6.5) we (6.6) deňsizlikler **birinji Konowalow kanunyny** aňladýarlar: *iki sany suwuklykdan ybarat bolan ergine komponentleriň haýsy hem bolsa biriniň berlen temperaturada goşulmagy bilen buguň umumy basyşy ýokarlanýan bolsa ýa-da berlen basyşda garyndynyň gaýnama temperaturasy peselýän bolsa, onda erginiň üstündäki bug şol komponente oňnositel baýdyr.*

Uçujy garyndynyň birinji görnüşleri (1,1' we 1" -egriler) üçin, ikinji komponentiň ergindäki mukdarynyň köpelmegi, buguň umumy basyşyny (p) ýokarlandyrýar, sebäbi, önüm $\frac{dp}{dx_2} > 0$. Şonda ikinji komponentiň bugdaky mukdary ergindäkiniňkä görä köp.

Uçujy garyndylaryň ikinji görnüşleri üçin (2,2' -egriler) $p_1^0 A$ we $p_2^0 B$ egrilerde $\frac{dp}{dx_2} > 0$ bolup, ikinji komponentiň bugdaky mukdary ergindäkä görä uly.

$p_1^0 A$ we $p_1^0 B$ egrilerde bolsa, $\frac{dp}{dx_2} < 0$ bolany sebäpli, 2-nji komponentiň bugdaky mukdary ergindäkä görä az.

Ekstremum nokatlarda (A we B) $\frac{dp}{dx_2} = 0$. Onda (6.3) deňlemeden:

$$1 - \frac{x_2 \cdot x_1'}{x_1 \cdot x_2'} = 0 \quad (6.7)$$

$$\text{ýa-da} \quad x_1' = x_1 \quad \text{we} \quad x_2' = x_2 \quad \text{bolýar} \quad (6.8)$$

(6.8) gatnaşyga **ikinci Konowalow kanuny** diýilýär: *buguň «umumy basyşy – erginiň düzümi» egrisinde (ýa-da «gaýnama temperaturasy – erginiň düzümi» egrisinde) ekstremum nokatlar, düzümi deňagramlylykda duran buguň düzümi bilen birmeňzeş bolan erginlere degişlidir. Şolar ýaly düzümi bolan uçujy garyndylara azeotrop (bölünmän gaýnaýan) erginler diýilýär. Olar ýaly erginleri arassa komponentlere kowgy usuly bilen dargadyp bolmaýar. Olar özlerini bir komponentli sistemalar ýaly alyp barýarlar.*

Binar azeotrop erginleriň käbirleri ($p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$)

A	$t_{\text{gaý}} \text{ (A), } ^\circ\text{C}$	B	$t_{\text{gaý}} \text{ (B), } ^\circ\text{C}$	azeotrop $t_{\text{gaý}}, ^\circ\text{C}$	Massa % A
HCl	-80	H ₂ O	100	108,6	20,6
H ₂ O	100	C ₂ H ₅ OH	78,3	78,1	4,0
C ₆ H ₆	80,2	C ₂ H ₅ OH	78,3	68,2	32,0

Standart basyşda azeotrop sistemalaryň köpüsi üçin takyk gaýnama temperaturalary we düzümleri kesgitlenen we maglumat kitapларында berilýärler.

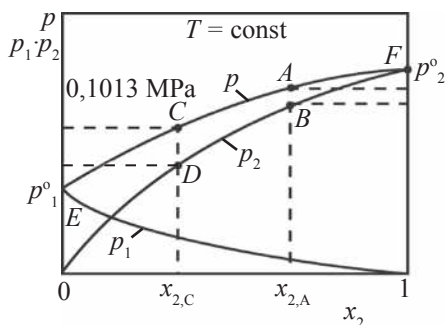
§ 6.2. Çäksiz ereýän suwuklyklaryň uçujy garyndylary

Uçujy suwuk garyndy bilen buguň arasyndaky deňagramlylyk öwrenilende baglanyşyklaryň dört görnüşi ulanylýar:

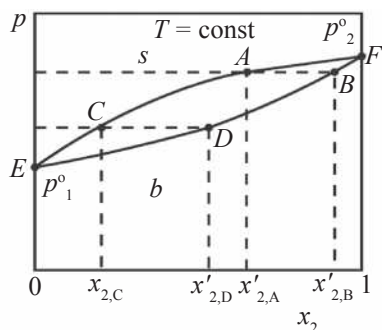
$$p(p_1, p_2) - x_2, p - x_2 (x_2'),$$

$$T_{\text{gaý}} - x_2 (x_2'), \quad x_2' - x_2.$$

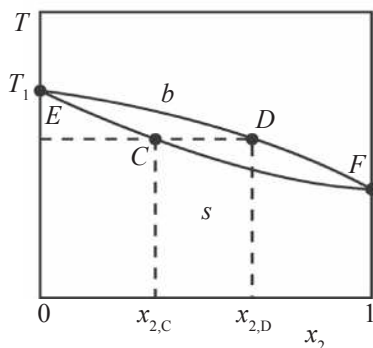
Özaralarynda çäksiz ereýän komponentlerden emele gelen we buguň umumy basyşynyň egrisinde ekstremal nokatlary bolmadyk uçujy suwuk garyndynyň diagrammalaryna seredeliň (6.2-nji surat). $p - x_2$ egrini *buguň basyşynyň egrisi*, $T_{\text{gaý}} - x_2$ egrini bolsa, *gaýnama temperaturasynyň egrisi* diýlip, atlandyrmak kabul edilen.



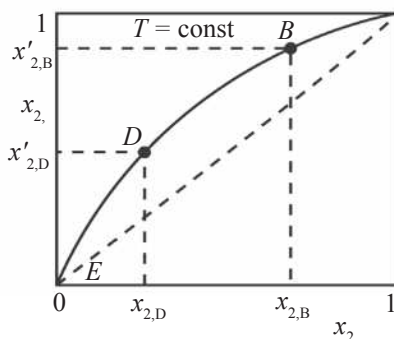
a)



b)



ç)



d)

6.2-nji surat. Buguň basyşynyň (a, b), gaýnama temperaturasynyň (ç) we buguň düzüminiň (d) uçujy garyndynyň düzümine baglylygy

Goý, düzümi $x_{2,A}$ bolan uçujy garyndynyň bugunyň umumy basyşy p_A (A nokat), B nokada deňişli buguň parsial basyşy $p_{2,B}$ deň bolsun (6.2-nji a surat). Şol garyndynyň üstündäki buguň düzümi $x'_{2,B}$ Dalton kanunyna

$$x'_{2,B} = p_{2,B} / p_A \quad (6.9)$$

laýyklykda kesgitlenilýär.

EAF egri (6.2-nji b surat) – buguň umumy basyşynyň uçujy garyndynyň düzümine bolan baglanyşygy (buguň basyşynyň egrisi) aňladýar. EBF egri bolsa, şonuň bilen deňagramlylykda duran buguň düzümine baglanyşygyny görkezýär. Uçujy garyndynyň we buguň A we B nokatlardaky düzümi, deňişlilikde, $x_{2,A}$ we $x'_{2,B}$ bahalara deňdirler.

Goý, uçujy garyndy $1,013 \cdot 10^5$ Pa-da (1 atm) gaýnaýar we düzümi $x_{2,C}$ diýeliň (6.2-nji a surat). Şonda suwuk garyndynyň üstündäki buguň düzümi (6.9) deňleme boýunça kesgitlenilýär:

$$x'_{2,D} = p_{2,D} / 1,013 \cdot 10^5$$

bolýar.

ECF egri (6.2-nji ζ surat) uçujy garyndynyň gaýnama temperaturasynyň, onuň düzümine bolan baglanyşygyny görkezýär. *EDF* egri bolsa – şonuň bilen deňagramlylykda duran buguň düzümine bolan baglanyşygy aňladýar. Uçujy garyndynyň we buguň C we D nokatlardaky düzümi, degişlilikde, $x_{2,C}$ we $x'_{2,D}$ bahalara deňdir. *EDBF* egri (6.2-nji d surat) berlen temperaturada buguň düzüminiň uçujy garyndynyň düzümine bolan baglanyşygy aňladýar. B we D nokatlarda buguň düzümi $x'_{2,B}$ we $x'_{2,D}$ bahalara deňdir. Şeýlelikde, ýokarda görkezilen grafikleriň dört hili görnüşleriniň arasynda takyk baglanyşyk bar. Grafikleriň bir görnüşinden peýdalanylýp, beýlekilerini çyzyp bolýar.

Ideal (hyýaly) uçujy garyndylar. Ideal (hyýaly) erginler üçin sadaja aňlatmany ulanylýp bolýar. *Raul kanunyna* laýyklykda, uçujy suwuklygyň ergininiň üstündäki bugunyň parsial basyşy onuň ergindäki molýar paýyna proporsionaldyr:

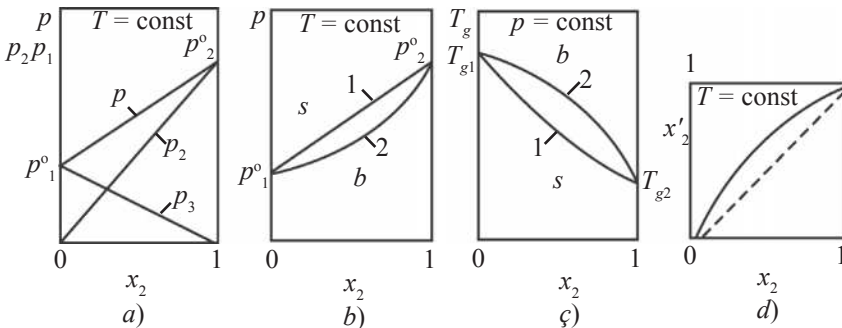
$$p_1 = p^o_1 \cdot x_1; \quad p_2 = p^o_2 \cdot x_2; \quad x_1 + x_2 = 1. \quad (6.10)$$

Dalton kanuny boýunça erginiň üstündäki bugda suwuklyklaryň parsial basyşlary, olaryň bugdaky molýar paýlary (x_1 we x'_2) bilen kesgitlenilýär (6.3-nji b surat):

$$p_1 = p \cdot x'_1; \quad p_2 = p \cdot x'_2, \quad (6.11)$$

bu ýerde p – buguň umumy basyşy, ýagny

$$p = p_1 + p_2. \quad (6.12)$$



6.3-nji surat. Buguň basyşynyň (a, b), gaýnama temperaturasynyň (c) we buguň düzüminiň (d) ideal uçujy garyndynyň düzümine baglylygy

Bu gatnaşyklary bilelikde çözüp, alyp bolýar:

$$p_1^0 \cdot x_1 = p \cdot x_1'; \quad (6.13)$$

$$p_2^0 \cdot x_2 = p \cdot x_2'. \quad (6.14)$$

$$(6.13) \text{ deňlemäni } (6.14)\text{-ünjä bölýäris: } \frac{x_1'}{x_2'} = \frac{p_1^0 \cdot x_1}{p_2^0 \cdot x_2}. \quad (6.15)$$

Görnüşi ýaly, suwuk garyndynyň bugunyň düzümi arassa suwuklyklaryň buglarynyň basyşynyň gatnaşygy bilen kesgitlenilýär.

$p_1^0 = p_2^0$ bolan halatynda:

$$\frac{x_1'}{x_2'} = \frac{x_1}{x_2} \quad (6.16)$$

buguň düzümi erginiň düzümi bilen doly gabat gelýär.

Beýleki halatlarda, ýagny $p_1^0 \neq p_2^0$ şertde beýle deňlik bolmaýar. Mysal üçin, $p_2^0 > p_1^0$ bolanda, buguň düzüminde 2-nji komponentiň mukdary suwuklykdakysyna görä köp bolýar (6.3-nji *d* surat). Gaýnama temperaturasynyň suwuklygyň ýa-da buguň düzümine baglylygy, degişlilikde, 1 we 2 egriler bilen aňladylýar

İdeal däl uçujy garyndylar. Komponentleriň ikisiniň hem ideal däl garyndynyň üstündäki parsial basyşlary, olaryň ergindäki işjeňlikleri bilen kesgitlenilýär:

$$p_1 = p_1^0 \cdot a_1; \quad p_2 = p_2^0 \cdot a_2. \quad (6.17)$$

Onda umumy basyş:

$$p = p_1^0 \cdot a_1 + p_2^0 \cdot a_2 \quad (6.18)$$

ýa-da

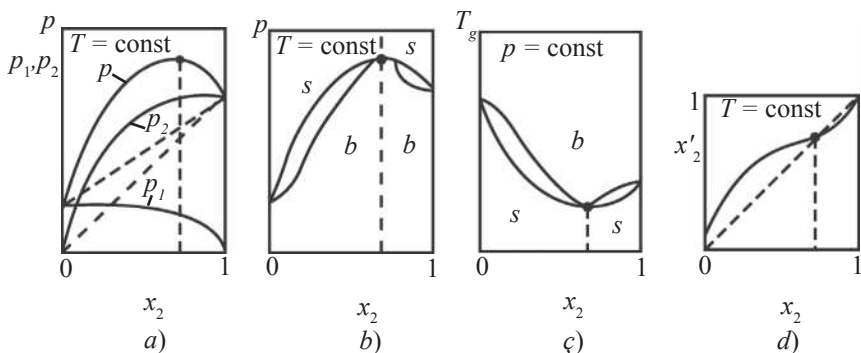
$$p = p^0 \cdot \gamma_1 + (p_2^0 \cdot \gamma_2 - p^0 \cdot \gamma_1) x_2 \quad (6.19)$$

bu ýerde γ_1 we γ_2 – komponentleriň ergindäki işjeňlik koeffisiýentleri, olar erginiň düzümine bagly. Şol sebäpli ideal däl uçujy garyndylar üçin

$$p(p_1, p_2) - x_2$$

baglanyşyk diagrammada egri çyzyk berýär (6.1-nji surat).

Buguň basyşynyň gönümel baglanyşykdan ýokaryk gyşarmasyna položitel (6.1-nji *a* surat, 1-nji we 2-nji egriler), aşak gyşarmasyna bolsa, otrisatel gyşarma (6.1-nji *b* surat, 1'-nji we 2'-nji egriler) diýmeklik kabul edilen.



6.4 -nji surat.

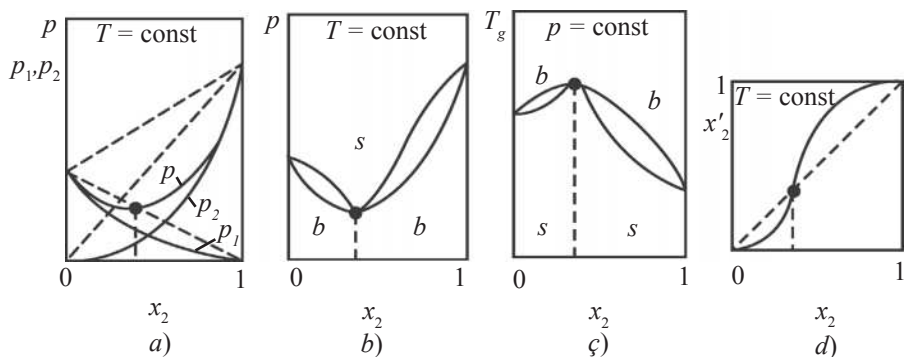
Buguň basyşynyň (a, b), gaýnama temperaturasyňyň (ç) we buguň düzüminiň (d) bug egrisiniň maksimumynda azeotroply uçujy garyndynyň düzümine baglylygy

Bu gyşarmalar uçujy garyndynyň molekulalarynyň özara täsirleşme energiýalarynyň oňnat ululyklaryna bagly. Dürli molekulalaryň arasyndaky özaratäsirleşme energiýasy, şol bir maddanyň molekulalarynyň arasyndaky täsirden uly bolsa, onda egride ideal erginleriň kanunlaryndan otrisatel gyşarma ýüze çykýar we onuň tersine.

Gyşarmagyň başga sebäbi, uçujy garyndyda molekulalaryň asosiasiýasy we dissosiasiýasy bilen düşündirilýär. Komponentleriň arasynda birleşmeleriň emele gelmegi otrisatel gyşarmany döredýär, arassa komponentde assosirlenen kompleksleriň uçujy garyndyda dargamasy bolsa, položitel gyşarma getirýär.

Uçujy garyndynyň ideal erginleriň kanunundan otrisatel gyşarma bilen komponentlerden emele gelmesinde ýylylyk bölünip çykýar, otrisatel gyşarmada – ýylylyk siňdirilýär.

Buguň umumy basyşynyň, gaýnama temperaturasyňyň we deňagramlylykdaky buguň düzüminiň azeotropy bolan uçujy garyndynyň düzümine baglylygy 6.4-nji we 6.5-nji suratlarda berilýär. Azeotrop garyndy üçin buguň basyş egrisinde maksimum (6.4-nji a we b suratlar) ýa-da minimum (6.5-nji a we b suratlar) bar we degişlilikde, gaýnama temperatura egrisinde –minimum (6.4-nji ç surat) ýa-da maksimum (6.5-nji ç surat) ýüze çykýar.



6.5-nji surat. Buguň basyşynyň (a, b), gaýnama temperaturasyň (ç) we buguň düzüminiň (d) bug egrisiniň minimumynda azeotropy uçujy garyndynyň düzümine baglylygy

Birinji Konowalow kanunyna laýyklykda, buguň basyşynyň we gaýnama temperaturasyň egrilerinde, ekstremum nokatlarda, uçujy garyndynyň we onuň bilen deňagramlylykda duran buguň düzümleri birmeňzeş bolýar (6.4-nji d surat we 6.5-nji d surat). Suratda «buguň düzümi – uçujy garyndynyň düzümi» egriniň diagonal bilen kesişýän nokady *azeotropyň düzümini* berýär.

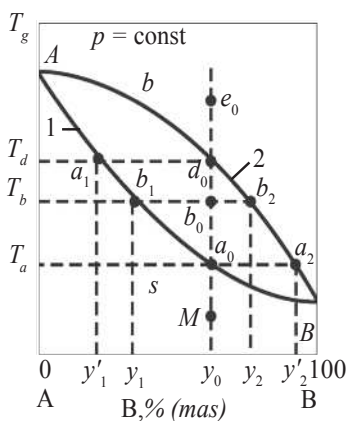
§ 6.3. Uçujy suwuk garyndylary kowma

Kowgy basyş hemişelik şertde amala aşyrylýar. Iki komponentli uçujy garyndy üçin fazalaryň deňagramlylyk kanuny

$$C = K - F + 1 = 3 - F$$

deňleme bilen aňladylýar.

Komponentleriniň ereýjiligi çäksiz we azeotropy bolmadyk uçujy garyndynyň gyzdyrylma prosesine garalyň. Şonuň üçin 6.6-njy suratda berilýän diagrammadan peýdalanýarys. Uçujy garyndy başda *M* nokatda dur diýeliň. Bu ýerde sistema bir fazaly – diňe suwuk uçujy garyndy ($F = 1$, $C = 2$). Tempe-



6.6-njy surat. Azeotropsyz uçujy suwuk garyndynyň ýagdaý diagrammasy

ratura T_a ýetende, a_0 nokatda (düzümi y_0) uçujy garyndynyň bugunyň basyşy daşky basyş bilen (0,1013 MPa) deňleşýär, suwuklyk gaýnap başlaýar we a_2 (y'_2) nokat bilen häsiýetlendirilýän buguň ilkinji düwmejikleri görünýär. Sistema iki fazaly (suwuk we bug) ýagdaýa geçýär ($F = 2$, $C = 1$).

Ilkinji bug düwmejikleriň düzümini kesgitlemek üçin T_a temperaturada izoterma geçirýäris, onuň bug egrisi bilen kesişýän nokadyndan absissa okuna çenli perpendikulýar düşürýäris. Şol okda y'_2 nokady gerek düzümi berýär.

Görnüş i ýaly, bugda 2-nji komponentiň otnositel mukdary ($y'_2 > y_0$) köp bolany sebäpli, onuň ergindäki mukdary azalýar, erginiň gaýnama temperaturasy bolsa ýokarlanýar. Şonda erginiň we buguň düzümi, degişlilikde, 1 we 2 egriler boýunça üýtgeýär. Mysal üçin, käbir T_b temperaturada suwuk garyndynyň düzümi b_1 (y_1), buguň düzümi bolsa, b_2 (y_2) deňdir. b_0 nokada degişli uçujy garyndynyň m_1 massasy we buguň m_2 massasy ryçag (leňner) düzgüni boýunça kesgitlenilip bilner:

$$m_2 / m_1 = (b_1 b_0) / (b_0 b_2) = (y_0 - y_1) / (y_2 - y_0);$$

$$m_1 + m_2 = m_0. \quad (6.20)$$

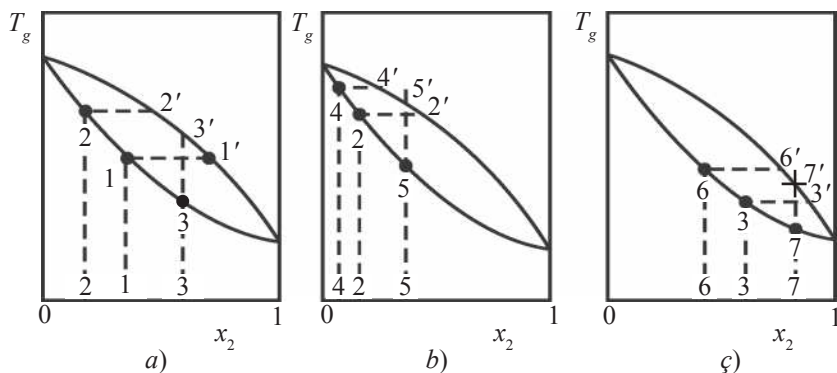
T_d gaýnama temperaturasynda sistema d_0 nokat bilen belgilenip, buguň düzüminiň başdaky alnan suwuk garyndynyň düzümine, ýagny y_0 düzüme deňligini görkezýär. Şol temperaturada düzümi d_1 nokat bilen görkezilen uçujy erginiň iň soňky damjasy bug halyna geçýär. T_d temperaturadan ýokarda, mysal üçin, e_0 nokatda sistema diňe bug halyna ($F = 1$), onuň düzümi başdaky suwuk garyndynyňka deň.

Suwuk garyndyny arassa komponentlere bölmekligiň kowgy usuly ýokarda görkezilen diagramma esaslanýar. 1-nji görnüşli (azeotropy bolmadyk) uçujy garyndylaryň fraksiýalaýyn (bölekleyin) kowgusyna seredýäris. Başlangyç garyndy ýörite gapda gyzdyrylýar. Ýokaryk galýan bug sowadyjynyň üstünden geçýär, kondensirlenýär we kondensat kabul ediji gaba akýar. Kowgynyň üç gezek gaýtalanýşyna seredeliň (6.7-nji surat).

Uçujy garyndy gaýnanda, kabul ediji gapda ilki düzümi $1'$ bolan kondensat ýygnanýar. Bu nokatda bug, 1 nokada degişli garyndy bilen deňeşdirilende, 2-nji komponente has baýdyr. Gaýnama prosesinde başdaky uçujy garyndy 1-nji komponent bilen baýlaşýar, erginiň

düzümi gitdigiçe üýtgeýär we ilkinji kowgynyň soňunda 2-nji nokat bilen şekillendirilýär; şonuň bilen deňagramlylykda duran buguň düzümi – 2' nokat bilen kesgitlenilýär.

Şeýlelikde, buguň düzümi (degişlilikde, kondensatyňky hem) kowma prosesinde 1' nokatdan başlap, 2' nokada çenli üýtgeýär. Şonda ortaça düzümi 3' bolan buga degişli kondensatda, käbir ortaça düzümi 3 bolan garyndy alynýar. Netijede, düzümi 1 bolan uçujy garyndydan ilkinji kowgudan soň, düzümi 2 bolan galyndy we düzümi 3 bolan kondensat emele gelýär.



6.7-nji surat. Azeotropsyz uçujy garyndynyň bölekleyin kowgusy:
a – birinji kowgy; b – ikinji kowgy; ç – üçünji kowgy

Onsoň kabul ediji gap çalşylýar we 2 galyndyny kowmak dowam edilýär (2-nji kowgy). Şonda 4 galyndy we 5 kondensat alynýar. 3-nji kowmadan soň bolsa, 6 galyndy we 7 kondensat alynýar.

Netijede, üç gezek kowgudan soň başdaky erginden dört sany fraksiýa alynýar (4, 5, 6 we 7). Görnüşi ýaly (6.8-nji b we ç surat), 4 erginiň düzümi 1-nji arassa komponente we 7 erginiň düzümi bolsa 2-nji komponente ýakynlaşýar. 5 we 6 erginler düzümleri boýunça, başda alnan uçujy garynda ýakyn bolýar, olary garyp, täzedan fraksiýalaýyn kowgyny gaýtalaýarlar. Şeýlelikde, başdaky 1-nji görnüşli garyndyny kowgy usuly bilen arassa komponentlere dargadyp bolýar.

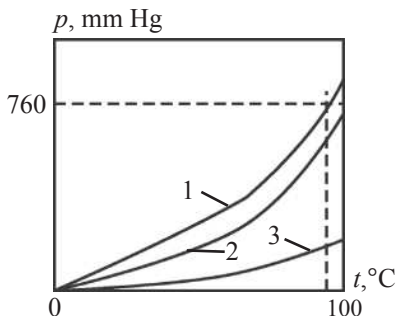
Himiýa tehnologiýasynda uçujy garyndylary bölmek üçin rektifikasiýa prosesi ulanylýar. Şonda kondensasiýa we distilýasiýa prosesleri awtomatlaşdyrylýar. Rektifikasiýa geçirilýän apparatlara *rektifikasion sütünler* diýilýär. Kolonnalarda ýokaryk galýan bug kondensirlenýär. Kondensasiýada emele gelýän suwuklyk kontaktly gurluşlar boýunça aşak akyp gaýdýar.

§ 6.4 Garyşmaýan suwuklyklar. Suw bugy bilen kowma

Eger-de iki suwuklyk birek-birekde eremeýän bolsalar, onda olaryň buglarynyň basyşlary hem birek-birege bagly däldir. Şol sebäpli, garyndynyň bugunyň umumy basyşy arassa komponentleriň ikisiniň bugunyň basyşynyň jemine deň bolýar:

$$p = p_A^0 + p_B^0.$$

Şeýlelikde, garyndy suwuklyklaryň her biriniň aýratynlykdaky gaýnama temperaturasyndan pes temperaturada gaýnaýar. Mysal üçin, $C_6H_5Br - H_2O$ garyndy standart basyşda $95^\circ C$ -da gaýnaýar. Şol temperaturada komponentleriň ikisi hem kowga sezewar bolýar. Haçanda, komponentleriň biri $95^\circ C$ -da bolünip çykandan soň, basyş kowulman galan suwuklygyň basyşyna çenli peselýär. Gyzdyrylma dowam etdirilende, temperatura şol komponentiň gaýnama temperaturasyna çenli ýokarlanýar (6.8-nji surat).



6.8-nji surat.

Garyşmaýan suwuklyklaryň bugunyň basyşynyň temperatura baglylygy:
1-nji egri (suw + brombenzol); 2-nji egri (suw); 3-nji egri (brombenzol)

A we B komponentleriň parsial basyşlarynyň gatnaşygy olaryň bugdaky mukdarlarynyň gatnaşygyna deň

$$(p_A^0/p_B^0) = (n_A/n_B)$$

ýa-da
$$(p_A^0/p_B^0) = (m_A/M_A) : (m_B/M_B),$$

bu ýerde m_A we m_B – komponentleriň, deňişlilikde, garyndydaky massalary; M_A we M_B – komponentleriň, deňişlilikde, molýar massalary. Komponentleriň massalarynyň garyndydaky gatnaşygundan:

$$(m_A/m_B) = (p_A^\circ \cdot M_A)/(p_B^\circ \cdot M_B).$$

B maddanyň (brombenzolyň) kowma usuly bilen alynjak massasyny hasaplap bolýar.

Berlen temperaturada garyşmaýan suwuklyklaryň garyndydaky otnositel mukdar gatnaşygyna bagly bolmazdan p hemişeliginе galýar. Bu netije Gibbs fazalar düzgünnamasyndan gelip çykýar. Hakykatdan-da, berlen temperaturada iki komponentli üç fazaly sistema üçin:

$$C = K - F + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$$

bolýar, ýagny sistema bu şertde wariantsyzdyr. Onda umumy basyş we buguň düzümi hemişelik bolmaly.

$p_A^\circ < p < p_B^\circ$ bolany sebäpli sistemanyň gaýnama temperaturasy berlen şertde suwuk komponentleriň her biriniň aýratynlykda gaýnama temperaturasyndan pes bolmalydygy gelip çykýar (6.8-nji surat). Ýokary temperaturada gaýnaýan suwuklyklary kowgy usuly bilen arassalamak işleri, şol kanunalaýyklyga esaslanýar. Şonda pes temperaturada gaýnaýan suwuklyk hökmünde suw ulanylýan bolsa, arassalama *suw bugy bilen kowgy* diýlip atlandyrylýar.

Suw bugy bilen kowma tejribe işlerinde we himiýa tehnologiýasynda, suwda eremeýän, ýokary temperaturalarda gaýnaýan maddalary arassalamak üçin giňden ulanylýar. Esasan hem, gaýnadylanda ýeňil dargaýan, emma 100 °C-a çenli durumly maddalary arassalamak üçin bu usul örän oňaly bolýar.

Iş ýüzünde, bu iş suw bilen garyşmaýan suwuklygyň üstünden bug geçirmekden we çykýan bugy kondensirmekden ybarat bolýar.

7. IKI KOMPONENTLI SISTEMALAR. IZOMORF WE IZOMORF DÄL SISTEMALAR

§ 7.1. Fiziki-himiki analiz.

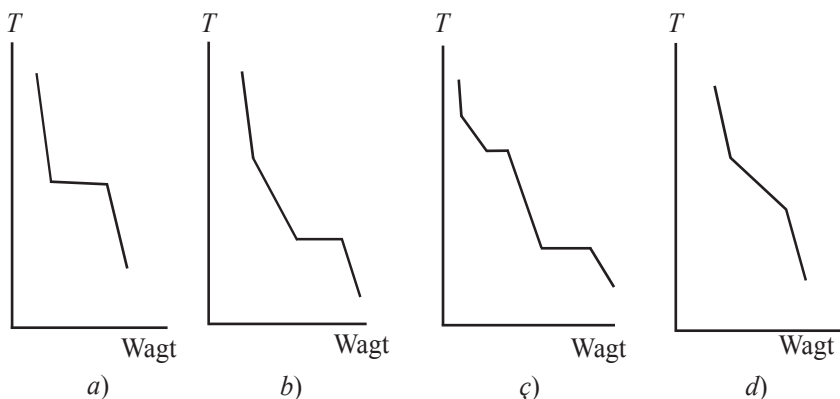
Termiki analiz

Fiziki-himiki analiz dürli sistemalaryň fiziki-himiki häsiýetlerini öwrenmegiň usulydyr. Şonda sistemanyň häsiýetleri (d , n , p , η , x we t_{ereme} , başgalar) bilen, onuň düzüminiň arasyndaky baglanyşyk öwrenilýär. Bu baglanyşyklary öwrenmeklik sistemanyň içki ýagdaýynyň aýratynlyklaryny, geçýän üýtgeşmeleri, ol ýa-da beýleki birleşmeleriň emele gelmegini we başgalary anyklamaga mümkinçilik berýär.

Alnan baglanyşyklary grafiki, ýagny diagramma görnüşinde şekillendirmek örän amatly bolýar. Diagramma, adaty, «düzüm – häsiýet» koordinatalarynda gurulýar. Alnan diagrammanyň geometrik aýratynlyklary öwrenilýär hem-de olaryň sistemanyň tebigaty bilen baglanyşygy kesgitlenilýär. Diagrammada islendik geometrik üýtgeşme (max, min, döwürleme, eplenme we başgalar), sistemanyň komponentleriniň arasyndaky özaratäsirde haýsy hem bolsa bir üýtgeşikligiň bardygyny aňladýar we onuň tersine, komponentleriň özara täsirindäki islendik üýtgeşme, diagrammada özüne degişli üýtgeşiklik bilen ýüze çykýar.

Şeýlelikde, fiziki-himiki analiziň esasy wezipesi, diagrammalaryň geometriki görnüşindäki üýtgeşmeleri öwrenmekden we komponentleriň özara täsiriniň netijesinde emele gelýän fazalaryň sanyny, himiki tebigatyny we bolup bilýän çäklerini anyklamakdan ybaratdyr.

Geterogen sistemalaryň fiziki-himiki analizinde ulanylýan esasy usullaryň biri *termiki analizdir*. Ol analiz, deňagramlylyk ýagdaýyndaky sistemanyň fazalarynyň sanynyň üýtgemegi bilen bagly bolan temperaturany kesgitlemegiň tejribe usullarynyň toplumydyr. Başgaça aýdylanda, termiki analiz gyzdyrylýan ýa-da sowadylýan sistemanyň temperaturasynyň wagtyň dowamynda üýtgemegini yzarlamakdan ybarat bolýar. Sistema sowadylanda temperaturanyň wagtyň geçmegi bilen peselmegini şekillendirýän egrä *sowadyлма egrisi* diýilýär.



7.1-nji surat. Sowadylyma egrileriniň görnüşleri:
***a* – arassa madda; *b* – ewtektikaly garyndy;**
***ç* – inkongurent ereýän himiki birleşmeli sistema;**
***d* – suwuk we gaty hallarynda çäksiz ereýän sistema**

Sistemanyň tebigatyna baglylykda sowadylyma egrileriniň görnüşleri dürli bolýar (7.1-nji surat).

Gibbs fazalar düzgünnamasy geterogen sistemalary öwrenmegiň fiziki-himiki analiz usulynyň nazaryýet esasy bolup durýar. Iki komponentli sistema üçin basyş hemişelik şertde bu düzgünnamany şeýle

$$C = 2 - F + 1$$

ýa-da

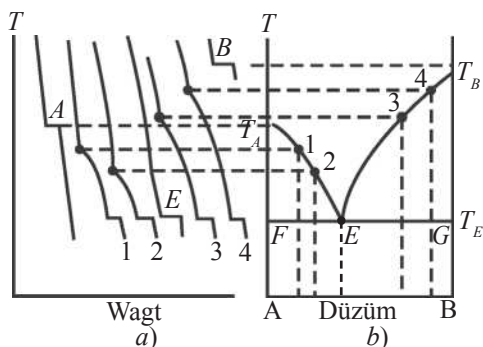
$$C = 3 - F$$

ýazyp bolýar. Görnüşi ýaly, iki komponentli sistemada deňagramlylyk ýagdaýynda duran fazalaryň sany 3-den köp bolup bilmez ($C = 0$). Erkinlik dereje sany bolsa, 2-den uly bolmaýar ($F = 1$). Şonda üýtgeýän parametrler hökmünde, temperatura we fazalaryň düzümleri alynýar ($p = \text{const}$).

Eger-de iki sany madda kesgitli proporsiýada garyşdyrylsa we alnan ergin gyzdyrylsa, onda bir komponentiň beýlekide erän suwuk ergini emele gelýär. Gyzdyrylyp alnan suwuklyga *rasplaw* hem diýilýär. Rasplaw sowadylanda, käbir temperaturada ol kristallaşyp başlaýar. Sebäbi temperaturanyň peselmegi bilen maddalaryň ereýjiligi hem peselýär. Çökýän maddanyň tebigaty we hili ergindäki komponentleriň tebigatyna we mukdar gatnaşygyna baglydyr. Islendik kristallaşma prosesinde bolşy ýaly, bu ýerde hem degişli ýylylyk

mukdary bölünip çykýar. Ol bolsa, rasplawyň sowadylma tizligine täsir edýär. *Ereme diagrammasyny* gurmak üçin sowadylma egrilerini almaklyga esaslanan termiki analiz usulyndan giňden peýdalanýarlar. Şol maksat bilen termometriň ýa-da termojübütiň kömegi bilen üznüksiz sowadylýan sistemanyň temperaturasy yzygider ölçenilýär. Absissa okunda wagt, ordinata okunda bolsa, temperatura goýlup alnan maglumatlary grafiğe geçirip, sowadylma egrileri şekillendirilýär (7.2-nji *a* surat).

Suwuk garyndylaryň kristallaşmasynda arassa komponentler we olaryň emele getirýän himiki birleşmeleri, şeýle hem arassa komponentlere esaslanýan gaty erginler we olaryň birleşmeleri bölünip çykyp bilerler. Kristallaşma we ereme temperaturalarynyň sistemanyň düzümine baglylygyny görkezýän egrilere *suwuklanma diagrammasy* diýilýär.



7.2-nji surat. Sowadylma egrileri boýunça iki komponentli sistemanyň suwuklanma diagrammasynyň gurluşy

7.2-nji suratda termiki analiziň kömegi bilen ýagdaý diagrammasynyň (suwuklanma diagrammasy) gurluş usuly görkezilen. 7.2-nji *a* suratdaky sowadylma egrileri boýunça, iki komponentli sistemanyň ýagdaý diagrammasy gurlan (7.2-nji *b* surat).

Iki komponentli kondensirlenen sistemalaryň ýagdaý diagrammalarynyň esasy görnüşleri:

- ewtektikaly, kongurent we inkongurent ereýjilikli himiki birleşmeli diagrammalar (izomorf däl sistemalar);
- gaty we suwuk fazalarda çäksiz we çäkli ereýjilikli diagrammalar (izomorf sistemalar).

§ 7.2. Izomorf däl sistemalaryň suwuklanma diagrammalary

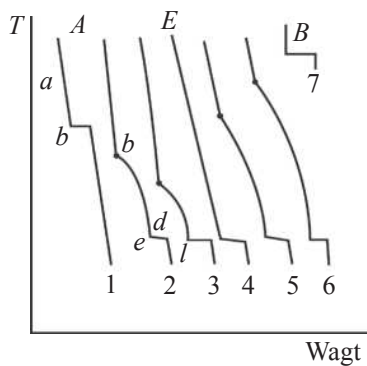
A. Bir ewtektikaly sistemalar

Haýsy-da bolsa bir arassa A madda ereýänçä gyzdyrylsa we onuň sowadylma egrisi gurulsa (7.3-nji surat, 1-nji egri), onda ilki başda temperaturanyň peselmegi tekiz *ab* egri bilen gidýär. Temperatura berlen maddanyň ereme temperaturasy (b nokat) ýetende, onuň üýtgemesi togtaýar. Egride gorizontel kesim ýüze çykýar. Ol bolsa, sistemada ýylylygyň çykmagy bilen geçýän prosesiniň başlanýandygyna şaýatlyk edýär. Hakykatdan-da, bu temperaturada berlen madda suwuk halýndan gaty halyna geçýär. Şonda çykýan kristallaşma ýylylygy sistema sowadylanda alynýan ýylylygyň öwezini dolýandygy sebäpli, madda tutuşlygyna gaty halyna geçip gutarýança, temperatura üýtgemän galýar.

Egriniň gorizontel kesiginiň uzynlygy alnan maddanyň massasy bilen kesgitlenilýär: massasy näçe köp bolsa, şonça-da gorizontel bölek uzyn. Bu ýerde temperaturanyň hemişeligine galmagy fazalar düzgünnamasyndan hem gelip çykýar: berlen basyşda iki fazaly (suwuk we gaty) deňagramlylyk ýagdaýynda duran arassa maddadan ybarat bolan sistemanyň erkinlik derejesi nola deň ($C = 1 - 2 + 1 = 0$), başgaça aýdylanda, onuň kristallaşmasy şol bir temperaturada geçýär.

Şonuň bilen birwagtta, kristallaşma başlamazyndan oň we gutarandan soň, sistemanyň diňe bir fazaly (degişlilikde, suwuk we gaty) ýagdaýynda bolýandygyna üns bermeli. Sistemanyň erkinlik derejesi bire ($C = 1 - 1 + 1 = 1$) deňdir, beýle diýildigi, diňe temperaturany belli aralykda üýtgedip bolýandygyny aňladýar. Şonda sistemanyň fazalarynyň görnüşi we sany üýtgemän galýarlar.

Eger-de sistema iki komponentden (A we B) ybarat bolsa, onda sowadylma egrisinde, başga häsiýetleri bolan bölekler ýüze çykýarlar. Şolar ýaly sistema sowadylanda, rasplaw komponentleriniň haýsam bolsa biri boýunça doýgun ýagdaýyna ýeten temperaturasynda, şol komponent gaty halýnda çöküp başlaýar: şonda çykýan kristallaşma ýylylygy sowadylmany



7.3-nji surat. Sowadylma egrileri

birneme haýalladýar. Şonuň üçin egriniň şol ýerinde (*b* nokat) döwürleme ýüze çykýar (7.3-nji suratda 2-nji egri). Ondan soň, arassa maddanyň sowadylma egrisinden tapawutlylykda, egri gorizonta gitmän, eýsem, haýallyk bilen aşak düşmegi dowam etdirýär. Komponentleriň biriniň gaty halyna geçýänliginiň we erginiň beýleki komponent bilen doýgunlaşýandygynyň hasabyna, suwuk fazanyň düzümi üznüksiz üýtgeýär. Ol bolsa, öz gezeginde, kristallaşma temperaturasynyň peselmegini şertlendirýär. Temperatura peselip, ergin komponentleriň ikisine görä-de doýgun ýagdaýyna ýetende (*e* nokat), olaryň ikisi hem bir wagtda çökýärler. Suwuk fazanyň düzümi üýtgemän galýar. Garyndy himiki arassa madda ýaly bolup kristallaşýar. Sowadylma egrisinde *ed* gorizonta bölek ýüze çykýar. Onuň uzynlygy iki komponentli suwuk garyndynyň şol wagta çenli galan mukdaryna bagly. Sowadylma egrisiniň bu gorizonta böleginiň döremegi bir wagtda üç sany (iki sany gaty we bir suwuk) fazanyň deňagramlylyk ýagdaýynda durandyklary bilen düşündirilýär. Basyş hemişelik bolan şertde, iki komponentli sistemada deňagramlylyk ýagdaýynda üç faza bar bolsa, şol sistema wariantсыz bolýar:

$$C = K - F + 1 = 2 - 3 + 1 = 0.$$

Sistema doly doňansoň temperatura ýene-de pese düşüp (2-nji egride *dl* kesim) başlaýar. Ol iki fazaly (komponentleriň ikisiniň hem kristallary) we bir wariantly ýagdaýyna geçýär $C = 2 - 2 + 1 = 1$.

Eger-de ikinji garyndydan diňe komponentleriniň mukdar gatnaşyklary bilen tapawutlanýan, iki komponentli sistemalar alynsa we edil öňki ýaly edilip, termiki analiz geçirilse, onda alynýan sowadylma egrileri görnüşleri boýunça birmeňzeş bolýarlar (7.3-nji surat, 3-nji egri). Olar diňe komponentleriň biriniň kristallaşyp başlamagyna degişli dürli temperaturalarda ýüze çykýan döwürleme nokatlary bilen tapawutlanýarlar.

Komponentleriň ikisiniň hem kristallarynyň bir wagtda çöküp başlamagyna degişli egriniň gorizonta bölegi bolsa, şol bir temperaturada ýüze çykýar. Ol bolsa, bu temperaturanyň berlen iki komponentli sistema mahsus bolan temperaturadygyny görkezýär. Ondan başga-da, kristallaşýan suwuk garyndynyň düzüminiň hem şol sistema üçin mahsus düzümdigini bellemek gerek. Ol garynda *ewtektiki garyndy* ýa-

-da *ewtektika* diýilýär. Berlen komponentleriň mümkin bolan mukdar gatnaşyklaryndan alnan rasplawyň düzümleriniň içinde *ewtektiki düzümlü garyndy iň pes kristallaşma temperaturasyna* eýedir. Ol berlen garyndy üçin hemişelik ululyk bolup, oňa *ewtektiki temperatura* diýilýär.

Ewtektika iki ýa-da birnäçe komponentden ybarat bolan kesgitli özboluşly gurluşly, gyzdýrylyp eredilende, komponentleriň ählisine görä, doýgunlaşan rasplaw emele getirýän garyndydyr. Gaty halyndaky ewtektikanyň düzümi bölekleri mikroskopyň aşagynda örän aýdyň görünýärler we birek-birekden mehaniki usul bilen ýa-da eredijileriň kömegi bilen bölünip bilýärler.

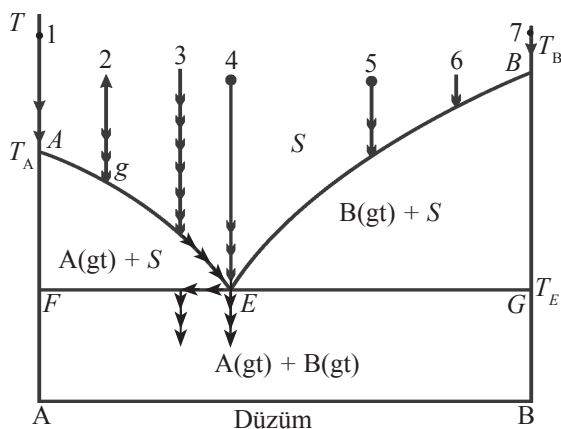
Eger-de başdaky iki komponentli garyndy ewtektiki düzüme eýe bolsa, onda termiki analiziň netijesinde, alnan sowadylma egrisinde, komponentleriň biriniň gaty halynda bölünip çykýanlygyna degişli döwürme nokady ýüze çykmaýar (7.3-nji surat, 4-nji egri), garyndy ewtektiki nokada çenli diňe suwuk halynda galýar. Şol nokada ýetende, temperaturanyň peselmesi togtaýar. Egride gorizonta bölek ýüze çykýar. Bu temperaturada *ewtektika* kristallaşýar. Sistema üç fazaly ýagdaýyna geçýär. Sistema tutuşlygyna gaty halyna geçensoň, temperatura ýene-de pese düşüp başlaýar: sistema iki sany gaty fazaly ýagdaýa öwürülýär (komponentleriň her biriniň kristallary).

Iki komponentli suwuk sistemalaryň sowadylma egrileriniň gorizonta bölekleriniň uzynlyklary birmeňzeş däl. Iň uzyn gorizonta bölek ewtektiki düzümi bolan garyndynyň sowadylma egrisinde ýüze çykýar. Sebäbi şol garyndydan ewtektiki nokada çenli komponentleriň hiç biri hem arassa görnüşinde gaty halynda çökmeyär (sowadylma egrisinde döwürme nokady ýok) we şonuň hasabyna ewtektikanyň kristallaşmasy başlanýança suwuklygyň massasy üýtgemän galýar.

Komponentler başga hili gatnaşyklarda alnanda, sowadylma egrilerinde, erginden komponentleriň haýsam bolsa biriniň kristallaşyp, başlamagyna degişli, döwürme nokady ýüze çykýar. Şonuň hasabyna, suwuk garyndynyň massasy azalýar we onuň düzümi üýtgeýär. Temperaturanyň peselmegi dowam edýär. Bu proses temperatura ewtektiki nokada çenli, ýagny rasplawyň düzümi ewtektikanyň düzümi bilen deňleşýänçe dowam edýär. Ewtektika düzümlü galan suwuk garyndynyň massasy bolsa, sowadylma egrisiniň gorizonta böleginiň uzynlygyny kesgitleýär. Öz gezeginde, galýan ewtektiki garyndynyň

massasy bolsa, komponentleriň biriniň kristallaşyp başlamagyna deňişli döwürleme temperaturasynyň we ewtektiki temperaturanyň arasyndaky tapawut bilen kesgitlenilýär. Şol tapawut näçe uly bolsa, şonça-da galýan ewtektikanyň massasy azdyr.

Tejribeden alnan sowadylma egrileriniň esasynda «temperatura – düzümler» ereme diagrammasy gurulýar (7.4-nji surat). Diagrammada dürli-dürli konsentrasiýalarda we temperaturalarda sistemanyň komponentleriniň emele getirýän suwuk we gaty fazalarynyň arasyndaky deňagramlyk şakillendirilýär.



7.4-nji surat. Ewtektikalý sistemanyň ýagdaý diagrammasy

Bu diagramma fazalar düzgünnamasy nukdaýnazardan seredeliň hem-de dürli düzümleri bolan garyndylar sowadylanda bolup geçýän üýtgeşmeleri yzarlalýň. Maddalar suwuk halynda birek-birekde çäksiz ereýärler, himiki birleşme emele getirmeýärler we arassa komponentler görnüşinde kristallaşýarlar diýlip, kabul edilýär. AE we BE egrilerden ýokarda ýerleşen sistemalar bir fazaly, diňe suwuk halyndadyrlar. Egrileriň özlerine *likwidus* (latynçadan–suwuklyk) çyzyklary diýilýär.

AE çyzygyň üstündäki nokatlar A maddanyň kristallary bilen deňagramlyk ýagdaýynda duran suwuk garyndylaryň düzümlerine gabat gelýärler. BE çyzygyň üstündäki nokatlar bolsa, B maddanyň kristallary bilen deňagramlykdaky suwuk garyndylaryň düzümlerini görkezýärler. FG göni çyzygy *solidus* (latynçadan – gaty) diýilýär. Likwidus egrileriniň kesişýän E nokadynda gaty komponentleriň iki-si hem düzümi E nokada (ewtektika) gabat gelýän suwuk garyndy

bilen deňagramlylyk halyna bolýarlar. E nokatda we FG çyzygyň uzaboýuna sistema wariantsyzdyr:

$$C = 2 - 3 + 1 = 0.$$

FG çyzykdan aşakda, sistema komponentleriň gaty (iki fazaly) garyndysyndan ybaratdyr. E nokada *ewtektiki* nokat, oňa degişli A we B maddalarynyň garyndysyna bolsa, ýokarda belleýşimiz ýaly, ewtektiki garyndy ýa-da ewtektika diýilýär.

Şu diagrammada arassa maddalaryň we käbir garyndylaryň sowadylma prosesine seredeliň.

1-nji nokat. Sistema bir komponentli (arassa A madda) bolup, A nokatdan ýokarda suwuk halda bolýar. Şonuň üçin, ol ýerde sistema bir wariantly:

$$C = 1 - 1 + 1 = 1.$$

Sowadylanda, temperaturasy peselip başlaýar. A nokatda (T_A) gaty fazanyň emele gelmegi, sistemany wariantsyz ýagdaýa getirýär:

$$C = 1 - 2 + 1 = 0.$$

Temperatura togtaýar. Şol temperaturada sistema doly doňýar. Ondan soň, ýene-de sowap başlaýar, temperatura peselýär.

7-nji nokat bilen kesgitlenýän arassa B madda hem, edil şonuň ýaly özüni alyp barýar.

2-nji nokat. A we B maddalardan ybarat bolan iki komponentli sistema. Ol g nokatdan ýokarda suwuk halyna bolup iki wariantlydyr. Olar ýaly sistemany häsiýetlendirmek üçin temperaturany we düzümi görkezmek zerur. Ol parametrlere birek-birege bagly bolmazdan, sistemanyň fazalarynyň sanyna we görnüşine degmezden, kesgitli aralykda üýtgedilip bilner. Temperatura g nokada ýetende, A madda kristallaşyp başlaýar. Sebäbi berlen sistemanyň düzümi ewtektikanyň düzümine garanyňda, A madda boýunça has baýdyr. Şonda bölünip çykyan kristallaşma ýylylygy sistemanyň sowamagyny haýalladýar. Emma temperaturanyň peselmegini togtatmaýar. Gaty A maddanyň köpelmegi bilen ergin B madda boýunça baýlaşyp başlaýar. Şol sebäpli garyndynyň kristallaşma temperaturasynyň peselmegi dowam edýär. Gaty fazanyň emele gelen wagtyndan başlap, sistema bir wariantly ýagdaýa geçýär:

$$C = 2 - 2 + 1 = 1.$$

Parametrleriň diňe birini garaşsyz üýtgedip bolýar. Sebäbi temperatura bilen deňagramlylyk ýagdaýyndaky erginiň düzüminiň arasynda baglanyşyk bar. Şol baglanyşyk AE egri bilen aňladylýar. Şeýlelikde, kristallaşma temperaturasy boýunça suwuklygyň düzümini kesgitläp bolýar we onuň tersine, düzümi bilmek bilen « $A - \text{rasplaw}$ » deňagramlylyk sistemada (AE egri) degişli temperatura tapylýar. Temperatura ewtektiki E nokada ýetende, rasplaw maddalaryň ikisi boýunça hem doýgunlaşýar: täze faza, ýagny B maddanyň kristallary emele gelýär, sistema wariantsyz ýagdaýa geçýär. Şol temperaturada maddalaryň ikisi hem galan suwuklygyň düzümine laýyk gatnaşykda gaty halynda çökyärler. Şol sebäpli kristallaşýan suwuklygyň düzümi üýtgemän galýar. Emma şonuň bilen birwagtda, diňe A maddanyň kristallaryndan ybarat bolan gaty fazanyň düzümi bolsa üýtgäp başlaýar: onuň düzümine diňe A madda däl-de, eýsem, B madda hem girýär. Suwuklygyň iň soňky damjasy doňanda, gaty maddanyň düzümi ilkinji rasplawyň düzümine gabat gelýär. Suwuk fazanyň gutarmagynyň hasabyna, sistema bir wariantly bolup, temperatura ýene-de pese düşüp başlaýar. Gaty faza A we B maddalaryň kristallaryndan durýar.

3-nji nokat üçin sowadyлма prosesiniň ýoly, ereme diagrammasynda ýolkajyklaryň üsti arkaly görkezilen: likwidus egrisine çenli, wertikal boýunça suwuklygyň üýtgeşsiz düzümine degişli temperaturanyň peselmegi, likwidus çyzygy boýunça E nokada çenli, suwuk fazanyň düzüminiň üýtgemegi [şonda gaty fazanyň düzümi (A maddanyň kristallary) hemişeligine galýar], solidus çyzygy boýunça, gaty maddanyň düzüminiň üýtgemegi.

4-nji nokat. Bu ýerde suwuklyk ewtektiki düzümlü. Temperatura ewtektiki E nokada (T_E) ýetende, komponentleriň ikisi hem birwagtda, edil arassa madda ýaly kristallaşýarlar. Sistema üç fazaly (suwuk we iki sany gaty) ýagdaýa geçýär. Temperaturanyň üýtgemesi togtaýar. Sowadyлма egrisinde diňe bir gorizonta bölek bar. Sistema gaty (A we B maddalaryň kristallary) halyna doly geçenden soň, temperatura ýene-de pese düşüp başlaýar. Ewtektiki E nokada çenli, sistema iki wariantly: $C = 2 - 1 + 1 = 2$.

E nokatda sistema wariantsyz:

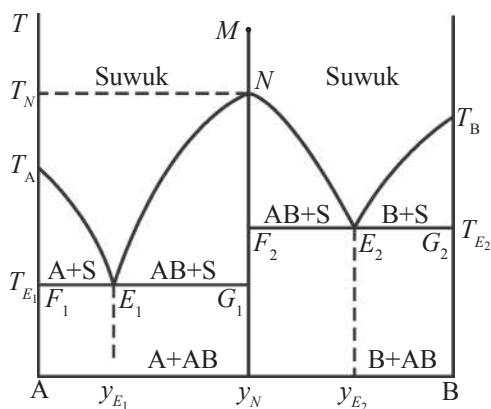
$$C = 2 - 3 + 1 = 0.$$

Ondan aşakda bolsa, bir wariantly: $C = 2 - 2 + 1 = 1$. Diňe bir parametri erkin üýtgedip bolýar.

B. Kongruent we inkongruent ereýän himiki birleşmeleri emele getirýän sistemalar

Binar sistemalaryň komponentleri birek-birek bilen *dargaman* (kongruent) ereýän himiki birleşmeleri emele getirip bilýärler. Olar ýaly sistemalaryň suwuklanma diagrammasynyň görnüşi himiki birleşmeleriň sanyna, olaryň durnuklylygyna we komponentler bilen aýratynlykda, özara ereýjilik ukybyna bagly. Ýagdaý diagrammasynyň likwidus egrisi N nokatda maksimum emele getirýär (7.5-nji surat). Bu ýerde kristallik fazanyň düzümi deňagramlylykdaky suwuk fazanyňky bilen gabat gelýär. Gaty himiki birleşmäniň düzümi ýönekeýleşdirilen görnüşde AB belgi bilen bellenilýär. N nokadyň iki tarapynda-da ewtektikalar (E_1 we E_2) bar. Eger-de sistemanyň düzümi arassa A komponent bilen AB himiki birleşmäniň arasynda ýerleşýän bolsa, onda T_{E_1} ewtektiki temperaturada, degişli ewtektika düzümlü ergin A we AB kristallar bilen deňagramlylykda bolýar. Eger-de sistemanyň düzümi arassa B komponent bilen AB himiki birleşmäniň arasynda ýerleşýän bolsa, onda T_{E_2} ewtektiki temperaturada, degişli ewtektika düzümlü ergin B we AB kristallar bilen deňagramlylykda durýar.

Görnüşi ýaly, garalýan diagramma gaty halýnda eremeýän komponentleri bolan binar sistemalaryň utgaşdyrylan ewtektikaly iki sany ýagdaý diagrammasyndan (A – AB we AB – B) ybaratdyr. Diagrammanyň çep tarapy A – AB sistema, sagy bolsa AB – B sistema degişlidir.

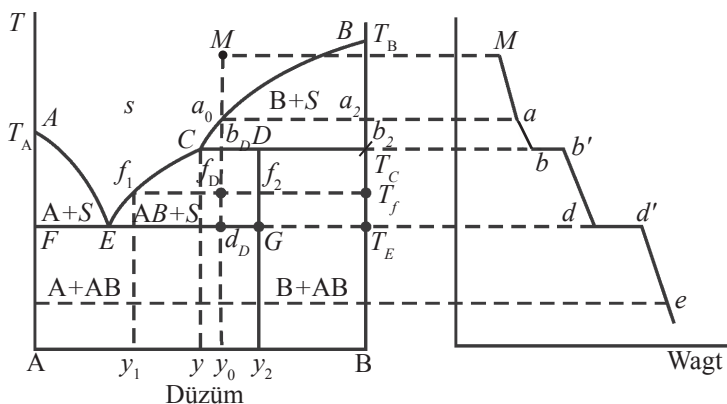


7.5 -nji surat. Kongruent ereýän himiki birleşmeli sistemanyň ýagdaý diagramması

Durnukly himiki birleşmäniň düzümine deň bolan suwuklygyň (M nokat) sowadylma prosesine seredeliň. Şol düzümdä sistema bir komponentli (AB birleşme) diýlip hasap edilýär. T_N temperaturada erginden AB kristallar çökyär ($F = 2$) we erkinlik derejesi sany nola ($C = 1 - 2 + 1 = 0$) deň bolýar, sistema wariantсыz we üýtgeşsiz temperaturada kristallaşýar.

Beýleki düzümi bolan sistemalaryň sowadylma egrileriniň derňewi, öňki, ewtektikaly diagrammalardaky ýaly geçirilýär.

Inkongruent ereýän (dargaýan) himiki birleşmeleri emele getirýän sistemalar. Eredilende, diňe suwuklyk emele getirmän, eýsem, komponentleriň biriniň kristallaryna dargap ereýän (inkongruent) himiki birleşmeler bolup bilýär.



7.6-njy surat. Inkongruent ereýän himiki birleşmeli sistemanyň ýagdaý diagrammasy

Onuň ýagdaý diagrammasy 7.6-njy suratda berilýär. Inkongruent ereýän himiki birleşme diňe T_C temperaturadan aşakda durnukly. Şonuň üçin temperatura sähelçe ýokarlansa, bu gaty birleşme dargaýar we iki faza: B komponentiň kristallary we y düzümlü ergin (C nokat) emele gelýär. M düzümlü ergin sowadylanda a_0 nokatda B komponentiň kristallary bölünýär. a_0 -dan b_0 temperatura aralygynda sistema iki fazaly we bir wariantly:

$$C = K - F + 1 = 2 - 2 + 1 = 1.$$

b_0 nokatda T_C temperaturada y_2 düzümlü AB birleşmäniň kristallaşmasy başlanýar we dowam edýär (D nokat). Şonda üç faza deňagramlylyk

ýagdaýynda bolýar: ergin, AB we B kristallary. Sistemanyň erkinlik dereje sany nola deň ($C = 0$). Ol bolsa, T_c temperaturanyň, erginiň düzüminiň y (C nokat) we himiki birleşmäniň düzüminiň y_2 (D nokat) hemişelikdigini görkezýär.

Erginiň düzüminiň üýtgemezligi üçin AB-niň kristallaşmasy bilen birwagtda öňräk kristallaşan B madda eräp, erginde B komponentiň mukdaryny hemişelik saklamaly. C nokada *peritektiki* (geçiş) *nokat* diýilýär; T_c temperatura – *peritektiki temperatura* we ergine – *peritektiki ergin* diýilýär. Ewtektiki nokatda ýaly, deňagramlylyk ýagdaýda ergin we iki faza bar. Emma üç fazaly sistemanyň sowadylma prosesinden düýpli tapawutlanýar. *Ewtektiki nokatda birwagtda iki gaty faza çökýär, peritektiki nokatda bolsa gaty fazalaryň biri çökýär, beýlekisi ereýär.* Sowadylma egrisinde peritektiki temperaturada gorizontal bölek (bb' çyzyk) ýüze çykýar (7.6-njy surat). Sowadylma prosesi b_0 nokatda B-niň öň çöken kristallarynyň doly eremeği bilen tamamlanýar. Erginden we AB kristallaryndan ybarat bolan iki fazaly sistema galýar. Erkinlik dereje sany $C = 3 - 2 = 1$. Iki fazaly sistema sowadylanda, temperatura peselýär we erginden AB kristallar çökýär. Şonda her bir temperatura erginiň kesgitli düzümine degişli bolýar (CE egri). Erginiň soňky sowadylmasy (f_0, d_0, e_0) ewtektikaly A – AB ýagdaý diagrammasynda beýan edilýär.

§ 7.3. Suwuk we gaty hallarynda çäksiz ereýän (izomorf) sistemalar

Görnüşleri boýunça birmeňzeş we kristallik gözenekleriniň ölçegleri ýakyn bolan maddalar gaty halynda özara çäksiz ereýjilige eýe bolup, *gaty erginleri* emele getirip bilýärler. Olara *izomorf garyndylar* diýilýär.

Gaty erginler himiki birleşmelerden (mysal üçin, $\text{NaCl} - \text{LiCl}$; $\text{NaCl} - \text{AgCl}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Ag}_2\text{SO}_4$; K_2SO_4 we Rb_2SO_4 ; KMnO_4 we KClO_4), şeýle-de sada maddalardan (mysal üçin: Cu we Au ; Ag we Au ; Ag we Pt) emele gelip bilýärler.

Izomorf garyndylar kristallaşanda, komponentleriň ikisini hem düzüminde saklanýan kristallaryň garyndysyndan ybarat bolan, diňe bir kristallik faza emele gelýär. Oňa *orun çalyşma gaty ergini* diýilýär: komponentiň biriniň bölejikleri kristallik gözenegiň düwünlerinde, beýleki komponentiň bölejikleriniň ornuny tutýar.

Kristallaşmagyň başlangyç temperaturasy suwuk erginiň düzümine bagly. Çökýän kristallaryň düzümi onuň bilen deňagramlylykda duran suwuklygyň düzümine gabat gelmeýär (7.7-nji surat).

1-likwidus (suwuklyk) egrisi, şondan ýokarda sistema diňe suwuk halyna

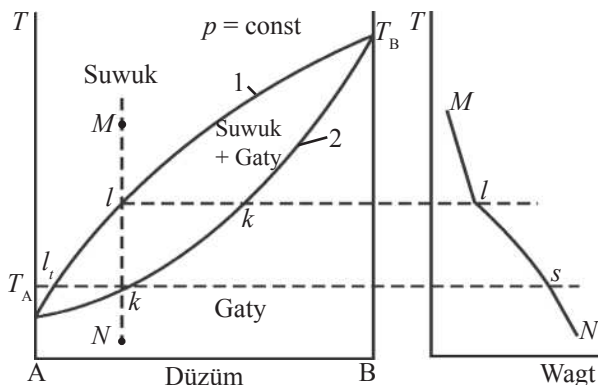
$$C = K - F + 1 = 2 - 1 + 1 = 2 \text{ bolýar.}$$

2 – solidus (gaty) egrisi, şondan aşakda sistema diňe gaty halyna, bir fazaly – gaty ergin.

Bu egrileriň arasynda suwuk we gaty fazalar deňagramlylykda bolýarlar:

$$C = 2 - 2 + 1 = 1.$$

M nokatda duran sistemanyň sowadyлма prosesine seredýäris (diagramma seret).



7.7-nji surat. Izomorf sistemanyň suwuklanma diagrammasy (1-nji egri – likwidus; 2-nji egri – solidus) we suwuklanma egrisi

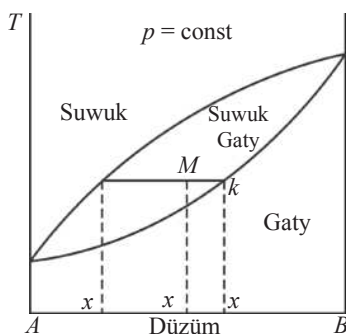
Temperatura peselip, likwidus egrisine (l nokat) ýetende, ilkinji kristallar çykyp başlaýar (sistema iki fazaly ýagdaýa geçýär). Görnüşi ýaly, çökýän kristallaryň düzümi suwuklyga görä, B boýunça (k nokat) has baý. Suwuk rasplaw bolsa, A boýunça baýap başlaýar. Kristallaşmada bölünip çykýan ýylylyk sowadyлма prosesini birneme haýalladýar (sowadyлма egrisinde ls kesim). Bu ýerde temperaturanyň togtamasy ýüze çykmaýar, çünki suwuk erginiň düzümi üýtgeýär: erkinlik dereje sany bire ($C = 1$) deň. Her temperatura gaty we suwuk erginleriň kesgitli düzümleri deňişli bolýar (ls kesim).

Temperatura peseldigiçe, suwuklykda B komponent azalýar we düzümi *likwidus* egrisi boýunça üýtgeýär (ll_1 kesim), çökyän kristallaryň düzümi bolsa, *solidus* egrisi boýunça kesgilenilýär (kk_1 kesim). k_1 nokada degişli temperaturada, suwuklyk tutuşlygyna gaty erginiň kristallaryna öwrülýär. Suwuk garyndynyň in soňky damjasynyň düzümi *likwidus* egrisinde l_1 nokat bilen kesgitlenilýär.

Suwuklanma egrisinde sN kesim gaty erginiň temperaturasynyň peselmegine degişli. Deňagramlylykdaky fazalaryň düzümlerine degişli nokatlary birleşdirýän çyzyga *konnoda* ýa-da *noda* diýilýär.

Ryçag düzgünnamasy. Ýagdaý diagrammalarynyň kömegi bilen diňe deňagramlylyk ýagdaýyndaky fazalaryň düzümini kesgitläp bolman, eýsem, olaryň mukdaryny hem hasaplap bolýar. Onuň üçin *ryçag düzgünü* ulanylýar: *sistemanyň umumy düzümine degişli nokat deňagramlylykdaky fazalaryň nokatlaryny birleşdirýän nodany şol fazalaryň mukdaryna ters proporsional gatnaşykda kesimlere bölýär.*

7.8-nji suratda izomorf sistemanyň suwuklanma diagrammasy şekillendirilen.



7.8 -nji surat. Ryçag düzgüniniň çykarylyşy

Berlen sistemanyň düzümi we temperaturasy M nokat bilen kesgitlenilýär, diýeliň. Şol temperatura üçin lk nodany geçirip suwuk we gaty erginlere degişli l we k nokatlary alarys. Ryçag düzgünine laýyklykda gatnaşyk:

$$n_k/n_l = (x_M - x_l) / (x_k - x_M),$$

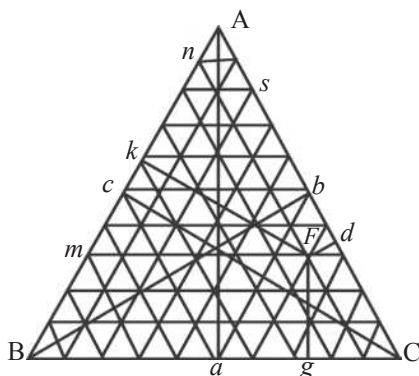
bu ýerde n_k we n_l – gaty we suwuk fazalaryň, degişlilikde, mukdarlary (mol); x_M , x_l we x_k – B komponentiň degişli nokatlar üçin molýar paýlary. Ryçag düzgüniniň matematiki ýazgysynyň daşky görnüşi mehanikanyň şolar ýaly kada-kanunlary bilen gabat gelýär.

8. ÜÇ KOMPONENTLI SUWUK SISTEMALAR

§ 8.1. Üç komponentli sistemalaryň düzüminiň grafiki şekillendirilişi

Üç komponentli sistemada T we p hemişelik bolan şertlerde komponentleriň üçüsi üçin hem tekizlikde simmetriki şekil bolar ýaly, deňtaraply üçburçluk ulanylýar (8.1-nji surat). Üçburçlugyň depelelerinden beýiklikleri (Aa , Bb , Cc göni çyzyklar) goýberip, olaryň her biri on ýa-da takyklygy ýokarlandyrmak üçin ýigrimi sany deň kesime bölünip alnan kesimlerden üçburçlugyň taraplaryna parallel çyzyklar geçirilýär. Şeýlelikde, deňtaraply üçburçlugyň içinde tor emele gelýär (Gibbs-Rozeboom üçburçlugy).

Üçburçlugyň her bir nokady üçleýin sistemanyň belli düzümine gabat gelýär, şeýle-de sistemanyň her bir düzümi üçburçlukda degişli nokat bilen görkezilýär. Sistemanyň düzümini mol, şonuň ýaly hem massa, göwrüm uluşlerinde ýa-da %-de aňlatmak amatly bolýar. Şonuň üçin üçburçlugyň depeleri arassa A, B we C komponentlere degişli diýlip kabul edilýär. Meselem, A depede: 0 % B, 0 % C we 100 % A. Üçburçlugyň her tarapy degişli maddalardan emele gelen ikileýin garyndylaryň düzümini görkezýär (üçünji komponent 0%). Meselem, BC tarapda B we C komponentleriň dürli % gatnaşygyndan ybarat bolan garyndylar ýerleşdirilýär (A komponent girmeyär). Şol tarapda a nokatda garyndynyň düzümi: 50 % B, 50 % C we 0 % A. Ikileýin garyndynyň düzümini görkezýän nokat taraplaryň ahyrlaryna näçe ýakynlaşdygyça, şonça hem şol depedäki komponentiň % düzümi ulalýar. Hakykatdan hem, s nokat A depä ýakyn bolany üçin berlen ikileýin sistemada, şonuň mukdary



8.1-nji surat. Deňtaraply
üçburçlukda sistemanyň düzüminiň
aňladylyşy

hem uludyr (80 % A). Basgaça aýdylanda, A komponentiň mukdary AC tarapda C nokatdan (depeden) başlap, A depä çenli ulalyp, 100 %-e ýetýär we onuň tersine, C komponent A depede 0 %-den başlap, C depä çenli ulalyp, 100 %-e çenli ýetýär.

Üçburçlugyň berlen tarapyndan garşydaky depä tarap ýakynlaşyldygyça, şol depä degisli komponentiň mukdary, garyndylaryň düzüminde artýar. Şeýlelikde, taraplara geçirilen bir parallel çyzykdan beýlekisine geçilende, şol komponentiň mukdary beýiklikler 10 bölege bolünen bolsalar, 10 %-e ulalýar ýa-da eger-de beýiklikler 20 bölege bolünen bolsalar, 5 %-e artýar. Mysal üçin, A komponentiň % mukdary BC tarapda nola deň bolup, A depä tarap gitdigiçe ulalýar we şoňa ýetende 100 %-e barabar bolýar.

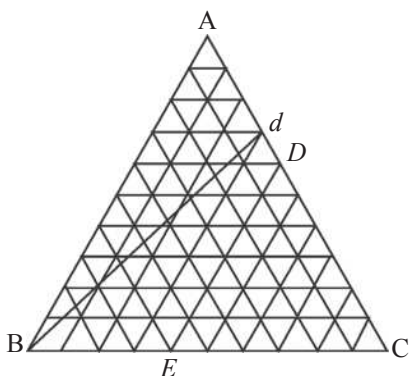
Üç komponentli sistemanyň düzümini üçburçluk diagramasynda iki usul bilen kesgitläp bolýar. *Gibbs usulynda* üçburçlugyň beýikligi 100 % diýlip alynýar (8.1-nji surat). Berlen üç komponentli sistemanyň düzümini aňladýan nokatdan üçburçlugyň her tarapyna perpendikulýar goýberilýär. Şol perpendikulýaryň uzynlyklary, degişlilikde, üçleýin garyndynyň düzüminde komponentleriň % mukdaryny görkezýär. Mysal üçin, 8.1-nji suratda F nokada degisli üç komponentli garyndynyň düzümi: 10 % B (Fd – kesim), 30 % A (Fg – kesim) we 60 % C (Fk – kesim).

Rozebom usuly boýunça bolsa, üçburçlugyň taraplary 100 % diýlip, kabul edilýär. Bu usulda üçleýin garyndynyň düzümi üçburçlugyň bir tarapyndaky üç sany kesimiň uzynlyklary bilen kesgitlenilýär. Suratdan görnüşi ýaly, F nokadyň üstünden üçburçlugyň iki (AC we BC) tarapyna parallel geçirilen çyzyklar AB tarapy üç kesime bölýär. Onda F nokada degisli üçleýin sistemanyň düzümi:

10 % B (An – kesim), 30 % A (Bm – kesim) we 60 % C (mn – kesim).

Üçburçlugyň ýene-de käbir häsiýetine seredeliň (8.2-nji surat). Üçburçlugyň islendik tarapyna parallel geçirilen çyzygyň nokatlaryna degişli üçleýin garyndylaryň hemmesiniň düzüminde, sol tarapyň garşysyndaky depä degişli komponentiň % mukdary hemişelikdir, beýleki iki komponentiň % mukdarlary bolsa, dürli gatnaşykda bolýarlar. Mysal üçin, üçburçlugyň AB tarapyna parallel geçirilen ED çyzygyň nokatlary, düzüminde 40 % C bolan üçleýin garyndylary görkezýärler.

Deňtaraply üçburçlugyň ýene bir häsiýeti: üçburçlugyň haýsy hem bolsa bir depesinden garşy-syndaky tarapyň üstündäki noka-da çenli geçirilen göni çyzygyň uzaboýuna, şol tarapa degişli iki komponentiň mukdar gatnaşygy hemişelikdir; üçünji komponentiň % mukdary bolsa, şol tarapda 0 %-den başlap, degişli depä tarap ulalýar. Mysal üçin, Bd göni çyzygyň hemme nokatlarynda A we C komponentleriň gatnaşygy



8.2-nji surat.

Üçburçlugyň käbir häsiýetleri

7:3 dendir. B komponent bolsa, AC tarapda 0 %-den başlap, B depä tarap ulalyp 100 %-e ýetýär. Üçburçlugyň bu häsiýeti üç komponentli sistemanyň ereýjilik egrisini diagrammada görkezmek üçin ulanylýar.

§ 8.2. Üç komponentli suwuk sistemada ereýjilik

Üç komponentli suwuk sistemada özara ereýjilik dürli hili bolup bilýär. Bular ýaly sistema üçin, basyş we temperatura hemişelik şertlerde, Gibbs fazalar düzgünnamasy:

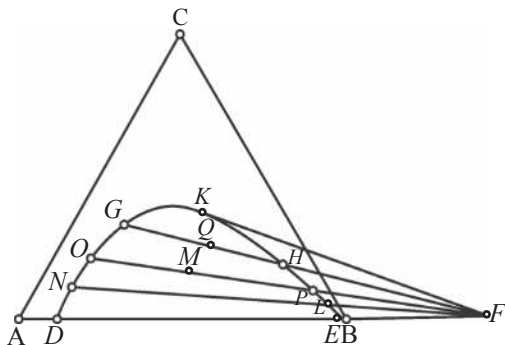
$$C = K - F = 3 - F, \quad (8.1)$$

bu ýerde F – fazalaryň sany, 3 – sistemanyň komponentleriniň sany.

Suwuklyklarynyň (A, B we C) bir jübüti (A – B) birek-birekde çakli ereýän, beýleki iki jübüti (A – C we B – C) bolsa, biri-birinde doly ereýän üç komponentli sistemadaky ereýjilige garalýň. 8.3-nji suratda $T, p = \text{const}$ bolan şerte degişli şolar ýaly sistemanyň «B – A – C» ereýjilik diagrammasy berilýär.

DKE ereýjilik egrisi (bosagasy) diagrammanyň tekizligini iki bölege bölýär. Ol C depä tarap güberlip duran tekiz egri. Egriden C depe tarapdaky tekizlikde garyndy doly eräp, dury (bir fazaly) ergin emele getirýär ($C = K - F = 3 - 1 = 2$). Egrä ýetende, ergin bulanyp başlaýar we 2 sany suwuk gatлага bölünýär. Egriniň aşaky böleginde C komponentiň mukdary beýleki iki komponenti doly eretmäge ýeterlik bolmaýar: iki sany üç komponentli suwuk gatlakdan ybarat bolan sistema emele gelýär ($C = 3 - 2 = 1$).

Mysal üçin, diagrammada M nokat bilen şekillendirilen sistema düzümleri, ereýjilik egrisinde ýerleşýän O we P nokatlar arkaly görkezilip, iki suwuk gatlagga bölünýär. Umuman aýdylanda, C komponentiň ereýjiligi iki suwuk gatlagda deň däl. Şonuň üçin hem, deňagramlylykda duran suwuk fazalaryň düzümlerini birleşdirýän *noda* OP , üçburçlugyň AB tarapyna parallel bolmaýar.



8.3-nji surat. Ereýjiligiň üç komponentli suwuk sistemanyň düzümine baglylygy

K nokat suwuk fazalaryň ikisiniň hem düzümleri deň bolan sistemany şekillendirýär ($C = 3 - 2 - 1 = 0$). Bu nokat *ereýjiligiň kritiki nokady* diýlip atlandyrylýar. Egriniň çep, DK şahasy A gatlagdaky erginleriň düzümini, sag KE şahasy bolsa, B gatlagdaky erginleriň düzümini şekillendirýärler. Deňagramlylyk ýagdaýynda duran iki suwuk gatlagyň düzümlerini birleşdirýän çyzyga *baglaşdyryjy göni ýa-da konnoda* (noda) diýilýär. Deňagramlylykdaky fazalaryň düzümini we kritiki nokady kesgitlemek üçin Tarasenkow düzgünnamasyndan peýdalanylýar. Bu düzgünnama laýyklykda, deňagramlylykdaky fazalaryň düzümlerini birleşdirýän nodalar (OP , NL , GH) uzaldylanda, deň taraply üçburçlugyň deňişli tarapynda ýatan F nokatda kesişýärler. Şol tarap ereýjilikleri çäkli bolan iki suwuklygyň erginlerine deňişli konnoda (ED) bolup hem hyzmat edýär.

§ 8.3. Garyşmaýan iki suwuklygyň arasynda eredilen maddanyň paýlanmasy

Paýlanma kanuny. Eger-de iki sany garyşmaýan suwuklykdan (mysal üçin suw we benzol) ybarat bolan sistema, olaryň ikisinde hem

gowy ereýän haýsy-da bolsa üçünji madda (uksus kislotasy) goşulanda, ol berlen temperaturada başdaky iki suwuk gatlakda hemişelik gatnaşykda ýaýraýar, başgaça aýdylanda, *paýlanma kanunyna* boýun egýär: *berlen temperaturada iki suwuk fazada üçünji komponentiň konsentrasiýasynyň gatnaşygy, onuň dürli mukdarlary üçin hemişelik ululykdyr.*

α we β fazalarda eredilen maddanyň himiki potensialynyň deňagramlylyk şertde, şol fazalaryň ikisinde hem deň bolmalydygynyň $\mu_{i,\alpha} = \mu_{i,\beta}$ esasynda, paýlanma kanunyny matematiki çykaryp bolýar. Şonda üçünji madda fazalaryň ikisinde hem ideal ergin emele getirýär diýlip hasap edilýär:

$$\mu_{i,\alpha}^{\circ} + R \cdot T \cdot \ln x_{i,\alpha} = \mu_{i,\beta}^{\circ} + RT \ln x_{i,\beta}, \quad (8.2)$$

bu ýerde $x_{i,\alpha}$ we $x_{i,\beta}$ – i maddanyň α we β fazalarda molýar paýlary; $\mu_{i,\alpha}^{\circ}$ we $\mu_{i,\beta}^{\circ}$ – maddanyň şol fazalarda standart himiki potensialy:

$$\ln(x_{i,\beta}/x_{i,\alpha}) = (\mu_{i,\alpha}^{\circ} - \mu_{i,\beta}^{\circ}) / (RT). \quad (8.3)$$

Alnan deňlemäniň sag tarapy berlen temperaturada hemişelik ululykdyr. Onda

$$K = x_{i,\beta} / x_{i,\alpha}, \quad (8.4)$$

bu ýerde K – paýlanma hemişeligi.

Gowşak erginler üçin maddanyň molýar paýlarynyň ornuna onuň konsentrasiýalarynyň gatnaşygyny ýazyp bolar:

$$K = c_{i,\beta} / c_{i,\alpha} \quad (8.5)$$

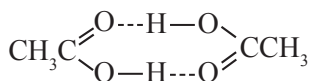
(8.4) we (8.5) deňlemeler paýlanma kanunynyň *analitiki aňlatmalarydyr.*

Käbir sistemalarda iki fazanyň arasynda ýaýraýan maddanyň bölejikleriniň ortaça ululygy dürli gatlakda birmeňzeş bolmaýar. Şolar ýaly bolanda paýlanma kanuny şeýle görnüşde ýazylýar:

$$K = \frac{c_{i,\beta}^n}{c_{i,\alpha}}, \quad (8.6)$$

bu ýerde $n = M_{i,\alpha} / M_{i,\beta}$; $M_{i,\alpha}$ we $M_{i,\beta}$ – eredilen i maddanyň α we β fazalardaky ortaça molekulýar massalary.

Uksus kislotasy hem beýleki karbon kislotalary ýaly polýar däl eredijilerde (benzol, toluol we başgalar), esasan, goşalaýyn molekularlar görnüşinde (wodorod baglanyşygynyň hasabyna) bolýarlar:



Şonuň üçin hem, onuň şol eredijilerdäki ortaça molekulýar massasy suw eredijidäkiden uly bolýar. Uksus kislotasynyň molekulalary suwda goşalanyp bilmeýärler, sebäbi, suwuň polýar molekulalarynyň özlari uksus kislotasy bilen wodorod baglanyşygyny emele getirýärler. Uksus kislotasynyň suwdaky az-kem dissosiasıya derejesini hasaba almasaň hem bolýar.

Ekstraksiya. Paýlanma kanuny erginden eredilen maddany ekstraksiya usuly bilen bölüp çykarmak ýaly işlerde giňden ulanylýar. Ergindäki maddany başga eredijiniň kömegi bilen bölüp aýyrmaklyga *ekstraksiya* diýilýär.

Ekstraksiýada ulanylýan matematiki deňlemäni almak üçin degişli bellikleri girizeliň:

m_0 – ekstragirlenýän maddanyň başdaky massasy; V_0 – şol maddany saklaýan erginiň göwrümi; V_1 – bir gezek ekstraksiya geçirmek üçin ulanylýan eredijiniň göwrümi; n – ekstraksiýanyň umumy sany; m_1, m_2, \dots, m_n – 1, 2, ..., n -nji ekstraksiýadan soň başdaky erginde galýan maddanyň massasy; $K_{\text{paý}}$ – ekstraksiya edilýän maddanyň paýlanma koeffisiyenti.

Onda bir gezek ekstraksiya geçirilenden soň başdaky erginde m_1 (kg) eredilen madda galyp, m_e (kg) bolsa, eredijiniň V_1 göwrümi bilen bölünip aýrylar. Paýlanma koeffisiyentini maddanyň ekstragirlenýän ergindäki konsentrasiýasynyň, ekstraksiya geçirip bölünip alnan ergindäki konsentrasiýasyna bolan gatnaşyk hökmünde kabul edip, paýlanma kanunyny aşadaky görnüşde ýazyp bolýar:

$$K = m_1/V_0/(m_e/V_1),$$

$$K = m_1 V_1/((m_0 - m_1)/V_0).$$

Bu deňlemäni m_1 boýunça çözüp alarys:

$$m_1 = \frac{m_0 K V_0}{(K V_0 + V_1)}. \quad (8.7)$$

Ekstraksiya ikinji gezek geçirilenden soň

$$K = \frac{\frac{m_2}{V_0}}{\frac{m_1 - m_2}{V_1}}; \quad (8.8)$$

$$m_2 = \frac{m_1 \cdot KV_0}{KV_0 + V_1};$$

$$m_2 = m_0 \left(\frac{KV_0}{KV_0 + V_1} \right)^2 \quad (8.9)$$

bolýar (8.8) we (8.9) deňlemeleri bilelikde çözüp alarys:

$$m = m_0 \left(\frac{KV_0}{KV_0 + V_1} \right)^n. \quad (8.10)$$

Onda ekstraksiýa n gezek geçirilenden soň, başdaky erginde eredilen maddanyň m kg-y galýar.

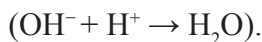
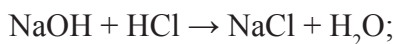
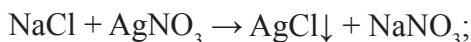
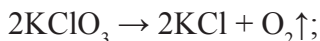
Durmuşdan we hasaplamalardan görnüşi ýaly, ekstraksiýa işlerinde ekstragentiň uly göwrümi bilen bir gezek ekstraksiýa geçirmeklikden onuň az göwürümleri bilen birnäçe gezek geçirmekligiň has ýokary netije berýändigini bellemek gerek.

HIMIKI DEŇAGRAMLYLYK

9. HIMIKI REAKSIÝANYŇ DEŇAGRAMLYLYGY WE DEŇAGRAMLYLYK KONSTANTASY

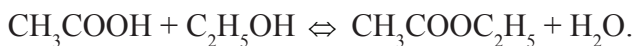
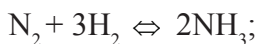
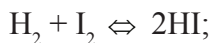
§ 9.1. Sistemanyň deňagramlyk ýagdaýynyň kinetiki we termodinamiki häsiýetnamalary

Himiki reaksiýalary gaýdymlylyklary boýunça iki topara bölýärler: *gaýdymly* (öwrülişikli) we *gaýdymсыz* (öwrülişiksiz) reaksiýalar. Ahyryna çenli, ýagny reagirleşýän maddalardan iň bolmanda biri doly harçlanýança geçýän reaksiýalara gaýdymсыz (öwrülişiksiz), yzyna gaýtmaýan reaksiýalar diýilýär. Meselem:



Bu reaksiýalarda önümleriň iň bolmanda biri bölünip çykyp, reaksiýa gatnaşmakdan galýar (birinji reaksiýada kislorod gaz görnüşinde, ikinjide – kümüş hloridi çökündi halynda, üçünjide – suw, ujypsyz dissosirlenýän madda hökmünde bölünip çykýarlar). Şonuň hasabyna, ol reaksiýalar yzyna gaýtma mümkinçiliginden kesilip, ahryna çenli, ýagny gaýdymсыz geçýärler.

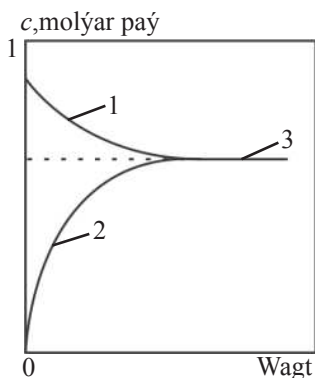
Berlen şertlerde özara garşylykly ugurlar boýunça geçýän reaksiýalara gaýdymly (öwrülişikli), ýagny yzyna gaýdýan reaksiýalar diýilýär. Meselem:



Bu reaksiýalaryň deňlemelerindäki peýkamlaryň kömegi bilen olaryň iki tarapa hem geçip bilýändigleri, ýagny gaýdymly reaksiýadyklary aňladylýar.

Himiki reaksiýalaryň aglabasy gaýdymly geçýär. Olaryň her biri berlen şertlerde özlerine mahsus bolan deňagramlylyk ýagdaýyna çenli özakymyna ýetýärler. Şol ýagdaýda reaksiýanyň garşylyklaýyn, iki tarapa bolan tizlikleri deňleşýärler (9.1-nji surat). Şeýlelikde, gaýdymсыz reaksiýalardan tapawutlylykda, bu reaksiýalaryň netijesinde, ulgamda önümler bilen birwagtda başlangyç maddalaryň hemmesi-de bolup, onuň düzümi berlen şertde üýtgemän saklanýar.

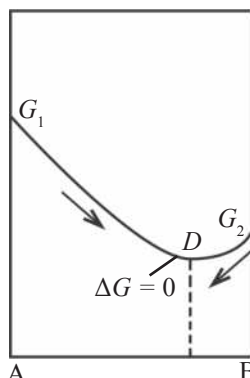
Himiki deňagramlylyk *statiki* (hereketsiz) ýagdaýa eýe bolman, eýsem, daşky şertleriň üýtgemegi bilen *süýşmäge* ukyplydyr. Daşky şertleriň ilkinji bahalaryny kabul etmegi bilen bolsa, deňagramlylyk, ýene-de başdaky ýagdaýyna dolanýar (9.2-nji surat, *D* nokat). Reaksiýanyň deňagramlylyk ýagdaýyna onuň *iki tarapyndan* hem baryp bolýar (9.1-nji surat). Şeýlelikde, himiki reaksiýalar termodinamiki deňagramlylyk prosesleri ýaly geçip bilýärler, başgaça aýdylanda, olara termodinamiki deňagramlylygyň umumy şertlerini doly ulanmak mümkin. Termodinamiki deňagramlylyk, prosesin termodinamiki gaýdymly (öwrülişikli) geçýänligini aňladýar. Termodinamikanyň ikinji kanunyndan belli bolşy ýaly, p , $T = \text{const}$ şertde reaksiýa Gibss energiýasynyň kiçelmegi bilen ($\Delta G < 0$) geçýär we ol minimum bahasyna ýetýänçä dowam edýär. Proses deňagramlylyk ýagdaýyna ýetýär (9.2-nji surat, *D* nokat). Gibss energiýasynyň üýtgemesi galýar. Şeýlelikde, deňagramlylyk ýagdaýynyň şerti: $\Delta G = 0$.



9.1-nji surat.

$A \rightleftharpoons B$ reaksiýada garyndynyň düzüminiň wagtyň dowamynda üýtgemesi:

- 1 – göni reaksiýa; 2 – garşy reaksiýa;
3 – deňagramlylyk ýagdaý



9.2-nji surat.

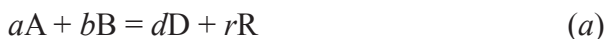
$A \rightleftharpoons B$ reaksiýanyň Gibbs energiýasynyň üýtgemesi

Termodinamiki gaýdymly prosesi diýlip, daş – töwerekde hiç-hili üýtgeşmeler (yz) galdyrmazdan, sistemanyň ilkinji ýagdaýyna dolanyp barmagyna mümkinçilik berýän prosese aýdylýar. Eger-de şeýle bolmasa, proses termodinamiki gaýdymlylyk hasap edilýär. *Üns beriş:* prosesiň gaýdymlylygy ýa-da gaýdymlylyk termodinamiki nukdaýnazardan himiýada ulanylýan himiki reaksiýalaryň gaýdymlylygy ýa-da gaýdymlylyk diýen düşüňjelerden tapawutlanýar. Hakykatdan-da, *termodinamiki gaýdymlylyk* prosesiň geçiş usulyny (şertini) görkezýän düşüňje bolup, *himiiki gaýdymlylyk* bolsa, diňe reaksiýanyň öňe, şeýle hem yza geçip bilmek mümkinçiligini häsiýetlendirýär. Gapma-garşy ugurlarynyň tizlikleri deňleşip, deňagramlylyk ýagdaýynda duran reaksiýa termodinamiki nukdaýnazardan hem gaýdymly proses hasap edilýär. Başgaça aýdylanda, prosesiň gaýdymlylygy we deňagramlylygy gabat gelýärler: islendik *termodinamiki gaýdymly* proses, şol birwagtda *deňagramlylykdadyr* we onuň tersine, islendik deňagramlylykdaky proses – termodinamiki gaýdymlydyr.

§ 9.2. Gomogen fazada geçýän reaksiýanyň deňagramlylyk konstantasy

Himiki termodinamika deňagramlylyk ýagdaýyndaky reaksiýa garyndysynda reagentleriň bolup biläýjek konsentراسیalaryny, olara daşky şertleriň täsirini, şeýle hem önümiň çykymynyň maksimum ululygyny hasaplamaga mümkinçilik berýär. Bularyň önümçilikde ähmiýeti örän uludyr.

Himiki reaksiýanyň deňagramlylyk ýagdaýy mukdar tarapdan *deňagramlylyk konstantasy* bilen häsiýetlendirilýär. Eger-de himiki reaksiýa



ideal gaz garyndysynda geçýän bolsa, onda himiki deňagramlylygy reagentleriň deňagramlylyk parsial basyşlarynyň üsti bilen aňladyp bolýar:

$$K_p = \frac{p_D^d \cdot p_R^r}{p_A^a \cdot p_B^b}, \quad (9.1)$$

bu ýerde a, b, d, r – degişlilikde, A, B, D, we R maddalaryň stehiometriki koeffisiýentleri, p_A, p_B, p_D, p_R – komponentleriň, degişlilikde, deňagramlylyk parsial basyşlary, K_p – reaksiýanyň komponentleriniň parsial basyşlarynyň üsti bilen aňladylan deňagramlylyk konstantasy, (basyş)^{Δv}: onuň bahasy diňe temperatura bagly bolup, gazlaryň başlangyç parsial basyşlaryna, şeýle hem umumy basyşa bagly däl. Bu aňlatma reaksiýa gatnaşýan maddalaryň deňagramlylyk parsial basyşlaryny özara baglanyşdyrýar.

Ideal gazlaryň ýagdaý deňlemesinden

$$p = (n/V) \cdot RT = c \cdot RT, \quad (9.2)$$

peýdalanylýan reaksiýanyň deňagramlylyk konstantasyny konsentراسیalaryň üsti bilen hem aňladyp bolýar:

$$K_c = \frac{c_D^d \cdot c_R^r}{c_A^a \cdot c_B^b}, \quad (9.3)$$

bu ýerde c_A, c_B, c_D, c_R – reagentleriň, degişlilikde, deňagramlylyk molýar konsentراسیalary, K_c – reaksiýanyň komponentleriniň molýar konsentراسیalary arkaly aňladylan deňagramlylyk konstantasy, (kons)^{Δv}. Onuň bahasy diňe temperatura bagly bolup, reagentleriň başlangyç konsentراسیalaryna bagly däl.

(9.3) deňleme *ideal erginde geçýän reaksiýanyň* deňagramlylyk ýagdaýyny hem hasaplamaga mümkinçilik berýär. Deňagramlylyk konstantasyny konsentrasiýalaryň molýar ululyklarynyň esasynda hasaplap bolýar.

Eger-de reaksiýa garyndysynda reagentleriň konsentrasiýalary molýar paýy görnüşinde berlen bolsa, onda:

$$K_x = \frac{x_D^d \cdot x_R^r}{x_A^a \cdot x_B^b}, \quad (9.4)$$

bu ýerde x_A , x_B , x_D , x_R – komponentleriň, deňşlilikde, deňagramlylyk molýar paýlary, K_x – reaksiýanyň komponentleriniň molýar paýlarynyň usti bilen aňladylan deňagramlylyk konstantasy, ölçeg biriksiz ululyk. Onuň bahasy reaksiýa garyndynyň umumy basyşyna hem baglydyr.

Belli bolşy ýaly, reaksiýa gaz garyndysynda geçýän bolsa, her bir komponentiň p_i parsial basyşy onun x_i molýar paýy bilen baglanyşyklydyr:

$$p_i = x_i \cdot p, \quad (9.5)$$

bu ýerde p – sistemanyň umumy basyşy.

Şeýlelikde, reaksiýanyň deňagramlylyk hemişeligini dürli usullar bilen anlatmak bolýar. Olar (K_p , K_c we K_x) reaksiýa gatnaşýan maddalaryň, deňşlilikde, parsial basyşlaryny, konsentrasiýalaryny we molýar paýlaryny özarasynda baglanyşdyrýarlar. Şonuň üçin (9.1), (9.3) we (9.4) deňlemelere *täsirleşýän massalar kanuny* diýilýär.

Bu kanundan şeýle netije gelip çykýar: *deňagramlylyk ýagdaýynda reaksiýa gatnaşýan maddalaryň biriniň konsentrasiýasynyň (ýa-da parsial basyşynyň) üýtgedilmegi, deňagramlylyk konstantasynyň san bahasynyň öňküligine galmagyny üpjün eder ýaly, beýleki reagentleriň konsentrasiýalarynyň (ýa-da parsial basyşlarynyň) deňşlilikdäki üýtgeşmelerine getirýär.*

Şeýlelikde, deňagramlylyk garyndysynyň düzüminiň, ýagny komponentleriniň paýlarynyň (% mukdarynyň) üýtgemegine garamazdan, deňagramlylyk konstantasynyň san bahasy berlen şertlerde hemişeligine galýar.

(9.1), (9.3) we (9.4) deňlemelerden peýdalanyň, (a) reaksiýa üçin deňagramlylyk konstantasynyň aňlatmasynyň dürli usullarynyň arasyndaky baglanyşygyny alyp bolýar:

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta v} = K_x \cdot (p)^{\Delta v}, \quad (9.6)$$

bu ýerde $\Delta v = (d + r) - (a + b)$ reaksiýanyň dowamynda reagirleşýän gaz görnüşli maddalaryň mukdarynyň üýtgemegi (*mol*).

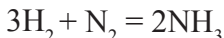
Görnüş ýaly, K_p we K_c deňagramlylyk konstantalaryndan tapawutlylykda, K_x diňe temperatura bagly bolman, eýsem, gaz garyndysynyň umumy basyşyna hem baglydyr. K_x ölçeg birliksiz ululykdygyny bellemek gerek.

Eger-de reaksiýa gaz görnüşli reagentler gatnaşmaýan ýa-da gatnaşýan hem bolsalar, olaryň mukdary üýtgeşsiz galýan bolsa ($\Delta v = 0$), onda (9.6) deňlemeden alynýar:

$$K_p = K_c = K_x. \quad (9.7)$$

Bular ýaly ýagdaýda dürli usullarda aňladylan deňagramlylyk konstantasynyň san bahalary gabat gelýärler. Şolar ýaly şertde deňagramlylyk konstantalaryny hasaplamaklyk ýönekeýleşýär: *täsirleşýän massalar kanunynda reagentleriň konsentراسیalarynyň ornuna, olara proporsional bolan ululyklary, mysal üçin, reagirleşýän maddalaryň mol sanlaryny, molýar %-lerini we başgalary goýmak ýeterlidir*.

Reaksiýanyň tebigatyna baglylykda, gaz görnüşli maddalaryň mukdarynyň üýtgemegi dürli hili bolup biler. Mysal üçin, ammiagyň emele gelme reaksiýasynda



minus 2-ä ($\Delta v = 2 - 3 - 1 = -2$) deň. Onda bu reaksiýanyň deňagramlylyk konstantalarynyň arasyndaky gatnaşygy şeýle ýazmak bolar:

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{-2} = K_x \cdot (p)^{-2}, \quad (9.8)$$

ýa-da

$$K_p = K_c / (RT)^2 = K_x / p^2. \quad (9.9)$$

Bu gatnaşyklardan peýdalanylýp, deňagramlylyk konstantasynyň bahasyny dürli birlikde alyp bolýar.

§ 9.3. Deňagramlylyk ýagdaýyndaky garyndynyň düzümi, önümiň çykymy, başdaky maddalaryň öwrülişme derejesi

Reaksiýanyň deňagramlylyk konstantasynyň bahasyndan peýdalanylýp, reagentleriň berlen başlangyç konsentراسیalary üçin deňagramlylyk garyndynyň düzümini, önümiň çykymyny, başdaky maddalaryň öwrülişme derejesini hasaplap bolýar. Şonda dürli şertler bolup bilýär:

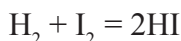
a) reaksiýada gaz görnüşli maddalaryň mukdary üýtgemän galýar, ýagny $\Delta v = 0$.

Mysal üçin: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) = 2\text{HI}(\text{g}), \quad \Delta v = 0$

$\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}), \quad \Delta v = 0$

bular ýaly reaksiýalar üçin: $K_p = K_c = K_x = K$.

HI-yň emele gelme reaksiýasy üçin hasaplamalar geçireliň. 717 K-de reaksiýanyň deňagramlylyk konstantasy 46,7-ä deň. Wodorodyň we ýoduň her biriniň başlangyç mukdarlary 1 mola deň, ýagny olar ekwiwalent gatnaşykda alnan diýeliň. Onda



başlangyç madda mukdary (mol): $\begin{matrix} 1 & 1 & 0 \end{matrix}$

deňagramlylyk madda mukdary (mol): $\begin{matrix} 1-x & 1-x & 2x \end{matrix}$,

bu ýerde x – başlangyç maddalaryň reaksiýa giren mukdary (bu mysalda ol reagentleriň öwrülişme derejesine deň bolýar).

Hasaplamalary geçirmek üçin deňagramlylyk konstantasynyň aňlatmasynda maddalaryň mukdaryny goýmak ýeterlik bolýar:

$$K = \frac{n_{\text{HI}}^2}{n_{\text{H}_2} \cdot n_{\text{I}_2}};$$

$$K = (2x)^2 / [(1-x)(1-x)] = (2x)^2 / (1-x)^2,$$

$$(K)^{1/2} = 2x / (1-x).$$

$$6,834 - 6,834 \cdot x = 2x; 8,834x = 6,834;$$

$$x = 6,834 / 8,834 = 0,78 \text{ (78 \%)}.$$

Şeýlelikde, wodorodyň we ýoduň öwrülişme derejesi 78 %-e deň bolýar.

Deňagramlylyk garyndynyň düzümini hasaplaýarys:

H_2	I_2	HI
$1 - 0,78$	$1 - 0,78$	$2 \cdot 0,78$
$0,22 \cdot 100 / 2$	$0,22 \cdot 100 / 2$	$1,56 \cdot 100 / 2$
11 %	11 %	78 %

Soňky setirimiz garyndynyň düzümi bolup, önümiň çykymynyň 78 %-e deňdigini hem görkezýär.

Hasaplamalardan we iş ýüzünden görnüşi ýaly, başdaky maddalar diňe ekwiwalent gatnaşykda alnan halatynda önümiň çykymy iň ýokary (maksimum) baha eýe bolýar. Beýleki gatnaşyklarda bolanda, önümiň çykymy elmydama pes bolýar. Mysal üçin, başdaky maddalar 2:1 ýa-da 1: 2 gatnaşykda alnanda, önümiň (HI) çykymy 60 % töweregi bolýar.

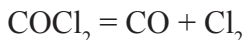
b) reaksiýada gaz görnüşli maddalaryň mukdary ulalýar, $\Delta v > 0$.

Mysal üçin: $\text{COCl}_2 (\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$,

$$\Delta v = v(\text{CO}) - v(\text{Cl}_2) - v(\text{COCl}_2) \quad \Delta v = 1 + 1 - 1 = 1$$

823 K-de we $1,013 \cdot 10^5$ Pa-da bu reaksiýanyň deňagramlylyk konstantasy, $K_p = 1,45 \cdot 10^5$ Pa.

Reaksiýany geçirmek üçin fosgeniň 1 moly alnypdyr, şonda onuň öwrülişme derejesi α diýeliň. Onda



başlangyç madda mukdary (mol): 1 0 0

deňagramlylyk madda mukdary (mol): $1 - \alpha$ α α

Deňagramlylyk ýagdaýynda gaz görnüşli reagentleriň umumy mukdary:

$$n = 1 - \alpha + \alpha + \alpha = 1 + \alpha.$$

$\Delta v \neq 1$ bolanda, hasaplamalarda *diňe mol sanlardan* peýdalanmak bolmaýar. Deňagramlylyk parsial basyşlaryny bilmek zerur bolýar.

$$K_p = p(\text{CO}) \cdot p(\text{Cl}_2)/p(\text{COCl}_2);$$

$$p(\text{CO}) = p(\text{Cl}_2) = \alpha \cdot p/(1 + \alpha).$$

$$p(\text{COCl}_2) = (1 - \alpha) \cdot p/(1 + \alpha),$$

bu deňlemelerde $p(\text{CO})$, $p(\text{Cl}_2)$, $p(\text{COCl}_2)$ – reagentleriň, degişlilikde, deňagramlylyk parsial basyşlary; p – sistemanyň umumy basyşy. Onda

$$K_p = \alpha^2 \cdot p^2 / [(1 + \alpha) \cdot (1 - \alpha) p] = \alpha^2 \cdot p / [(1 + \alpha) (1 - \alpha)] = \alpha^2 \cdot p / (1 - \alpha^2);$$

$$1,45 \cdot 10^5 = \alpha^2 \cdot 1,013 \cdot 10^5 / (1 - \alpha^2),$$

$$1,45 - 1,45 \alpha^2 = \alpha^2 \cdot 1,013;$$

$$2,463 \alpha^2 = 1,45,$$

$$\alpha^2 = 1,45 / 2,463 = 0,59; \alpha = (0,59)^{1/2} = 0,77 \text{ (77 \%)} \text{ bolýar.}$$

Şeýlelikde, fosgeniň öwrülişme derejesi 77 % bolýar. Reagentleriň umumy mukdary, $n = 1,77$ mol.

Indi, reaksiýa garyndysynyň düzümini kesgitleýäris:

COCl_2	CO	Cl_2
$1 - 0,77$	$0,77$	$0,77$
$0,23 \cdot 100 / 1,77$	$0,77 \cdot 100 / 1,77$	$0,77 \cdot 100 / 1,77$
13 %	43,5 %	43,5 %

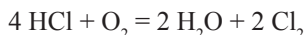
Önümiň çykymy 43,5 % bolýar.

Bular ýaly reaksiýalaryň deňagramlylyk düzümine umumy basyş hem täsir edýär,

$$K_p/p = \alpha^2 / (1 - \alpha^2). \quad (9.10)$$

Görşümiz ýaly, basyşyň ulalmagy başlangyç maddanyň öwrülişme derejesini peseldýär, öňümiň çykymy azalýar.

Mysal. Wodorod hloridini oksidlendirip, hlory almaklygyň reaksiýasy



deňleme boýunça geçýär. 1,000 mol HCl bilen 0,480 mol O_2 garyşdyrylanda 0,402 mol Cl_2 emele gelýär. Eger-de temperaturasy 659 K we basyşy $1,0133 \cdot 10^5$ Pa bolsa, reaksiýanyň deňagramlylyk konstantasyny K_p hasaplaň.

Çözülişi. Reaksiýanyň deňlemesinden görnüşi ýaly, 0,402 mol Cl_2 emele gelmegi üçin 0,804 mol HCl we 0,201 mol O_2 harçlanýar. Onda deňagramlylyk ýagdaýynda:

$$n_{\text{Cl}_2} = n_{\text{H}_2\text{O}} = 0,402 \text{ mol,}$$

$$n_{\text{HCl}} = 1 - 0,804 = 0,196 \text{ mol,}$$

$$n_{\text{O}_2} = 0,480 - 0,201 = 0,279 \text{ mol}$$

$$n = n_{\text{Cl}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{HCl}} + n_{\text{O}_2}$$

$$n = 0,402 + 0,402 + 0,196 + 0,279 = 1,279 \text{ mol.}$$

Bu ululyklardan peýdalanyp, reagentleriň molýar paýlarynyň üsti bilen aňladylan deňagramlylyk konstantasyny tapýarys:

$$K_x = \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot x_{\text{Cl}_2}^2}{x_{\text{HCl}}^4 \cdot x_{\text{O}_2}}, \quad x_i = \frac{n_i}{n},$$

$$K_x = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot n_{\text{Cl}_2}^2}{n_{\text{HCl}}^4 \cdot n_{\text{O}_2}} \cdot \frac{1}{n^{\Delta v}},$$

$$\Delta v = v_{\text{Cl}_2} + v_{\text{H}_2\text{O}} - v_{\text{HCl}} - v_{\text{O}_2}$$

bu ýerde $\Delta v = 2 + 2 - 4 - 1 = -1$ mol.

$$\text{Onda } K_x = (0,402)^2 \cdot (0,402)^2 \cdot 1,279 / ((0,196)^2 \cdot 0,279) = 81,70.$$

(9.6) deňlemeden:

$$K_p = K_x / p = 81,70 / (1,013 \cdot 10^5) = 80,6 \cdot 10^{-5} \text{ (Pa)}^{-1}$$

bolýar.

§ 9.4 Basyşyň we inert gazyň himiki deňagramlylyga täsiri

Umumy görnüşde ýazylan gaz fazada geçýän (a) himiki reaksiýanyň deňagramlylyk konstantasynyň reagentleriň molýar paýlary arkaly aňladylan (9.4) deňlemesinden, $x_i = n_i/n$ gatnaşygy göz önünde tutup, alyp bolýar:

$$K_x = \frac{n_{\text{D}}^d \cdot n_{\text{R}}^r}{n_{\text{A}}^a \cdot n_{\text{B}}^b \cdot n^{\Delta v}}, \quad (9.11)$$

bu ýerde $n = n_{\text{A}} + n_{\text{B}} + n_{\text{D}} + n_{\text{R}}$ gaz görnüşli maddalaryň umumy mukdary (mol), Δv – reaksiýanyň dowamynda reagirleşýän gazlaryň mukdarynyň üýtgemegi (mol).

Deňagramlylyk konstantasy K_x -yň, K_p -den tapawutlylykda, bahasynyň sistemanyň umumy basyşyna bagly ululykdygyny ýadymyza salýarys. Onda

$$K_p = K_x \cdot p^{\Delta v} \quad \text{ýa-da} \quad K_x = K_p / p^{\Delta v},$$

gatnaşyklara laýyklykda, eger-de reaksiýa komponentleriň mukdarynyň (mol) ulalmagy ($\Delta v > 0$) bilen geçýän bolsa, basyş ýokarlananda K_x kiçeler, deňagramlylyk sagdan çepä süýşýär. Eger-de $\Delta v < 0$ bolsa, onda basyşyň ulalmagy deňagramlylygy çepden saga süýşürer. Ahyrynda, $\Delta v = 0$ bolanda, basyşyň üýtgemegi deňagramlylyga täsir etmez.

Eger-de komponentleriň garyndysyna, göwrümiň ulalmagynyň hasabyna, umumy basyşy üýtgetmezden keseki (inert) gaz goşulsa, garyndyda maddalaryň umumy mukdary (mol) köpeliýär. (9.11) deňlemede $n^{\Delta v}$ ($\Delta v > 0$) köpeldiji ulalýar. Basyşyň hemişeligine galýan-

dygy sebäpli, K_x -yň ululygy üýtgemeyär. Şonuň üçin, keseki gazyň goşulmagy sanawynyň ulalmagyna, maýdalawjynyň bolsa kiçelme-gine, başgaça aýdylanda, himiki reaksiýanyň deňagramlylygynyň çepden saga süýşmegine getirer. $\Delta v < 0$ bolanda, deňagramlylyk sag-dan çepçe süýşer; $\Delta v = 0$ bolan ýagdaýynda, reaksiýa garyndysynda mol sanlaryň ulalmagy deňagramlylyga täsir etmez.

Keseki gazyň himiki reaksiýanyň deňagramlylygynyň süýşmegine täsiri, şol goşundynyň hasabyna garyndynyň göwrüminiň ulalmagy bilen düşündirilýär (gaz garyndynyň basyşy hemişeligine galýar). Bu täsir edil keseki gaz goşulmadyk ýagdaýynda, deňagramlylyga basyşyň peselmeginiň täsiri ýaly bolýar.

Himiki reaksiýanyň deňagramlylygynyň süýşmesiniň ugruny hil taýdan kesgitlemek üçin deňagramlylygyň *süýşme düzgüni* ulanylýar. Ol *Le-Şatélye düzgüni* ady bilen bellidir. Düzgün şeýle okalýar: *eger-de deňagramlylyk ýagdaýynda duran sistema daşyndan täsir edilse, onda deňagramlylyk şol täsiriň gowşayan tarapyna süýşer.*

Mysal $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$, $\Delta v = -2$ gaz garyndysynda basyş ulaldylsa, deňagramlylyk çepden saga süýşer, sebäbi bu reaksiýa göwrümiň kiçelmegi bilen geçýär: azotyň 1 molundan we wodorodyň 3 molundan ammiagyň 2 moly emele gelýär. Göwrümiň kiçelmegi bolsa basyşy peselder, ýagny daşky täsir gowşar.

Reaksiýanyň $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$, deňagramlylygyna basyşyň we inert gazynyň goşulmagynyň täsirine seredeliň ($\Delta v = -1$ mol).

$$K_x = K_p / p^{\Delta v} = K_p / p^{-1} = K_p \cdot p,$$

gatnaşykdan görnüşi ýaly, basyşyň ýokarlanmagy K_x -iň ulalmagyna getirýär. Onda

$$K_x = \frac{x_{SO_3}^2}{x_{SO_2}^2 \cdot x_{O_2}},$$

deňlemä laýyklykda, deňagramlylyk çepden saga süýşýär, SO_3 -üň mukdary ulalýar, ýagny kükürt angidridiniň çykymy ýokarlanýar.

Inert gaz hökmünde, azotyň reaksiýa garyndysyna goşulmagy bilen reagentleriň umumy mukdary (n) köpeliýär. Basyşyň hemişeligine galýanlygy sebäpli, K_x -iň ululygy üýtgemeyär. Onda

$$K_x = \frac{n_{SO_3}^2 \cdot n}{n_{SO_2}^2 \cdot x_{O_2}},$$

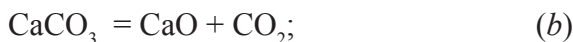
deňlemelerde $n^2(\text{SO}_3)$ kiçelmeli bolar, deňagramlylyk sagdan çepi süýşer, SO_3 -üň çykymy peseler. Şeýlelikde, deňagramlylygyň süýşme düzgü-nine laýyklykda, berlen reaksiýa üçin, şeýle hil netijäni alyp bolýar:

(1) SO_2 -den we O_2 -den SO_3 -üň emele gelmesi göwrümiň kiçelme-gi bilen geçýär. Basyşyň ulalmagynda, ýagny reaksiýa garyndysynyň gysylmagynda, şol täsiri gowşatmak üçin sistemada molekulalaryň sanynyň azalýan tarapyna proses geçmeli. Netijede, basyş ýokarla-nanda deňagramlylyk çepden saga süýşer, SO_3 -üň çykymy ulalar.

(2) hemişelik umumy basyşda azotyň reaksiýa garyndysy-na goşulmagy, garyndynyň gowşadylmagyna, ýagny sistemanyň göwrüminiň ulalmagyna getirýär. Ol bolsa, azotyň inert gaz hökmünde, sistemada bolmadyk ýagdaýynda basyşyň kiçelmeginiň deňagramlylyga bolan täsiri bilen deňbahaly bolýar. Deňagramlylygy sagdan çepi süýşürer, SO_3 -üň çykymy peseler.

§ 9.5. Geterogen reaksiýa üçin deňagramlylyk konstantasyny aňlatmagyň aýratynlygy

Geterogen himiki reaksiýalaryň deňagramlylyk konstantalary-nyň aňladylyşynda käbir aýratynlyklar bar. Geterogen reaksiýa mysal edip, kalsiý we magniý karbonatlarynyň termiki dargamasyny:



görkezip bolýar. Bu reaksiýalaryň deňagramlylyk konstantalary:

$$K_{p(b)} = p(\text{CaO}_{(gt)}) \cdot p(\text{CO}_2) / p(\text{CaCO}_{3(gt)});$$

$$K_{p(ç)} = p(\text{MgO}_{(gt)}) \cdot p(\text{CO}_2) / p(\text{MgCO}_{3(gt)}).$$

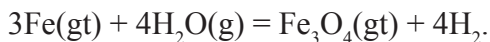
Alnan deňlemelerde, gaty maddalaryň parsial basyşlary $[p(\text{CaO}_{(gt)}), p(\text{CaCO}_{3(gt)}), p(\text{MgO}_{(gt)}), p(\text{MgCO}_{3(gt)})]$ berlen temperaturada hemişelik ululyklar diýlip kabul edilýär. Onda

$$K_{p(b)} = p(\text{CO}_2); \quad (9.12)$$

$$K_{p(ç)} = p(\text{CO}_2) \quad (9.13)$$

deňlikleri alarys. Bu aňlatmalar görnüşleri boýunça meňzeş bolsalar-da, olaryň deňagramlylyk konstantalarynyň bahalary dürlüdür, sebäbi reaksiýalar tebigatlyry boýunça tapawutlanýarlar.

Ýene-de bir mysala seredeliň:



Bu reaksiýanyň deňagramlylyk konstantasy:

$$K_p = p^4(\text{H}_2)/p^4(\text{H}_2\text{O}) \quad \text{ýa-da} \quad K'_p = p(\text{H}_2)/p(\text{H}_2\text{O}),$$
$$K'_p = (K_p)^{1/4}.$$

Görşümüz ýaly, geterogen reaksiýalaryň deňagramlylyk konstantalarynyň aňlatmasynda diňe gaz halyndaky maddalaryň parsial basyşlary hasaba alynýar.

Mysal. 1130 K-de kalsiý oksidiniň $1,013 \cdot 10^5$ Pa basyşda duran uglerod dioksidine bolan standart himiki srodstvosyny (Gibbs energiýasynyň standart üýtgemesi) kesgitläň. Kalsiý karbonatynyň şol temperaturadaky dissosiasiýa basyşy $0,560 \cdot 10^5$ Pa-a deň.

Çözülişi. Belli bolan $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$ deňlemeden peýdalanyňp, $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$ reaksiýanyň standart Gibbs energiýasyny, ýagny başdaky reagentleriň reagirleşme ukybyny $[\Delta G^\circ(1130 \text{ K})]$ hasaplap bolýar. Onuň üçin reaksiýanyň deňagramlylyk konstantasyny bilmek zerur:

$$K_p = \frac{1}{p_{\text{CO}_2}}.$$

Standart ýagdaýy hökmünde basyş 1 atm diýlip, kabul edilýändigini sebäpli, bu deňlemde CO_2 basyşyny atmosferada aňladýarys:

$$K_p = \frac{1}{0,56 \cdot 10^5} \cdot 1,013 \cdot 10^5 = 1,81.$$

Onda standart Gibbs energiýasy:

$$\Delta G^\circ(1130 \text{ K}) = -2,3 \cdot 8,31 \cdot 1130 \cdot \lg 1,81 = -21750,26 = -5,57 \cdot 10^3 \text{ J}.$$

Bu şertlerde reaksiýa özakymyna çepden saga geçýär.

§ 9.6. Himiki reaksiýasynyň izoterma deňlemesi we deňagramlylyk konstantasy

Himiki reaksiýa öwrenilende, şol reaksiýanyň berlen şertlerde geçip bilmek mümkinçiligini, eger-de geçýän bolsa, onda haýsy ugra we nähili çuňlukda geçjekdigini bilmeklik örän möhümdir. Termodinamikanyň

ikinci kanunundan belli bolşy ýaly, basyş we temperatura hemişelik şertde reaksiýanyň ugry Gibbs energiýasynyň (izobara potentsialy) üýtgemeginiň alamaty bilen kesgitlenilýär. Eger-de *temperatura hemişelik* şertde (a) reaksiýa gaz fazada geçýän bolsa, onda izobara potentsialynyň üýtgemegini (ΔG) aşakdaky deňlemeden hasaplap bolýar:

$$\Delta G = RT \cdot \left(\ln \frac{p_D^d \cdot p_R^r}{p_A^a \cdot p_B^b} - \ln K_p \right), \quad (9.14)$$

bu ýerde p_A , p_B , p_D , p_R – reagentleriň, degişlilikde, deňagramlylyk däl, ýagny başlangyç parsial basyşlary, ΔG – Gibbs energiýasynyň üýtgemegi (reagentleriň reagirleşme ukybyny kesgitleýän ululyk). Bu deňleme himiki reaksiýanyň *izoterma deňlemesi* ady bilen bellidir. Oňa *Want-Goff deňlemesi* hem diýilýär.

(9.14) deňleme sistemanyň başlangyç düzümine baglylykda, berlen temperaturada reaksiýanyň geçip biljek ugruny we çuňlugyny kesgitlemäge mümkinçilik berýär. Şol maksat bilen reagentleriň berlen konsentrasiýalary üçin (9.14) deňlemeden ΔG hasaplamak ýeterlikdir. Hakykatdan-da, ΔG -niň alamaty reaksiýanyň geçip biljek ugruny görkezýän bolsa, onuň absolýut ululygy prosesiniň nähili çuňlukda geçip biljekdigini kesgitleýär:

Izobara - izoterma şertlerinde geçýän proses üçin:

a) $\Delta G < 0$ bolsa, reaksiýa özakymyna çepden saga geçýär;

b) $\Delta G = 0$ proses deňagramlylyk ýagdaýynda;

ç) $\Delta G > 0$ proses özakymyna geçmeýär.

(9.14) deňlemeden görnüşi ýaly, ΔG alamaty reagentleriň başlangyç düzümi, ýagny berlen parsial basyşlarynyň gatnaşygynyň $\frac{p_D^d \cdot p_R^r}{p_A^a \cdot p_B^b}$ we deňagramlylyk konstantasynyň K_p arasyndaky tapawut bilen kesgitlenýär:

$$\Pi_{p_i} < K_p \quad \text{bolsa,} \quad \Delta G < 0$$

$$\Pi_{p_i} = K_p \quad \text{bolsa,} \quad \Delta G = 0$$

$$\Pi_{p_i} > K_p \quad \text{bolsa,} \quad \Delta G > 0$$

bu ýerde $\Pi_{p_i} = \frac{p_D^d \cdot p_R^r}{p_A^a \cdot p_B^b}$ – reagentleriň başlangyç parsial basyşlarynyň gatnaşygy.

Şeýlelikde, reaksiýanyň deňagramlylyk konstantasy we komponentleriň sistemadaky başlangyç konsentrasiýalary (parsial basyşlary) belli bolsa, onda himiki reaksiýanyň izotermasynyň kömegi bilen, hasaplamalaryň esasynda, reaksiýanyň ugruny öňünden bilip bolýar.

Reaksiýanyň izoterma deňlemesi standart şertler, ýagny:

$$p_A = p_B = p_D = p_R = 1 \text{ atm (0,1013 MPa)}$$

üçin çözülende,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \text{ (atm)}, \quad (9.15)$$

bu ýerde ΔG° – reaksiýanyň Gibbs energiýasynyň standart üýtgemesi (izobara potensialy), ol *standart himiki srodstwo* ady bilen hem bellidir.

Basyş *MPa*-da aňladylan bolsa, himiki reaksiýanyň izoterma deňlemesini standart şertler üçin şeýle ýazyp bolýar:

$$\Delta G^\circ_T = RT \cdot \ln \Pi (p_i^\circ)^{v_i} - RT \cdot \ln K_p = -RT \cdot \ln K_p \quad (9.16)$$

$$\text{ýa-da} \quad \Delta G^\circ_T = -RT \ln K^\circ, \quad (9.17)$$

$$K^\circ = \Pi (\tilde{p}_i)^{v_i}; \quad \tilde{p}_i = p_i / p_i^\circ, \quad (9.18)$$

bu ýerde \tilde{p}_i – komponentleriň göräleýin parsial basyşlary. K° – standart deňagramlylyk konstantasy.

(a) reaksiýa üçin

$$K^\circ = \tilde{p}_D^d \cdot \tilde{p}_R^r / (\tilde{p}_A^a \cdot \tilde{p}_B^b). \quad (9.19)$$

Gaz garyndydaky himiki *reaksiýanyň standart Gibbs energiýasy* (ΔG°_T) diýlip, reaksiýa gatnaşýan komponentleriň her biriniň parsial basyşynyň standart ululyga, ýagny 0,1013 MPa (1 atm) deň bolan şertinde geçýän reaksiýanyň Gibbs energiýasynyň üýtgemesine aýdylýar.

Standart (K°) deňagramlylyk konstantasynyň basyşyň üstünden (K_p) aňladylan deňagramlylyk konstantasy bilen baglanyşygy şeýle:

$$K_p = K^\circ / (p^\circ)^{\Delta v}, \quad (9.20)$$

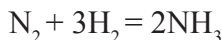
bu ýerde Δv – reaksiýanyň dowamynda gaz görnüşli maddalaryň mol sanynyň üýtgemesi, mysalymyzdaky reaksiýa üçin, $\Delta v = d + r - a - b$.

Eger-de basyş p_i° atm-da (komponentleriň her biri üçin $p_i^\circ = 1 \text{ atm}$) aňladylan bolsa, onda $(p^\circ)^{\Delta v} = 1$ we $K_p \text{ (atm)} = K^\circ$ bolýar. Görnüşi ýaly, bular ýaly şertde deňagramlylyk konstantalaryň K_p we K° bahalary deň bolýar. Eger-de p_i° MPa aňladylan (komponentleriň her biri üçin, $p_i^\circ = 0,1013 \text{ MPa}$) bolsa, onda

$$K_p = K^o \cdot 0,1013^{\Delta v},$$

bolýar. Bu ýerde K_p birligi (MPa) $^{\Delta v}$.

Maddalaryň kopüsi üçin emele gelme standart izobara potensialy 298 K-de tapylan we maglumat kitaplarynda berilýär. Şolardan peýdalanyňp, reaksiýanyň standart izobara potensialyny hasaplap bolýar. Meselem, reaksiýa



učin: $\Delta G^o = 2 \cdot \Delta G^o_f(\text{NH}_3) - \Delta G^o_f(\text{N}_2) - 3\Delta G^o_f(\text{H}_2),$

$$\Delta G^o = 2 \cdot (-16,48) - 1 \cdot 0,0 - 3 \cdot 0,0 = -32,92 \text{ kJ} = -32,92 \cdot 10^3 \text{ J}.$$

Öz gezeginde, reaksiýanyň standart Gibbs energiýasyny bilmek üçin şol reaksiýanyň deňagramlylyk konstantasyny tejribe geçirmezden, nazaryýet taýdan kesgitläp bolýar:

$$\lg K_p = -\Delta G^o / (2,3 \cdot R \cdot T).$$

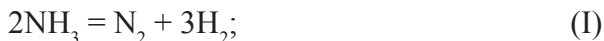
Meselem, ýokardaky reaksiýa üçin:

$$\lg K_p = -(-32,92 \cdot 10^3) / (2,3 \cdot 8,31 \cdot 298) = 5,78,$$

$$K_p = 6,026 \cdot 10^5.$$

Eger-de öwrenilýän reaksiýanyň başlangyç şertleri standart şertlerden gaty uly tapawutlanmaýan bolsa, onda reaksiýanyň geçip biljek ugruna, takmynan, baha bermek üçin standart izobara potensialy oran amatly ululykdyr. Durmuşdan görmüşi ýaly, eger-de $\Delta G^o_{298} < -40 \text{ kJ/mol}$ bolsa, reaksiýa termodinamiki tarapdan mümkin we reagentleriň konsentrasiýalaryny üýtgedip onuň geçýän ugruna täsir edip bolmaýar, eger-de $\Delta G^o_{298} > +40 \text{ kJ/mol}$ bolsa, reaksiýa termodinamiki tarapdan gadagan hasap edilýär; ahyrynda ΔG^o_{298} bahasy şol iki sany ululyklaryň aralygynda $-40 \text{ kJ/mol} < \Delta G^o_{298} < +40 \text{ kJ/mol}$ bolsa, onda reaksiýanyň ugruny anyklamak üçin izoterma deňlemesiniň kömegi bilen hasaplamalary geçirmeli.

Reaksiýanyň standart Gibbs energiýasynyň we deňagramlylyk konstantasynyň san bahalary reaksiýanyň denlemesiniň ýazylyşyna hem-de reagentleriň mukdaryna baglydyr. Meselem, gaz garyndysynda geçýän reaksiýanyň üç sany denlemesiniň:





standart Gibbs energiýalaryň arasyndaky baglanyşyk şeýle:

$$\Delta G^\circ_{(\text{I})} = 2 \cdot \Delta G^\circ_{(\text{II})} = -\Delta G^\circ_{(\text{III})}.$$

Onda (8.15) deňlemäni göz öňünde tutup:

$$-RT \ln K_{p(\text{I})} = -2 \cdot RT \ln K_{p(\text{II})} = RT \ln K_{p(\text{III})}.$$

ýa-da

$$-\ln K_{p(\text{I})} = -2 \cdot \ln K_{p(\text{II})} = \ln K_{p(\text{III})}$$

Potensirlenenden (logarifmden boşatmak) soň, reaksiýalaryň deňagramlylyk konstantalarynyň arasyndaky gatnaşyk tapylýar:

$$(K_{p(\text{I})})^{-1} = (K_{p(\text{II})})^{-2} = K_{p(\text{III})}$$

ýa-da

$$K_{p(\text{III})} = 1/K_{p(\text{I})} = 1/(K_{p(\text{II})})^2.$$

Bulardan peýdalanyň, bahasy belli bolan deňagramlylyk konstantalary boýunça, beýlekileri kesgitläp bolýar.

§ 9.7. Deňagramlylyk konstantasynyň temperatura baglylygy. Himiki reaksiýanyň izobara we izohora deňlemeleri

Iş ýüzünden görnüşi ýaly, himiki reaksiýanyň deňagramlylyk ýagdaýyna temperatura güýçli täsir edýär. Himiki termodinamika deňagramlylyk konstantasyny berlen temperaturada hasaplamaga mümkinçilik berýär, onuň üçin reaksiýanyň deňagramlylyk konstantasyny, haýsy hem bolsa bir temperaturada bilmek zerur, ondan başga-da onuň ýylylyk effekti belli bolmaly. Şeýlelikde, himiki deňagramlylyga temperaturanyň täsirini mukdar taýdan kesgitläp bolýar.

Deňagramlylyk konstantasynyň temperatura baglylygy himiki reaksiýanyň izobara

$$d \ln K_p / dT = \Delta H / (RT^2) \quad (9.21)$$

we izohora

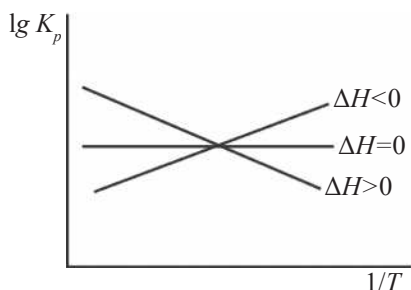
$$d \ln K_c / dT = \Delta U / (RT^2) \quad (9.22)$$

deňlemeleri arkaly aňladylýar. (9.21) we (9.22) deňlemelerde ΔH we ΔU (p ýa-da V hemişelik bolan şertlere degişlilikde) reaksiýanyň ýylylyk effektleridir.

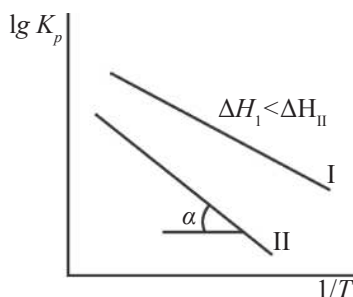
Görnüşi ýaly, deňagramlylyk hemişeliginiň temperatura baglylygy reaksiýanyň ýylylyk effektiniň alamaty we ululygy bilen kesgitlenilýär. Eger-de reaksiýanyň ýylylyk effekti položitel (endotermiki reaksiýa), ýagny $\Delta H > 0$ bolsa, onda deňagramlylyk konstantasynyň temperatura koeffisiýenti hem položitelidir:

$$d\ln K_p/dT > 0.$$

Ol öz gezeginde, endotermiki reaksiýanyň deňagramlylyk konstantasynyň temperaturanyň ýokarlanmagy bilen elmydama ulalýandygyny we deňagramlylygyň çepden saga süýşýändigini anladýar.



9.3-nji surat. Deňagramlylyk hemişeliginiň temperatura baglylygy



9.4-nji surat. Deňagramlylyk hemişeliginiň temperatura baglylyk derejesi

Eger-de $\Delta H < 0$ bolsa, onda $d\ln K_p/dT < 0$ we deňagramlylyk başlangyç maddalara tarap süýşýär. Ahyrynda, ýylylyk effekti orän kiçi bolsa ($\Delta H \approx 0$), onda deňagramlylyk konstantasyna temperatura täsir etmeýär diýen ýalydyr (9.3-nji surat).

Şeýlelikde, ýylylyk effektiniň *alamaty* deňagramlylygyň temperatura baglylykda *süýşýän ugruny* kesgitleýär. Ýylylyk effektiniň *absolýut bahasy* bolsa, [(9.25) deňleme] temperaturanyň deňagramlylyk konstantasyna *täsiriniň derejesini* kesgitleýär. Onuň absolýut bahasy näçe uly bolsa, şonça-da temperaturanyň täsir etme derejesi ýokarydyr (9.4-nji surat).

Reaksiýanyň (9.21) izobara deňlemesini analitiki we grafiki usullar bilen çözüp bolýar. Ol deňlemäni, takmynan, çözmek üçin ýylylyk effektini hemişelik, ýagny temperatura bagly däl diýlip kabul edilýär. Analitiki usulda çözülende, deňlemäni kesgitli integrirläp alýarlar:

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (9.23)$$

ýa-da

$$\lg \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H}{2,3 \cdot R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (9.24)$$

bu deňlemelerde K_{p_1} we K_{p_2} – degişlilikde, T_1 we T_2 temperaturalarda reaksiýanyň deňagramlylyk konstantalarydyr. Eger-de reaksiýanyň deňagramlylyk konstantalary iki sany temperaturada belli bolsalar, onda degişli deňlemelerden onuň ýylylyk effektini hasaplap bolýar. Reaksiýanyň ýylylyk effekti tapylandan soň bolsa, ol deňlemeleri deňagramlylyk konstantalarynyň bahalaryny başga temperaturalarda kesgitlemek üçin ulanyp bolýar.

Reaksiýanyň izobara deňlemesini grafiki usulynda çözmek üçin ondan kesgitsiz integral alýarlar:

$$\ln K_p = -\Delta H/(RT) + \ln B'$$

ýa-da

$$\lg K_p = -\Delta H/(2,3 R T) + \lg B. \quad (9.25)$$

Bu deňlemeden görnüşi ýaly, deňagramlylyk konstantasynyň temperatura baglylygy $\lg K_p - 1/T$ koordinatlarynda göni çyzyk bilen şekillendirilýär (9.4-nji surat). Şol göni çyzygyň egilme burçunyň tangensi boýunça, reaksiýanyň ýylylyk effektini [(9.25) deňleme] hasaplap bolýar:

$$\Delta H = -2,3 \cdot R \cdot \operatorname{tg} \alpha \quad (9.26)$$

(9.26) deňleme, 9.3-nji we 9.4-nji suratlar reaksiýanyň deňagramlylyk konstantasyna temperaturanyň täsiriniň, şol reaksiýanyň ýylylyk effektiniň alamaty we absolýut bahasy bilen kesgitlenilýändigini görkezýärler.

Mysal. Reaksiýanyň $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{SO}_3$ deňagramlylyk konstantasy 500 K-de, $K_p = 588,9$ (basyş paskalda aňladylan), ýylylyk effekti bolsa, $\Delta H = -99,48$ kJ.

Şol reaksiýanyň 700 K-däki deňagramlylyk konstantasyny kesgitläň (onuň ýylylyk efektini berlen temperatura interwalda hemişelik diýip, kabul ediň).

Çözülişi. $\Delta H = \text{const}$ bolan ýagdaýynda hasaplamalary geçirmek üçin (9.24) deňlemeden peýdalanýarys:

$$\lg K_{p_2} = \lg 588,9 + \frac{-99,48 \cdot 10^3}{2,3 \cdot 8,31} \left(\frac{1}{500} - \frac{1}{700} \right),$$

$$\lg K_{p_2} = 2,77 - 5,2 \cdot 10^3 (2,0 - 1,43) \cdot 10^{-3} = 2,77 - 2,96 = -0,19 = -1 + 0,81;$$

$$K_{p_2} = 0,65.$$

Görşümüz ýaly, temperaturanyň ýokarlanmagy ekzotermiki ($\Delta H < 0$) reaksiýanyň deňagramlylygyny sagdan çepä süýşürýär (K_p kiçelýär).

ELEKTROHIMIÝA

10. ELEKTROLIT ERGINLERI

§ 10.1. Esasy düşünjeler we kesgitlemeler.

Elektrolit erginleriniň termodinamikasy

Elektrohimiýa fiziki himiýanyň bölümi bolup, ion sistemalaryň fiziki-himiki häsiýetlerini, şeýle-de zarýadly bölejikleriň (ionlaryň ýa-da elektronlaryň) gatnaşmagynda fazalar araçäginde geçýän hadysalary öwrenýär. Elektrohimiýa iki bölümden durýar: a) elektrolit erginler nazaryýeti bir fazaly sistemanyň deňagramlylyk we deňagramlylyk däl häsiýetlerini öwrenýär; b) elektrohimiki termodinamika – zarýadlanýan fazalar araçäginde deňagramlylygyň umumy şertlerini, şol araçäkleriň gurluşyny öwrenýär.

Elektrolitler diýlip, eredijide ýa-da gyzdyrylyp eredilende ionlara dargaýan maddalara aýdylýar. Şonda erginiň elektro-neýtrallygynyň bozulmaýandygyny bellemek gerek: položitel zarýadlaryň jemi otrisatel zarýadlaryň jemine deňdir. Eredilen maddanyň ionlara dargama prosesine *elektrolitik dissosiasıya* diýilýär. Bu proses erginiň elektrik togunyň täsirine sezewar edilmegine ýa-da edilmezligine garamazdan geçýär. Elektrolit erginleri elektrik toguny geçirýärler (tok geçirijiler bolup, elektrolitik dissosiasıyasy netijesinde, emele gelen ionlar hyzmat edýär).

Elektrolitik dissosiasıya nazaryýeti (*çaklama*) bada-bat ykrar edilmedi. Ol çaklama garşy birnäçe soraglar çykdy. Olaryň esasy-larynyň biri – *çaklama* elektrolitleri erginde ionlara dissosirleýän güýji görkezmeýär. Hakykatdan-da, mysal üçin, kristallik gurluşly duzlary ionlaşdyrmak üçin sarp edilmeli energiýa ýeterlik derejede uly: ion kristallarynyň gözenek energiýalary, köplenç, birnäçe ýüz kJ/mol-da ölçenýär. *Çaklama* bu energiýalaryň nämäniň hasabyna

alynýandygyny we erginde ionlaşma prosesiniň özakymyna bolup bilmegini düşündirmeyär.

Soňky döwürlerde, ylmy işleriň netijesinde, maddalar eränlerinde kristallik gözenekleri dargatmaga, duzlaryň, kislotalaryň we başgalaryň elektrolitik dissosiasıýasyna gerek bolan energiýa, ionlaryň *solwatlaşma energiýasynyň* hasabyna alynýandygy görkezilen. Ionlaryň eredijiniň molekulalary bilen özaratäsirine *solwatlaşma* diýilýär; suw erginleri barada gürrüň edilende bolsa, *gidratlaşma* diýilýär. Meselem, nahar duzunyň kristallik gözenek energiýasy $\Delta H_{kr} = + 788,3 \text{ kJ/mol}$ bolsa, onuň ionlarynyň gidratlaşma energiýasy $\Delta H_{gidr} = - 784,6 \text{ kJ/mol}$. Bu iki ululygyň tapawudy ($3,7 \text{ kJ/mol}$) nahar duzunyň bir molunyň ereme ýylylygyny kesgitleýär. Ýene-de bir mysal hökmünde, kaliý hloridine degişli ululyklary görkezip bolýar: $\Delta H_{kr} = 717,5 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_{gidr} = - 700,4 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_{ereme} = 17,1 \text{ kJ/mol}$.

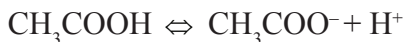
Soňky mysaldan görnüşi ýaly, KCl-i suwda eredilende ep-esli mukdarda ýylylyk siňdirilýär (sistema sowayar). Başgaça aýdylanda, kristallik gözenegi dargatmaga gerek bolan ýetmeýän (gidratlaşma energiýasyndan başga) energiýa daş-töwerekden alnýar.

XX asyryň başyna çenli elektrolitik dissosiasıýa nazaryýetiniň esasynda, elektrik geçirijilik, osmos basyşy, doňma temperaturasy we başgalar barada köpsanly tejribeden alnan maglumatlar düşündirildi.

Elektrolitleri, ionlara dargamaga ukyplary boýunça, iki topara bölýärler: *güýçli* we *gowşak*. Güýçli elektrolitlere eredilende, ionlara doly dargaýan maddalar degişlidir. Mysal üçin, organiki däl we organiki duzlaryň, organiki däl esaslaryň we kislotalaryň suwdaky erginleri güýçli elektrolitdirler. Gowşak elektrolitler erginde az-kem dissosirlenýärler. Olara mysal edip, organiki kislotalaryň we esaslaryň hemmesini diýen ýaly (uksus kislotaşy, piridin) we käbir organiki däl birleşmeleri (sinil kislotaşy, ammoniý gidroksidi) görkezip bolýar.

Elektrolitleriň güýçli we gowşak bolmaklygy eredijiniň tebigatyna baglylykda, himiki birleşmeleriň *iki dürli ýagdaýyny* aňladýandygyny bellemek gerek. Hakykatdan-da, berlen elektrolit bir eredijide güýçli elektrolit bolup, beýlekisinde bolsa, gowşak hem bolup bilýär. Meselem, kristallik gurluşlary bolan NaI, LiCl ýaly maddalar suw erginlerde güýçli elektrolitleriň häsiýetlerini ýüze çykarýarlar, emma asetonda bolsa, gowşak elektrolitler ýaly özlerini alyp barýarlar.

Gowşak elektrolitleriň suw erginlerine seredeliň. Olaryň dissosiasiýasy dinamiki häsiýete eýedir. Erginde, elektrolitiň ionlara dargamasy we olaryň molekulalara birleşmesi üznüksiz geçip dur. Gowşak elektrolitleriň dissosiasiýasy massalaryň täsirleşme kanuny-na boýun egýär. Mysal üçin, uksus kislotasynyň suw ergininde dissosiasiýa deňagramlylygyny



mukdar tarapdan dissosiasiýa derejesi we dissosiasiýa konstantasy bilen häsiýetlendirip bolýar.

Elektrolitik dissosiasiýa derejesi (α) diýlip, ionlara dargan molekulalaryň sanynyň (N_{dis}), molekulalaryň umumy sanyna (N_0) bolan gatnaşygyna aýdylýar:

$$\alpha = N_{\text{dis}}/N_0.$$

Uksus kislotasynyň dissosiasiýa deňlemesinden onuň dissosiasiýa derejesi:

$$\alpha = \frac{c_{\text{H}^+}}{c} = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{c}. \quad (10.1)$$

Deňagramlylyk (K_d) konstantasyny ionlaryň (c_{H^+} , $c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$) we molekulalaryň ($c_{\text{CH}_3\text{COOH}}$) deňagramlylyk we kislotanyň başlangyç (c) konsentrasiýalary arkaly aňladyp bolýar:

$$K_d = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}. \quad (10.2)$$

Onda $c_{\text{H}^+} = c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \alpha \cdot c$; $c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = (1 - \alpha) \cdot c$ gatnaşyklary göz önünde tutup, ýazyp bolýar:

$$K_d = \alpha \cdot c \cdot \alpha \cdot c / ((1 - \alpha) \cdot c) \quad (10.3)$$

ýa-da

$$K_d = \alpha^2 \cdot c / (1 - \alpha). \quad (10.4)$$

Alnan deňleme erginiň *gowşadylma kanuny* (Ostwald) ady bilen bellidir.

Eger-de elektrolitiň dürli konsentrasiýaly erginleri üçin, şol deňlemeden hasaplanan dissosiasiýa konstantasy hemişelik ululygyna galýan bolsa, onda berlen elektrolit gowşak we gowşadylma kanuny-na boýun egýär diýilýär.

Dissosiasiýa derejesiniň bahasy uly bolmadyk ($\alpha < 0,05$) ýagdaýynda, $(1 - \alpha) \approx 1$ diýip, kabul edip bolýar. Onda

$$\alpha = (K_d/c)^{1/2}, \quad (10.5)$$

dissosiasiya derejesiniñ kwadrat kök aşagynda elektrolitiñ konsentrasiyasyna ters proporsionaldygy görünýär. Meselem, erginiñ konsentrasiasy 100 gezek ýokarlananda onuñ dissosiasiya derejesi 10 esse kiçelýär. Bu deňlemäni gowşak erginlerde dissosiasiya konstantasyny, takmynan, hasaplamak ($K_d = \alpha^2 \cdot c$) üçin hem peýdalanýarlar.

Elektrolit erginleriniñ häsiýetleri ideal erginleriňkiden has tapawutlanýar. Bant-Goff tarapyndan elektrolit erginleri üçin osmos basyşynyñ tejribeden alnan bahasynyñ adaty deňleme

$$\pi = cRT, \quad (10.6)$$

boýunça hasaplanandan uludygy görkezilen. Bu deňlemäni elektrolit erginleri üçin hem peýdalanyp bolar ýaly niýet bilen Bant-Goff düzediş koeffisiýentini (izotonik i) girizipdir:

$$\pi = i cRT. \quad (10.7)$$

Izotonik koeffisiýenti, adatça, tejribelerden kesgitlenýär, elektrolit ergininiñ häsiýeti ölçenilýär, ondan soň

$$i = \pi_{\text{tejr}} / \pi_{\text{naz}} = i cRT / cRT, \quad (10.8)$$

gatnaşykdan hasaplanylýar. Ol koeffisiýentiñ fiziki manysy, molekularyň elektrolitik dissosiasiasy bilen düşündirilýär; şonda erginde bölejikleriñ sany köpeliýär:

$$i = (1 \text{ L erginde bölejikleriñ sany})/c \quad (\alpha = 0 \text{ bolanda}).$$

Aşakdaky bellikleri girizeliň:

α – dissosiasiya derejesi; ν – bir molekuladan emele gelýän ionlaryñ sany;

$\alpha \cdot c \cdot \nu$ – dissosiasiya netijesinde, erginde emele gelen ionlaryñ sany;

$(1 - \alpha) \cdot c$ – dissosirlenmän galan molekularyñ sany;

c – erginiñ başdaky konsentrasiasy.

$$\text{Onda } i = ((1 - \alpha) c + \alpha \cdot c \cdot \nu)/c = 1 - \alpha + \alpha \nu$$

ýa-da

$$i = 1 + \alpha (\nu - 1). \quad (10.9)$$

Görnüşü ýaly izotonik koeffisiýenti dissosiasiya derejesi bilen bagly. Ol bolsa, öz gezeginde, erginiñ konsentrasiasyna bagly: ergin gowşadyldygyça α ulalýar we *bire* ymtylýar ($\alpha \rightarrow 1$). Dissosiasiya de-

rejesi eredijiniň tebigatyna hem bagly: eredijiniň dielektrik geçirijiligi näçe uly bolsa, şonça-da elektrolitiň dissosiasıya derejesi ýokarydyr.

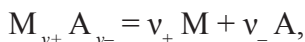
Güýçli elektrolitleriň nazaryýetine laýyklykda, olar erginde diňe ion görnüşinde bolýarlar. Olaryň erginleriniň optiki we spektral häsiýetleri öwrenilende, dissosirlenmedik molekula tapylmandyr. Islendik güýçli molekulanyň 1 mol-ekw-i, islendik güýçli esas bilen täsirleşende, deňräk mukdarda ýylylyk bölünip çykýar ($\Delta H^\circ \approx -55,9$ kJ/mol, 298 K-de). Bu hadysa reagentleriň doly dissosirlenendigi we H^+ bilen OH^- ionlarynyň arasyndaky özaratäsir bilen düşündirilýär:



Elektrolit erginlerinde, elektrolit däl erginlerdäkä görä ideallykdan gyşarma has uly bolýar. Ol ionlaryň sanynyň köplügi we olaryň arasynda özara elektrostatik täsiriň döreyändigini bilen düşündirilýär. Gowşak elektrolitleriň erginlerinde, güýçli elektrolitleriň şol bir konsentrasıyaly erginlerindäkä görä, ionlaryň özaratäsir güýçleri pes. Sebäbi, gowşak elektrolitleriň kem-käsleýin dissosirlenmegi bilen düşündirilýär. Güýçli elektrolitleriň erginlerinde ionlaryň arasynda elektrostatik özaratäsir uly, şol sebäpli olara *ideal däl* erginler hökmünde garalýar. Olaryň häsiýetleri öwrenilende *aktiwlik* (işjeňlik) usulyndan peýdalanylýar.

§ 10.2. Güýçli elektrolitler

Güýçli elektroliti umumy $M_{v_+}A_{v_-}$ görnüşde ýazyp, onuň dissosiasıyasyny



deňleme bilen aňladyp bolýar.

Erginiň işjeňligi:

$$a = a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-}, \quad (10.10)$$

bu ýerde a_+ we a_- – degişlilikde, položitel we otrisatel ionlaryň işjeňlikleri, v_+ we v_- – bir molekuladan emele gelýän, degişlilikde, kationyň we anionyň sany.

Tejribelerden ionlaryň işjeňliklerini aýratynlykda kesgitlep bolmaýandygy sebäpli, elektrolitiň ionlarynyň *ortaça işjeňligi* diýen düşünje girizilen. Ionlarynyň ortaça işjeňliklerini tejribelerden tapyp bolýar. Ol elektrolitiň kationynyň we anionynyň işjeňlikleriniň *geometriki ortaça bahasyna* deň:

$$a_{\pm} = (a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-})^{\frac{1}{v}}, \quad (10.11)$$

$$v = v_+ + v_-. \quad (10.12)$$

Onda (10.10) we (10.11) deňlemelerden alyp bolýar:

$$a = a_{\pm}^v. \quad (10.13)$$

Kationyň we anionyň işjeňlikleri:

$$a_+ = \gamma_+ \cdot m_+; \quad a_- = \gamma_- \cdot m_-, \quad (10.14)$$

bu ýerde γ_+ we γ_- – kationyň we anionyň işjeňlik koeffisiýentleri; m_+ we m_- – kationyň we anionyň ergindäki molýal konsentrasiýalary (molýallygy):

$$m_+ = v_+ \cdot m \quad \text{we} \quad m_- = v_- \cdot m; \quad (10.15)$$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm}, \quad (10.16)$$

bu ýerde γ_{\pm} – elektrolitiň ortaça işjeňlik koeffisiýenti (kationyň we anionyň işjeňlik koeffisiýentlerini *geometriki ortaçalaşdyrylyp* alynýan ululyk), m_{\pm} – elektrolitiň ionlarynyň ortaça molýallygy (kationyň we anionyň konsentrasiýalaryndan *geometriki ortalaşdyrylyp* alynýan ululyk):

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v_+} \cdot \gamma_-^{v_-})^{\frac{1}{v}}, \quad (10.17)$$

$$m_{\pm} = (m_+^{v_+} \cdot m_-^{v_-})^{\frac{1}{v}}. \quad (10.18)$$

(10.15) deňlemeden m_+ we m_- bahalaryny (10.18) deňlemä goýup alýarys:

$$m_{\pm} = v_{\pm} \cdot m, \quad v_{\pm} = (v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-})^{\frac{1}{v}}. \quad (10.19)$$

Şeýlelikde, erginler üçin belli bolan *işjeňlik* a , işjeňlik koeffisiýenti γ we molýallyk m ýaly düşüňjeler bilen birwagtda, elektrolit erginleri, ortaça ion işjeňlik a_{\pm} , ortaca ion işjeňlik *koeffisiýenti* γ_{\pm} , ortaça ion molýallyk m_{\pm} diýen düşüňjeler bilen hem häsiýetlendirilýärler.

Mysal üçin, 1–1 walentli elektrolit (NaCl , HNO_3) dissosirlenende bir kation ($v_+ = 1$) we bir anion ($v_- = 1$) emele gelýär, onda ionlaryň jemi

$$v = v_+ + v_- = 1 + 1 = 2,$$

$$v_{\pm} = (1 \cdot 1)^{1/2} = 1.$$

Şol elektrolit üçin, $m_{\pm} = m$ görnüşi ýaly elektrolitiň ortaça ion molýallygy onuň molýallygyna deň bolýar.

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{+} \cdot \gamma_{-})^{1/2},$$

$$a = a_{\pm}^2 = (m_{\pm} \cdot \gamma_{\pm})^2 = (m \gamma_{\pm})^2.$$

1–2 valentli elektrolit (Na_2SO_4) üçin bolsa:

$$\nu_{+} = 2, \nu_{-} = 1; \nu = 3; \nu_{\pm} = (2^2 \cdot 1^1)^{1/3} = 4^{1/3},$$

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{+}^2 \gamma_{-})^{1/3};$$

$$m_{\pm} = 4^{1/3} \cdot m,$$

$$a = a_{\pm}^3 = (m_{\pm} \cdot \gamma_{\pm})^3 = (4^{1/3} \cdot m \cdot \gamma_{\pm})^3 = 4 \cdot m^3 \cdot \gamma_{\pm}^3.$$

Umuman alnanda, elektrolitiň ionlarynyň ortaça molýallygy m_{\pm} elektrolitiň molýallygyna m deň bolmaýar.

§ 10.3. Güýçli elektrolit erginleriniň elektrostatiki nazaryýeti barada esasy düşüňjeler

1923-nji ýylda Debaý we Gýukkel tarapyndan hödürlenen elektrostatiki nazaryýet elektrolitiň ortaça işjeňlik koeffisiýentini, güýçli elektrolitleriň molýar elektrik geçirijiligini, şeýle-de, ion güýji düzgünnamany nazaryýet nukdaýnazardan esaslandyrmaga mümkinçilik berdi. Nazaryýet boýunça, elektrolitler erginde doly dissosirlenen ýagdaýda diýlip kabul edilýär we käbir çaklamalar hasaba alynýar:

1. Elektrolit ionlary öz aralarynda elektrostatiki täsirleşýärler.

2. Ionlaryň özaratäsirleşmesine eredijiniň hem täsiri ýetýär.

3. Ionyň (nazaryýetde ol «*merkez*» diýlip, atlandyrylýar), onuň töweregindäki elektrolit ionlary bilen täsirleşmesi, ortaça alnanda berlen ionyň göz önüne getirilýän ion atmosferasy bilen özaratäsirine deň bahaly bolýar (ion atmosferasy yzygider ýaýran elektrik zarýadyna eýedir), ýagny ol statistiki emele gelmedir.

4. *Merkezi ionyň* möçberi hasaba alynman, ol *zarýad nokady* hökmünde kabul edilýär.

Dürli zarýadly ionlaryň özara elektrostatik täsiriniň hasabyna, položitel zarýadly ionlaryň töwereginde otrisatel ionlaryň toplanmagynyň ähtimallygy ýokary we onuň, tersine, otrisatel ionlaryň töwereginde položitel zarýadly ionlaryň ýygnanma ähtimallygy has uly. Ionlaryň erginde beýle tertipli ýerleşişlerine ionlaryň ýylylyk hereketi garşylyk görkezip, olaryň tertipsizligini ýokarlandyrmaga

ymtylýar. Netijede, her bir ionyň töwereginde ionlaryň käbir aralyk *ion atmosfera* atly statistik paýlanmasy orun tutýar. Şonda *merkezi ionyň* töwereginde ters alamatly zarýadlaryň dykyzlygy birneme ýokary bolýar. Merkezi iondan daşlanylmagy bilen peselip, tükeniksiz uly aralykda dykyzlyk nola ymtylýar.

Elektrolitleriň dürli erginlerinde, ion atmosferalaryny deňeşdirmek üçin, ion atmosferanyň şertleýin radiusy barada düşünje girizilen. Ion atmosferasynyň dykyzlygy we radiusy erginiň konsentrasıyasyna bagly. Erginiň konsentrasıýasy näçe uly bolsa, şonça-da ion atmosferasynyň dykyzlygy uly, radiusy bolsa kiçi. Meselem, 1–1 walentli elektrolitler üçin ($T = 298 \text{ K}$):

Konsentrasıya, mol/L	0,0001	0,001	0,01	0,1
Radius, nm	39,4	9,6	3,0	0,96

Elektrostatiki nazaryýet boýunça, ion atmosferanyň artykmaç zarýadynyň tutuşlygyna merkezi ionyň zarýadyna deň we alamaty boýunça garşydygy hasaba alynýar. Matematiki hasaplamalary sadalaşdyrmak üçin Debaý we Gýukkel ion atmosferanyň zarýadyny, merkezi ionyň töweregindäki giňişlikde çyrşalan ýaly ýaýran diýip, göz öňüne getiripdiler.

Güýçli elektrolitleriň elektrostatik nazaryýeti aýratyn ionyň işjeňlik koeffisiýentini we güýçli elektrolitiň ortaça işjeňlik koeffisiýentini hasaplamaga mümkinçilik berýär.

z_+ , z_- walentli elektrolitiň ortaça işjeňlik koeffisiýentini Debaý we Gýukkel tarapyndan çykarylan deňleme bilen hasaplap bolýar:

$$\lg \gamma_{\pm} = - |z_+ \cdot z_-| A \cdot (I)^{1/2}, \quad (10.20)$$

bu deňlemede I – ion güýji. Şeýle-de:

$$A = 1,825 \cdot 10^6 (\varepsilon \cdot T)^{-3/2},$$

bu ýerde ε – erdiginiň dielektrik geçirijiligi. Suw ergini üçin $\varepsilon = 78,3$ we $A = 0,509$. (10.20) deňleme diňe örän gowşadylan elektrolitler üçin alnan we *Debaý-Gýukkel aňrybaş kanuny* ady bilen bellidir. Erginiň berlen ion güýjünde, elektrolitiň ortaça işjeňlik koeffisiýenti aňrybaş gowşadylan erginde hemişelik ululyk bolup, erginiň beýleki elektrolitle-

riniñ tebigatyna bagly däl. Şeýlelikde, *ion güýji düzgüni*, Debaý-Gýukkel aňrybaş kanunynda özüniñ nazaryýet nukdaýnazardan esaslandyrmasy-ny tapýar.

Debaý-Gýukkel aňrybaş kanuny elektrolitiň ortaça işjeňlik koef-fisiýentiniň temperatura, eredijiniň dielektrik geçirijiligine, ionlaryň zaryadyna baglylygyny kanagatlanarly aňladýar.

Erginiň ion güýji. Ortaça işjeňlik koeffisiýentiniň bahasy erginiň konsentrasiýasyna bagly. Ondan başga-da, γ_{\pm} bahasyna ergin-däki bar bolan beýleki ionlar hem täsir edýärler. Elektrolit erginiň umumy konsentrasiýasyny, elektrohimiýada *ion güýjüniň* üsti bilen aňlatmak kabul edilen. Erginiň *ion güýji (I) her bir ionyň molýal konsentrasiýasynyň, onuň zaryad sanynyň kwadratyna köpeltmek hasylynyň ergindäki hemme ionlar üçin alnan ýarym jemine deňdir:*

$$I = (1/2) \cdot (\sum m_i \cdot z_i^2), \quad (10.21)$$

bu ýerde m_i – berlen ionyň ergindäki molýal konsentrasiýasy; z_i – şol ionyň zaryad sany.

Mysal. 0,01 molýal konsentrasiýaly elektrolit erginiň ion güýjüni hasaplalyň:

$$1) \text{ KCl} = \text{K}^+ + \text{Cl}^- \quad I = \frac{1}{2} (m_+ \cdot z_+^2 + m_- \cdot z_-^2),$$

$$I = (1/2) \cdot 0,01 \cdot 1^2 + (1/2) \cdot 0,01 \cdot 1^2 = 0,01.$$

$$2) \text{ Na}_2\text{SO}_4 = 2 \text{ Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$$

$$I = \frac{1}{2} (2m_{\text{Na}^+} \cdot z_{\text{Na}^+}^2 + m_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot z_{\text{SO}_4^{2-}}^2),$$

$$I = 0,01 \cdot 1^2 + (1/2) \cdot 0,01 \cdot 2^2 = 0,03.$$

$$3) \text{ CuSO}_4 = \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$$

$$I = (1/2) \cdot 0,01 \cdot 2^2 + (1/2) \cdot 0,01 \cdot 2^2 = 0,04.$$

Gowşadylan suw erginler üçin güýçli elektrolitler nazaryýeti boýunça er-giniň ortaça işjeňlik koeffisiýenti we ion güýji Debaý-Gýukkel kanuny bilen baglanyşýarlar ($T = 298 \text{ K}$):

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot (z_+ \cdot z_-) \cdot (I)^{1/2},$$

1-1 – walentli elektrolit üçin: $I = m$;

1-2 walentli elektrolit üçin: $I = 3m$;

2-2 walentli elektrolit üçin: $I = 4m$.

Debaý-Gýukkel (10.21) deňlemesinden peýdalanyň, ion güýji 0,1-den geç-meýän erginleriň işjeňlik koeffisiýentini hasaplap bolýar. Görnüşi ýaly, ergin-de işjeňlik koeffisiýenti ionlaryň tebigatyna bagly bolman, eýsem, diňe olaryň zarýadyna bagly bolýar.

§ 10.4. Elektrolit erginleriniň elektrik geçirijiligi

Elektrolit erginleriniň elektrik geçirijiligi, ýagny olaryň daşky elektrik meýdanynyň täsiri astynda elektrik toguny geçirip bilmek ukyby, elektrolitiň we eredijiniň tebigatyna, konsentrasiýa, temperatura we beýleki käbir şertlere baglydyr:

$$W = 1/R,$$

$$R = \rho \cdot \frac{1}{S}, \quad W = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l},$$

bu ýerde R – geçirijiniň elektrik garşylygy Ω (Om), W – onuň elektrik geçirijiligi (S), ρ – geçirijiniň udel elektrik garşylygy, $\Omega \cdot \text{m}$ ($\text{Om} \cdot \text{sm}$), S – geçirijiniň kese kesiginiň meýdany m^2 , (sm^2) l – onuň uzynlygy, m (sm).

Udel we molýar elektrik geçirijiliklerini tapawutlandyrýarlar. Udel garşylyga ters bolan ululyk maddanyň udel elektrik geçirijiligi-ne (κ) deňdir:

$$\kappa = 1/\rho, \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \quad (\Omega^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}). \quad (10.21)$$

Elektrolit ergininiň udel k elektrik geçirijiligi, her biriniň meýdany 1 m^2 (sm^2) bolan, birek-birekden 1 m (sm) aralykda parallel goýlan iki sany elektrodyň arasynda ýerleşdirilen erginiň elektrik geçirijiligine deňdir.

« Ω » – fiziki ululyklaryň Halkara sistemasynda elektrik garşylygyň birliginiň (**om**) belgisi;

« S » – Halkara sistemasynda elektrik geçirijiligiň birliginiň (**simens**, **1 S = 1 Ω^{-1}**) belgisi.

Temperaturanyň ýokarlanmagy bilen erginiň şepbeşikliginiň (süýgeşikliginiň) peselmeginiň, ionlaryň gidratasiýasynyň azalmagy-

nyň we gowşadylan elektrolit erginleriniň dissosiasıya derejesiniň ulalmagynyň hasabyna udel elektrik geçirijiligi ulalýar.

Şeýlelikde, erginiň udel elektrik geçirijiligi, kese kesiginiň meýdany 1 m^2 (sm^2) bolan erginiň üstünden 1 sekuntda geçýän elektrik mukdaryna deňdir:

$$\kappa = (u_+ + u_-) \alpha \cdot c \cdot F \cdot 10^{-3}, (\text{S} \cdot \text{sm}^{-1}), \quad (10.22)$$

bu ýerde c – erginiň konsentrasiýasy (mol/L), α – dissosiasıya derejesi, u_+ , u_- – kationlaryň we anionlaryň, deňşilikde, absolyut tizlikleri, $\text{sm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; $\alpha \cdot c \cdot u_+ \cdot F$, $\alpha \cdot c \cdot u_- \cdot F$ – anionlaryň we kationlaryň, deňşilikde, garşylykly taraplara geçiren elektrik mukdarlary. Berlen temperaturada erginiň konsentrasiýasyna baglylykda, dissosiasıya derejesi we ionlaryň tizligi üýtgeýän ululyklardyr.

«V» – Halkara sistemasynda napryaženiýäniň birliginiň (**volt**) belgisi.

Erginleriň elektrik geçirijiligi öwrenilende, *molýar elektrik geçirijiligi* (Λ) diýen düşünje giňden ulanylýar. *Ol fiziki manysy boýunça, aralary 1 m (sm) bolan iki sany parallel goýlan elektrodalaryň arasynda ýerleşdirilen, düzüminde 1 mol-ekw elektrolit saklaýan erginiň elektrik geçirijiligine deňdir.*

Molýar elektrik geçirijiliginiň konsentrasiýanyň hasabyna üýtgemesi gowşak elektrolitler üçin, esasan, dissosiasıya derejesi bilen, güýçli elektrolitler üçin bolsa, ionara tasir bilen baglydyr.

Udel we molýar elektrik geçirijilikleri aşakdaky gatnaşyk bilen baglanyşdyrylýar:

$$\Lambda = \kappa \cdot V = \kappa / c, \quad (10.23)$$

bu ýerde Λ – erginiň molýar elektrik geçirijiligi, $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot (\text{mol-ekw})^{-1}$, κ – udel elektrik geçirijiligi ($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$), $V = 1/c$ – erginiň gowşadylma göwrümi (düzüminde 1 mol-ekw elektrolit saklaýan erginiň göwrümi), m^3/mol , c – erginiň konsentrasiýasy ($\text{mol-ekw}/\text{m}^3$).

Iş ýüzünde, adatça, ýokarda berlen gatnaşykda göwrüm, köplenç, sm^3 -da aňladylýar:

$$\Lambda = \kappa \cdot V \cdot 1000, \quad (10.24)$$

bu ýerde 1000 – litri sm^3 -a öwürýän koeffisiýent.

(10.22) deňlemeden udel elektrik geçirijiligiň bahasyny ýerine goýup,

$$\Lambda = (u_+ + u_-) \alpha c F V 1000 \cdot 10^{-3} = (u_+ + u_-) \alpha \cdot F \quad (10.25)$$

alýarys. Belli bolşy ýaly, güýçli elektrolitler üçin, $\alpha = 1$. Onda:

$$\Lambda = (u_+ + u_-) F = F \cdot u_+ + F \cdot u_- = \lambda_+ + \lambda_-, \quad (10.26)$$

bu ýerde $\lambda_+ = F \cdot u_+$ we $\lambda_- = F \cdot u_-$ – kationlaryň we anionlaryň, degişlilik-de, hereketlilikleri (molýar elektrik geçirijilikleri), $S \cdot \text{sm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{ekw}^{-1}$, F – Faradeý hemişeligi.

Gowşak elektrolitler üçin:

$$\Lambda = (u_+ + u_-) F \cdot \alpha \quad (10.27)$$

ýazyp bolýar. Tükeniksiz gowşak erginler üçin umumy deňlemäni alýarys:

$$\Lambda_\infty = \lambda_{\infty+} + \lambda_{\infty-}, \quad (10.28)$$

bu erde $\lambda_{\infty+}$ we $\lambda_{\infty-}$ – ionlaryň tükeniksiz gowşak erginlerdäki süýşüjilikleri. Ol deňleme elektrolitleriň gowşagyna-da, güýçlüsine-de degişli bolup, *ionlaryň erkin hereket etme kanuny* ady bilen bellidir. Ol kanuny aşakdaky görnüşde:

$$\Lambda_\infty = (u_{\infty+} + u_{\infty-}) F, \quad (10.29)$$

hem ýazyp bolýar. Bu ýerde $u_{\infty+}$ we $u_{\infty-}$ – ionlaryň tükeniksiz gowşadylan ergindäki absolýut tizlikleri. Ionlaryň köpüsi üçin bu ululyklar 298 K-de kesgitlenen we tablisalarda berilýär. Ol ululyklar ionlaryň berlen görnüşi üçin hemişelik bolup, diňe temperatura we eredijiniň tebigatyna baglydyr.

Iş ýüzünde, adatça, ionlary tutuşlygyna däl-de, eýsem, olaryň diňe zarýadlary **bire** deň bolan bölekleri (matematikada sanlaryň umumy maýdalawja getirilişi ýaly) öwrenilýär (mysal üçin Na^+ , $\frac{1}{2} \text{Cu}^{2+}$, $(\text{NO}_3)^-$, $\frac{1}{2}(\text{SO}_4)^{2+}$). Hemme elektrohimiýa hasaplamalar olaryň ekwiwalent massalaryna ($\text{mol} \cdot \text{ekw}^{-1}$), ýagny zarýady **bire** deň bolan böleklerine degişlilikde geçirilýär. Maglumatlar kitaplarynda hem ionlara degişli fiziki ululyklaryň bahalary maddalaryň $\text{mol} \cdot \text{ekw}^{-1}$ -ine görä berilýär. Maddanyň ekwiwalentiniň mukdary hem **molda** aňladylýandygyny göz önünde tutup, ekwiwalent diýen düşünje ulanylman, mysal üçin ekwiwalent elektrik geçirijiligi diýilmän, molýar elektrik geçirijiligi diýilýär. Molýar elektrik geçirijiligi

hasaplananda elektrolitiň formula birligini göz önünde tutmaly. Mysal üçin, 298 K-de aňrybaş molýar elektrik geçirijiligi $\Lambda_{\infty}(\text{MgCl}_2) = 258 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ we $\Lambda_{\infty}(1/2 \text{ MgCl}_2) = 129 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Bular ýaly edilip, ulanylanda fiziki ululyklaryň bahalaryny deňeşdirmek hem örän amatly bolýar.

§ 10.5. Gowşak we güýçli elektrolitleriň erginleriniň elektrik geçirijilikleriniň konsentrasiýa baglylygy

Elektrolit erginleriniň molýar elektrik geçirijiligi iki faktora: *elektrolitiň dissosiasıýa derejesine we ionlaryň özara elektrik täsirleşmesine* bagly.

Elektrolitiň ergindäki konsentrasiýasynyň ulalmagy bilen dissosiasıýa derejesi peselýär we ionlaryň arasynda elektrostatik täsirleşme güýçlenýär. Netijede, molýar elektrik geçirijilik kiçelýär.

Elektrolit ergininiň molýar elektrik geçirijiliginiň elektrolitiň konsentrasiýasyna baglylygyny aňladýan umumy deňlemäni çykaralyň. (10.27) deňlemäni (10.29) deňlemä bölüp alarys:

$$\Lambda / \Lambda_{\infty} = \alpha \cdot (u_+ + u_-) / (u_{\infty+} + u_{\infty-})$$

ýa-da

$$\Lambda = \alpha \cdot f \cdot \lambda_{\infty},$$

bu ýerde $f = (u_+ + u_-) / (u_{\infty+} + u_{\infty-})$ – elektrik geçirijilik koeffisiýenti.

Gowşak elektrolitleriň gowşadylan erginlerinde ionlaryň özara elektrostatik täsirleşmesi pes, şonuň üçin:

$$(u_+ + u_-) \approx (u_{\infty+} + u_{\infty-}),$$

onda $f = 1$ bolýar we şolar ýaly erginler üçin:

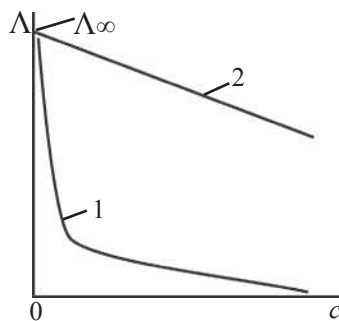
$$\Lambda = \alpha \cdot \Lambda_{\infty}$$

ýa-da

$$\alpha = \Lambda / \Lambda_{\infty},$$

gatnaşyklary alyp bolýar.

Şeýlelikde, gowşak elektrolitler üçin molýar elektrik geçirijiligiň konsentrasiýa bilen üýtgemesi dissosiasıýa derejesiniň üýtgemeginiň hasabyna geçýär. Gowşak elektrolitleriň erginleriniň elektrik geçirijiligi boýunça gowşak elektrolitiň dissosiasıýa derejesini kesgitläp bolýar. $\Lambda = \alpha \cdot \Lambda_{\infty}$. Bu deňlemeden görnüşi ýaly, gowşak elektrolitiň molýar elektrik geçirijiligi konsentrasiýanyň ulalmagy bilen çalt peselýär (10.1-nji surat, 1-nji egri).



10.1-nji surat. Gowşak (1) we güýçli (2) elektrolitleriň molýar elektrik geçirijilikleriniň olaryň konsentrasiýalaryna baglylygy

Gowşak elektrolitiň molýar elektrik geçirijiliginiň konsentrasiýa baglylygyny aňladalyň. Onuň üçin massalar täsirleşme kanunyna laýyklykda *bir-bir walentli elektrolit üçin* konsentrasiýa bilen dissosiasisiýa derejesiniň arasyndaky gatnaşygy tapýarys. Bir-bir walentli gowşak elektrolitiň deňagramlyk konstantasy deňleme boýunça aňladylýar:

$$K = a_+ \cdot a_- / a,$$

bu ýerde $a_+ = a_- = \alpha \cdot \gamma_{\pm} \cdot c$ – kationlaryň we anionlaryň işjeňlikleri; a – dissosirlenmedik molekulalaryň işjeňligi: $a = (1 - \alpha) \cdot \gamma \cdot c$.

Dissosirlenmedik molekulalaryň işjeňlik koeffisiýenti $\gamma = 1$ diýip, hasap edip, alýarys:

$$K = \alpha^2 \cdot c \cdot \gamma_{\pm}^2 / (1 - \alpha).$$

Gowşak elektrolitiň gowşadylan ergini üçin $\gamma_{\pm} \approx 1$ bolýandygyny göz önünde tutup,

$$K_d = \alpha^2 \cdot c \cdot / (1 - \alpha)$$

deňlemäni alyp bolýar. α -nyň kiçi bahalary üçin, ýagny $(1 - \alpha) \approx 1$ bolanda bu deňlemäni şeýle ýazyp bolýar:

$$\alpha \approx (K/c)^{1/2}.$$

Şeýlelikde, gowşak elektrolitiň dissosiasisiýa derejesi tükeniksiz gowşadylan erginde bire ($\alpha \rightarrow 1$), molýar elektrik geçirijilik bolsa, Λ_{∞} ($\Lambda \rightarrow \Lambda_{\infty}$) ymtylýar.

Güýçli elektrolitler üçin $\alpha = 1$. Şonuň üçin $\Lambda = f \cdot \Lambda_{\infty}$. Görnüşi ýaly, güýçli elektrolitleriň erginlerinde, molýar elektrik geçirijiligiň kon-

sentrasiýa baglylykda üýtgemesi, elektrik geçirijiligiň koeffisiýenti bilen şertlendirilýär, ýagny ionlaryň özara elektrostatiki täsirleşmesiniň, olaryň tizligine berýän päsgelçiligi bilen düşündirilýär.

Güýçli elektrolitiň molýar elektrik geçirijiliginiň elektrolitiň konsentrasiýasyna baglylyk derejesi pes (10.1-nji surat, 2-nji egr). Ol güýçli elektrolitiň ergininde, elektrik geçirijilik koeffisiýentiniň konsentrasiýa boýunça üýtgemesiniň, gowşak elektrolitiň ergindäki dissosiasýa derejesiniň konsentrasiýa görä üýtgemesi bilen deňeşdirilende, kiçiligi bilen düşündirilýär.

Güýçli elektrolitleriň elektrostatik nazaryýetiniň esasynda, güýçli elektrolitleriň gowşadylan erginlerinde, molýar elektrik geçirijiliginiň konsentrasiýa baglylygy düşündirilýär: güýçli elektrolitleriň erginlerinde, ionlaryň elektrik meýdanyndaky hereketine, olaryň özara elektrostatik täsirleşmesiniň hasabyna päsgelçilik döredýär. Erginiň konsentrasiýasynyň ulalmagy bilen ionlar ýakynlaşýarlar we olaryň arasynda elektrostatik täsirleşme güýçlenýär. Şonda ionlaryň özara elektrostatik päsgelçiligini döredýän iki sany (*elektroforetiki* we *relaksasiýa*) effekt hasaba alynýar.

Elektroforetiki effekt, suw gurşawynda, ionlaryň hemmesi, gidratirlenen halda bolup, daşky elektrik meýdanynyň täsiri astynda biri-birine garşy hereket edýändigleriniň netijesidir. Şeýlelikde, berlen alamaty bolan ionlaryň hereketi, garşy tarapa süýşýän gurşawda geçýär. Sürtülme güýji hereket tizligine proporsionaldyr. Onda elektrik geçirijiligiň peselmegi sürtülmaniň elektrostatik güýjüne proporsional bolmaly.

Relaksasiýalaýyn effekti, ion atmosferasynyň barlygy we onuň ionlaryň hereketine täsiri bilen baglanyşykda ýüze çykýar. Daşky elektrik meýdanynyň täsiri astynda hereketlenýän ion töweregini gurşap alan ion atmosferanyň merkezinden çykýar, ionyň täze ýagdaýynda gaýtadan, ýene-de emele gelýär. Ion atmosferasynyň emele gelmesi we pyramasy örän gysga wagtda, ýöne käbir kesgitli tizlikde geçýär. Oňa *relaksasiýa wagty* diýilýär. Relaksasiýa wagtyna, ion atmosferasynyň döreme ýa-da dargama tizlik konstantasynyň, ters ululygy hökmünde garap bolýar.

Relaksasiýa wagty erginiň ion güýjüne, (süýgeşikligine) şepbeşikligine we dielektrik geçirijiligine baglydyr. Bir-bir walentli

elektrolitiň suw erginleri üçin relaksasiýa τ wagty aşakdaky gatnaşyk bilen aňladylýar:

$$\tau = 10^{-10}/c,$$

bu ýerde c – elektrolitiň konsentrasiýasy (mol/L). Meselem, 0,1 molýar konsentrasiýaly NaCl-yň ergini üçin $\tau = 10^{-9}$ s , 0,001 molýar konsentrasiýaly ergin üçin bolsa, $\tau = 10^{-7}$ s.

Şeýlelikde, elektrik meýdanynyň täsiri astynda merkezi ion hereketlenende, ion atmosferanyň zarýady onuň yzynda, öňündäkä garanynda uly bolýar. Şonda döreýän elektrik güýçleri merkezi iony haýalladýarlar. Haýallatmagyň bu effekti *relaksasiýalaýyn* diýlip atlandyrylýar.

Eger-de molýar elektrik geçirijiliginiň elektroforetiki effektiň hasabyna üýtgemesini $\Delta\Lambda_1$, relaksasiýalaýyn effektiň hasabyna üýtgemesini bolsa $\Delta\Lambda_2$ arkaly belgilesek, onda elektrik geçirijilik, berlen c konsentrasiýaly ergin üçin

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - (\Delta\Lambda_1 + \Delta\Lambda_2), \quad (10.30)$$

deňleme arkaly aňladylýar.

Debaý we Gýukkel degişli hasaplamalar geçirip, $\Delta\lambda_1$ we $\Delta\lambda_2$ -ä degişli aňlatmalar oýlap tapýarlar. Onzager olaryň hasaplamalaryny takyklyp, bir-bir walentli elektrolitiň gowşadylan ergini üçin elektroforetik effekte degişli $b_e \cdot c^{1/2}$ we relaksasiýalaýyn effekte degişli $b_r \cdot \lambda_{\infty} \cdot c^{1/2}$ aňlatmalary alypdyr. Olara esaslanyp, molýar elektrik geçirijiliginiň konsentrasiýa baglylygyny aňladýan deňleme aşakdaky görnüşde ýazylýar:

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - (b_e + b_r \cdot \Lambda_{\infty}) \cdot c^{1/2};$$

$$b_e = 8,25 \cdot 10^4 / [\eta(\epsilon T)^{1/2}], \text{ Om}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-3/2};$$

$$b_r = 8,2 \cdot 10^5 / (\epsilon T)^{3/2}, \text{ mol}^{-1/2},$$

bu ýerde b_e we b_r – eredijiniň tebigatyna we temperatura bagly bolan koeffisiýentler, η – eredijiniň şepbeşikligi (süýgeşikligi), Pa·s, ϵ – eredijiniň dielektrik geçirijiligi. Ölçeg birlikler: $[\Lambda] = \text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; $[c] = \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

298 K-de suw erginleri üçin ($\epsilon = 78,3$ we $\eta = 8,94$ Pa·s) soňky deňleme

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - (60,4 \cdot 10^{-4} + 0,23 \cdot \Lambda_{\infty}) \cdot c^{1/2} \quad (10.31)$$

görnüşe gelyär.

(10.30) we (10.31) deňlemeler gowşadylan erginler üçin Kol-rauşyň empiriki usul bilen çykaran deňlemesiniň ($\Lambda = \Lambda_{\infty} - h \cdot c^{1/2}$) nazary esaslandyrylyşy bolýarlar. Bu deňleme *kwadrat kök kanuny* ady bilen hem bellidir.

Tejribeler arkaly güýçli elektrolitiň güýçli elektrik meýdanynda (*Win effekti*) we ýokary ýygylkly elektrik meýdanynda (*Debay-Falkengagen effekti*) elektrik geçirijiliginiň ep-esli ulalýandygy görkezilen.

Örän güýçli elektrik meýdanynda elektrolitiň ionlarynyň tizligi ýokary derejä ýetýär, hatda ion atmosfera döräp hem ýetişmeýär. Başda bar bolan ion atmosferasy bolsa, elektrik meýdanynyň täsiri astynda merkezi ion täze ýagdaýa geçirilenden soň, ionlaryň tertipsiz ýylylyk hereketiniň hasabyna ýitýär. Netijede, *elektroforetiki päsgelçilik hem, relaksasiýa päsgelçilik hem aýrylýar*, elektrik geçirijilik *aňrybaş bahasyna* barýar:

$$\Lambda_{\text{Win}} = \Lambda_{\infty}. \quad (10.32)$$

Ýokary ýygylkly elektrik meýdanynda ion atmosferasy galýar, emma ionlaryň hemmesi öňe-yza hereketini örän kiçi amplitudada amala aşyrýarlar: hatda ion atmosferanyň ýerleşiş simmetriýasy hem bozulmaýar. Netijede, *relaksasiýalaýyn päsgelçilik aýrylýar*, elektrik geçirijilik *ep-esli* ulalýar:

$$\Lambda_{\text{Deb}} = \Lambda_{\infty} - \Delta\Lambda_1. \quad (10.33)$$

Erginiň elektrik geçirijiligini degişi şertlerde ölçäp, erginiň elektrik geçirijiligine garşy döreýän efektleri aýratynlykda kesgitläp bolýar: (10.32) deňlemeden (10.33) deňleme aýrylanda, *elektroforetiki effektiniň hasabyna döreýän päsgelçilik* kesgitlenilýär. (10.30) we (10.33) deňlemeleriň tapawudy bolsa, *relaksasiýa päsgelçiligi* berýär.

§ 10.6. Ionlaryň absolýut tizligi we geçirme sanlary

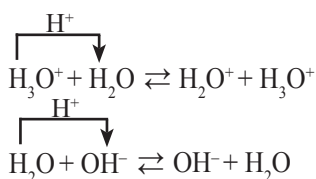
Elektrolit ergininde ionlar tertipsiz hereketlenýärler. Erginiň elektrik meýdanyna ýerleşdirilmegi bilen ionlaryň, umuman, tertipsiz hereketi saklanýar, emma ugurlaryň biri has esasyrak bolýar. Ionlaryň hereketiniň ugrukdyrylmasyny ergine ýerleşdirilen elektrodalaryň kö-

megi bilen doredip bolýar. Potensialyň üýtgeýşi näçe uly bolsa, şonça-da ionlaryň elektrik meýdanyndaky hereket tizligi ýokary bolýar.

Ionlaryň m/s (cm/s) birlikde ölçenen ugrukdyrylan hereketine *ionlaryň hereket tizligi* diýilýär. Elektrik meýdanynyň potensialynyň üýtgeýşi (gradiýenti) 1 V/m (V/cm) bolan ýagdaýyndaky hereket tizlige, *ionlaryň absolýut tizligi* diýilýär, $[(\text{m/s}) : (\text{V/m})] = [\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$.

Aňrybaş gowşadylan suw erginlerinde ionlaryň absolýut tizlikleri $4 \cdot 10^{-8}$ -den $8 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ çenli baha eýe bolýarlar. Bu aralyga H_3O^+ we OH^- ionlaryň tizlikleri girmeyärler. Olaryň tizlikleri örän uly: $u(\text{H}_3\text{O}^+) = 36,3 \cdot 10^{-8}$ we $u(\text{OH}^-) = 20,5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$.

Bular ýaly ýokary tizlik diňe suw erginlerinde ýüze çykýar. Onuň beýle bolmagy, H_3O^+ we OH^- ionlaryň suw ergindäki hereketiniň aýratyn, ýagny *estafeta diýlip atlandyrylýan mehanizmi* bilen geçýänliginiň hasabyna düşündirilýär. Şol mehanizme laýyklykda, gidroksoniýa ionlary bilen suwuň molekulalarynyň arasynda, şeýle-de, suwuň molekulalary bilen OH^- ionlaryň arasynda protonyň üznüksiz çalyşmasy:



deňlemeler boýunça geçýär.

Şonda proses örän ýokary tizlikde geçip, H_3O^+ ionlarynyň ýaşap bilýän ortaça wagty 10^{-11} s-a deň bolýar. Şeýlelikde, H_3O^+ ýa-da OH^- ionlarynyň suwuň molekulalary bilen täsirleşmesiniň mehanizmi, beýleki ionlaryň suwuň molekulalary bilen täsirleşmesiniň mehanizminden tapawutlanýar.

Erginlerde elektrik geçirijilik ionlar tarapyndan amala aşyrylýar. Üstesine-de, ionlaryň ergindäki sanlaryna, olaryň walentililigine we elektrik meýdanyndaky hereket tizliklerine baglylykda, ionlaryň her bir görnüşü kesgitli elektrik mukdaryny geçirýär. Ionlaryň berlen görnüşiniň geçirilen umumy elektrik mukdaryndaky paýyny aňlatmak üçin *ionlaryň geçirme sanlary* diýen düşünje girizilen. (i) görnüşli ionlaryň geçirme sany, ýagny ionlaryň berlen görnüşiniň geçiren elektrik paýy (t_i) olaryň geçiren elektrik mukdarynyň (q_i), ergindäki

ionlaryň hemmesiniň geçiren elektrik mukdaryna (q) bolan gatnaşygy bilen kesgitlenilýär:

$$t_i = q_i / q. \quad (10.34)$$

Onda ergindäki ionlaryň hemme görnüşleriniň geçirme sanlarynyň jemi 1-e deňdir. Iki görnüşli ionlara (K^+ we A^-) dissosirlenýän elektrolitiň KA kationlarynyň we anionlarynyň geçirýän elektrik mukdary:

$$q_+ = \bar{e} \cdot z_+ \cdot c_+ \cdot u_+, \quad (10.35)$$

$$q_- = \bar{e} \cdot z_- \cdot c_- \cdot u_-, \quad (10.36)$$

bu ýerde \bar{e} – elektronyň zarýady, z_+ we z_- – kationyň we anionyň zarýad sanlary, c_+ we c_- – ionlaryň konsentrasiýasy; u_+ we u_- – ionlaryň absolýut hereket tizlikleri.

Onda kationlaryň geçirme sany:

$$t_+ = \bar{e} \cdot z_+ \cdot c_+ \cdot u_+ / (\bar{e} \cdot z_+ \cdot c_+ \cdot u_+ + \bar{e} \cdot z_- \cdot c_- \cdot u_-) \quad (10.37)$$

we anionyňky

$$t_- = \bar{e} \cdot z_- \cdot c_- \cdot u_- / (\bar{e} \cdot z_+ \cdot c_+ \cdot u_+ + \bar{e} \cdot z_- \cdot c_- \cdot u_-).$$

Elektrolit ergini elektroneýtral bolany üçin:

$$z_+ \cdot c_+ = z_- \cdot c_-, \quad (10.38)$$

(10.37) deňleme has ýönekeýleşýär:

$$t_+ = u_+ / (u_+ + u_-) \quad (10.39)$$

we

$$t_- = u_- / (u_+ + u_-), \quad (10.40)$$

$$t_+ + t_- = 1.$$

(10.39) we (10.40) deňlemelerden görnüşi ýaly, geçirme sanlary diňe berlen ionlaryň tebigatyna bagly bolman, eýsem, garşy ionyň tebigatyna hem baglydyr. Ionlaryň absolýut tizliklerini (u_+ we u_-) Faradeý hemişeligine köpeldip, kationyň we anionyň molýar elektrik geçirijiligini alarys:

$$\Lambda_+ = u_+ \cdot F; \quad \Lambda_- = u_- \cdot F. \quad (10.41)$$

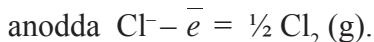
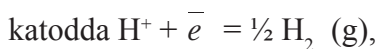
Onda ionlaryň elektrik geçirme sanlary:

$$t_+ = \Lambda_+ / (\Lambda_+ + \Lambda_-); \quad t_- = \Lambda_- / (\Lambda_+ + \Lambda_-). \quad (10.42)$$

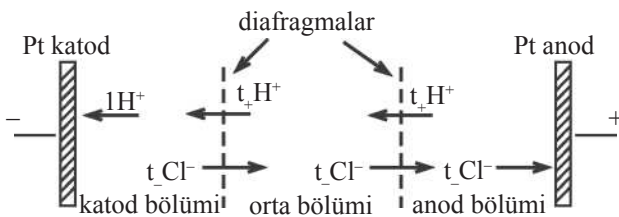
Ionlaryň aňrybaş molýar elektrik geçirijilikleri ($\Lambda_{\infty+}$, $\Lambda_{\infty-}$) maglumat kitaplarynda berilýär.

Şeýlelikde, anionlaryň we kationlaryň hereket tizlikleriniň tapawudynyň hasabyna, olar elektrigi dürli mukdarda geçirýärler. Emma erginde elektroneýtrallyk bozulmaýar, diňe katodyň we anodyň gapdalynda elektrolitiň konsentrasiýasy üýtgeýär. Geçirme sanlaryň, ionlaryň hereket tizlikleriniň we katod hem-de anod giňişliklerinde, elektrolitiň konsentrasiýasynyň üýtgemesiniň arasyndaky baglanyşygy, elektroliz prosesiniň maddy balansyny düzüp kesgitläp bolýar. 10.2-nji suratda duz kislotasynyň elektroliziniň shemasy berilýär. Elektrodlar hökmünde inert metallar (platina) ulanylýarlar. Elektrodalaryň arasyndaky giňişlik iki sany germew (öýjükli) bilen üç bölege (*katod, orta we anod*) bölünen.

Eger-de erginiň üstünden 1 F elektrik goýberilse, Faradeý kanunyna laýyklykda elektrodlarda 1 mol-ekw wodorod we 1 mol-ekw hlor bölünip çykýar:



«F» – Halkara sistemasynda elektrik mukdarynyň 96485 C-na (kulona) deň bolan birliginiň (**faradeý**) belgisi; takyklygy ýokary bolmadyk hasaplamalarda, ol 96500 C-na tegeleklenip hem ulanylýar.



10.2 -nji surat. H^+ we Cl^- ionlaryň geçirme sanlaryny kesgitlemek üçin HCl -yň ergininiň elektroliziniň çyzgysy

Şonda erginden t_+ mol-ekw kationlar (wodorod ionlary) anoddan katoda we t_- mol-ekw anionlar (hlor ionlary) katoddan anoda geçýär. Kationlar elektrolit ergininiň berlen kese kesiginden t_+ faradeý elektrik anoddan katoda, anionlar bolsa, garşy tarapa t_- faradeý geçirerler. Kationlar we anionlar erginiň kese kesiginden jemi, $t_+ + t_- = 1$ Faradeý elektrik geçirerler. Katod bölümünde katodda 1 mol-ekw wodorod ionlary bölünip çykar. Orta bölümden diafragmanyň üstünden katod

bölüme t_+ mol-ekw wodorod ionlary ($t_+ \text{H}^+$) we katod bölümünden orta bölüme t_- mol-ekw hlor ionlary ($t_- \text{Cl}^-$) gider. Netijede, H^+ we Cl^- ionlarynyň (mol-ekw) katod bölümünde maddy balansyny alýarys:

$$-1 \text{H}^+ + t_+ \text{H}^+ - t_- \text{Cl}^- = -(1 - t_+) \text{H}^+ - t_- \text{Cl}^-$$

ýa-da

$$-t_- \text{H}^+ - t_- \text{Cl}^- = -t_- \text{HCl}.$$

Şeýlelikde, elektrolizýoryň üstünden 1 faradeý elektrik geçende, katod bölümünde HCl -yň mukdary t_- mol-ekw azaldy (hasaplamalar-daky minus alamaty maddanyň azalýandygyny görkezýär).

Anod bölümünde anodda erginden 1 mol-ekw hlor ionlary bölünip çykýar. Orta bölümünden anod bölüme t_- mol-ekw Cl^- ionlar gelýär, anod bölümünden orta bölüme t_+ mol-ekw H^+ ionlar geçýär. Netijede, anod bölümünde H^+ we Cl^- ionlarynyň maddy balansy alynýar:

$$-1 \text{Cl}^- + t_- \text{Cl}^- - t_+ \text{H}^+ = -(1 - t_-) \text{Cl}^- - t_+ \text{H}^+$$

ýa-da

$$-t_+ \text{Cl}^- - t_+ \text{H}^+ = -t_+ \text{HCl}.$$

Maddy balansdan görnüşi ýaly, elektrolizýordan 1 faradeý elektrik geçende, anod bölümünde HCl -yň mukdary t_+ mol-ekw azaldy. Elektrolizýoryň orta bölümünde HCl -yň mukdary üýtgemän galýar, sebäbi, germewleriň ikisinden hem H^+ ionlarynyň bir tarapa we Cl^- ionlarynyň beýleki tarapa, deň mol-ekw sanlary geçýär:

$$-t_+ \text{H}^+ + t_+ \text{H}^+ - t_- \text{Cl}^- - t_- \text{Cl}^- = 0.$$

Eger-de elektrolizýordan q kulon elektrik geçirilende, katod bölümünde HCl -yň mukdary Δn_k mol-ekw-a we anod bölümünde Δn_a mol-ekw-a azalsa, onda aşakdaky gatnaşyklary ýazyp bolýar:

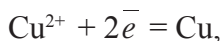
$$t_- = F \cdot \Delta n_k / q; \quad t_+ = F \cdot \Delta n_a / q; \quad t_- / t_+ = \Delta n_k / \Delta n_a.$$

Şeýlelikde, elektrolizýoryň katod we anod bölümlerinde, elektrolitiň mukdarynyň üýtgemegi boýunça, ionlaryň geçirme sanlaryny kesgitläp bolýar. Alnan deňlemelerden inert elektrodlarda elektrolitiň kationynyň we anionynyň bölünip çykýan şertlerinde hasaplamalar geçirilýär.

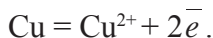
Üns beriň! Hemme elektrohimiiki hasaplamalar ionlaryň ekwiwalent massalaryna (mol-ekw) degişlilikde geçirilýär. Faradeý kanunyna laýyklykda, elektrolit ergininden 1 F elektrik geçirilende, maddanyň tebigatyna garamazdan, onuň 1 mol-ekw-y elektrohimiiki öwürülmä sezewar bolýar.

Eger-de elektroliz işinde ereýän elektrod ulanylyp (mysal üçin, mis elektrody), degişli kation emele gelyän bolsa, onda anod giňişlikde elektrolitiň mukdary köpeler.

Mis sulfatynyň ergininiň mis elektrodларыnda geçýän elektroli-zine seredeliň. Mis sulfatynyň ergini mis elektrodларыnda elektrolize sezewar edilende, katodda mis ionlary zarýadsyzlanýarlar:

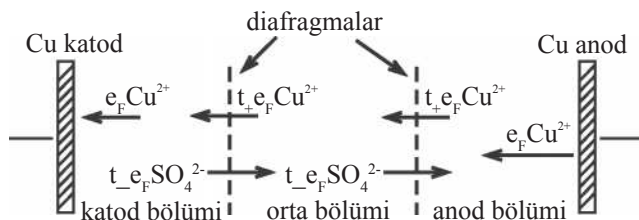


anodda bolsa, elektroddan mis ionlary ergine geçýär:



Elektrolizýordan e_F faradeý elektrik geçdi diýip hasap edeliň. Şonda Faradeý kanunyna laýyklykda, elektrodларыň her birinde ionlaryň e_F mol-ekw-i elektrohimiiki öwrülişmä sezewar bolar. Şol birwagtda, toguň geçmegi bilen anod giňişlikden katoda tarap, $t_k e_F$ mol-ekw Cu^{2+} ionlary we katod giňişlikden anoda tarap, $t_a e_F$ mol-ekw $(\text{SO}_4^{2-})_4$ ionlary geçer (10.3-nji surat).

Elektrolitiň anod we katod giňişliklerinde mukdar üýtgeşmelerini kesgitläliň, ýagny maddy balans düzeliň (hasaplamalar ionlaryň zarýady *bire* deň bolan (mol-ekw) bölekleri, ýagny $\frac{1}{2} \text{Cu}^{2+}$, $\frac{1}{2} (\text{SO}_4)^{2+}$ üçin geçirilýär).



10.3 -nji surat. Mis sulfatynyň ergininiň mis elektrodларыnda geçýän elektrolizi

Katod giňişliginde:

Cu^{2+} ionlary zarýadsyzlanýarlar

Cu^{2+} ionlary anod giňişlikden gelerler

$(\text{SO}_4)^{2-}$ ionlary anod giňişligine giderler

Netijede, katod giňişlikden gitdi: $-e_F \frac{1}{2} (\text{Cu}^{2+}) + t_+ e_F \frac{1}{2} (\text{Cu}^{2+}) =$

$$= -(1 - t_+) \frac{1}{2} (\text{Cu}^{2+}) = -t_- e_F \frac{1}{2} (\text{Cu}^{2+})$$

$e_F (\text{Cu}^{2+}),$

$t_+ e_F (\text{Cu}^{2+}),$

$t_- e_F (\text{SO}_4)^{2-}.$

we

$$-t_- e_F (\text{SO}_4)^{2-}.$$

Şeýlelikde, CuSO_4 mukdary katod giňişliginde Δn_k azalýar:

$$-\Delta n_k = -t_- e_F^{1/2} (\text{Cu}^{2+}) - t_- e_F^{1/2} (\text{SO}_4)^{2-} = -t_- e_F^{1/2} (\text{CuSO}_4),$$

onda
$$t_- = \Delta n_k / e_F = \Delta n_k \cdot F / q; \quad t_+ = 1 - t_-,$$

bu ýerde $e_F = q/F$, q – erginiň üstünden geçirilen elektrik mukdary (C), F – Faradeý hemişeligi ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Anod giňişliginde:

$$\text{Cu}^{2+} \text{ ionlary anoddan ergine geçýärler} \quad e_F (\text{Cu}^{2+}),$$

$$\text{Cu}^{2+} \text{ ionlary anod giňişlikden giderler} \quad t_+ e_F (\text{Cu}^{2+}),$$

$$(\text{SO}_4)^{2-} \text{ ionlary katod giňişliginden gelerler} \quad t_- e_F (\text{SO}_4)^{2-}.$$

Netijede, anod giňişlikde köpeler: $e_F (\text{Cu}^{2+}) - t_+ e_F (\text{Cu}^{2+}) = (1 - t_+) (\text{Cu}^{2+}) = t_- e_F (\text{Cu}^{2+})$ we $t_- e_F (\text{SO}_4)^{2-}$

Şeýlelikde, CuSO_4 mukdary anod giňişliginde Δn_a köpelmesi:

$$\Delta n_a = t_- e_F (\text{Cu}^{2+}) + t_- e_F (\text{SO}_4)^{2-} = t_- e_F (\text{CuSO}_4),$$

onda
$$t_- = \Delta n_a / e_F = \Delta n_a \cdot F / q; \quad t_+ = 1 - t_-.$$

Orta giňişliginde:

$$\text{Cu}^{2+} \text{ ionlary anod giňişlikden gelerler} \quad t_+ e_F (\text{Cu}^{2+}),$$

$$\text{Cu}^{2+} \text{ ionlary katod giňişligine giderler} \quad t_+ e_F (\text{Cu}^{2+}),$$

$$(\text{SO}_4)^{2-} \text{ ionlary anod giňişligine giderler} \quad t_- e_F (\text{SO}_4)^{2-},$$

$$(\text{SO}_4)^{2-} \text{ ionlary katod giňişlikden gelerler} \quad t_- e_F (\text{SO}_4)^{2-}.$$

Şeýlelikde, orta giňişlikde CuSO_4 mukdarynyň üýtgeýşi:

$$\Delta n_o = t_+ e_F^{1/2} (\text{Cu}^{2+}) - t_- e_F^{1/2} (\text{Cu}^{2+}) + t_- e_F^{1/2} (\text{SO}_4)^{2-} - t_+ e_F^{1/2} (\text{SO}_4)^{2-} = 0.$$

Görnüşi ýaly, elektrolizýoryň orta bölümünde CuSO_4 -üň mukdary üýtgemän galýar, sebäbi germewiň ikisinden hem Cu^{2+} ionlarynyň bir tarapa we $(\text{SO}_4)^{2-}$ ionlarynyň beýleki tarapa, deň mol-ekw sanlary geçýär.

Maddy balanslardan görnüşi ýaly, ereýän mis elektrody ulanylanda elektroliziň netijesinde, mis sulfatynyň mukdary elektrolizýoryň orta bölümünde üýtgemän galýar, katod giňişliginde näçe azalýan bolsa, şonça-da anod giňişliginde köpeliýär, ýagny $\Delta n_k = \Delta n_a$.

$$t_- = F \cdot \Delta n_k / q = F \cdot \Delta n_a / q,$$

Δn_k – katod bölümünde elektrolitiň azalmagy, mol-ekw; Δn_a – anod bölümünde elektrolitiň köpelmegi, mol-ekw. Görnüşi ýaly olar deň. Ondan anionyň geçirme sany hasaplanylýar. Kationyň geçirme sany: $t_+ = 1 - t_-$.

Onda tejribeden Δn_k ýa-da Δn_a we erginiň üstünden geçirilen e_F elektrik mukdaryny kesgitlemek bilen öwrenilýän elektrolitiň ionlarynyň geçirme sanlaryny tapyp bolýar (şonda elektrodlarda başga hiç hili elektrohimiki prosesler geçmeýär diýlip hasap edilýär).

Mysal. AgNO_3 -üň suw ergininiň elektrolizinde (platina elektrodлары) katod-da 0,5831 g kümüş bölünip çykdy. Kümşe görä hasaplananda, katod giňişliginde elektrolitiň massasy 0,3079 g azaldy. NO_3^- we Ag^+ ionlarynyň geçirme sanlaryny kesgitleliň.

Çözülişi. $t_+ / t_- = \Delta n_a / \Delta n_k$ ýa-da $(1 - t_-) / t_- = \Delta n_a / \Delta n_k$ deňlemelerden peýdalanýarys:

$$t_- = \Delta n_k / (\Delta n_a + \Delta n_k);$$

$$t_- = 0,3079 / 0,5831 = 0,528; \quad t_+ = 1 - 0,528 = 0,472.$$

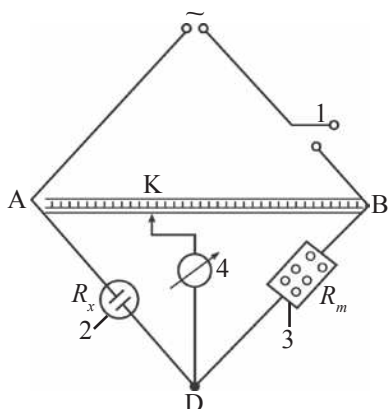
§ 10.7. Elektrolit erginleriniň elektrik geçirijiligini ölçemek

Elektrik geçirijiligini ölçemek üçin gönümel usul bolmansoň, erginiň elektrik geçirijiligini ölçemeli bolanda, iş ýüzünde, onuň elektrik toga bolan garşylygy (elektrik geçirijiligine ters bolan ululyk) tapylýar. Öwrenilýän erginiň elektrik garşylygy *kompensasiýa usuly* bilen ölçenilýär, ýagny belli garşylyk bilen deňeşdirilýär. Olar ýaly deňeşdirilme, üýtgeýän (nominal yrgyldy 1000 Hz hasap edilýär) tok-da işleýän Kolrauş (reohord) köprüsinde geçirilýär.

«Hz» – Halkara sistemasynda elektrik togunyň ýygylgynyň birliginiň «gers» belgisi.

10.4-nji suratda onuň elektrik çyzgysy berlen. Ol (AB) reohorddan (manganinden ýa-da garşylygy uly bolan başga splawdan ýasalan sim), (1) düwmeli açardan, (2) elektrolitik gapdan, (3) galwanometrden, (4) garşylyk magazininden we (K) hereketli (reohordyň uza-boýuna süýşürp bolýan) kontaktdan ybaratdyr.

Erginiň elektrik geçirijiligini ölçemek üçin magazinde (R_m) garşylyk saýlanylýar, açaryň kömegi bilen sistemany az wagtlaýyn



10.4-nji surat. Reohord köprüsiniň elektrik çyzygysy

toga sapyp, hereketli (K) kontakt reohord boýunça saga-çepe süýşürilýär. Şeýdip, galwanometriň nol görkezmeğine deňişli kontaktyň ýeri tapylýar. Ol bolsa, köprüniň deňagramlylyk ýagdaýyna ýetendigini görkezýär. Şonda AK kesimde potensialyň üýtgemesi AD kesimdäki (elektrolit ergini) potensialyň üýtgemesine deňdir, şonuň ýaly hem KB we DB kesimlerdeki potensial üýtgemeler hem deňdirler. Kirhgoff kanuny boýunça, kompensasiýa wagty üçin ýazyp bolýar:

$$R_x/R_m = AK/KB,$$

bu ýerde R_x we R_m – erginiň we magaziniň, deňşililikde, garşylyklary; AK we KB –kompensasiýa wagtynda reahordyň eginleriniň uzynlyklary. Onda gözlenilýän garşylyk:

$$R_x = R_m \cdot AK/KB. \quad (10.43)$$

Elektrolit erginiň garşylygyny ölçemek üçin peýdalanylýan kompensasiýa (Kolrauş köprüsini deňagramlaşdyrmak) usuly üýtgeýän tokda işleýän dürli köprülerde giňden ulanylýar.

§ 10.8. Konduktometriýa

Erginleriň elektrik geçirijiligini ölçemeklige esaslanýan elektrohimi usullar toplumyna *konduktometriýa* (iňlisçeden *conductivity* – elektrik geçirijilik we ölçemek) diýilýär. Bu usul önümçilikde we tejribe işlerinde giňden ulanylýar. Elektrohimi önümçiliginde elektrik geçirijilik elektrolizýorlaryň we himiki tok çeşmeleriniň energetiki we maddy balanslary düzülende, örän möhüm rol oýnaýar: şonuň esasynda, elektrolit erginiň düzümini ýerlikli saýlap bolýar. Konduktometriýa senagatyň elektrolit erginleri bilen iş salşylýan pudaklarynda önümçiligiň gözegçiligini awtomatlaşdyrmaga mümkinçilik berýär.

Konduktometriýanyň kömegi bilen elektrolitleriň fiziki-himiki häsiýetlerini, mysal üçin, gowşak elektrolitleriň dissosiasiýa derejesini we dissosiasiýa konstantasyny kesgitläp bolýar.

Arassa suwuň elektrik geçirijiligini ölçemeklik, suwuň dissosiasiýa konstantasyny we suwuň ion köpeltmek hasylyny $[H^+]\cdot[OH^-] = 10^{-14}$ ($T = 298\text{ K}$) tapmaga mümkinçilik berdi.

Elektrolit ergininiň elektrik geçirijiligini ölçäp, onuň dürli häsiýetnamalaryny, şol sanda udel we molýar elektrik geçirijiliklerini, dissosiasiýa derejesini we konstantasyny kesgitläp bolýar:

$$\alpha = \lambda/\lambda_{\infty}; \quad K_d = \alpha^2 \cdot c / (1 - \alpha).$$

Konduktometriýa usuly *kyn ereýän birleşmeleriň (elektrolitleriň) ereýijiligini kesgitlemegiň* örän takyk derňewleriniň biri hasaplanylýar. Ol usul, kyn ereýän maddanyň çökündisi bilen deňagramlylykda duran erginiň elektrik geçirijiligini ölçemeklige esaslanýar.

Kyn ereýän duzuň tükeniksiz gowşadylan ergininde, ionlarynyň molýar geçirijiliklerini $\lambda_{+\infty}$ we $\lambda_{-\infty}$ tablisadan alyp we tejribeden şol erginiň udel elektrik geçirijiligini ölçäp, elektrolitiň c ereýijiligini hasaplap bolýar:

$$\Lambda = (\kappa - \kappa(H_2O)) \cdot (1/c) \cdot 1000;$$

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} = \lambda_{+\infty} + \lambda_{-\infty};$$

$$c = ((\kappa - \kappa(H_2O)) \cdot 1000) / (\lambda_{+\infty} + \lambda_{-\infty}),$$

bu ýerde κ we $\kappa(H_2O)$ – elektrolitiň we suwuň, degişlilikde, udel elektrik geçirijilikleri, $S \cdot \text{sm}^{-1}$; $\lambda_{+\infty}$ we $\lambda_{-\infty}$ – tükeniksiz gowşadylan erginlerde ionlaryň, degişlilikde, molýar elektrik geçirijilikleri, $S \cdot \text{sm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Konduktometrik titrleme, ýagny erginiň elektrik geçirijiligini ölçemek bilen, onuň konsentrasiýasyny kesgitlemeklik iş ýüzünde bu usulyň iň ähmiýetlisidir. Konduktometrik usuly arkaly reňkli we bulanyk erginleri titrlemek has hem ýerine düşýär, çünki bu erginlerde indikatorlaryň reňkleriniň üýtgeýişlerini duýmak örän kyn.

Konduktometrik usulynda ekwiwalent nokadyny tapmak üçin ergin titrlenende, onuň elektrik geçirijiliginiň üýtgeýşi ölçenilýär: elektrik W geçirijiliginiň üýtgeýşiniň, titrlemäge sarp edilýän erginiň V göwrümüne baglylygyny grafige geçirip, konduktometrik egrisi

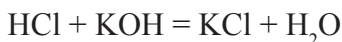
alynýar we egriniň döwürleme ýeri boýunça, ekwiwalent nokady tapylýar (10.5-nji surat). Konduktometrik titrlemelerde erginiň elektrik geçirijiligiňiň üýtgeýändiginiň sebäbi, onuň ionlarynyň titrlemek üçin damdyrylýan ergindäki ionlar bilen birleşip, gowşak dissosirlenýän birleşmeleri, mysal üçin, suwy ýa-da ereýjiligi pes bolan maddalary, mysal üçin, kümüş hloridini emele getirmegindedir.

Konduktometrik titrlemegiň duýgurlygy başda birigýän we soň emele gelýän ionlaryň tizlikleriniň tapawudyna baglydyr. Şol tapawut näçe uly bolsa, şonça-da bu usulyň duýgurlygy ýokarydyr. H_3O^+ we OH^- ionlarynyň tizlikleri beýleki ionlaryňkydan has ýokary bolany sebäpli, konduktometrik usuly esas-kislota titrlemesi üçin ulanylanda, duýgurlyk örän uly bolýar.

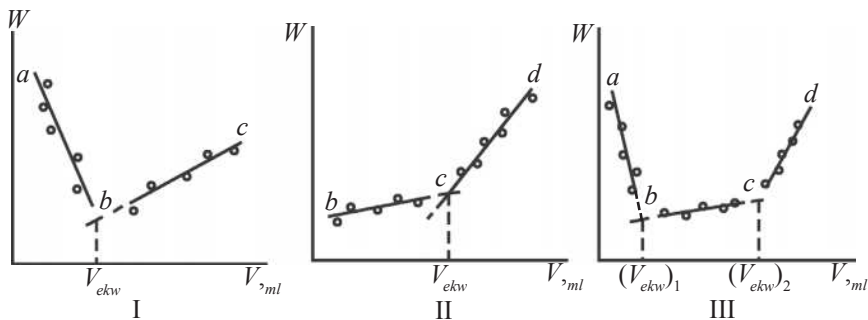
10.5-nji suratda kislotalary titrlemegiň konduktometrik egrileri berlen.

Egrilere düşündirişler:

– güýçli kislotalaryň ergini güýçli esasyň ergini bilen titrlenende elektrik geçirijiligiňiň üýtgeýişine seredeliň (10.5-nji surat, I). Mysal üçin, duz kislota kaliý gidroksidiniň ergini bilen neýtrallaşdyrylanda geýýän reaksiýa:



ýa-da ion görnüşinde: $H^+ + Cl^- + K^+ + OH^- = K^+ + Cl^- + H_2O$.



10.5-nji surat. Konduktometrik egriler

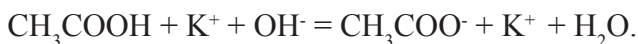
Görnüşü ýaly, titrlemegiň dowamynda erginde has tiz H^+ ionlary, haýal K^+ ionlaryna çalşylyar, ol bolsa elektrik geçirijiligiňiň peselmegine getirýär (ab kesimi). Ekwiwalent (b) nokadynda, ýagny ergin doly neýtrallaşanda elektrik geçirijiligi minimum bahasyna ýetýär (bu

nokatda erginiň elektrik geçirijiligi diňe K^+ we Cl^- ionlarynyň tizlikleri bilen kesgitlenilýär). Ondan soň titlemek dowam etdirilende, erginde has tiz OH^- ionlarynyň emele gelmeginiň hasabyna elektrik geçirijiligi, ýene-de, ulalyp başlaýar (*bc* kesim). Egriden ekwiwalent (V_{ekw}) nokadyny tapyp,

$$c_k \cdot V_k = c_a \cdot V_{ekw} \quad (10.44)$$

deňlemeden kislotanyň ergininiň konsentrasiýasyny c_k hasaplap bolýar. Bu deňlemede V_k – kislotanyň nusgalyk üçin alnan göwrümi (ml), c_a – aşgaryň konsentrasiýasy (mol/L).

– gowşak kislota güýçli esas bilen, mysal üçin, uksus kislotasy kaliý gidroksidi bilen titrlenende (10.5-nji surat, II), ilki erginiň elektrik geçirijiligi haýallyk bilen ulalýar (*ab* kesim). Beýle bolmagy ionlara az-kem dissosirlenýän kislotanyň, ergin titrlenende emele gelýän, doly dissosirlenýän duz bilen çalşylýanlygynyň hasabyna düşündirilýär:



Ekwiwalent (*b*) nokadyna ýetilensoň (gowşak kislota doly neýtrallaşýar), tizligi has ýokary bolan OH^- ionlarynyň köpelmeginiň hasabyna, erginiň elektrik geçirijiligi çalt ulalyp başlaýar (*bc* kesim).

Konduktometrik usuly güýçleri dürli bolan iki sany kislotanyň garyndysyny titlemekde hem ulanylýar. Onuň titleme egrisinde (10.5-nji surat, III) iki sany döwülme alynýar. Birinji döwülme güýçli kislotanyň konsentrasiýasyna degişli ekwiwalent (*b*) nokadyny berýär; ikinji döwülme (*c* nokady) bolsa – gowşak kislotanyňkyny görkezýär. *ab* kesimiň dowamynda güýçli kislota titrlenip, tiz H^+ ionlar azalýar, *b* nokatda ol doly neýtrallaşýar. *bc* kesimde gowşak kislotanyň doly dissosirleşýän duzunyň emele gelmeginiň hasabyna elektrik geçirijiligi birneme ulalyp başlaýar. Konduktometrik egride, döwülme ýeri bolan *c* nokatda gowşak kislota doly neýtrallaşýar. *cd* kesimde tiz OH^- ionlarynyň hasabyna, erginiň elektrik geçirijiligi has çalt ulalýar.

Şeýlelikde, bu usulyň kömegi bilen iki kislotanyň garyndysynda olaryň her biriniň konsentrasiýasyny aýratynlykda kesgitläp bolýar. Ol bu usulyň artykmaçlyklarynyň biridir.

11.ELEKTROHIMIKI PROSESLERIN TERMODINAMIKASY. ELEKTRIK HEREKETLENDIRIJI GÜÝJI WE ELEKTROD POTENSIALLARY

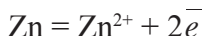
§ 11.1. Elektrik energiýanyň himiki çeşmeleri (EEHÇ). Elektrohimiki elementleriň termodinamikasy

Himiki reaksiýanyň energiýasyny gönümel elektrik energiýasyna öwürmek üçin ulanylýan abzallara *elektrik energiýanyň himiki çeşmeleri* (EEHÇ) ýa-da *galwaniki elementler* diýilýär. Tehnikada diňe öwrülišiksiz geçýän reaksiýalaryň hasabyna işleýän EEHÇ-ne *galwaniki elementler* diýmeklik kabul edilen. Olar ýaly himiki çeşmeleri gaýtadan zarýadlandyryp, ýagny dikeldip, gaýtadan ulanyp bolmaýar. Öwrülišikli geçýän reaksiýalaryň hasabyna işleýän EEHÇ-ne bolsa, *akkumulýatorlar* diýilýär. Olary gaýtadan zarýadlandyryp, köp gezek ulanyp bolýar.

Belli bolşy ýaly, islendik okislenme-dikelmek reaksiýasy, elektronlaryň dikeldijiden okislendirijä geçmeginiň hasabyna geçýär. Mysal üçin, metalliki sink mis sulfatynyň erginine goýberilende,

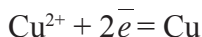


özakymlaýyn reaksiýa geçýär. Bu ýerde sink-dikeldiji, elektronlary berýär. Proses,



ýarymreaksiýa görnüşinde aňladylýar.

Okislendiriji mis ionlary — elektronlary kabul edýärler. Oňa degişli ýarymreaksiýa:



görnüşde ýazylýar.

Bu mysalymyzda ýarymreaksiýalaryň ikisi hem sinkiň ergin bilen galtaşýan ýerinde geçýär: elektronlar sink atomlaryndan mis ionlaryna gönümel geçýärler.

Emma bu reaksiýany başga hili hem geçirip bolýar: okislenme we dikelme ýarymreaksiýalaryny giňişlikde, iki bölege bölüp, elektronlary dikeldijiden okislendirijä gönümel däl-de, daşky zynjyr, elektrik toguny geçiriji sim boýunça geçür ýaly edip bolýar. *Elektronlaryň bu ugrukdyrylan akymy elektrik togudyr.*

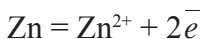
Şeýlelikde, bular ýaly şertde *özakymlaýyn* geçýän okislenme-dikelme reaksiýasynyň energiýasy *elektrik energiýasyna* öwrülýär, EEHÇ-si alynýar. Ony peýdaly elektriki işi üçin ulanyp bolýar.

Mysal hökmünde, (a) reaksiýanyň geçmeginiň hasabyna, işleýän mis-sink galwaniki elementine



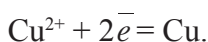
seredeliň. Bu element (Daniel-Ýakobi elementi) mis sulfatynyň erginine ýerleşdirilen mis elektrodyndan we sink sulfatynyň erginine ýerleşdirilen sink elektrodyndan ybarat bolan sistemadyr (11.1-nji surat). Erginleriň ikisi galtaşyp durlar, emma olaryň garyşmazlygy üçin aralarynda öýjükli materialdan ýasalan germew goýlan.

Element işlände, ýagny zynjyr sapylanda, sink elektrody okislenýär: sinkiň ergin bilen galtaşýan üstünde, sink atomlary sink ionlaryna öwrülýärler we gidratirlenip, ergine geçýärler. Metalyň üstünde galan elektronlar, daşky zynjyr boýunça mis elektrody tarap hereketlenýärler. Bu prosesler, umuman, ýarymreaksiýa görnüşde

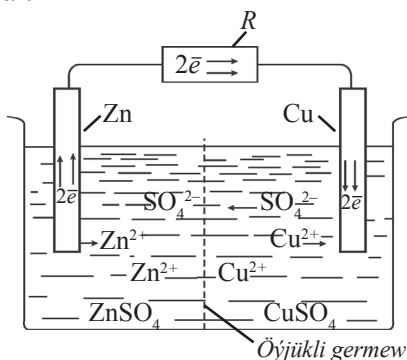


elektrohimiki deňleme bilen aňladylýar.

Mis elektrodynda mis ionlary dikeldýärler (gaýtarylýarlar). Sink elektrodyndan, daşky zynjyr boýunça gelýän elektronlar, erginden çykýan gidratirlenen mis ionlary bilen birleşýärler; elektrodta metal görnüşde bölünip çykýan, mis atomlary emele gelýärler. Degişli elektrohimiki deňleme:



Elementde geçýän reaksiýanyň jemleýji (a) deňlemesi ýarymreaksiýalar goşulanda alynýar. Şeýle-



11.1-nji surat. Mis-sink galwaniki elementiniň işinde ionlaryň we elektronlaryň hereketi

likde, galwaniki element işlände, elektronlar dikeldijiden (sink elektrodyndan) okislendirijä (mis ionlaryna) daşky zynjyr boýunça barýarlar, elektrodlarda, degişli elektrohimiiki prosesler geçýärler, erginde bolsa, ionlar ugrukdyrylan hereket edýärler. Netijede, elektrik togy döreýär, ol *R garşylykdan geçip, elektrik işini* bitirip bilýär.

Erginde ionlaryň ugrukdyrylan hereketi, elektrodalaryň ýanynda geçýän elektrohimiiki prosesler bilen şertlendirilýär. Sink elektrodynyň ýanynda, kationlar (sink ionlary) ergine geçip, ol ýerde položitel zarýadyň artykmaçlygyny döredýärler, mis elektrodynyň ýanynda bolsa, onuň tersine, erginde kationlar (mis ionlary) azalyp, ergin otrisatel zarýadlanýar (11.1-nji surat). Netijede, elektrtik meýdany döräp, ergindäki kationlar (Cu^{2+} we Zn^{2+}) sink elektrodyndan mis elektrodyna tarap, anionlar (SO_4^{2-}) bolsa, garşylyklaýyn tarapa hereketlenýärler; elektrodalaryň ikisiniň hem ýanyndaky erginler elektroneýtrallygyna galýarlar.

Şeýlelikde, Daniel-Ýakobi elementinde *mis elektrody elementiň položitel elektrody, sink elektrod bolsa, otrisatel elektrody* bolup hyzmat edýär. Položitel polýusda (+) misiň gaýtarylma (iki elektron kabul edilýär), otrisatel polýusda (–) bolsa, sinkiň okislenme prosesleri (iki elektron berýär) geçýärler.

Elektrohimiiki elementde himiki reaksiýa geçende, elektrodalaryň her birinde maddanyň z mol-ekwiwalenti bölünip çykýar ýa-da ereýär. Şonda Faradeý kanunyna laýyklykda, daşky zynjyr boýunça zF Kulon elektrik geçýär. Eger-de elektrohimiiki element $p, T = \text{const}$ şertde gaýdymly (öwrülişikli) işlese, termodinamikanyň II kanuny boýunça Gibbs energiýasynyň kiçelmesi maksimum peýdaly işe W , ýagny elementden alynýan elektrik energiýasyna zFE deň bolmaly:

$$- \Delta G = W = zFE, \quad (11.1)$$

bu ýerde E – elementiň elektrik hereketlendiriji güýji (EHG),

$$E = - \Delta G / zF. \quad (11.2)$$

EHG – *gaýdymly elektrohimiiki elementiň polýuslarynyň potensiallarynyň tapawudyna deň bolan ululykdyr (ol elementiň iş ukybyny kesgitleýär)*. Eger-de element işlände kationlar erginde çep elektrod-dan sag elektroda geçer ýaly we daşky zynjyr boýunça şol ugra elek-

tronlar hem hereketlener ýaly edilip, elektrohimiiki element ýazylan bolsa, şol elementiň EHG-i *položitel hasaplanýar*: (b) ýazgy. Şol ýagdaýda çep elektrod otrisatel, sag elektrod bolsa položitel polýus bolýarlar. Eger-de elementiň shemasy garşy ugra ýazylsa, ýagny



onda onuň EHG-i *otrisatel hasaplanýar*.

Galwaniki elementiň (hemişelik tok çeşmesiniň) elektrodлары barada gürrüň edilende, anod we katod ýaly düşüňjeleri ulanmaklyk maslahat berilmeýär. Sebäbi, onuň diňe položitel we otrisatel elektrodлары (poýusлары) bolup bilýär. Anod we katod ýaly düşüňjeler, dürli elektrohimiiki prosesleri (elektrolizi) geçirmek üçin niýetlenip ýasalan ýörite abzallaryň (elektrolizýorларыň) elektrodларыna degişlidirler.

Elektrolizýoryň, tok çeşmesiniň (galwaniki elementiň) otrisatel polýusyna sapylan elektrody katod diýlip atlandyrylýar; položitel polýusyna sapylan elektrodyna bolsa, anod diýilýär. Katodda kationlar elektronлары kabul edip, gaýtarylýarlar; anodda anionlar elektronларыny berip, okislenýärler.

Anod (grekçe *anodos* sözünden – göterme, galdyрма) – hemişelik tok çeşmesiniň položitel polýusyna birikdirilen elektrod.

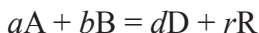
Anionlar (grekçeden *ana* – ýokaryk we *ion* – gidiji) – otrisatel zarýadly ionlar (OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}).

Katod (grekçe *kathodos* sözünden – gaýtarma, aşak düşme) – hemişelik tok çeşmesiniň otrisatel polýusyna birikdirilen elektrod.

Kationlar – položitel zarýadly ionlar [H^+ (H_3O^+), Na^+ , Cu^{2+}].

Elektroliz – elektrolitiň (erginde ýa-da rasplawda) üstünden hemişelik togunyň geçmegi netijesinde, eredilen maddalaryň ionларыnyň ýa-da molekulalarynyň elektronлары ýitirmeklikleri ýa-da birikdirmeklikleri bilen bagly bolan dargamasy.

Elektrohimiiki elementiň, elektrohimiiki reaksiýasynyň deňagramlylyk konstantasynyň we reagentleriň işjeňlilikleriniň arasynda baglanyşyk bar. Elektrohimiiki elementde geçýän reaksiýany umumy görnüşde:



ýazyp, şol element üçin EHG-ni tapalyň. Himiki reaksiýanyň izoterma deňlemesine laýyklykda, bu reaksiýanyň Gibbs energiýasy:

$$-\Delta G = RT \left(\ln K - \ln \frac{a_B^d \cdot a_R^r}{a_A^a \cdot a_B^b} \right), \quad (11.3)$$

bu ýerde K – reaksiýanyň deňagramlylyk konstantasy; a_D , a_R , a_A , a_B – reagentleriň başlangyç (deňagramlylyk däl) işjeňlikleri. (11.2) deňlemäni göz önünde tutup, elementiň EHG-i üçin termodinamiki aňlatma alyp bolýar:

$$E = \frac{RT}{zF} \left(\ln K - \ln \frac{a_D^d \cdot a_R^r}{a_A^a \cdot a_B^b} \right), \quad (11.4)$$

$a_D = a_R = a_A = a_B = 1$ bolanda, ýagny standart şert üçin alynýar:

$$E^\circ = (RT/zF) \ln K, \quad (11.5)$$

bu ýerde E° – elementiň standart hereketlendiriji güýji. (11.4) aňlatma *Nernst deňlemesi* ady bilen bellidir. 298 K üçin (11.5) we (11.4) deňlemeleri bilelikde çözüp, ýazyp bolýar:

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_D^d \cdot a_R^r}{a_A^a \cdot a_B^b}. \quad (11.6)$$

Bu deňlemäni (b) elektrohimiýa zynjyr üçin ulanyp alarys:

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{z} \cdot \lg \frac{a_{Zn^{2+}} \cdot a_{Cu}}{a_{Cu^{2+}} \cdot a_{Zn}}. \quad (11.7)$$

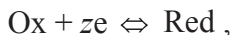
Arassa gaty misiň we sinkiň işjeňlikleri *bire* deň diýlip kabul edilýär. Onda $T = 298$ K bolanda, (11.7) deňleme

$$E = E^\circ - 0,00295 \cdot \lg \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} \quad \text{ýa-da} \quad E = E^\circ + 0,00295 \cdot \lg \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}$$

görnüşe gelýär. Daniel-Ýakoby elementiniň standart EHG-i: $E^\circ = 1,10$ V.

Elektrod, azyndan iki sany fazadan ybarat bolan özboşluşly, *elektrohimiýa sistemadyr*. Fazalar araçäginde elektrod prosesi, ýagny fazalaryň komponentleriniň arasynda reaksiýa geçýär. Onuň netijesinde, elektrik zarýadlar bir fazadan beýlekisine geçýärler. Şonda fazalaryň her biri elektrik zarýadyna eýe bolýar, olaryň arasynda *ikileýin elektrik gatlagy* we oňa degişli *potensial* döreýär. Zarýadlanan bölekleriň bir fazadan beýlekisine geçmekligi, ol bölekleriň elektrohimiýa potensiallarynyň şol fazalarda deň dälidiği bilen düşündirilýär.

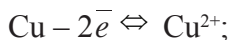
Elektrod prosesleri okislenme-dikelmelme (gaýtarylma) reaksiýalarydyr. Umumy görnüşde olar şeýle ýazylýar:



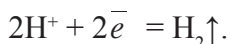
bu ýerde Red we Ox – degişlilikde, latyn *Reductio* (dikelmelme) we *Oxidatio* (okislenme) sözleriniň gysgaltmalary – elektrod prosesine gatnaşýan maddalaryň gaýtarylan (dikelen) we okislenen görnüşleri aňladylýar.

Gaýdymly (öwrülişikli) we gaýdymсыz (öwrülişikli däl) elektrodlar tapawutlandyrylýar. Gaýdymly elektrodlarda, elektrik togunyň ugrunyň üýtgemegi bilen garşylyklaýyn reaksiýa geçip başlaýar; gaýdymсыz elektrodlarda bolsa, biri-birine garşylyklaýyn bolmadyk reaksiýalar geçýärler:

gaýdymly elektrod reaksiýalary $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$



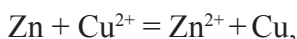
gaýdymсыz elektrod reaksiýalary $\text{Zn} - 2\bar{e} = \text{Zn}^{2+}$



Gaýdymly elektrodlardan gaýdymly elektrohimiiki zynjyry, ýagny galwaniki elementi düzüp bolýar. Zynjyryň umumy reaksiýasy



Gaýdymly zynjyry mysal hökmünde Daniel-Ýakobi elementini, ýagny (b) zynjyry görkezmek bolýar. Ol zynjyryň

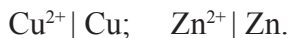


reaksiýasynda zink okislenýär, mis bolsa gaýtarylýar.

Halkara konwensiýasyna (1953-nji ýylda kabul edilen) laýyklykda, elektrod potensiallarynyň alamatynyň kesgitlenişine we elektrod reaksiýalarynyň ýazylyş düzgünlerine seredeliň.

1) elektrodlar (ýarymelementler) üçin:

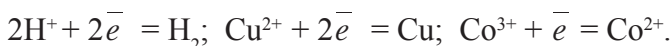
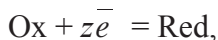
– wertikal çyzykdan (faza araçäginiň belgisi) çep tarapda, erginde bar bolan maddalar, sag tarapda bolsa, beýleki fazany emele getirýän maddalar ýa-da elektrod materialy görkezilýär:

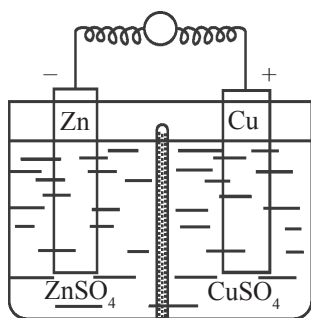


Eger-de bir fazada birnäçe madda bar bolsa, onda olar otur belgisi bilen bölünip görkezilýär:

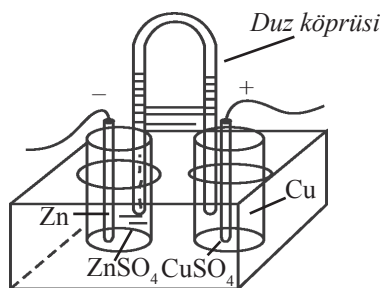


– Elektrod reaksiýasynyň deňlemesi ýazylanda, çep tarapda maddanyň okislenen görnüşi we elektronlar ýerleşdirilýär, sag tarapynda bolsa, maddanyň dikelen görnüşi ýazylýar:





11.2-nji surat. Daniel -Ýakobi elementi (erginler galtaşýarlar)



11.3-nji surat. Daniel -Ýakobi elementi (erginler galtaşmaýarlar)

2) elektrohimiýa (galwaniki element) zynjyry üçin:

– ýazgynyň çep tarapynda potensialy has otrisatel bolan elektrod ýerleşdirilýär;

– eger-de elektrodalaryň erginleri birek-birek bilen galtaşýan bol-salar (erginler garyşmaz ýaly aralarynda öýjükli germew goýlan), onda ýazgyda olaryň arasy diňe bir wertikal çyzyk (11.2-nji surat) bilen görkezilýär:



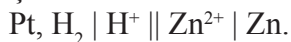
– erginleriň arasynda duz köprüsi goýlan bolsa, ýazgyda olaryň arasynda iki sany wertikal çyzyk goýulýar (11.3-nji surat):



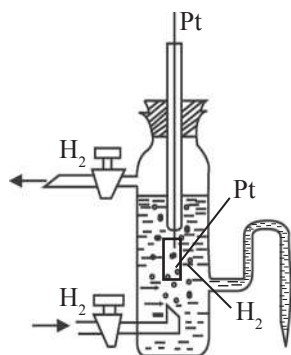
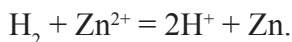
Elektrodyň esasy elektrik häsiýetnamasy onuň potensialydyr. Elektrohimiýa zynjyryňky bolsa, onuň *elektrik hereketlendiriji güýjüdir* (EHG). Ol *elementiň iş ukýbyny* kesgitleýär.

Häzirki zamanda aýratyn elektrodyň deňagramlylyk poten-sialyny kesgitlemek boýunça hiç hili tejribe usullary tapylmady. Nazary kesgitlemelerden hem takyk maglumatlar alyp bolmaýar. Şol sebäpli, dürli-dürli hasaplamalar üçin elektrod potensiallarynyň şertleýin bahalaryndan peýdalanylýar. Elektrod potensiallaryny wodorod şkalasynda aňlatmaklyk kabul edilen. *Standart wodorod elektrodyň potensialy hemme temperaturada nola deň diýlip hasaplanýar*. Şeýlelikde, *standart wodorod elektrody baş deňeşdirmе elektrody bolup hyzmat edýär* (wodorod ionlarynyň ergindäki işjeňligi bire deň, gaz halyndaky wodorod 1 atm basyş bilen erginiň içinden geçirilýär (11.4-nji surat).

Berlen elektrodyň potensialynyň almatyny wodorod şkalasynda kesgitlemek üçin *wodorod elektrodyny çep tarapda* görkezip, öwrenilýän sistema elektrohimiği zynjyr ýaly edilip ýazylyar. Meselem, sink elektrody üçin:



Elektrohimiği zynjyrlary ýazmaklygyň düzgünine laýyklykda, reaksiýanyň deňlemesi:



11.4 -nji surat. Wodorod elektrody

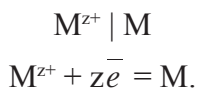
Şonda zynjyryň EHG-niň položitel bolmagy üçin zynjyryň içinde elektrik togy özakymyna çepden sag tarapa geçmeli. Emma hakykatdan bu zynjyryň içinde tok sagdan çepi akýar. Şol sebäpli, seredilýän elementiň EHG-niň, şeýle-de, oňa deň bolan sink elektrodynyň potensialynyň *alamaty hem otrisatel hasaplanylýar*.

§ 11.2. Elektrodларыň görnüşleri

Elektrod reaksiýasynyň tebigatyna baglylykda, elektrodlar birnäçe görnüşe bölünýärler.

A. I görnüşli elektrodlar. Bu elektrodларыň hataryna, öz gezeginde dürli elektrodлар girýärler:

1) *kation boýunça gaýdymly elektrodлар*: Düzüminde öz ionlary bolan *ergine ýerleşdirilen metala kation boýunça gaýdymly elektrod* diýilýär. Onuň çyzgy boýunça ýazylyşy we reaksiýasy:



Elektrodyň potensialy Nernst deňlemesi boýunça ($T = 298 \text{ K}$):

$$\varphi_{\text{M}^{z+} \mid \text{M}} = \varphi^{\circ}_{\text{M}^{z+} \mid \text{M}} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a_{+}}{a_{\text{M}}}, \quad (11.8)$$

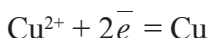
$$\varphi_{\text{M}^{z+} \mid \text{M}} = \varphi^{\circ}_{\text{M}^{z+} \mid \text{M}} + \frac{0,059}{z} \cdot \lg a_{+},$$

bu ýerde a_{+} – ergindäki kationyň işjeňligi, a_{M} – arassa metalyň atomlarynyň işjeňligi, ol bire deň diýlip kabul edilýär, $\varphi^{\circ}_{\text{M}^{z+} \mid \text{M}}$ – elektrodyň

standart potensialy (ýagny $a_+ = 1$ bolanda), onuň bahasy elektrodларыň köpüsi üçin, $T = 298$ K-de kesgitlenen we maglumat kitaplarynda berilýär. Mysal üçin, $\varphi^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = -0,763$ V.

Şeýlelikde, elektrod potensialynyň (11.8) deňlemesinde (φ°) birinji goşulyjy onuň potensialyna maddalaryň tebigatynyň, $\left[\frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right]$ ikinji goşulyjy bolsa, olaryň işjeňlikleriniň täsirini hasaba alýar.

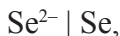
Bu elektrodlara mysal hökmünde misiň öz duzunyň ergininde ýerleşdirilen mis plastinkasyny görkezmek bolar: $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$



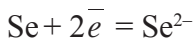
$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = \varphi^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} + \frac{0,059}{2} \cdot \lg a_{\text{Cu}^{2+}} = 0,337 + 0,0295 \cdot \lg a_{\text{Cu}^{2+}},$$

$$a_{\text{Cu}^{2+}} = \gamma_{\pm} m.$$

2) *anion boýunça gaýdymly elektrodлар*. Bulara mysal edip, selen elektrodyny görkezmek bolar:



onuň reaksiýasy we potensialy:



$$\varphi_{\text{Se}^{2-}|\text{Se}} = \varphi^{\circ}_{\text{Se}^{2-}|\text{Se}} - \frac{RT}{zF} \cdot \ln a_{\text{Se}^{2-}}, \quad (11.9)$$

ýa-da

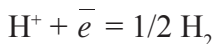
$$\varphi_{\text{Se}^{2-}|\text{Se}} = -0,92 - 0,0295 \cdot \lg a_{\text{Se}^{2-}} \quad (T = 298 \text{ K}).$$

Görnüşli ýaly, anionyň işjeňliginiň ýokarlanmagy bilen elektrodnyň potensialy peselýär.

I görnüşli elektrodларыň hataryna *gaz we amalgama elektrodларыny* hem goşýarlar. Gaz elektrodyna mysal edip, wodorod elektrodyny görkezmek bolar:



Onda geçýän reaksiýa we oňa degişli potensial:



$$\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} = \varphi^{\circ}_{\text{H}^+|\text{H}_2} + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}}.$$

Belli bolşy ýaly, wodorod elektrodynyň standart potensialy $\varphi^{\circ}_{\text{H}^+|\text{H}_2} = 0$ V. Onda

$$\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} = 0,059 \cdot \lg a_{\text{H}^+} - 0,059 \cdot \lg p_{\text{H}_2}^{1/2}.$$

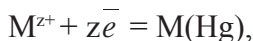
Şeýle-de, $\lg a_{\text{H}^+} = -\text{pH}$ aňlatmany göz önünde tutup ýazyp bolýar:

$$\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}^\circ = -0,059 \cdot \text{pH} - 0,029 \cdot \lg p_{\text{H}_2}.$$

Amalgama elektrody, berlen metalyň ionlary düzüminde bar bolan ergine ýerleşdirilen, şol metalyň amalgamasyndan ybarat bolan elektrohimiýa sistemadyr:



Onda geçýän reaksiýa we oňa degişli potensial :



$$\varphi_{\text{M}^{z+}|\text{M}(\text{Hg})} = \varphi_{\text{M}^{z+}|\text{M}(\text{Hg})}^\circ + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_{\text{M}^{z+}}}{a_{\text{M}(\text{Hg})}},$$

bu ýerde $a_{\text{M}^{z+}}$ we $a_{\text{M}(\text{Hg})}$ – metal ionlarynyň, degişlilikde, suw ergininde we amalgamada işjeňlikleri.

Bu elektrodla mysal edip, kadmiý-amalgama elektrodyny görkezmek bolar:



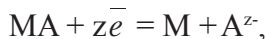
$$\varphi_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}(\text{Hg})} = \varphi_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}(\text{Hg})}^\circ + \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Cd}^{2+}}}{a_{\text{Cd}(\text{Hg})}}.$$

«Metallaryň amalgamalary» (fransuz sözi-amalgama) – metallaryň simapda eremegi bilen alynýan suwuk ýa-da gaty splawlar.

B. II görnüşli elektrodlar. Bu elektrod özüniň kyn ereýän birleşmesi bilen örtülen we şol birleşmäniň aniony bilen birmeňzeş aniony bolan, gowy ereýän duzuň erginine ýerleşdirilen metaldan ybarat bolan elektrohimiýa sistemadyr:



Onda geçýän reaksiýa we oňa degişli potensial:



$$\varphi_{\text{A}^{z-}|\text{MA}} = \varphi_{\text{A}^{z-}|\text{MA}}^\circ + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_{\text{MA}}}{a_{\text{M}} \cdot a_{\text{A}^{z-}}},$$

bu ýerde $a_{\text{A}^{z-}}$ – anionyň ergindäki işjeňligi, a_{M} – metalyň işjeňligi, a_{MA} – kyn ereýän birleşmäniň işjeňligi. Gaty maddalaryň işjeňlikleri (a_{M} we a_{MA}) 1-e deň diýlip kabul edilýär.

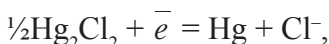
Onda

$$\varphi_{A^{-}|MA} = \varphi^{\circ}_{A^{-}|MA} - \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{-}.$$

II görnüşli elektrodlar elektrohimiki ölçeg işlerinde, deňeşdirme elektrody hökmünde giňden ulanylýar. Sebäbi, olaryň potensiallary ýeterlik derejede durnuklydyr. Bu elektrodlara mysal edip, kalomel we hlor-kümüş elektrodларыny görkezmek bolar. Kalomela elektrody çyzgy boýunça şeýle ýazylýar:



Onuň reaksiýasy we potensialy:



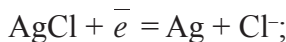
$$\varphi_{Cl^{-}|Hg_2Cl_2} = \varphi^{\circ}_{Cl^{-}|Hg_2Cl_2} - \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{Cl^{-}}$$

ýa-da 298 K üçin

$$\varphi_{Cl^{-}|Hg_2Cl_2} = 0,268 - 0,059 \cdot \lg a_{Cl^{-}}.$$

Adatça, kalomel elektrodyny taýýarlamak üçin kaliý hloridiniň dürli konsentrasiýaly (0,1 m, 1,0 m we doýgun) erginleri ulanylýar. 298 K-de olaryň potensiallary kesgitlenen we tablisalarda berilýär: 0,334; 0,28 we 0,24 V.

Hlor-kümüş elektrody: $Cl^{-} | AgCl, Ag,$



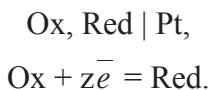
$$\varphi_{Cl^{-}|AgCl} = 0,222 - 0,059 \cdot \lg a_{Cl^{-}}$$

$$\varphi^{\circ}_{Cl^{-}|AgCl, Ag} = \varphi^{\circ}_{Ag^{+}|Ag} + 0,059 \cdot \lg EKH_{AgCl},$$

bu ýerde $AgCl$ – kümüşüň kyn ereýän duzy, onuň işjeňligi bire deň diýlip kabul edilýär, $a_{Cl^{-}}$ – ergindäki hlor ionynyň işjeňligi, $\varphi^{\circ}_{Ag^{+}|Ag}$ – kation boýunça gaýdymly kümüş elektrodynyň standart potensialy; $\varphi^{\circ}_{Cl^{-}|AgCl, Ag}$ – hlor-kümüş elektrodynyň standart potensialy, EKH_{AgCl} – kümüş hloridiniň ereýjilik köpeltmek hasyly.

Ç. Okislenme-dikelm (gaýtarylma) elektrodлары. Belli bolşy ýaly, elektrodyň potensialyny kesgitleýän reaksiýalaryň hemmesi okislenme-dikelmedirler. Emma şoňa garamazdan sada maddalar, ýagny gazlar, metallar gatnaşmazdan geçýän reaksiýalary bolan elektrodлары aýratyn topara bölmeklik kabul edilen we olara *okislenme-dikelm (redoksi) elektrodлары* diýlip at berlen. Şeýlelikde, *redoksi elektrody* ber-

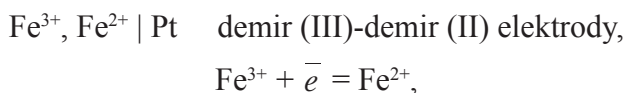
len maddanyň okislenen we gaýtarylan (dikelen) görnüşleri düzüminde bar bolan ergine ýerleşdirilen inert metaldan (esasan, platinadan) ybarat sistemadyr. Ol umumy görnüşde şeýle ýazylýar:



Onuň potensialy:

$$\varphi_{\text{Ox, Red}} = \varphi^{\circ}_{\text{Ox, Red}} + (0,059/z) \cdot \lg(a_{\text{Ox}}/a_{\text{Red}}),$$

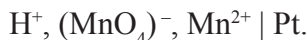
bu ýerde a_{Ox} we a_{Red} – maddanyň, degişlilikde, okislenen we dikelen görnüşleriniň işjeňlikleri. Bu elektrodlara mysal:



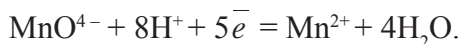
$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = \varphi^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}},$$

bu ýerde Fe^{3+} – demriň okislenen görnüşi, Fe^{2+} – demriň dikelen görnüşi.

Redoksi elektrodларыň has çylşyrymlylary hem bar. Olara mysal edip, $(\text{MnO}_4)^-$ we Mn^{2+} ionlaryndan ybarat bolan sistemany görkezmek bolar:



Görnüş-i ýaly, bularda zaryadyny üýtgedýän ionlardan başga-da, H^+ ionlary hem reaksiýa gatnaşýarlar:



Onda onuň elektrod potensialy:

$$\varphi_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}} = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{5F} \cdot \ln \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^4}.$$

Bular ýaly çylşyrymly elektrodларыň reaksiýalarynyň deňlemelerini tablisalardan peýdalanyň ýazmaklyk oňaly bolýar.

§ 11.3. Ikileýin elektrik gatlagynyň döreýşi

Haýsy bolsa-da bir metalyň, mysal üçin, sinkiň plastinkasy suwa goýberilen diýeliň. Sink ionlary suwuň polýar molekulalarynyň güýçli täsiri astynda metaldan üzülip, plastinkanyň üstündäki suw

gatlagyna geçýärler. Ergine geçen ionlar bilen garşy zaryadlanan metal plastinkasynyň arasynda döreýän elektrostatiki dartylyşma bu prosesiniň geçmegine päsgelçilik berýär, wagtyň geçmegi bilen sistema deňagramlylyk ýagdaýyna geçýär. Metal bilen suw gatlagynyň arasynda potensiallaryň käbir tapawudy döreýär. Potensialyň tapawudy, ilkinji nobatda, ionyň metaldan üzülmegi üçin gerek bolan energiýa (ionyň çykma işi) bilen ionyň gidratasiýasynda çykýan energiýanyň tapawudyna baglydyr.

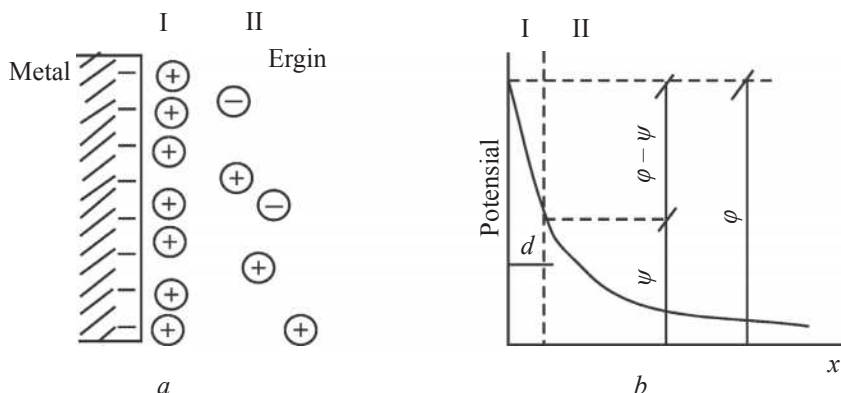
Şolar ýaly özaratäsirleşme, metal ergine ýerleşdirilende hem geçýär. Öz duzunyň erginine ýerleşdirilen metal bilen erginiň araçäginde elektrik potensialynyň döreýişine seredeliň. Fazalaryň ikisinde-de metal ionlarynyň, ýagny kationlaryň barlygyny belleýäris. Bular ýaly *elektrohimiki sistema elektrod* diýilýär.

Ergine goýberilen metalyň kristallik gözeneginiň ionlary gidratasiýa energiýasynyň hasabyna ondan çykyp ergine geçýärler. Şol bir wagtda garşylyklaýyn proses, erginde ionlaryň gidrat gatlaklarynyň dargamagy netijesinde, olaryň metalyň kristallik gözenegine girmegi geçip başlaýar.

Eger-de başda metalyň *eremesi güýçli* bolsa, onda ergine geçýän ionlar özleri bilen ergine položitel zaryad eltýärler: ergin položitel, metal bolsa, otrisatel zaryadlanýar.

Erginiň artykmaç položitel zaryadly ionlary, metalyň kompensirlenmän galan elektronlary bilen biri-birine dartylýarlar we faza araçäginiň iki tarapynda, üst ýüzüniň ýakynynda ýerleşýärler: *ikileýin elektrik gatlagy* emele gelýär, onuň çäklerinde elektrik *potensial birden* üýtgeýär. Şonda döreýän elektrik meýdany metalyň eremesini kynlaşdyryp, garşy prosesi tizlendirýär. Netijede, prosesiniň özara kompensirlenmegi bilen şertlendirilýän dinamiki deňagramlylyk, şeýle-de, metal bilen erginiň arasynda potensialyň kesgitli tapawudy döreýär (11.5-nji surat).

Umuman aýdylanda, zaryadlanan bölejigiň fazalar araçäginden geçmesiniň ugry, onuň metaldaky we ergindäki *himiki potensiallarynyň tapawudy* bilen kesgitlenilýär. Proses özakymyna, deňagramlylyk ýagdaýyna çenli dowam edýär, himiki potensiallar deňleşýär: sistema deňagramlylyk ýagdaýynda saklanýar. *Ikileýin elektrik gatlagy we oňa degişli potensial döreýär*.



**11.5 -nji surat. İkileýin elektrik gatlagy
we onda potensialyň ýaýraýşy:
a – ikileýin elektrik gatlagyň gurluşy,
b – ikileýin elektrik gatlakda potensialyň üýtgeýşi**

Mysal üçin, i görnüşli zarýadlanan bölejigiň himiki potensialy $\mu_{i(M)}$ metalda $\mu_{i(erg)}$ ergindäkä görä uly diýeliň, ýagny $\mu_{i(M)} > \mu_{i(erg)}$. Şonda zarýadlanan bölejikler özakymyna metaldan ergine geçerler, deňagramlylyk ýagdaýyna ýetende, *ikileýin elektrik gatlagy* döreýär. Ol gatlagyň metal tarapy tertipli ýerleşen otrisatel zarýadlardan (elektronlardan) ybarat bolýar (11.5-nji a surat, I).

İkinji gatlak bolup, metal bilen ýanaşyk duran ergin gatlagy hyzmat edýär (11.5-nji a surat, II). Bu ýerde, metalyň üstünden tapawutlylykda, ýylylyk hereketiniň hasabyna, zarýadlar (kationlar) birneme ýaýraň ýerleşýärler. Şonuň üçin, bu gatlak hem, öz gezeginde, iki bölege bölünýär: dykyz we diffuziýalaýyn. *Dykyz elektrik gatlagy*, elektrostatiği güýçler arkaly metalyň üstüne dykyz dartylan, erginiň ionlary emele getirýärler. Ol ionlar elektrodyň üstünde solwatirlenen ionlaryň (d) radiusy ýaly, aralykda ýerleşýärler, bu ýerde potensial, çyzykly gatnaşykda peselýär (11.5-nji b surat, I).

İkileýin elektrik gatlagynyň *diffuziýalaýyn bölegine*, ýylylyk hereketiniň hasabyna erginiň içine giden ionlar girýär. Faza araçägiň üstünden daşlaşylmagy bilen artykmaç ionlaryň sany çalt azalýar, ergin bitarap bolýar (11.5-nji b surat, II).

Şeýlelikde, potensialyň fazara tapawudy ikileýin gatlagyň dykyz böleginiň we diffuziýalaýyn böleginiň potensiallarynyň jemine deň bolýar.

§ 11.4. Elektrohimiķi zynjrlaryň görnüşleri

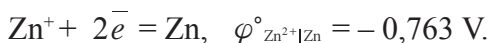
Elektrohimiķi sistemanyň düzümine girýän elektrodларыň tebigatyna we häsiýetlerine baglylykda, himiki we konsentراسiýalaýyn zynjrlaryny tapawutlandyrýarlar.

Himiki zynjrlar. Bularda elektrodlar biri-birinden himiki häsiýetleri boýunça tapawutlanýarlar we elektrik energiýanyň çeşmesi bolup himiki reaksiýa hyzmat edýär. Himiki zynjrlary hem, öz gezeğinde iki topara bölýärler: *iki we bir elektrolitliler*.

Iki elektrolitlilere mysal edip, sink-mis elementini görkezip bolýar:



Elektrod reaksiýalarynyň ýazylyş düzgünine laýyklykda:

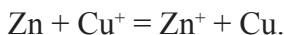


Galwaniki elementde geçýän himiki reaksiýanyň hasabyna, döreyän EHG-i sag we çep elektrodларыň potensialларыnyň tapawudy ýaly kesgitlenilýär ($T = 298 \text{ K}$):

$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = \varphi^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} + \frac{0,059}{2} \cdot \lg a_{\text{Cu}^{2+}} - \varphi^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} - \frac{0,059}{2} \cdot \lg a_{\text{Zn}^{2+}}$$

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}.$$

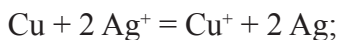
Element işlände geçýän reaksiýanyň deňlemesi hem edil EHG-iň kesgitlenilişi ýaly sag we çep elektrodларыň deňlemeleriniň tapawudy hökmünde alynýar:



Görnüş i ýaly, okislenme görnüşde geçýän reaksiýasy bolan elektrod, otirisatel (zink), gaýtarylma görnüşde geçýän reaksiýasy bolan elektrod (mis) bolsa, položitel hasap edilýär.

Ýene-de bir mysala garalyň:





$$E = E^\circ + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}.$$

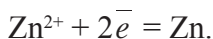
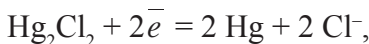
Görnüşü ýaly, mis elektrody bu elementiň otrisatel polýusy bolýar. Ýokarda belleýşimiz ýaly, ol položitel polýusdy. Beýle bolmagy, berlen elektrodyň potensialynyň elektrohimiýa alamatynyň hemişelik bolman, eýsem, elementiň beýleki elektrodynyň potensialyna baglydygyny aňladýar.

Bir elektrolitli himiki zynjyrlar iki görnüşde bolup bilýärler. Olaryň birinjisine mysal edip, elektrodalaryň I we II görnüşlilerinden düzülen elementi görkezip bolar:



Bu elementde, sink hloridiniň ergini elektrodalaryň ikisi üçin hem umumydyr. Ergindäki kationlar sink elektrody, anionlar bolsa, kalomel elektrody üçin potensial kesgitleýji ionlar bolup hyzmat edýärler.

Elementiň elektrodalarynyň reaksiýalary:



Elementiň umumy reaksiýasy we EHG-i

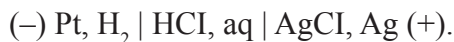


$$E = E^\circ - \frac{0,059}{2} \cdot \lg (a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2) = E^\circ - \frac{0,059}{2} \cdot \lg a_{\pm}^3;$$

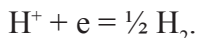
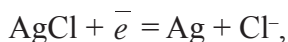
$$a_{\pm} = (a_+ \cdot a_-^2)^{1/3}; \quad a_{\pm}^3 = a_+ \cdot a_-^2;$$

$$E = E^\circ - (3 \cdot 0,059/2) \cdot \lg (a_{\pm}).$$

Ýene-de bir mysal (gaz elektrodynyň I we II görnüşli elektrod-dan düzülen):



Bu elementde elektrodalaryň ikisi üçin hem duz kislotasynyň ergini umumy elektrolit bolup hyzmat edýär. Elementiň elektrodalarynyň reaksiýalary:



Elementiň umumy reaksiýasy: $\text{AgCl} + \frac{1}{2} \text{H}_2 = \text{Ag} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$.

Eger-de $p(\text{H}_2) = 1 \text{ atm}$ bolsa, onda 298 K-de:

$$E = E^\circ - 0,059 \cdot \lg(a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}) = E^\circ - 0,059 \cdot \lg a_{\pm}^2;$$

$$a_{\pm} = (a_+ \cdot a_-)^{1/2}; \quad a_{\pm}^2 = a_+ \cdot a_-$$

ýa-da

$$E = E^\circ - 0,118 \lg a_{\pm}.$$

$\text{pH} = -\lg a_{\pm}$ gatnaşygy göz önünde tutup:

$$E = E^\circ + 0,118 \cdot \text{pH},$$

$$\text{pH} = (E - E^\circ)/0,118$$

erginiň pH -ny hasaplap bolýar. Bu gatnaşyklardan duz kislotasynyň berlen konsentrasiýaly ergininiň ortaça işjeňlik koeffisiýentini (γ_{\pm}) hem hasaplap bolýar:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m, \quad \gamma_{\pm} = m / a_{\pm}.$$

Mysal. 298 K-de kümüş elektrodynyň ($\text{Ag}^+|\text{Ag}$, 1-nji görnüşli elektrod) we hlor-kümüş elektrodynyň ($\text{Cl}^-|\text{AgCl}$, Ag , 2-nji görnüşli elektrod) standart potensiallary berlen: $\varphi_1^0 = 0,799 \text{ V}$; $\varphi_2^0 = 0,225 \text{ V}$. Kümüş hloridiniň ereýjilik köpeltmek hasylyny (EKH_{AgCl}) we onuň ereýjiligini kesgitläň.

Çözülişi. Berlen elektrodларыň standart potensiallary bilen kümüş hloridiniň ereýjilik köpeltmek hasylynyň arasyndaky baglanyşygy tapalyň. Onuň üçin şol elektrodlardan düzülen galwaniki elementiň shematiki ýazgysyna seredeliň. Şonda has elektropoložitel elektrod hökmünde kümüş elektrody sag tarapda ýerleşdirilýär:

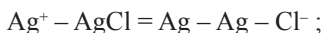


Elementiň elektrod reaksiýalary we degişli elektrod potensiallary:

$$\text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}, \quad \varphi_1 = \varphi_1^0 + 0,059 \cdot \lg a'_{\text{Ag}^+};$$

$$\text{AgCl} + \bar{e} = \text{Ag} + \text{Cl}^-, \quad \varphi_2 = \varphi_2^0 - 0,059 \cdot \lg a'_{\text{Cl}^-}.$$

Elementiň umumy reaksiýasy we EHG-i:



$$E = E^\circ + 0,059 \cdot \lg(a'_{\text{Ag}^+} \cdot a'_{\text{Cl}^-}),$$

bu ýerde a'_{Ag^+} we a'_{Cl^-} – kümüş we hlorid ionlarynyň, deňşililikde, berlen (deňagramlylyk däl) işjeňlikleri; $E^\circ = (\varphi_1^0 - \varphi_2^0)$ – elementiň standart EHG-i. Ol (a) reaksiýanyň deňagramlylyk konstantasy (K_a) bilen baglydyr: $E^\circ = 0,059 \cdot \lg K_a$,

$$K_a = \frac{a_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}} = \frac{1}{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}} = \frac{1}{\text{EKH}_{\text{AgCl}}},$$

bu ýerde a_{Ag^+} we a_{Cl^-} – kümüş we hlorid ionlarynyň, deňşililikde, deňagramlylyk işjeňlikleri. Gaty maddanyň (AgCl) işjeňligi bire deň diýlip kabul edilyär. Alnan gatnaşykdan görnüşi ýaly, deňagramlylyk konstantasyna ters bolan ululyk, kümüş hloridiniň ereýjilik köpeltmek hasylyna deň bolýar:

$$\text{EKH}_{\text{AgCl}} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}.$$

Onda
$$\varphi_2^0 - \varphi_1^0 = 0,059 \cdot \lg \text{EKH}_{\text{AgCl}}.$$

Şeýlelikde, kümüş elektrodynyň we hlor-kümüş elektrodynyň standart potensillarynyň bahalaryndan peýdalanyp, kümüş hloridiniň ereýjilik köpeltmek hasylyny we duzuň ereýjiligini kesgitläp bolýar:

$$\begin{aligned} \lg \text{EKH}_{\text{AgCl}} &= (\varphi_2^0 - \varphi_1^0) / 0,059 = (0,225 - 0,799) / 0,059 = \\ &= -0,574 / 0,059 = -9,73 = -10 + 0,27; \end{aligned}$$

$$\text{EKH}_{\text{AgCl}} = 1,87 \cdot 10^{-10}.$$

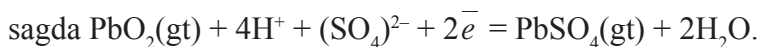
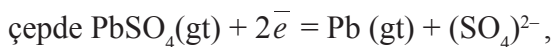
Kümüş hloridiniň ereýjiligi örän az bolandygy sebäpli, onuň ergindäki ionlarynyň işjeňlikleriniň ornuna, olaryň konsentrasiýalaryny goýup bolýar. Onda kümüş hloridiniň ereýjiligi:

$$\begin{aligned} c_{\text{Ag}^+} &= \sqrt{\text{EKH}_{\text{AgCl}}} = \sqrt{1,87 \cdot 10^{-10}} = 1,37 \cdot 10^{-5}; \\ c_{\text{Ag}^+} &= 1,37 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}. \end{aligned}$$

Bir elektrolitli himiki zynjyrlaryň i k i n j i görnüşinde elektrodларыň ikisinde hem reaksiýalar elektrolitiň anionynyň gatnaşmagynda geçýärler. Oňa mysal edip, gurşun akkumulýatorynda geçýän elektrod reaksiýalaryny görkezip bolýar. Bu akkumulýator kükürt kislotasynyň erginine gurşun we gurşun dioksidi ýerleşdirilip, alnan galwaniki elementleriň birnäçesinden düzülen himiki tok çeşmesidir:



Elektrod reaksiýalary:



Elementiň reaksiýasy:

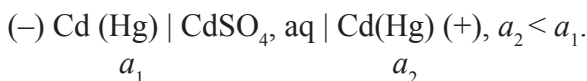


Bu reaksiýa öwrülişikli geçýär. Akkumulýator tok çëshmesi hökmünde işlände reaksiýa çepden saga özakymyna geçýär, himiki energiýa elektrik energiýasyna öwrülýär. Peýdaly iş bitirilýär, akkumulýatoryň EHG-i peselýär, ýagny zarýadsyzlanýar. Akkumulýatory başlangyç durkuna eltmek üçin daşky tok çëshmesinden peýdalanyň, reaksiýa garşylyklaýyn tarapa geçär ýaly edilýär. Sistema gaýtadan zarýadlanýar.

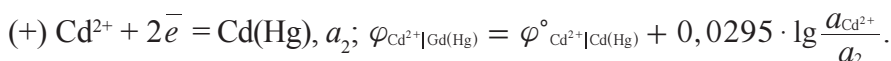
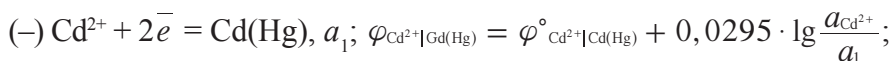
Konsentrasiýalaýyn zynjyrlar. Tebigaty boýunça birmeňzeş bolup, diňe elektrod reaksiýasyna gatnaşýan maddalaryň işjeňlikleri boýunça tapawutlanýan, iki sany elektrodan ybarat bolan elektrohimiki sistema *konsentrasiýalaýyn zynjyry* diýilýär. Bu zynjyrdan elektrik energiýasy maddalaryň konsentrasiýalarynyň deňleşme işiniň hasabyna alynýar. Olar, öz gezeginde, iki topara: *geçirmesi bolmadyklara we geçirmesi bolanlara* bölünýärler.

Geçirmesi bolmadyk zynjyrlary dürli usullar bilen düzüp bolýar:

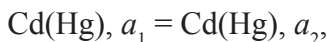
a) tebigaty boýunça birmeňzeş bolan, emma konsentrasiýalary boýunça tapawutlanýan we şol bir elektrolit erginine ýerleşdirilen, iki sany amalgama elektrodaryndan, mysal üçin, kadmiý-amalgama elektrodaryndan düzlen zynjyr:



Elektrodalaryň reaksiýalary we potensiallary:



Elementiň umumy reaksiýasy we EHG-i:



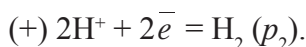
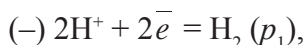
$$E = (\varphi_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}(\text{Hg})})_{\text{sag}} - (\varphi_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}(\text{Hg})})_{\text{çep}} = 0,0295 \cdot \lg \frac{a_1}{a_2}.$$

Görnüşi ýaly bu zynjyrdaky elektrik energiýasy elektrodlardaky kadmiý amalgamasynyň işjeňlikleriniň ($a_1 > a_2$) deňleşme prosesiniň hasabyna alynýar. *Himiki reaksiýa geçmeýär. EHG-i elektrodларыň standart potentsiallaryna bagly däl.*

b) tebigaty boýunça birmeňzeş bolan, emma elektrodlarda, gazyň basyşlary bilen tapawutlanýan we şol bir elektrolit erginine ýerleşdirilen iki sany gaz elektrodyndan düzülen zynjyr. Mysal üçin, iki sany wodorod elektrodyndan.



düzülen elementiň elektrod reaksiýalary ($p_1 > p_2$):



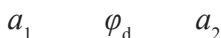
Elementiň umumy reaksiýasy we onuň EHG-i:

$$\text{H}_2(p_1) = \text{H}_2(p_2); \quad E = 0,029 \lg(p_1/p_2).$$

Bu zynjyrdaky EHG elektrodларыň standart potentsiallaryna bagly däl. Elektrik energiýasy elektrodlardaky wodorodyň basyşynyň ($p_1 > p_2$) deňleşme prosesiniň hasabyna alynýar. *Himiki reaksiýa geçmeýär.*

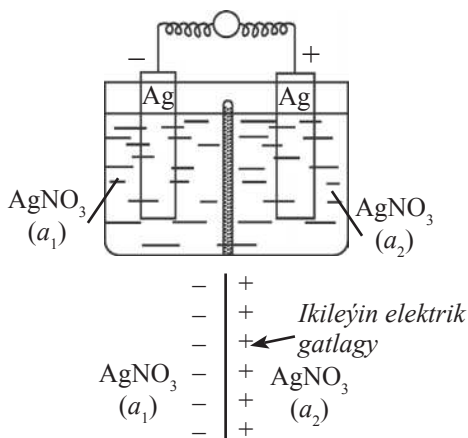
Geçirmesi bolan konsentراسiýalaýyn zynjyr diýlip, iki sany birmeňzeş elektrodly we tebigaty boýunça birmeňzeş, emma konsentراسiýalary bilen tapawutlanyp, gönümel araçäkleri bolan iki sany elektrolit erginli elemente aýdylýar. Erginler erkin garyşyp bilmez ýaly, adatça, olaryň arasynda öýjüklü germew goýulýar.

Dürli konsentراسiýaly elektrolit erginleriniň araçäginde diffuзиýa *potensialy* diýlip atlandyrylýan potensial döreýär. Onuň döremegi kationyň we anionyň tizlikleriniň dürlüligi bilen düşündirilýär. Geçirmesi bolan *konsentراسiýalaýyn zynjyryna* mysal edip, iki sany kümüş elektrodyndan düzülen elementi,



görkezip bolar.

$a_1 < a_2$ diýip hasap edilse, onda erginleriň araçäginde AgNO_3 -üň ionlarynyň diffuziýasy sagdan çepä geçär. Şonda NO_3^- – anionyň tizliginiň ($68,8 \cdot 10^{-5} \text{ sm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), Ag^+ – kationyň tizliginden ($59,5 \cdot 10^{-5} \text{ sm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) uly bolandygy sebäpli, erginleriň araçäginde NO_3^- – ionlary has çalt kesip geçär (11.6-njy surat).



11.6-njy surat.

Konsentrasiýalaýyn element we onda döreýän ikileýin elektrik gatlagy

Şeýlelikde, araçägiň çep tarapynda otrisatel zaryadlaryň, sag tarapynda bolsa, položitel zaryadlaryň artykmaçlygy ýüze çykar. Başgaça aýdylanda, bu ýerde *ikileýin elektrik gatlagy* we şoňa degişli *diffuziýa potensialy* döreýär.

Elektrohimiki zynžyrlarda diffuziýa potensialynyň döremegi, geçirilýän fiziki-himiki barlag işleriniň takyklygyny peseldýär. Şonuň üçin, ony aýyrmaklygyň aladasy edilýär. Bu maksat bilen iki erginiň araçäginde duz köprüsi ýerleşdirilýär (11.3-nji surat). Adatça, ol kaliý hloridiniň doýgun ergini bilen doldurylýar. Şonda diffuziýa potensialynyň peselmegi, duzuň ionlarynyň (K^+ we Cl^-) tizliklerinde ($69,9 \cdot 10^{-5} \text{ sm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $73,4 \cdot 10^{-5} \text{ sm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) uly tapawudyň ýokdugy bilen düşündirilýär.

§ 11.5. Galwaniki elementiň EHG-ni we aýratyn elektrodyň potensialyny ölçemek

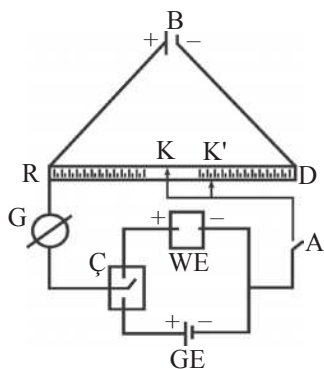
Ýokarda bellenişi ýaly, *galwaniki element* diýip, himiki reaksiýanyň geçmeginiň hasabyna elektrik toguny almaga mümkinçilik

berýän, azyndan iki sany elektroddan ybarat bolan gurala aýdylýar. Onuň esasy häsiýetnamalarynyň biri – EHG, ýagny elektrodlarynyň arasyndaky *potensiallaryň maksimum* tapawudy. Bular ýaly tapawut bolsa, galwaniki element diňe deňagramlylyk şertlerde duran ýagdaýynda bolup bilýär. Galwaniki elementiň EHG-i onuň peýdaly iş ukybyny kesgitleýär. Hakykatdan-da:

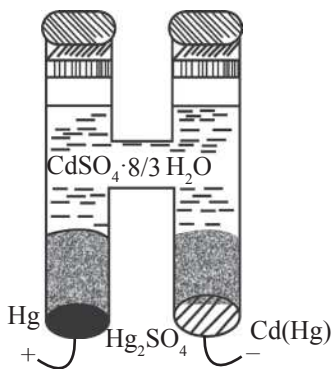
$$W = -\Delta G = zFE.$$

Başga hili şertlerde, ýagny elementiň üstünden elektrik togy geçýän ýagdaýynda, *deňagramlylyk bozulýar*, onuň elektrod potensiallarynyň tapawudy maksimum baha eýe bolmaýar. Ol EHG-ine deň däl, oňa *naprýaženiýe* ýa-da *güýjenme* diýilýär.

Şeýlelikde, EHG-ini ölçemekligiň esasy şerti – elementiň üstünden geçýän tok örän az mukdarda bolmaly ýa-da düýbünden geçmeli däl. Şonuň üçin EHG-ni *adaty woltmetr bilen ölçäp bolmaýandygyny* bellemek gerek. Sebäbi, ölçeg işlerini geçirmek üçin *woltmetr* elektrohimiiki sistema sapylanda, onuň üstünden tok geçmeginiň hasabyna peýkamjyk süýşüp, potensiallaryň tapawudyny kesgitleýär. Olar ýaly bolanda, *galwaniki elementiň deňagramlylygy* bozulýar.



11.7-nji surat.
Kompensasiýa usulynyň elektrik
çyzgysy



11.8-nji surat. Weston elementi

EHG-ini ölçemekligiň kompensasiýa usuly sistemanyň üstünden *geçýän toguň güýji nola deň bolan şertlerde* potensiallaryň tapawudyny kesgitlemäge mümkinçilik berýär. 11.7-nji suratda galwaniki elementiň EHG-ini ölçemegiň kompensasiýa çyzgysy görkezilen. Ol daşky (B) hemişelik tok çeşmesinden, (RB) reohorddan, ýokary (G) duýgurlygy

bolan galwanometrden, (WE) normal elementden, (GE) öwrenilýän elementden, (Ç) çalşyjydan, (A) gysga wagtlaýyn sapyjydan we (K) hereketli kontaktdan ybarat. Bu usul daşky tok çeşmesiniň EHG-i bilen ölçenilýän EHG-i kompensirlemäge esaslanandyr. Zynjyr açaryň kömegi bilen sapylanda, batareýanyň EHG-i tutuşlygyna RD reohordda peselýär. *Reohord* – uzaboýuna deň derejede üýtgeýän, sim görnüşli garşylyk (lineýka dartylygy). *Reohordyň* uzaboýuna naprýaženiýäniň peselmegi, onuň uzynlygyna göni proporsionaldyr (onuň uzynlygy, RD aralyga deň). Hereketli kontaktyň kömegi bilen reohorddan potensialaryň tapawudynyň (0-dan E_B aralygynda) islendigini geregiňçe alyp bolýar (E_B – batareýanyň EHG-i).

Elektrik zynjyra, öwrenilýän element özüniň EHG-i bilen batareýanyň EHG-iniň garşysyna bolar ýaly edilip sapylýar. Şol maksat bilen batareýa we element biri-birine birmeňzeş polýuslary bilen sapylýarlar (11.7-nji sur. ser.).

Hereketli kontakty RD reohord boýunça süýşürüp we wagtal-wagtal (A) açar bilen zynjyry çatyp, ölçenilýän EHG-i takyk kompensirläp bolýan ýer tapylýar: şonda gapdal zynjyrdan tok geçmeýär; ony galwanometriň peýkamynyň nolda durandygy bilen kesgitläp bolýar. Aýdalyň, kompensiýa reohordyň (K) nokadynda amala aşdy. Onda elektrik çyzgynyň bu ýagdaýy üçin şeýle proporsiýa düzüp bolýar:

$$E_B - RD$$

$$E_{G.E} - RK$$

$$E_{G.E} = E_B \cdot RK/RD,$$

bu ýerde $E_{G.E}$ we E_B – degişlilikde, elementiň we batareýanyň EHG-leri.

Alnan deňlemeden $E_{G.E}$ bahasyny gönümel hasaplap bolmaýar, sebäbi E_B belli däl ululykdyr. Şonuň üçin, gapdal zynjyra öwrenilýän elementiň ornuna, (Ç) çalşyjynyň kömegi bilen EHG-i takyk belli bolan, ýörite normal (Weston) elementi sapylýar. Onuň EHG-i hem öňki ýaly edilip kompensirlenýär. Goý, kompensasiýa (K') nokatda bolar diýeliň. Onda:

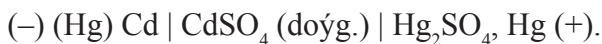
$$E_{WE} = E_B \cdot RK'/RD.$$

Soňky deňlemeleri deňeşdirip alarys:

$$E_{\text{GE}} = E_{\text{WE}} \cdot \text{RK/RK}'.$$

Bu deňlemeden E_{GE} hasaplap bolýar.

Ölçeg işlerinde normal elementi hökmünde, köplenç, *Weston elementi* ulanylýar (11.8-nji surat). Onuň bir elektrody kadmiý sulfatynyň doýgun erginine ýerleşdirilen, 12,5 %-li kadmiý amalga-masyndan ybarat bolan sistemadyr. Beýlekisi – simap sulfat elektrody. Elementiň çyzykly görnüşinde ýazylyşy:



Bu elementiň EHG-i, ýokary derejede durnuklylygy we temperatura koeffisiýentiniň örän pesligi bilen tapawutlanýar:

$$E = 1,018 - (T - 293) \cdot 4,0 \cdot 10^{-5}.$$

Weston elementiniň reaksiýasy:



Ölçeg işlerinde, bu elementiň *zynjyra diňe gysga wagtlaryň sapmak* üçin ulanylýandygyny ýatda saklamaly! Ony tok çeşmesi hökmünde *ulanmak bolmaz!*

Ýokarda bellenilişi ýaly, häzirki wagtda elektrod potensiallarynyň absolýut ululyklaryny kesgitlemegiň hiç hili amaly usuly tapylanok. Şonuň üçin amaly maksatlar bilen şertli ululyklardan peýdalanylýar. Şertleýin elektrod potensiallaryny wodorod şkalasynda aňlatmaklyk kabul edilen. Şol maksat bilen esasy deňeşdirme elektrody hökmünde *standart wodorod elektrody* ulanylýar. Onuň potensialy hemme temperaturada nola deň diýlip alýnýar:



$$a_{\text{H}^+} = 1, p(\text{H}_2) = 1 \text{ atm}$$

$$\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}^0 = 0.$$

Berlen elektroddan we standart wodorod elektrodyndan düzülen galwaniki elementiň EHG-ine şertleýin elektrod potensialy diýilýär. Ol element çyzykly görnüşinde ýazylanda, hökmany suratda, çep tarapda standart wodorod elektrody görkezilýär. Meselem:



$$\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}^0 = 0 \quad \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} - ?$$

Şeýlelikde, elektrod potensiallaryna galwaniki elementleriň ýörite düzülen görnüşiniň EHG-i hökmünde garamak bolýar:

$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} - \varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} .$$

Hakykatdan-da, şolar ýaly elementiň EHG-i öwrenilýän elektrodyň (biziň mysalymyzda, mis elektrodynyň) potensialyna deň bolýar.

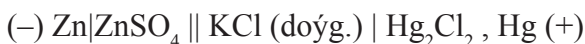
Deňeşdirme elektrody hökmünde 2-nji görnüşli elektrodlar hem giňden ulanylýar. Olar özläriniň potensiallarynyň durnuklylygy bilen tapawutlanýarlar. Şolar ýaly elektrod bolup, mysal üçin, kalomel we hlor-kümüş elektrodлары hyzmat edýärler:



$$\varphi_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = \varphi_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^0 - \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{\text{Cl}^-} .$$

Görşümüz ýaly, olaryň potensiallary ergindäki hlor ionlarynyň işjeňligine baglydyr. Wodorod şkalasynda, olaryň potensiallary hlor ionynyň dürli konsentrasiýalary üçin takyk kesgitlenen we tablisalarda berilýär. Mysal üçin, KCl-yň *doýgun ergininde* 298 K-de, kalomel elektrodynyň potensialy 0,241 V-a, hlor-kümüşünki bolsa, 0,222 V-a deň.

Şol elektrodларыň kömegi bilen öwrenilýän elektrodyň potensialyny ölçemek üçin degişli galwaniki element düzülýär. Meselem, sink elektrodynyň potensialy ölçenilende :



$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} - ? \quad \varphi_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 0,241 \text{ V}$$

$$E = \varphi_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}$$

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = \varphi_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2} - E = 0,241 - E$$

alynýar.

§ 11.6. Potensiometriýa

Gaýdymly galwaniki elementleriň EHG-ini ölçemeklige esaslanan elektrohimiiki usullar toplumyna, *potensiometriýa* diýilýär. Ol galwaniki elementde geçýän reaksiýanyň termodinamiki parametrlərini kesgitlemek üçin giňden ulanylýar:

$$\Delta G = -zFE$$

deňlemeden reaksiýanyň Gibbs energiýasy hasaplanylýar. Elementiň EHG-ni dürli temperaturalarda ölçemek bilen reaksiýanyň ΔS -syny kesgitlep bolýar:

$$d\Delta G/dT = -\Delta S; \quad d\Delta G/dT = -zF dE/dT$$

ýa-da

$$\Delta S = zF dE/dT.$$

Himiki termodinamikanyň belli bolan

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

deňlemesinden peýdalanyň, reaksiýanyň ýylylyk effektini ΔH hasaplamak üçin aňlatma çykarýp bolýar:

$$-zFE = \Delta H - T zF dE/dT$$

ýa-da

$$\Delta H = -zFE + T zF dE/dT.$$

Elementiň standart EHG-ni bilmek bilen reaksiýanyň deňagramlylyk konstantasyny kesgitlep bolýar:

$$\Delta G^\circ = -zFE^\circ,$$

$$\Delta G^\circ = -RT \lg K,$$

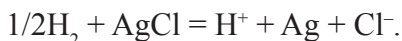
$$\lg K = zF \cdot E^\circ / RT.$$

Şeýlelikde, galwaniki elementiň EHG-i boýunça reaksiýanyň, ΔG , ΔH , ΔS , K ýaly termodinamiki parametrlerini tapmak mümkin.

Şeýle-de, EHG-i ölçemek arkaly elektrolit ergininiň ortaça işjeňligini a_{\pm} we ortaça işjeňlik koeffisiýentini γ_{\pm} kesgitlep bolýar: mysal üçin, HCl-nyň ergini üçin kesgitlemeler geçirmek maksady bilen, biri wodorod ionlary H^+ , beýlekisi Cl^- ionlary boýunça gaýdymly (öwrülişikli) bolan elektrodlardan galwaniki elementi düzülýär:



$$p_{H_2} = 1 \text{ atm.}; \quad a_{AgCl} = 1; \quad a_{Ag} = 1$$



$$a_{\pm} = [a(H^+) \cdot a(Cl^-)]^{1/2}$$

gatnaşygy göz önünde tutup ýazýarys:

$$E = E^\circ - (2 \cdot RT/F) \cdot \ln a_{\pm}.$$

Eger-de $T = 298\text{ K}$ bolsa:

$$E = E^\circ - 0,118 \cdot \lg a_{\pm}; \quad \lg a_{\pm} = (E - E^\circ)/0,118,$$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m, \quad \gamma_{\pm} = a_{\pm}/m.$$

Güçli elektrolitler üçin γ_{\pm} işjeňlilik koeffisiýenti, termodinamiki parametrleriniň esasyalarynyň biri bolup durýar; elektrolitleriň köpi-si üçin dürli konsentrasiýaly erginlerde γ_{\pm} kesgitlenen we tablisalarda berilýär. Ol ululyklar mysal üçin, elektrod potensialy hasaplananda ulanylýar:

$$\varphi = \varphi^\circ + [RT/(zF)] \cdot \ln a_{+}.$$

Meselem, sink elektrody üçin 1 molýal konsentrasiýaly sink sulfatynyň ergininde $\gamma_{\pm} = 0,043$ ($T = 298\text{ K}$).

Onda:

$$\varphi = \varphi^\circ + 0,029 \lg(\gamma_{\pm} m) = -0,763 + 0,029 \cdot \lg(0,043 \cdot 1);$$

$$\varphi = -0,805\text{ V}.$$

Erginiň pH-ny potensiometrlik usuly arkaly kesgitlemek üçin dür-li elektrodlerden peýdalanylýar. Mysal üçin, wodorod, hingidron we aýna ýaly elektrodlar. Olara pH-y ölçemekligiň *indikator elektrod-lary* hem diýilýär. Sebäbi bu elektrodларыň potensiallary, ergindäki H^+ ionlarynyň konsentrasiýasyna baglydyr. Mysal üçin, wodorod elek-trodyna seredeliň:



Eger-de wodorodnyň basyşy 1 atm we temperatura 298 K bolsa:

$$\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} = 0,059 \cdot \lg a_{\text{H}^+}; \quad -\lg a_{\text{H}^+} = \text{pH};$$

Onda: $\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} = -0,059 \cdot \text{pH}; \quad \text{pH} = -\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}/0,059.$

$\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}$ ölçemek üçin berlen wodorod elektrodyndan we *haýsy hem bolsa başga bir deňesdirme*, mysal üçin, kalomel elektrodyndan ybarat bolan galwaniki elementi düzülýär:



$$\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} - ?$$

$$\varphi_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2}$$

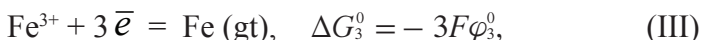
Bu elementin EHG-ni ölçäp: $E = \varphi_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = \varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}$

we

$$\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} = \varphi_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2} - E.$$

deňlemelerden wodorod elektrodynyň potensialy hasaplanylýar.

Eger-de metal birnäçe okislenme derejeli ionlary berip bilýän bolsa, onda *potensiometrik usul degişli* elektrodyň standart potensialyny kesgitlemäge mümkinçilik berýär. Demriň Fe^{3+} we Fe^{2+} ionlary üçin üç sany elektrod reaksiýalaryny we olara degişli standart Gibbs energiýalaryny ýazyp bolýar:



(III) elektrod reaksiýanyň deňlemesi (I) we (II) elektrod reaksiýalarynyň deňlemeleriniň jemine deň. Gibbs energiýasynyň ýagdaý funksiýasydygyny göz önünde tutup alarys:

$$\Delta G_3^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0.$$

Onda

$$3\varphi_3^0 = \varphi_1^0 + 2\varphi_2^0.$$

Eger-de demriň potensiallarynyň haýsy hem bolsa ikisiniň bahalary belli bolsa, onda alnan deňlemeden üçünji standart potensialy hasaplap bolýar. Fe^{3+} ionlarynyň örän durnuksyzdygy sebäpli, $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}$ elektrodyň potensialyny tejribede ölçäp bolmaýar; beýleki ikisiniňki bolsa, ýeňillik bilen ölçenilýär. Onda ölçenilen ululyklardan peýdalanyp,

$$\varphi_3^0 = \frac{\varphi_1^0 + 2\varphi_2^0}{3}$$

$\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}$ elektrodyň potensialyny tapýarys.

HIMIKI KINETIKA

12.FORMAL KINETIKA. BIR TARAPA GEÇÝÄN GOMOGEN REAKSIÝALAR.

§ 12.1. Reaksiýanyň tizliginiň reagentleriň konsentrasiýasyna baglylygy

Himiki reaksiýalar öwrenilende, himiki termodinamikanyň usullary bilen bir hatarda, himiki kinetikanyň usullary hem giňden ulanylýar. Himiki termodinamika reaksiýanyň ýylylyk effektini hasaplamaga, şeýle hem reaksiýanyň berlen şertlerde geçip biljekdigini ýa-da bilmejekdigini we geçip bilýän bolsa, nähili çuňlukda geçjekdigini öňünden aýtmaga mümkinçilik berýär. Emma durmuşda reaksiýanyň geçmek mümkinçiligini bilmek ýeterlik bolman, eýsem, onuň geçiş tizligini bilmek hem zerurdyr. Şol soraga himiki kinetika jogap berýär.

Himiki kinetika himiki prosesleriň geçiş mehanizmini we tizligini, şeýle-de, olaryň dürli faktorlara baglylygyny öwrenýär.

Berlen i madda boýunça himiki reaksiýanyň tizligi w berlen komponentiň n_i mukdarynyň göwrüm birliginde, wagt birliginiň dowamynda, üýtgemegi bilen kesgitlenilýär:

$$\omega = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{dt}, \quad (12.1)$$

bu ýerde V — reaksiýa garyndynyň göwrümi.

Eger-de göwrüm üýtgemeyän, ýagny $V = \text{const}$ bolsa, (12.1) deňleme ýönekeýleşýär:

$$\omega = \pm dc_i/dt \quad (12.2)$$

we reaksiýanyň tizligi berlen maddanyň c_i konsentrasiýasynyň wagt birliginde üýtgemegi bilen kesgitlenýär.

Reaksiýanyň tizligi hemişe *položitelidir*. Emma reaksiýanyň geçmegi bilen başdaky maddalaryň konsentrasiýasy azalýar (12.1-nji surat, 1-nji egri), reaksiýanyň önüminiň bolsa, köpeliýär (2-nji egri). Netijede, dc/dt drobuň alamaty položitel, hem otrisatel bolup bilýär. Onuň alamaty, reaksiýanyň tizliginiň haýsy bolsa-da bir önümiň (položitel alamat) ýa-da haýsy hem bolsa, başdaky maddalaryň biriniň (otrisatel alamat) konsentrasiýasynyň üýtgemegi boýunça kesgitlenýändigine baglydyr. Şonuň üçin reaksiýanyň tizligi položitel bolar ýaly (12.2) kinetiki deňlemäniň sag tarapyndaky alamat, dc_i/dt drobuň degişli alamaty bilen alynýar. Mysal üçin, wagtyň geçmegi bilen başdaky maddalaryň konsentrasiýalarynyň azalýandygy sebäpli, dc_i/dt drobuň alamaty otrisatel bolýar. Onda (12.2) deňleme $\omega = -dc_i/dt$ görnüş-de ýazylýar we ulanylýar.

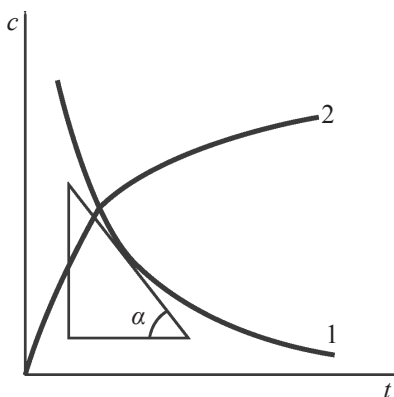
Eger-de himiki reaksiýany bellibir deňleme bilen aňladyp bolýan bolsa, onda başdaky maddalaryň sarp edilme we önümleriň emele gelme tizlikleri özaralarynda ýönekeý stehiometrik gatnaşyklar arkaly baglydyr. Meselem, aşakdaky reaksiýa boýunça:



HI-yn emele gelme tizligi wodorodyň we ýoduň sarp edilme tizliginden iki esse uludyr (wodorodyň bir molundan we ýoduň bir molundan ýodly wodorodyň iki moly emele gelýär). Onda reaksiýa gatnaşýan maddalar boýunça reaksiýanyň tizligi:

$$\omega = -\frac{dc_{\text{H}_2}}{dt} = -\frac{dc_{\text{I}_2}}{dt} = +\frac{1}{2} \frac{dc_{\text{HI}}}{dt}. \quad (12.3)$$

Şeýlelikde, reaksiýanyň tizligi şol reaksiýa gatnaşýan islendik maddanyň konsentrasiýasynyň berlen pursatda wagt boýunça üýtge-



12.1-nji surat. Reaksiýanyň dowamynda başdaky maddanyň we önümiň konsentrasiýasynyň üýtgemegi

megi bilen aňladylýar. Şolar ýaly tizlige hakyky tizlik diýilýär, ol reaksiýanyň berlen pursatdaky tizligini aňladýar. Onda aşakdaky

$$v_a A + v_b B = v_d D + v_r R \quad (b)$$

deňleme bilen geçýän reaksiýanyň tizligini şeýle aňladyp bolar:

$$\omega = -\frac{1}{v_a} \cdot \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{v_b} \cdot \frac{dc_B}{dt} = +\frac{1}{v_d} \cdot \frac{dc_D}{dt} = +\frac{1}{v_r} \cdot \frac{dc_R}{dt},$$

bu ýerde v_a, v_b, v_d, v_r – stehiometrik koeffisiýentler.

Bulardan görnüşi ýaly, reaksiýanyň tizligini öwrenmek üçin reaksiýa girýän maddalaryň hemmesiniň konsentrasiýasynyň üýtgeýşini yzarlamak hökman däl-de, diňe haýsy hem bolsa, biriniňkini yzarlamak ýeterlikdir (reaksiýanyň başdaky maddalary, şeýle hem önümleri bolup biler).

Himiki kinetikada reaksiýanyň ortaça tizligi $\bar{\omega}$ diýen düşünje hem ulanylýar. Ol t_1 -den t_2 -ä çenli wagt aralygynda, reagirleşýän maddanyň konsentrasiýasynyň c_1 -den c_2 -ä çenli üýtgemegi arkaly kesgitlenilýär:

$$\bar{\omega} = \pm \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1}. \quad (12.4)$$

Kinetiki hasaplamalarda bu düşüňjeleriň ikisini hem ulanyp bolýar. Ýöne kinetiki deňlemeleriň hemmesinde *hakyky tizlik* ulanylýar.

Himiki reaksiýanyň kinetikasyny öwrenmegiň tejribe usullary. Reaksiýanyň tizligini ölçemeklik, reagirleşýän maddalaryň haýsy hem bolsa biriniň konsentrasiýasynyň reaksiýanyň başyndan wagtyň geçmegi bilen üýtgemegini kesgitlemekligine esaslanandyr. Haýsy maddanyň konsentrasýasyny yzarlamaly we nähili ýol bilen? Bu soragy tejribe geçirýäniň özi çözüýär. Şonda tejribe geçirmek üçin bar bolan şertler, mümkinçilikler we amatlylyklar göz önünde tutulýar. Mysal üçin, wodorod peroksidiniň dargama tizligi öwrenilende, peroksidiň konsentrasiýasyny yzarlap hem (kaliý permanganatynyň ergini bilen titrlmek), şeýle-de, bölünip çykýan kislorodyň göwrümini ölçäp hem (gazometriki usul) bolýar. Berlen şertlerde olaryň haýsysy amatly bolsa, şony hem ulanýarlar.

Kinetiki ölçeglerde ulanylýan, konsentrasiýany kesgitlemekligiň usullaryny iki topara bölýärler:

1) *fiziki-himiki derňewiň usullary*, garyndynyň düzüminiň üýtgemegi bilen, onuň fiziki häsiýetleriniň üýtgemegine esaslanýarlar.

Mysal üçin, döwürleme görkezijisini, polýarlaşma tekizliginiň aýlanma burçuny, elektrik geçirijiligini, dyklylygyny, göwrümini ölçemek arkaly konsentراسiýany kesgitlemeklik.

2) *analitiki himiýanyň adaty usullary* (mysal üçin, titrleme).

Bu usullaryň ikisinde-de reaksiýanyň dowamynda reagentleriň konsentراسiýalarynyň üznüksiz üýgeýändigini göz önünde tutmaly bolýar: fiziki-himiki derňewiň usullary ulanylanda abzallarda ölçeg işlerini çalt we takyk geçirmegi başarmaly, endik edinmeli; himiki gözegçilik geçirilende bolsa, alnan nusgalykda reaksiýanyň tizligini örän çalt peseltmeli. Tizligi peseltmekligi, alnan nusgalygy çalt sowatmak, konsentراسiýany çürt-kesik kiçeltmek arkaly (mysal üçin, alnan 1 ml nusgalygy, önünden taýýarlanyp goýlan buzly suwuň ep-esli mukdaryna geçirmek) gazanyp bolýar.

Eger-de reaksiýa gaz fazada, molekularyň sanynyň üýtgemegi bilen geçýän bolsa, onda onuň geçiş tizligini wagtyň dowamynda garyndynyň basyşynyň üýtgeýişini ölçemek arkaly amala aşyryp bolýar.

§ 12.2. Ýapyk sistemada geçýän sada reaksiýalar

Reaksiýanyň tizliginiň reagirleşýän, maddalaryň konsentراسiýalaryna baglylygyny aňladýan *p o s t u l a t*, himiki kinetikanyň esasy kanunydyr: *her bir berlen pursatda reaksiýanyň tizligi, reagentleriň, reaksiýanyň deňlemesindeki stehiometrik koeffisiýentleri görkezme derejesinde bolan konsentراسiýalarynyň köpeltmek hasylyna deňdir* (massalaryň täsirleşme kanuny). Onda (b) reaksiýanyň tizligini şeýle aňladyp bolar:

$$\omega = k \cdot c_A^{v_A} \cdot c_B^{v_B}, \quad (12.5)$$

bu ýerde k – proporsionallýk koeffisiýenti, oňa reaksiýanyň *tizlik hemişeligi* (*konstantasy*) diýilýär. Ol berlen reaksiýanyň, reagirleşýän maddalaryň hersiniň konsentراسiýasy bire deň bolandaky tizligine deňdir. Şonuň üçin oňa reaksiýanyň *udel tizligi* hem diýilýär. Şeýlelikde, tizlik hemişeligi, bellibir şertlerde geçýän berlen reaksiýa üçin mahsus bolan ululykdyr. Onuň bahasy reagirleşýän maddalaryň konsentراسiýasyna bagly bolman, eýsem, diňe temperatura baglydyr. Reaksiýanyň tizligi bolsa, hemişelik ululyk bolmaýar: ol reagentleriň konsentراسiýasyna bagly bolup, reaksiýanyň geçmegi bilen peselýär.

Tizlik hemişeligi dürli reaksiýalaryň tizliklerini deňeşdirmek üçin, örän amatly ululykdyr. Şonuň üçin himiki kinetikada reaksiýalaryň tizligini öwrenmek maksady bilen geçirilýän tejribeleriň hemmesinde diýen ýaly berlen şertlerde tizlik hemişeligi tapylýar.

Reaksiýanyň molekulýarlygy we tertibi. Tizlik hemişeliginiň san bahasynyň wagty we reagirleşýän maddalaryň konsentrasiýasyny aňlatmak üçin saýlap alnan birliklere baglydygyny bellemek gerek. Tizlik konstantasynyň ölçeg birligi ony hasaplamak üçin ulanylýan kinetiki deňleme boýunça kesgitlenilýär, başgaça aýdylanda, reaksiýanyň tertibine baglydyr. *Reaksiýanyň tertibi* bolsa, şol reaksiýanyň kinetiki deňlemesine girýän, konsentrasiýalaryň görkezme derejesi bilen kesgitlenilýär.

Kinetiki (12.5) deňleme diýlip, reaksiýanyň tizligini, reagirleşýän maddalaryň konsentrasiýalary bilen baglanyşdyrýan deňlemä aýdylýar. (12.5) deňlemede (v_a) we (v_b) koeffisiýentler (b) reaksiýanyň, degişlilikde, A we B maddalar boýunça hususy tertipleridir. Reaksiýanyň umumy tertibi, $n = a + b$. Reaksiýalar tertipleri boýunça nolunjy ($n = 0$), birinji ($n = 1$), ikinji ($n = 2$), üçünji ($n = 3$), şeýle hem drob ululykda bolup bilýärler.

Himiki öwrülmeginiň bir elementar aktyna gatnaşýan bölejikleriň sany boýunça reaksiýanyň molekulýarlygy kesgitlenýär. Reaksiýalar şoňa baglylykda, monomolekulýar, biomolekulýar we üçmolekulýar bolup bilýärler. Reaksiýanyň üçden ýokary molekulýarlygy bolmaýar. Şeýlelikde, reaksiýanyň molekulýarlygy onuň geçiş mehanizmi bilen baglanyşykly ululykdyr.

Diňe bir basgançakda geçýän elementar reaksiýanyň tertibi onuň molekulýarlygyna deňdir, sebäbi stehiometrik deňleme bular ýaly reaksiýanyň geçiş mehanizmine doly gabat gelýär. Umuman alnanda bolsa, reaksiýanyň tertibi onuň tizliginiň konsentrasiýa bolan baglanyşygyny häsiýetlendirip, diňe empiriki, ýagny tejribeden tapylan ululyk bolany sebäpli, reaksiýanyň molekulýarlygy bilen gabat gelmän hem bilýär.

Reaksiýanyň tertibiniň we onuň molekulýarlygynyň gabat gelmezliginiň sebäpleriniň ýene-de biri – reaksiýanyň çylşyrymly ýol bilen geçmegidir. Reaksiýa gatnaşýan maddalaryň haýsam bolsa biriniň,

has köp mukdarda alynmagy hem, oňa sebäp bolup bilýär. Şonda şol reagentiň konsentrasiýasy reaksiýanyň dowamynda üýtgemän, hemişeligine galýar diýmek bolar. Şeýlelikde, reaksiýanyň umumy tertibi berlen madda boýunça hususy tertibiň ululygyna peseler. Meselem, gandyň inwersiýasy ýa-da çylşyrymly efiň suwda gidroliri ýaly biomolekulýar reaksiýalar suwuň has köp mukdarda gatnaşmagynda, kinetiki nukdaýnazardan birinji tertipli reaksiýalardyr.

Reaksiýanyň kinetiki deňlemesini, onuň stehiometrik deňlemesiniň esasynda çykarmak bolmaýar, ony diňe reaksiýanyň tizliginiň, reagentleriň konsentrasiýalaryna baglylyk derejesini tejribelerde öwrenmek arkaly alyp bolýar. Alnan kinetiki deňleme boýunça bolsa, reaksiýanyň tertibi barada netije çykarýarlar. Reaksiýanyň tertibine görä, ol deňlemeler dürli görnüşde bolýarlar.

Reaksiýanyň tizliginiň reagirleşýän maddalaryň konsentrasiýasyna baglylygyny öwrenýän himiki kinetikanyň bölümi *formal kinetika* ady bilen bellidir.

§ 12.3. Gomogen himiki reaksiýalaryň kinetiki tarapdan toparlara bölünişi

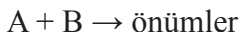
Reaksiýanyň tertibi reaksiýanyň *kinetiki deňlemesine* girýän konsentrasiýalaryň görkezme derejesi bilen kesgitlenilýär. Reaksiýalar tertipleri boýunça nolunjy, birinji, ikinji, üçünji, şeýle hem drob ululykda bolup bilýärler.

Birinji tertipli reaksiýalar. Bu reaksiýalaryň toparyna izomerleşme, maddalaryň gyzdýrylanda dargama we radioaktiw dargama reaksiýalary girýärler. Şeýle-de, reagirleşýän maddalaryň biriniň konsentrasiýasynyň aşa köp bolandygy sebäpli, üýtgemän galýan şertlerinde geçýän bimolekulýar reaksiýalar hem birinji tertipli reaksiýalara degişlidirler (mysal üçin, gowşak erginlerde geçýän gandyň inwersiýasy ýa-da çylşyrymly efiň suw bilen sabynlaşma reaksiýasy).

Birinji tertipli reaksiýa üçin



ýa-da A madda boýunça birinji tertipli, formal tarapdan ýönekeý reaksiýa üçin



(B maddanyň konsentrasiýasy üýtgemän galýar diýlip, hasap edilýär) tizlik

$$-dc/dt = kc \quad (12.6)$$

differentensial deňleme bilen aňladylýar.

Integrirlenende alynýar:

$$\ln c = -kt + \ln c_0$$

ýa-da

$$\lg c = (-k/2,3) t + \lg c_0. \quad (12.7)$$

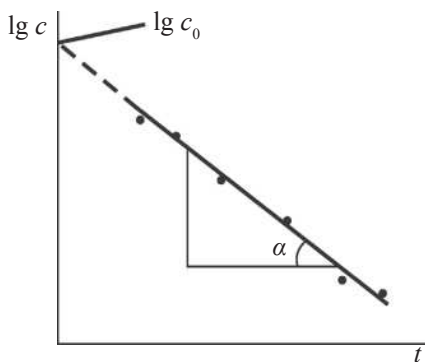
Onda tizlik hemişeligi

$$k = (1/t) \cdot \ln(c_0/c) = (2,3/t) \cdot \lg(c_0/c), \quad (12.8)$$

$$k = (1/t) \cdot \ln[(c_0/(c_0-x))] = (2,3/t) \cdot \lg[(c_0/(c_0-x))],$$

bu ýerde c_0 – A maddanyň başlangyç konsentrasiýasy, c – şol maddanyň, reaksiýanyň başyndan t wagt geçenden soň galan konsentrasiýasy, x – reagentiň, t wagtyň dowamynda, reaksiýa giren konsentrasiýasy, k – reaksiýanyň tizlik konstantasy, onuň ölçeg birligi $(\text{wagt})^{-1}$.

Birinji tertipli reaksiýalar kinetiki tarapdan öwrenilende, konsentrasiýalar (12.8) deňlemä gatnaşyk görnüşinde girýändikleri sebäpli, konsentrasiýalaryň ornuna olara proporsional halda üýtgeýän haýsy hem bolsa, başga ululyklary ulanmak bolýar. Eger-de şol deňlemede konsentrasiýanyň ornuna, oňa proporsional bolan ululyk goýulsa, onda proporsionallyk koeffisiýentleri gysgalýarlar we logarifmleňilýän ululyk üýtgemän galýar.



12.2-nji surat. Birinji tertipli reaksiýa

(12.7) deňleme $\lg c - t$ koordinatasyndy göni çyzygyň deňlemesini aňladýar (12.2-nji surat). Grafikden we (12.7) deňlemeden:

$$\operatorname{tga} = -k/2,3,$$

reaksiýanyň tizlik hemişeligini kesgitlep bolýar:

$$k = -2,3 \cdot \operatorname{tga}.$$

Göni çyzyk, $t = 0$ -a çenli ekstrapolirlenende (uzaldylanda), $\lg c_0$ bahasy tapylýar.

Reaksiýanyň tizligini häsiýetlendirmek üçin tizlik hemişeligi diýen düşünje bilen bir hatarda, *ýarymöwrülişme (ýarymdargama) wagty* $t_{1/2}$ diýen düşünje hem ulanylýar. Maddanyň alnan mukdarynyň ýarysynyň reagirleşmegi üçin gerek bolan wagta, *ýarymöwrülişme wagty* diýilýär. (12.8) deňlemeden *ýarymöwrülişme wagty* üçin (ýagny $c = c_0/2$) alýarys:

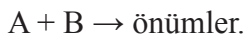
$$t_{1/2} = \ln 2/k = 2,3 \cdot \lg 2/k$$

ýa-da

$$t_{1/2} = 0,693/k.$$

Görşümüz ýaly, birinji tertipli reaksiýanyň *ýarymöwrülişme wagty* maddanyň başdaky konsentrasiýasyna bagly däldir we reaksiýanyň tizlik konstantasyna ters proporsional ululykdyr. Beýle bolmagy bular ýaly reaksiýada her bir indiki ýarym-öwrülişme wagty geçenden soň, reagentiň galan konsentrasiýasynyň ýarysynyň reagirleşjekdigini aňladýar.

Ikinji tertipli reaksiýalar. Bulara mysal hökmünde çylşyrymly efiriň aşgar bilen sabynlaşmasyny görkezip bolar. Ikinji tertipli reaksiýany umumy görnüşde ýazýarys:



Reagentleriň başdaky konsentrasiýalary deň bolan ýagdaýynda, ýagny $c_{0A} = c_{0B} = c_0$, reaksiýanyň tizliginiň aňlatmasy:

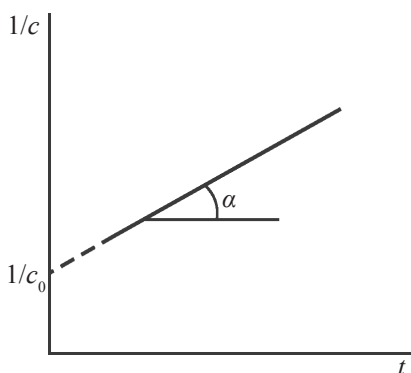
$$-dc/dt = k \cdot c_A \cdot c_B = k \cdot c^2. \quad (12.9)$$

Integrirläp alarys:

$$1/c = kt + 1/c_0 \quad (12.10)$$

ýa-da

$$k = \frac{1}{t} \cdot \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right) = \frac{1}{t} \cdot \frac{c_0 - c}{c_0 \cdot c}. \quad (12.11)$$



12.3-nji surat. Ikinji tertipli reaksiýa

(12.10) deňleme $1/c - t$ koordinatasynda gönümel baglanyşygy aňladýar (12.3-nji surat). (12.11) deňlemeden we grafikden peýdalanyňp, öwrenilýän reaksiýanyň tizlik hemişeliginiň ortaça bahasyny kesgitläp bolýar:

$$k = \operatorname{tg} \alpha.$$

(12.11) deňlemeden şol reaksiýanyň tizlik hemişeligini reaksiýanyň başyndan geçen dürli wagtlar üçin hasaplap bolýar (tapylan ululyklar deňräk çykýar).

Ikinji tertipli reaksiýanyň tizlik konstantasynyň ölçeg birligi: $(\text{kons})^{-1} \cdot (\text{wagt})^{-1}$. Görnüşi ýaly, tizlik hemişeliginiň bahasy diňe wagtyň däl-de, eýsem, konsentrasiýanyň hem aňladylyan ölçeg birligine baglydyr. Şonuň üçin ikinji tertipli reaksiýanyň (birinjiden tapawutlylykda) kinetiki hasaplamalarynda konsentrasiýany oňa proporsional bolan ululyklara çalyşmak bolmaýar.

(12.11) deňleme ýarymöwrülişme wagty üçin (ýagny $c = c_0/2$) çözülenide alynýar:

$$t_{1/2} = 1/(k c_0).$$

Görnüşi ýaly, ikinji tertipli reaksiýanyň ýarymöwrülişme wagty $t_{1/2}$, reagirleşýän maddanyň başdaky konsentrasiýasyna ters proporsionaldyr. Başgaça aýdylanda, reaksiýanyň dowamynda ýarymöwrülişme wagty birinji tertipli reaksiýanyňkydan tapawutlylykda hemişeligine galmaýar

Eger-de ikinji tertipli reaksiýada reagirleşýän maddalaryň başlangyç konsentrasiýalary deň bolmasa, ýagny $c_{0A} \neq c_{0B}$, onda onuň tizligini aşakdaky differensial deňleme bilen aňladyp bolýar:

$$-dc/dt = k \cdot c_A \cdot c_B.$$

Onda $c_A = c_{0A} - x$ we $c_B = c_{0B} - x$ baglanyşyklary göz önünde tutup, ol deňlemäni gaýtadan ýazyp bolýar:

$$dx/dt = k (c_{0A} - x)(c_{0B} - x), \quad (12.12)$$

bu ýerde x – A we B maddalaryň konsentrasiýalarynyň, reaksiýanyň başyndan t wagta çenli azalmagy, ýagny reaksiýa giren mukdary.

(12.12) deňlemäni wagt boýunça noldan t çenli we maddanyň reaksiýa giren mukdary boýunça noldan x -a çenli integrirläp alarys:

$$k = \frac{1}{t(c_{0A} - c_{0A})} \cdot \ln \frac{c_{0B}(c_{0A} - x)}{c_{0A}(c_{0B} - x)},$$

$$k = \frac{2,3}{t(c_{0A} - c_{0B})} \cdot \lg \frac{c_{0B}(c_{0A} - x)}{c_{0A}(c_{0B} - x)}.$$

Reaksiýanyň önümleriniň biri katalizator hökmünde hyzmat edýän *awtokatalitiki* reaksiýalar hem ikinji tertipli reaksiýalaryň hataryna girýärler. Bu reaksiýalarda katalizatoryň konsentrasiýasy wagtyň geçmegi bilen ulalýar, onda tizligiň differensial deňlemesi hem üýtgeýär :

$$dx/dt = k (c_{0A} + x)(c_{0B} - x).$$

Integrirlenenden soň aşakdaky görnüşe gelýär:

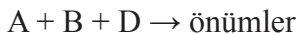
$$k = \frac{2,3}{t(c_{0A} - c_{0A})} \cdot \lg \frac{c_{0B}(c_{0A} + x)}{c_{0A}(c_{0B} - x)}.$$

Bu reaksiýalara mysal hökmünde, asetonyň ýodlaşma reaksiýasyny görkezmek bolar.

Üçünji tertipli reaksiýalar. Bu reaksiýalara H_2 , O_2 , Cl_2 , Br_2 ýaly maddalaryň NO bilen özara täsirleşmesi degişlidir:



Reagirleşýän maddalaryň her biri üçin aýratynlykda hususy tertibi bire deň bolan ýagdaýynda üçünji tertipli reaksiýanyň stehiometrik deňlemesini umumy görnüşde şeýle:



aňladyp bolýar. Reagentleriň başlangyç konsentrasiýalary deňlikde alnanda, ýagny

$$c_{0A} = c_{0B} = c_{0D} = c_0$$

bolanda, reaksiýanyň:

$$-dc/dt = k \cdot c_A \cdot c_B \cdot c_D = k c^3$$

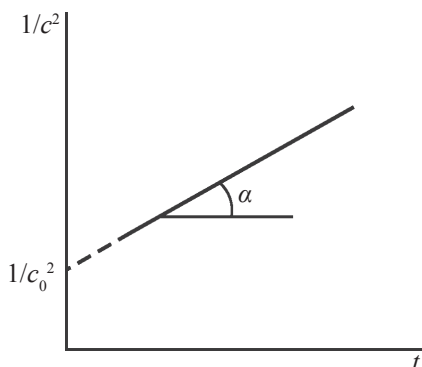
kinetiki deňlemesini integrirläp, alarys:

$$1/c^2 = 2k t + 1/c_0^2 \quad (12.13)$$

ýa-da

$$k = (1/2t) \cdot (1/c^2 - 1/c_0^2). \quad (12.14)$$

(12.13) deňleme $1/c^2 - t$ koordinatasynda gönümel baglanyşygy berýär (12.4-nji surat).



12.4-nji surat. Üçünji tertipli reaksiýa

(12.13) deňlemeden we grafikden peýdalanyň, reaksiýanyň tizlik konstantasynyň ortaça bahasyny tapyp bolýar:

$$\operatorname{tg} \alpha = 2k,$$

ýa-da

$$k = \operatorname{tg} (\alpha / 2).$$

(12.14) deňlemeden şol reaksiýanyň tizlik hemişeligini reaksiýanyň başyndan geçen dürli wagtlar üçin hasaplap bolýar (tapyň ululyklar deňräk çykýar). Üçünji tertipli reaksiýanyň tizlik hemişeliginiň ölçeg birligi: $(\text{kons.})^{-2} \cdot (\text{wagt})^{-1}$.

(12.14) deňleme ýarymöwrülişme wagty üçin (ýagny $c = c_0/2$) çözülende alynýar:

$$t_{1/2} = 3/(2k c_0^2).$$

Şeýlelikde, n tertipli reaksiýalar üçin tizlik hemişeligini we ýarym öwrülişme wagtyňy umumy görnüşde aşadaky deňlemeler arkaly

$$k = \frac{1}{t(n-1)} \cdot \left(\frac{1}{c^{(n-1)}} - \frac{1}{c_0^{(n-1)}} \right). \quad (12.15)$$

$$t_{1/2} = \text{const} / [k c_0^{(n-1)}] \quad (12.16)$$

aňladyp bolýar. Bu deňlemeler drob tertipli reaksiýalara hem degişlidir.

Tizlikleri reagirleşýän maddalaryň konsentrasiýalaryna bagly bolmaýan reaksiýalar hem gabat gelýärler. Bular ýaly reaksiýalara *nol tertipli reaksiýalar* diýilýär. Onda olaryň kinetiki deňlemesi:

$$dx/dt = k, \quad (12.17)$$

bu ýerde x – emele gelýän önümiň konsentrasiýasy.

(12.17) deňleme integrirlenende alynýar:

$$k = x/t. \quad (12.18)$$

Nol tertipli reaksiýalarda tizlik reagentleriň konsentrasiýalary bilen däl-de, başga faktorlar arkaly kesgitlenilýär. Mysal üçin, fotohimiki reaksiýalarda, ýuwdulan ýagtylyk mukdary ýa-da katalitiki reaksiýalarda, katalizatoryň mukdary bilen kesgitlenilýär.

§ 12.4. Reaksiýanyň tertibini we tizlik konstantasyny kesgitlemegiň usullary

Reaksiýanyň tertibini kesgitlemek üçin reagirleşýän maddalaryň konsentrasiýalarynyň, wagtyň geçmegi bilen üýtgemeginiň, tejribelerde tapylan bahalary gerek. Berlen madda boýunça reaksiýanyň tertibini tapmaklyk usullary iki topara bölünýär: differensial we integral usullar.

Differensial usullar reaksiýanyň tizliginiň deňlemesiniň differensial görnüşini ulanmaklyga esaslanandyr (dc/dt = k · cⁿ). Tejribeden alnan maglumatlar boýunça kinetiki egr (reagentiň konsentrasiýasynyň wagta bolan baglanyşygy, 12.1-nji suratda 1-nji egr) gurulýar. Reaksiýanyň tizligi şol egrä dürli nokatlarda galtaşma çyzygyny geçirip, grafiki usuly bilen kesgitlenilýär. Geçirilen galtaşma çyzygynyň egilme burçunyň tangensi, konsentrasiýanyň wagt boýunça üýtgemesine, başgaça aýdylanda, berlen madda boýunça berlen wagtda reaksiýanyň tizligine ($\omega = dc/dt$) deňdir.

Şol maglumatlaryň esasynda reaksiýanyň tertibini kesgitläp bolýar:

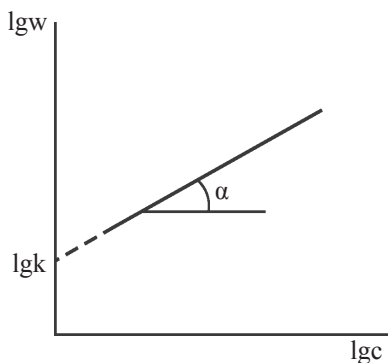
$$n = (\lg \omega_1 - \lg \omega_2) / (\lg c_1 - \lg c_2). \quad (12.19)$$

Berlen madda boýunça n tertipli reaksiýanyň tizliginiň aňlatmasy

$$\omega = k \cdot c^n,$$

logarifimlenende

$$\lg \omega = \lg k + n \cdot \lg c, \quad (12.20)$$



12.5-njy surat. Reaksiýanyň tertibiniň kesgitlenilişi

$\lg \omega - \lg c$ koordinatasýnda göni çyzyga degişli deňleme alynýar. Alnan göni çyzygyň egilme burçunyň tangensi berlen reaksiýanyň tertibine deňdir ($\operatorname{tg} \alpha = n$), $\lg \omega$ okunda kesilýän kesik bolsa, $\lg k$ deňdir (12.5-nji surat).

Kinetiki egrä dürli nokatlarda geçirilen galtaşma çyzygynyň egilme burçunyň tangensi kesgitlenende goýberilýän ujypsyz nätaklyklyklar (differensial usulynyň esasy kemçiligi), reaksiýanyň tizligi hasaplananda uly nätaklyklyga getirip

bilýär.

Integral usullary has takyk maglumatlary berýär. Bu *usullarda* reaksiýanyň tizligini kesgitlemek üçin kinetiki deňlemeler integral görnüşde ulanylýar:

a) deňlemäni saýlap-seçip almak usuly. Bu usul reaksiýanyň başyndan dürli wagt geçenden soň, reagirleşýän maddanyň tejribeden tapylan konsentrasiýalaryny reaksiýanyň kinetiki deňlemelerine goýup görmeklige esaslanandyr. Berlen temperaturada tejribeden alnan maglumatlar deňlemelere goýulanda, haýsy deňleme boýunça tizlik konstantasy üýtgemeyän ululyga eýe bolsa, şol deňleme-de reaksiýanyň tertibini kesgitleýär:

$$k = (2,3/t) \cdot \lg(c_0/c), \quad \text{I tertipli}$$

$$k = (1/t) \cdot (1/c - 1/c_0), \quad \text{II tertipli}$$

$$k = (1/2t) \cdot (1/c^2 - 1/c_0^2) \quad \text{III tertipli}$$

bularda c_0 – reagentiň başlangyç konsentrasiýasy, c – reagentiň, reaksiýanyň başyndan dürli wagt geçenden soň galan konsentrasiýasy.

b) grafiki usuly. Bu usuly ulanmak üçin kinetiki deňlemeler, degişlilikde, aşadaky görnüşde ýazylýarlar:

$$\lg c = -k/(2,3 \cdot t) + \lg c_0,$$

$$1/c = +k t + 1/c_0,$$

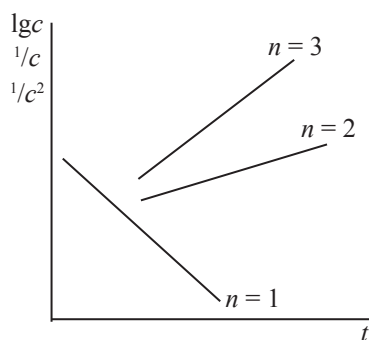
$$1/c^2 = +2 k t + 1/c_0^2.$$

Deňlemelerden görnüşi ýaly, başdaky maddanyň konsentrasiýasynyň wagta bagly bolan grafiği berlen reaksiýanyň tertibine degişli koordinatalarda göni çyzyk görnüşinde bolmaly (12.6-njy surat). Alnan göni çyzyklaryň egilme burçlarynyň tangensleri boýunça reaksiýanyň degişli tertibiniň tizlik hemişeligi hasaplanylýar:

$$k = -2,3 \cdot \operatorname{tg} \alpha, \quad \text{I tertipli}$$

$$k = \operatorname{tg} \alpha, \quad \text{II tertipli}$$

$$k = \operatorname{tg} \alpha/2. \quad \text{III tertipli}$$



12.6-njy surat. Dürli tertipli reaksiýalarda maddanyň konsentrasiýasynyň, degişli funksiýalarynyň wagta baglylygy

ç) **ýarymöwrülişme periody boýunça kesgitlemek usuly.** Ýarym – öwrülişme wagty $t_{1/2}$ üçin degişli deňlemelere $c = 0,5 \cdot c_0$ goýup alyp bolýar:

$$t_{1/2} = 0,693 / k, \quad \text{I tertipli}$$

$$t_{1/2} = (1/k) \cdot c_0, \quad \text{II tertipli}$$

$$t_{1/2} = (3/2) \cdot k \cdot c_0^2. \quad \text{III tertipli}$$

Bu usul bilen reaksiýanyň tertibini kesgitlemek üçin, öwrenilýän maddanyň başlangyç konsentrasiýasyny üýtgedip, birnäçe tejribe geçirilýär we şol maddanyň ýarymöwrülişme wagty tapylýar. Ýokardaky deňlemelerden görnüşi ýaly, eger-de $n = 1$ bolsa, onda ýarymöwrülişme wagty maddanyň başlangyç konsentrasiýasyna bagly bolmaly däl. Onda bular ýaly reaksiýada her bir indiki ýarymöwrülişme wagty geçenden soň, reagentiň galan mukdarynyň ýarysy reagirleşer.

Eger-de $n = 2$ bolsa, onda ýarym öwrülişme wagty başlangyç konsentrasiýa ters proporsionaldyr; eger-de $n = 3$ bolsa, onda ýarymöwrülişme wagty başlangyç konsentrasiýanyň kwadratyna ters proporsionaldyr. Şeýlelikde, $t_{1/2} - c_0$ baglanyşygyň esasynda, reaksiýanyň tertibini ýeňillik bilen kesgitläp bolýar.

n tertipli reaksiýanyň ýarymöwrülişme wagtyny hasaplamagyň aňlatmasyny umumy görnüşde şeýle ýazyp bolýar:

$$t_{1/2} = \text{const}/c_0^{(n-1)}. \quad (12.21)$$

Reaksiýanyň tertibini kesgitlemek üçin, reagentiň iki dürli c_0^I we c_0^{II} başlangyç konsentrasiýalaryny alyp, geçirilen tejribelerden alynýan ýarymöwrülişme wagtyndan hem peýdalanyp bolýar. Alnan maglumatlary (12.21) deňlemä goýup, ony c_0 we $t_{1/2}$ iki sany bahalary üçin logarifmläp

$$\lg t_{1/2}^I = \lg(\text{const}) - (n - 1) \cdot \lg c_0^I$$

$$\lg t_{1/2}^{II} = \lg(\text{const}) - (n - 1) \cdot \lg c_0^{II},$$

iki näbellili iki deňleme alyp bolýar. Olary bilelikde çözüäris:

$$\lg t_{1/2}^I - \lg t_{1/2}^{II} = (n - 1) \cdot (\lg c_0^{II} - \lg c_0^I);$$

$$n - 1 = (\lg t_{1/2}^I - \lg t_{1/2}^{II}) / (\lg c_0^{II} - \lg c_0^I)$$

ýa-da

$$n = (\lg t_{1/2}^I - \lg t_{1/2}^{II}) / (\lg c_0^{II} - \lg c_0^I) + 1.$$

Bu deňlemeden reaksiýanyň tertibini berlen reagent boýunça tapyp bolýar.

13.ÝAPYK SISTEMADA GEÇÝÄN ÇYLŞYRYMLY REAKSIÝALAR

§ 13.1. Esasy düşünjeler

Himiki reaksiýalaryň aglabasy çylşyrymly bolup, birnäçe elementar basgançakdan ybarat bolýar. Şonuň bilen birwagtda dürli-dürli çylşyrymly reaksiýalary birnäçe sadaja çylşyrymly reaksiýalaryň toparyna getirip bolýar: yzygider, parallel we öwrülişikli reaksiýalar.

Haçanda berlen prosesin hemme kada-kanunlary, basgançaklaryň haýsy hem bolsa biriniň kinetiki parametrleri bilen kesgitleňýän bolsa, şol basgançaga *kesgitleýji* (limitirleýji) basgançak diýilýär. *Yzygider* reaksiýalarda kesgitleýji basgançak hökmünde, tizlik konstantasy, beýlekileriňkiden has kiçi bolan basgançak kabul edilýär. *Parallel* reaksiýalarda bolsa, tizlik konstantasy, beýlekileriňkä görä has ýokary bolan basgançak kesgitleýji basgançak diýlip hasaplanylýar. Eger-de çylşyrymly reaksiýada basgançaklar tizlikleri boýunça birmeňzeşräk bolsalar, onda şol reaksiýada *kesgitleýji basgançak ýok* diýilýär.

Çylşyrymly reaksiýalaryň kinetikasy öwrenilende, elementar basgançaklaryň *garaşsyz geçmegi*, yagny her bir aýratyn reaksiýanyň tizligi, şonuň bilen birwagtda geçýän beýleki reaksiýalaryň geçýändigine bagly däl diýilýän *çaklama* kabul edilýär. Ol bolsa, çylşyrymly reaksiýalar üçin özboluşly düzgün bolup galdy. Ýapyk sistemada geçýän *çylşyrymly gomogen reaksiýalaryň* formal kinetikasyna aýratyn seredeliň.

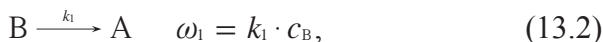
§ 13.2. Yzygider reaksiýalar

Çylşyrymly reaksiýalaryň köpüsi birnäçe yzygider elementar basgançakdan ybarat bolýar. Sonda bir basgançakda emele gelýän aralyk maddalar indiki basgançakda sarp edilýärler:



bu ýerde B – başdaky madda, A – aralyk madda, θ – önüm.

Reaksiýany basgançaklar görnüşinde ýazyp, her biri üçin kinetiki deňlemäni alyp bolýar (olar I tertipli reaksiýanyň kada-kanunlaryna boýun egýärler diýlip kabul edilýär):



bu ýerde c_B , c_A – degişlilikde, B we A maddalaryň reaksiýanyň başyndan t wagt geçenden soňky konsentراسiýalary; k_1 we k_2 – basgançaklaryň tizlik konstantalary.

Basgançaklaryň ikisiniň hem *tizlik konstantalary belli diýip*, hasap edip, maddalaryň üçüsiniň hem konsentراسiýasynyň wagta görä üýtgeýşini tapyp bolýar. Reaksiýanyň başynda, ýagny $t = 0$ bolanda, $c_B = c_{0B}$, $c_A = 0$, $c_\theta = 0$.

B maddanyň konsentراسiýasynyň üýtgeýşi differensial görnüşde:

$$-\frac{dc_B}{dt} = k_1 \cdot c_B. \quad (13.4)$$

Ondan kesgitli integral alarys:

$$\ln \frac{c_B}{c_{0B}} = -k_1 \cdot t \quad (13.5)$$

ýa-da

$$c_B = c_{0B} \cdot e^{-k_1 t}, \quad (13.6)$$

bu ýerde c_{0B} – B maddanyň başlangyç konsentراسiýasy. Bu denleme B maddanyň konsentراسiýasyny islendik t wagt üçin hasaplamaga mümkinçilik berýär.

A madda aralyk bolup, onuň emele gelmesiniň kinetiki deňlemesi:

$$\frac{dc_A'}{dt} = k_1 \cdot c_B$$

we onuň dargamasy:

$$\frac{dc_A''}{dt} = -k_2 \cdot c_A.$$

Onda A maddanyň konsentراسiýasynyň umumy üýtgemesi:

$$\frac{dc_A}{dt} = k_1 \cdot c_B - k_2 \cdot c_A. \quad (13.7)$$

Bu deňlemede c_B bahasyny (13.6) deňlemeden alýarys hem-de degişli matematiki öwrülmeler gecirip, integrirlenenden soň

$$c_A = \frac{k_1}{k_2 - k_1} c_{0B} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (13.8)$$

alynýar. Bu aňlatmadan aralyk A maddanyň konsentrasiýasyny hasaplap bolýar.

Önümiň c_θ konsentrasiýasyny hasaplamak üçin aňlatmany maddý balansyň deňlemesini ulanyp tapyp bolýar:

$$\begin{aligned} c_\theta &= c_{0B} - c_B - c_A; \\ c_\theta &= c_{0B} - c_{0B} \cdot e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_2 - k_1} c_{0B} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}); \\ c_\theta &= c_{0B} \left[1 - e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_2 - k_1} c_{0B} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \right] = \\ &= c_{0B} \left(1 - e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right), \\ c_\theta &= c_{0B} \left(1 - e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right). \end{aligned} \quad (13.9)$$

(13.6), (13.8) we (13.9) deňlemeleri $c = f(t)$ koordinatalarda şekillendirip, kinetiki egri-leri alýarys (13.1-nji surat).

Görnüsi ýaly, aralyk maddanyň kinetiki egrisinde *maksimum* nokady bar. Bu nokat aralyk maddanyň iň köp mukdaryna degişli. Maksimum nokadyň ($c_{A\max}$, t_{\max}) koordinatalaryny, $dc_A/dt = 0$ şertden peýdalanylýp aňsat kesgitlep bolýar.

(13.7) deňlemäni wagt boýunça differensiallap, degişli öwrülişmelerden soň alarys:

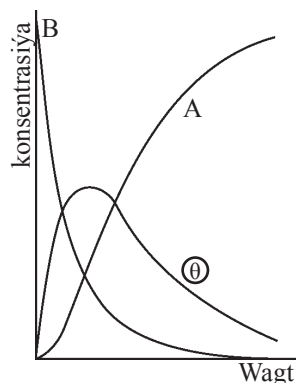
$$t_{\max} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}, \quad (13.10)$$

$$\text{ýa-da} \quad t_{\max} = \frac{\ln \gamma}{k_1 (\gamma - 1)}, \quad (13.11)$$

$$\text{bu ýerde} \quad \gamma = \frac{k_2}{k_1}.$$

(13.10) deňlemäni (13.8) aňlatma goýup, $c_{A\max}$ hasaplar ýaly deňleme alyp bolýar:

$$c_{A\max} = c_{0B} \cdot \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2}} \quad (13.12)$$



13.1-nji surat. Yzygider reaksiýada reagentleriň konsentrasiýalarynyň üýtgeýşi

ýa-da

$$C_{A\max} = C_{0B} \cdot \gamma^{\frac{\gamma}{1-\gamma}}. \quad (13.13)$$

Hasaplamalardan görnüşi ýaly, aralyk maddanyň kinetiki egrisinde, maksimum nokadyň koordinatalary, reaksiýalaryň tizlik konstantalarynyň absolýut bahalaryna bagly bolman, eýsem, diňe k_2/k_1 gatnasyk bilen kesgitlenilýär. k_2/k_1 gatnaşygyň ulalmagy bilen, kinetiki egride maksimum peselýär we koordinatalaryň başyna tarap süýşýär. Şeýlelikde, *tizlik konstantalaryň bahalary belli diýip kabul edip, maddalaryň konsentراسیalaryny hasaplamak üçin kinetiki deňlemeler* alyndy.

Indi *maddalaryň konsentراسیalary belli diýip* hasap edip, tizlik konstantalary üçin deňlemeleri alarys. (13.6) deňlemäni çözüp tapýarys:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{c} \quad (13.14)$$

ýa-da

$$k_1 = \frac{2,3}{t} \lg \frac{C_0}{c}. \quad (13.15)$$

Indi k_2 üçin deňleme alýarys. Onuň üçin (13.13) deňlemäni logarifmleýäris:

$$\ln \frac{C_{A\max}}{C_{0B}} = \frac{1}{1-\gamma} \ln \gamma. \quad (13.16)$$

(13.11) deňlemäni üýtgedip ýazýarys:

$$\ln \gamma = k_1 (\gamma - 1) t_{\max}; \quad (13.17)$$

(13.16) we (13.17) deňlemeleri deňşdirip alyp bolýar:

$$\ln \frac{C_{0B}}{C_{A\max}} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \cdot k_1 (\gamma - 1) \cdot t_{\max};$$

$$\ln \frac{C_{0B}}{C_{A\max}} = \frac{k_2}{k_1} \cdot k_1 \cdot t_{\max};$$

$$k_2 = \frac{1}{t_{\max}} \ln \frac{C_{0B}}{C_{A\max}} \quad (13.18)$$

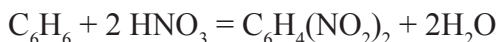
ýa-da

$$k_2 = \frac{2,3}{t_{\max}} \lg \frac{C_{0B}}{C_{A\max}}. \quad (13.19)$$

Şeýlelikde, *zyygider reaksiýanyň kinetiki parametrlerini doly kesgitläp* bolýar.

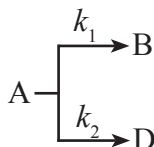
§ 13.3. Parallel reaksiýalar

Reaksiýa garyndysy şol birwagtda birnäçe ugur boýunça himiki öwrülmelere sezewar bolmak bilen geçýän reaksiýalara parallel reaksiýalar diýilýär. Mysal üçin, benzol nitirlenende:



birwagtda *orta*, *meta* we *para* dinitrobenzol emele gelýär.

A madda şol birwagtda B we D maddalara dargaýar diýip, hasap edeliň:



Reaksiýalaryň ikisi hem I tertip boýunça geçýär diýip, A madda boýunça kinetiki deňleme ýazýarys:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A - k_2 c_A = -(k_1 + k_2) \cdot c_A, \quad (13.20)$$

bu ýerde c_A – berlen A maddanyň reaksiýanyň başyndan t wagt geçenden soň, galan konsentrasiýasy.

(13.20) deňlemäni kesgitli aralykda integrirläp alýarys:

$$c_A = c_{0A} \cdot e^{-(k_1 + k_2)t}, \quad (13.21)$$

bu deňlemeden tizlik konstantalarynyň bahalary boýunça islendik wagtda A maddanyň konsentrasiýasyny hasaplap bolýar.

B we D maddalaryň emele gelme tizlikleri:

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A \quad (13.22)$$

we

$$\frac{dc_D}{dt} = k_2 \cdot c_A. \quad (13.23)$$

(13.21) deňlemeden c_A bahasyny, (13.22) we (13.23) aňlatmalara goýup alýarys:

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 \cdot c_{0A} \cdot e^{-(k_1 + k_2)t}, \quad (13.24)$$

$$\frac{dc_D}{dt} = k_2 \cdot c_{0A} \cdot e^{-(k_1 + k_2)t}. \quad (13.25)$$

(13.24) we (13.25) deňlemeleri integrirläp:

$$c_B = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \cdot c_{0A} (1 - e^{-(k_1 + k_2)t}) = \frac{k_1}{k_1 + k_2} (c_{0A} - c_A), \quad (13.26)$$

$$c_D = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \cdot c_{0A} (1 - e^{-(k_1 + k_2)t}) = \frac{k_2}{k_1 + k_2} (c_{0A} - c_A) \quad (13.27)$$

alyp bolýar.

Şeýlelikde, A maddanyň B we D maddalara öwrülme paýlary, islendik wagt, degişlilikde:

$$\frac{k_1}{k_1 + k_2} \text{ we } \frac{k_2}{k_1 + k_2}$$

gatnaşyklar bilen kesgitlenýär.

Başgaça aýdylanda, alynýan önümleriň göräleýin mukdary parallel reaksiýalaryň tizlikleriniň gatnaşygy bilen kesgitlenilýär.

Eger-de $k_1 \gg k_2$ bolsa, (13.26) deňlemeden:

$$c_B = c_{0A} \cdot e^{(1 - k_1)t} \quad (13.28)$$

gelip çykýar. B maddanyň emele gelme reaksiýasy kesgitleýji bolýar.

Reagentleriň konsentrasiýalary dürli wagtda belli bolsa, reaksiýalaryň tizlik konstantalaryny hasaplap bolýar:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{0A}}{c_A} = \frac{2,3}{t} \lg \frac{c_{0A}}{c_A}. \quad (13.29)$$

Bu deňlemeden tizlik konstantalarynyň jemi tapylýar.

(13.26) deňlemäni (13.27) deňlemä bölüp,

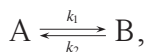
$$\frac{c_B}{c_D} = \frac{k_1}{k_2} \quad (13.30)$$

alynýan aňlatmadan tizlikleriň gatnaşyklaryny kesgitlep bolýar.

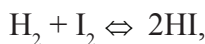
(13.29) we (13.30) deňlemeleri bilelikde çözüp, tizlik konstantalarynyň her birini aýratynlykda hasaplap bolýar.

§ 13.4. Öwrülişikli reaksiýalar

Berlen reaksiýa I tertipli gönümel we garşy elementar basgançaklardan ybarat diýip hasap edeliň:



bu ýerde k_1 we k_2 – göni we garşy elementar reaksiýalaryň, degişlilikde, tizlik konstantalary. Bu reaksiýa mysal edip, wodorodyň ýod bilen täsirleşmesini



görkezip bolýar.

Öwrülišikli reaksiýanyň umumy tizligi göni we garşy elementar basgançaklaryň tizlikleriniň tapawudyna deňdir:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 \cdot c_A + k_2 \cdot c_B, \quad (13.31)$$

bu ýerde c_A we c_B – deňişlilikde, A we B maddalaryň t wagta deňişli konsentrasiýalary.

Deňagramlylyk ýagdaýyna ýetende göni we garşy reaksiýalaryň tizlikleri deňleşýärler, umumy tizlik bolsa nola deň bolýar:

$$\frac{dc_A}{dt} = 0.$$

Onda deňagramlylyk ýagdaýy üçin (13.31) deňlemäni şeýle:

$$k_1 c_{A(d)} = k_2 c_{B(d)} \quad (13.32)$$

ýazyp bolýar ýa-da

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{B(d)}}{c_{A(d)}}, \quad (13.33)$$

bu ýerde $c_{A(d)}$ we $c_{B(d)}$ – deňişlilikde, A we B maddalaryň deňagramlylyk konsentrasiýalary. Bu deňlemäniň sag tarapy reaksiýanyň deňagramlylyk K konstantasyna deň. Onda şol deňlemeden:

$$K = \frac{k_1}{k_2}. \quad (13.34)$$

Görnüşi ýaly deňagramlylyk konstantasy göni we garşy geçýän elementar reaksiýalaryň tizlik konstantalarynyň gatnaşygyna deň bolýar.

Massanyň saklama kanunyndan peýdalanyp,

$$c_{0A} = c_A + c_B \quad (13.35)$$

reaksiýanyň tizligini, (13.31) deňlemede ýerine goýup, şeýle:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 \cdot c_A + k_2 (c_{0A} - c_A), \quad (13.36)$$

$$\frac{dc_A}{dt} = k_2 \cdot c_{0A} - (k_1 + k_2) c_A, \quad (13.37)$$

aňladyp bolýar. (13.37) deňlemäni integrirläp alarys:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{(k_1 + k_2) c_A - k_2 \cdot c_{0A}}{k_1 \cdot c_{0A}}. \quad (13.38)$$

(13.33) deňlemeden peýdalanyň, (13.38) deňlemde A maddanyň başlangyç konsentrasiýasyny reagentleriň deňagramlyk konsentrasiýalaryna çalşyp bolýar:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{0A} - c_{A(d)}}{c_{A(d)}}, \quad (13.39)$$

$$k_1 \cdot c_{A(d)} = k_2 c_{0A} - k_2 c_{A(d)}, \quad (13.40)$$

$$k_2 \cdot c_{0A} = k_1 c_{A(d)} + k_2 \cdot c_{A(d)} = (k_1 + k_2) c_{A(d)}. \quad (13.41)$$

Şonuň ýaly-da:

$$k_1 \cdot c_{0A} = (k_1 + k_2) \cdot c_{B(d)}. \quad (13.42)$$

(12.41) we (12.42) deňlemeleri (12.38) aňlatma goýup ýazyp bolýar:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{(k_1 + k_2) c_A - (k_1 + k_2) c_{A(d)}}{(k_1 + k_2) c_{B(d)}}$$

ýa-da

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_A - c_{A(d)}}{c_{B(d)}}. \quad (13.43)$$

Şeýlelikde, $(k_1 + k_2)$ jemi we $\frac{k_1}{k_2}$ gatnaşygy bilip, öwrülişikli reaksiýalaryň tizlik konstantalarynyň her birini aýratynlykda kesgitläp bolýar.

Öwrülişikli reaksiýalar deňagramlylyk ýagdaýyna çenli öz aky-myna geçýärler, sistemanyň şol ýagdaýy hemişelik düzümi bilen häsiýetlendirilýär.

§ 13.5. Gomogen sistemada geçýän himiki reaksiýanyň tizliginiň we tizlik konstantasynyň temperatura baglylygy

Himiki reaksiýalaryň tizligi temperaturanyň ýokarlanmagy bilen ulalýar. Gomogen reaksiýalar üçin bu baglanyşyk Want-Goff düzgüni bilen aňladylýar:

temperatura her bir 10 gradusa galdyrylanda, reaksiýanyň tizligi $2 \div 4$ esse ýokarlanýar, ýagny:

$$k_{(T+10)} / k_T = 2 \div 4 = \gamma, \quad (13.44)$$

bu ýerde k_T – reaksiýanyň tizlik hemişeliginiň T temperaturadaky bahasy, $k_{(T+10)}$ – şol reaksiýanyň tizlik hemişeliginiň $(T + 10)$ temperaturadaky bahasy, γ – reaksiýanyň tizliginiň temperatura koeffisiýenti.

Temperaturanyň uly bolmadyk aralygy üçin Want-Goff düzgünini aşakdaky görnüşde ýazyp bolýar:

$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{(T_2 - T_1)/10} \quad (13.45)$$

ýa-da

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{T_2 - T_1}{10} \cdot \lg \gamma, \quad (13.46)$$

bu ýerde k_1 we k_2 – degişlilikde, T_1 we T_2 temperaturalarda reaksiýanyň tizlik konstantalary.

Reaksiýanyň tizliginiň temperatura baglylygy has takyk görnüşde, *Arrenius deňlemesi* arkaly aňladylýar:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{R \cdot T^2}, \quad (13.47)$$

bu ýerde k – tizlik hemişeligi, T – temperatura (K), R – uniwersal gaz hemişeligi (8,31 J/(mol·K)), E – işjeňleşme energiýasy (J/mol).

Çakyşma nazaryýeti boýunça *işjeňleşme energiýasy* diýlip, reaksiýa girýän bölejiklere çakyşanlarynda, netijeli özara täsirleşip bilmekleri üçin gerek bolan minimum artykmaç energiýa (1 mol hasabynda) aýdylýar. Energiýalary E deň ýa-da ondan hem uly bolan bölejiklere, *işjeň bölejikler* diýilýär. Ol energiýa reaksiýanyň energietiki päsgeçiliginini ýeňip geçmäge gerek bolan energiýadyr. Çakyşýan bölejikleriň energiýalarynyň jemi, berlen reaksiýa üçin mahsus bolan işjeňleşme energiýasyna deň ýa-da ondan uly bolsa, şol çakyşmalar ýerine düşüp, bölejikler özara täsirleşip bilýärler.

Reaksiýanyň işjeňleşme energiýasy tejribeden alnan maglumatlaryň esasynda tapylýar. Arrenius deňlemesini T_1 -den T_2 -ä çenli integrirläp alarys:

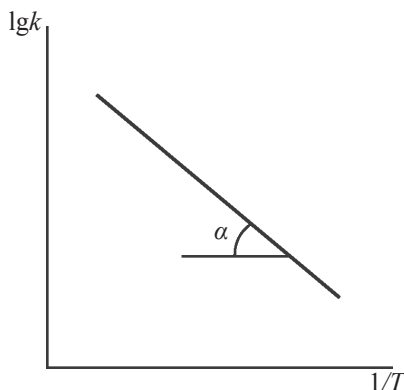
$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

ýa-da

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{2,3 \cdot R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (13.48)$$

Bu deňlemeleriň kömegi bilen iki temperaturada tizlik hemişeliginiň belli bahalaryndan peýdalanyň, reaksiýanyň *işjeňleşme* energiýasyny hasaplap bolýar.

Işjeňleşme energiýasynyň tapylan bahasyndan peýdalanyň, reaksiýanyň tizlik konstantasyny, başga bir temperatura üçin kesgitläp bolýar.



13.2-nji surat.

Reaksiýanyň tizlik konstantasynyň temperatura baglylygy

Dürli temperaturalarda tizlik hemişeligi belli bolup, Arrenius deňlemesi kesgitsiz integrirlenenden soň alynýan aňlatma:

$$\lg k = -\frac{E}{2,3 \cdot R \cdot T} + \text{const}. \quad (13.49)$$

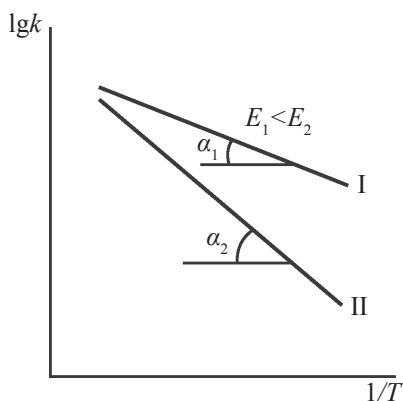
Bu deňlemä degişli bolan, $\lg k - 1/T$ grafiki baglanyşmadan peýdalanyň (13.2-nji surat), reaksiýanyň *işjeňleşme* energiýasyny tapyp bolýar. Grafikden we (13.48) deňlemeden:

$$\text{tg} \alpha = -E/(2,3 \cdot R)$$

ýa-da

$$E = -2,3 \cdot R \text{ tg} \alpha.$$

Görnüşi ýaly, *işjeňleşme* energiýasynyň birligi uniwersal gaz hemişeliginiň birligine baglydyr. Birlikleriň halkara sistemasynda *işjeňleşme* energiýasy, J/mol-da aňladylýar.



13.3-nji surat.
Reaksiýanyň tizliginiň temperatura baglylyk derejesi

Şeýlelikde, *işjeňleşme energiýasy*, reaksiýanyň esasy kinetiki parametri bolup, reaksiýanyň tizliginiň temperatura baglylygyny häsiýetlendirýär (özi temperatura bagly däl ululykdyr). Berlen temperaturada, hemme şertleri deň bolan iki sany reaksiýanyň, *işjeňleşme energiýasy pes bolanyň tizligi* ýokarydyr (13.3-nji surat, I). Emma temperaturanyň beýgelmegi bilen reaksiýanyň *tizliginiň ulalmak derejesi deňeşdirilende* bolsa, *işjeňleşme energiýasy ýokary bolan reaksiýanyňky* uludyr (13.3-nji surat, II).

14. HIMIKI KINETIKANYŇ NAZARY ESASLARY

§ 14.1. İşjeň çakyşmalar nazaryýeti. İşjeň çakyşma we giňişlik faktory

Islendik himiki reaksiýa başlangyç maddalaryň molekulalarynyň, şeýle-de, aýratyn atomlaryň, radikallaryň, ionlaryň we beýleki bölejikleriň gatnaşmagynda geçýän birnäçe aralyk proseslerden durýar. Bir basgançakda geçýän şolar ýaly aralyk proseslere *elementar himiki aktlar* diýilýär.

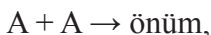
Arrenius tarapyndan *işjeň çakyşmalar nazaryýeti* öňe sürülen. Ol nazaryýet boýunça, diňe potensial barýeri (päsgeçiligi) aşyp geçmäge ýeterlik energiýasy bolan hem-de giňişlikde birek-birege oňaly ýerleşen işjeň bölejikler çakyşanda, özara täsirleşme amala aşýar. Şeýlelikde, reaksiýanyň geçmegi üçin bölejikler çakyşanlarynda, *işjeňleşme energiýasy* diýip atlandyrylýan berlen temperatura degişli sistemanyň ortaça energiýasy bilen deňeşdirilende, käbir artykmaç energiýa eýe bolmalydyrlar. Bu nazaryýet boýunça, *başlangyç maddalaryň ahyrky önümlere öwrülme akty, işjeň molekulalaryň çakyşan pursady bada-bat amala aşýar* diýlip hasaplanylýar.

Molekulýar-kinetiki nazaryýete laýyklykda, *işjeňleşme energiýasy*, işjeň çakyşmalaryň ortaça energiýasy bilen hemme çakyşmalaryň ortaça energiýasynyň arasyndaky tapawuda deň. Hasaplamalardan görnüşi ýaly, işjeň molekulalaryň paýy $\approx 10^{-20}$ -den 10^{-10} -a çenli aralykda bolýar; netijeli çakyşmalaryň sany örän az.

Bölejikleriň işjeňleşmesiniň dürli-dürli çeşmeleri bolup bilýär. Gomogen gaz reaksiýalarda işjeňleşmegiň esasy çeşmesi bolup çakyşmalar hyzmat edýärler. Olaryň paýy bolsa *energiýalar boýunça paylanma kanuny* (Bolsman) boýunça kesgitlenilýär hem-de temperatura baglylykda ulalýar. Geterogen katalitiki reaksiýalarda işjeňleşme çeşmesi bolup, katalizatoryň üstünde reagirleşýän molekulalaryň adsorbsiýasy netijesinde, olarda geçýän üýtgeşmeler hyzmat edip bil-

ýärler. Şonuň ýaly-da, işjeňleşme daşky çeşmeleriň hasabyna hem bolup biler. Muňa fotohimiki reaksiýalarda bolup geçýän ýagtylygyň ýuwudylmasy mysal bolup biler.

Gomogen gaz reaksiýalaryna garalyň:

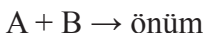


görnüşli bimolekulýar reaksiýa üçin gazlaryň molekulýar-kinetiki nazaryýetine laýyklykda, 1m^3 göwrümde, 1 sekundyň dowamynda, molekulalaryň arasynda çakyşmalaryň umumy sany:

$$L_0 = 2 \cdot n^2 \cdot d^2 \left(\frac{\pi k T}{m} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (14.1)$$

bu ýerde n – molekulalaryň 1m^3 -däki sany, m – molekulanyň mas-sasy (kg), d – molekulanyň diametri (m), k – Bolsman konstantasy, $\left(\frac{R}{N_A} \right)$.

Eger-de sistemada molekulalaryň iki dürli görnüşi reagirleşýän bolsa,



onda:

$$L_0 = n_1 \cdot n_2 \cdot d_{1,2}^2 \left[8\pi k T \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (14.2)$$

Bolsman paýlanma kanunynyň esasynda hasaplanan işjeň molekulalaryň çakyşma sany L_a aşakdaky gatnaşyk bilen kesgitlenilýär:

$$L_a = L_0 \cdot e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (14.3)$$

bu ýerde E' – işjeňleşme energiýasy.

Işjeň çakyşmalar nazaryýetinden we molekulýar-kinetiki garaýyşdan ugur alyp, reaksiýanyň tizlik konstantasy üçin deňleme çykaryp bolýar.

Nazaryýete laýyklykda, işjeň çakyşmalaryň sany reagirleşýän A we B molekulalaryň sanyna deň:

$$L_a = - \frac{dn_1}{dt}. \quad (14.4)$$

Himiki kinetikanyň esasy postulaty boýunça:

$$v = kc_1 c_2, \quad (14.5)$$

bu ýerde k – tizlik konstantasy, c_1 we c_2 – degişlilikde, A we B maddalaryň konsentrasiýalary (mol/m^3), şeýle-de:

$$c_1 = n_1/N_A; \quad c_2 = n_2/N_A,$$

bu ýerde n_1 we n_2 – A we B molekulalaryň, degişlilikde, 1m^3 -däki sany, N_A – Awogadro hemişeligi, $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Onda

$$L_a = -N_A \cdot \frac{dc_1}{dt}, \quad (14.6)$$

bu ýerde $\frac{dc_1}{dt}$ – reaksiýanyň A madda boýunça tizligi (v):

$$L_a = N_A \cdot v \quad (14.7)$$

bu ýerden

$$v = \frac{L_a}{N_A} = \frac{L_0}{N_A} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (14.8)$$

alarys. Soňky deňlemäni (14.5) aňlatma bilen deňeşdirip ýazyp bolýar:

$$k = \frac{V}{c_1 \cdot c_2} = \frac{L_0}{c_1 \cdot c_2} \cdot \frac{1}{N_A} \cdot e^{-\frac{E'}{RT}} = \frac{L_0}{\frac{n_1}{N_A} \cdot \frac{n_2}{N_A}} \cdot \frac{1}{N_A} \cdot e^{-\frac{E'}{RT}}$$

$$k = \frac{L_0 \cdot N_A}{n_1 \cdot n_2} \cdot e^{-\frac{E'}{RT}}. \quad (14.9)$$

Bu deňlemede L_0 bahasyny goýup alarys:

$$k = B \cdot e^{-\frac{E'}{RT}}, \quad (14.10)$$

bu ýerde

$$B = \frac{L_0 \cdot N_A}{n_1 \cdot n_2} = d_{12}^2 \cdot N_A \left[8\pi k \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \cdot T^{\frac{1}{2}}$$

ýa-da:

$$B = B' \cdot T^{\frac{1}{2}}, \quad (14.11)$$

bu ýerde

$$B' = d_{12}^2 \cdot N_A \left[8\pi k \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (14.12)$$

(14.10) we (14.11) deňlemeleri bilelikde çözüp alýarys:

$$k = B' \cdot T^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{E'}{RT}} \quad (14.13)$$

Alnan deňlemäni logarifmleýäris:

$$\ln k = \ln B' + \frac{1}{2} \ln T - \frac{E'}{RT} \quad (14.14)$$

we temperatura boýunça differensirleýäris:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{T} + \frac{E'}{KT^2} \quad (14.15)$$

ýa-da

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\frac{1}{2}RT + E'}{RT^2}. \quad (14.16)$$

Bu aňlatmany Arrhenius deňlemesiniň

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (14.17)$$

differensial görnüşi bilen deňeşdirip, ýazyp bolar:

$$E = \frac{1}{2}RT + E'. \quad (14.18)$$

Adaty temperaturalarda ($300 \div 400$ K), $\frac{1}{2} \cdot RT$ goşulyjy $\approx 1,3 \div 1,6$ kJ/mol bolýar. Himiki reaksiýalaryň işjeňleşme energiýasynyň 50-den 200 kJ/mol-a çenli töwerekde bolýandygyny göz önünde tutup, kinetiki hasaplamalarda $E = E'$ diýip, kabul edip bolýar. Başgaça aýdylanda, tejribeleriň maglumatlarynyň esasynda Arrhenius deňlemesi boýunça kesgitlenen işjeňleşme energiýasyny, tizlik konstantasynyň nazary hasaplamalarynda hem ulanyp boljakdygyny aňladýar.

Şeýlelikde, Arrhenius deňlemesi işjeň çakyşmalar nazaryýeti bilen esaslandyrylýar. Reaksiýanyň tizlik konstantasynyň temperatura baglylygynyň nazaryýetden alnany $k = B \cdot e^{-\frac{E'}{RT}}$, Arrhenius deňlemesi $k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$ bilen deňeşdirilende, $A \approx B$ görünýär. Ýagny A eksponenta köpeldijisi manysy boýunça *çakyşma faktory* B bolup, nazary usul bilen hasaplanyp bilner. Şonuň bilen birwagtda, tejribelerden tapylan eksponenta köpeldijisiniň bahasy nazary hasaplananlar bilen köp ýagdaýlarda gabat hem gelmeýär. Köplenç, nazaryýetden hasaplanan B -niň bahasy tejribeden alnan A -nyň bahasyndan has uly bolýar. Şol sebäpli, nazary hasaplamalaryň tejribe maglumatlaryndan tapawudyny göz önünde tutýan köpeldiji P girizilýär. Ol köpeldiji *steriki* (giňişlik) ýa-da *entropiýa* faktory diýlip atlandyrylýar:

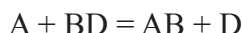
$$k = P \cdot B \cdot e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (14.19)$$

Steriki faktor P çakyşmalarda bölejikleriň giňişlikde kesgitli geometriki ýerleşişiniň, ähtimallygyny häsiýetlendirýär. Ol bolsa molekulanyň hemme ýeriniň reagirleşme ukybynyň deň derejede däl-digi bilen bagly bolýar.

§ 14.2. Geçiş ýagdaý nazaryýeti (işjeňleşen kompleks)

Işjeňleşen kompleks ýa-da geçiş ýagdaý nazaryýeti, molekulalaryň özaratäsirleşme elementar aktynda, himiki baglanyşyklar usuldan *täzeden gurulýar diýen garayýşa* esaslanýar. Şonda täzeden gurulma, başdaky molekulalaryň atomlarynyň başlangyç konfigurasiýasynyň, reaksiýanyň önümlerindäki ahyrky ýagdaýa geçmesi, atomara uzynlyklaryň üznüksiz üýtgemegi bilen amala aşýar diýlip hasap edilýär.

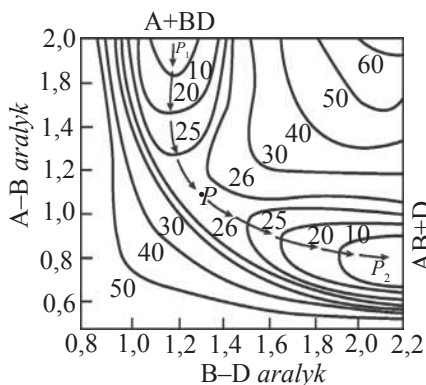
Maddalar başlangyç we ahyrky ýagdaýlarynda dürli energetiki ýagdaýda bolýarlar. Himiki öwrülişmäniň dowamynda, käbir aralyk, «*geçiş ýagdaýy*» diýlip, atlandyrylýan ýagdaýa ýetilýär. Şonda ilkinji baglanyşyklar süýnüp heniz üzülmeýärler, täzeleri bolsa ýaňy emele gelýärler. Şol aralyk şekile, *işjeňleşen kompleks* diýilýär. Ol potensial barýeriň depesinde ýerleşýär. Şol sebäpli, onuň ýagdaýy durnuksyz bolýar we ony aralyk bölejik ýa-da molekula diýip, hasap edip bolmaýar. Bu nazaryýete düşünmek üçin,



reaksiýanyň mehanizmine seredeliň. İşjeňleşen kompleks nazaryýetine laýyklykda A atom BD molekula bilen ýakynlaşanda, $B - D$ baglanyşyk gowşaýar we täze $A - B$ baglanyşyk döräp başlaýar. Proses AB molekulanyň we D atomyň emele gelmegi bilen tamamlanýar. Onuň üçin ABD^* işjeňleşen kompleksiň üstünden geçmeli. Şonda B atom deň derejede BD we AB molekulalara degişli bolýar:

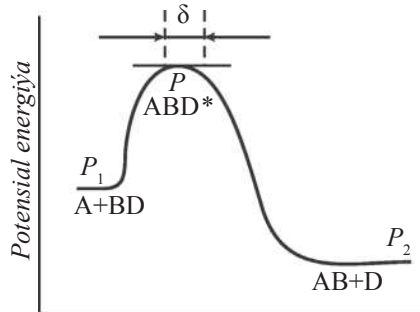


Prosesiň dowamynda molekulalardaky atomara $A - B$ we $B - D$ aralyklar şeýle-de, degişlilikde, sistemanyň potensial energiýasy üýtgeýärler. Bu üýtgeşmeleri diagramma görnüşinde hem şekillendirip bolýar (14.1-nji surat).



14.1-nji surat.

$A + BD = AB + D$ reaksiýanyň potensial energiýasynyň üst kartasy. Egriler – izoenergetiki çyzyklar.



14.2 -nji surat.

Himiki reaksiýanyň elementar akty geçende $A + BD = AB + D$ reaksiýanyň koordinatasynyň ugruna sistemanyň potensial energiýasynyň üýtgemesi

Diagrammadan görnüşi ýaly, şol geçişi amala aşyrmak üçin energetiki tarapdan iň amatly ýol geçelgäniň iň pes P nokadynyň üstünden geçýär. P nokat we şonuň bilen goňşy nokatlar, işjeňleşen kompleksiniň bar ýerleri stabil molekulalardan tapawutlylykda, örän durnuksyzdyr. Reaksiýanyň dowamynda başyndan ahyryna çenli sistemanyň has ähtimal bolup biläýjek ýagdaýlar toplumyna *reaksiýanyň ýoly* diýilýär. P_1 çökgütdäki, başlangyç maddalaryň potensial energiýasy bilen energetiki barýeriň P depesindäki işjeňleşen kompleksiniň potensial energiýasynyň arasyndaky tapawut, *işjeňleşme energiýasyna* deň bolýar. Şonuň ýaly hem, energiýasy bolan molekulalar energetiki barýeri aşyp, reaksiýanyň ahyrky önümlerine öwrülip bilýärler. *Işjeňleşme energiýasy tejribelerden kesgitlenilýän ululyk bolup*, işjeňleşen kompleksiniň bir moluna görä aňladylýar (J/mol).

Eger-de P_1PP_2 potensial üst çyzgynyň tekizligine perpendikulýar edilip, reaksiýanyň ýoly boýunça kesilse we alnan kesim üsti bir tekizlikde ýazylsa (açylsa), onda reaksiýanyň ýolunyň suduryny (kese kesigini) şekillendirýän egri alnýar (14.2-nji surat).

Bu nazaryýet boýunça mukdar hasaplamalaryny geçirmek üçin reaksiýalaryň *absolyut tizlikleri* diýen düşünjeden peýdalanylýar.

δ bilen reaksiýanyň ýolunyň ugrunda, P potensial barýeri öz içine alýan aralygy belgiläliň (14.2-nji sur. ser.). Ulgam δ aralygy käbir t wagtda geçýär. Ol wagta *işjeňleşen kompleksiň ýaşayşynyň ortaça wagty* diýilýär:

$$t = \frac{\delta}{v^*}, \quad (14.20)$$

bu ýerde v^* – işjeňleşen kompleksiň, potensial barýeriň P depesinden geçmesiniň ortaça tizligi.

Işjeňleşen kompleksiň gazynyň $1m^3$ -däki konsentrasiýasyny, c^* bilen belgileýäris. Ol t wagtda dörän işjeňleşen kompleksleriň sanyna ýa-da reaksiýanyň elementar aktlarynyň sanyna deň. Reaksiýanyň öz w tizligi bolsa, wagt birliginiň dowamynda berlen göwrüm birliginde reaksiýanyň aktlaryna deň bolup, aşakdaky deňleme bilen kesgitlenýär:

$$\omega = \frac{c^*}{t}. \quad (14.21)$$

(14.20) we (14.21) deňlemeleri deňeşdirip:

$$\omega = c^* \cdot v^* \cdot \delta^{-1}, \quad (14.22)$$

alyp bolýar

Bu hasaplamalarda emele gelen işjeň kompleksleriň hemmesi, reaksiýanyň ahyrky önümlerine doly öwrülýär diýlip, hasap edilýär. Has umumylaşdyrylan görnüşde bolsa, bu deňlemä käbir goşmaça koeffisiýent girizmek zerur bolýar. Oňa *geçiş koeffisiýenti* (χ) diýilýär. Ol P geçelgeden aşyp, P_2 çökgüte barýan we ahyrky önümlere öwrülýän, işjeňleşen kompleksleriň paýyna deňdir:

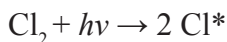
$$v = \chi \cdot c^* \cdot v^* \cdot \delta^{-1}, \quad (14.23)$$

Reaksiýalaryň köpüsi üçin ol koeffisiýentiň bahasy, adatça, 1-e deňräk bolýar.

15.FOTOHIMIKI REAKSIÝALARYŇ KINETIKASY

§ 15.1. Fotohimiýanyň esasy kanunlary

Fotohimiýada himiki sistemanyň reagirleşme ukybyna ýagtylygyň täsiri öwrenilýär. Fotohimiki reaksiýalara *fotoliz* hem diýilýär; olar gaty, suwuk we gaz görnüşli jisimlerde amala aşyp bilýärlər. Fotohimiki reaksiýalar, tolkunlarynyň uzynlyklary 100 nm-den 1000 nm-e çenli bolan görünýän ýagtylygyň, infragyzyly we ultramelewşe şöhleleriň täsiri bilen döreýärlər. Bu kwantlaryň energiýalary 120-den 1200 kJ/mol-a çenli aralykda bolýarlar. Elektromagnit tolkunlarynyň siňdirilmegi, molekulalaryň aýlanma hereketini ýa-da molekulalardaky atomlaryň we atom toparlarynyň yrgyldysyny güýçlendirýär. Netijede, atomlaryň daşky örtügindäki elektronlar gozganyp, işjeň bölejikler emele gelip bilýär. Mysal üçin:



sistemada wodorod bar bolsa, HCl-nyň zynjyrlaýyn emele gelmesine getirýär. Bu ýerde $h\nu$ – ýagtylyk kwanty, h – Plank hemişeligi, $0,662 \cdot 10^{-33}$ J·s, ν – elektromagnit tolkunlarynyň (ýagtylygyň) ýygtylygy (s^{-1}).

Fotohimiki reaksiýalaryň umumy kada-kanunlary iki sany kanun bilen beýan edilýär:

I kanun. Diňe jisimiň siňdirýän ýagtylyk şöhlesi, şol ýerde himiki özgerişme geçirip biler.

Bu şert zerur, emma himiki reaksiýanyň amala aşmagy üçin ýeterlik dälidir.

Hakykatdan-da, himiki sistemalaryň köpüsi hiç hili himiki öwürülišmesiz hem ýagtylyk şöhlesini siňdirýärlər.

II kanun. Her bir siňdirilýän ýagtylyk kwanty ($h\nu$), ilkinji aktda diňe bir molekulany işjeňleşdirmäge ukyplydyr.

Bu kanunalaýyklykda, himiki öwrülişmä sezewar bolan maddanyň mukdary siňdirilen ýagtylyk energiýasyna göni proporsionaldyr. Onda maddanyň 1 moluny işjeňleşdirmek üçin:

$$E_m = N_A \cdot h\nu \quad \text{ýa-da} \quad E_m = N_A \cdot h \cdot c/\lambda,$$

energiýa gerek bolar. Bu ýerde (N_A – Awogadro hemişeligi ($6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), c – ýagtylygyň wakumdaky tizligi ($2,998 \cdot 10^8 \text{ m/s}$), λ – elektromagnit tolkunlarynyň (ýagtylygyň) uzynlygy (m). Bu deňlemde N_A , h , we c bahalaryny goýup alyp bolýar:

$$E_m = 6,023 \cdot 10^{23} \cdot 0,662 \cdot 10^{-33} \cdot 2,998 \cdot 10^8 / \lambda = \frac{11,96}{\lambda} \cdot 10^7, \text{ J/mol}$$

ýa-da
$$E_m = \frac{1,196 \cdot 10^5}{\lambda}, \text{ kJ/mol.}$$

Tolkun uzynlygy kiçi bolan yrgyldy uly energiýa we ýokary himiki işjeňlige eýedir. Görünýän ýagtylykda, tolkun 400 nm bolan melewşe şöhleler has işjeň bolýarlar ($E_m = 298 \text{ kJ/mol}$). Spektriň gyzyň bölegi pes işjeňlikde bolýar ($\lambda = 750 \text{ nm}$ üçin $E_m = 159 \text{ kJ/mol}$).

Wagt birliginde sistemanyň göwrüm birliginde, radiasiýanyň täsiri astynda işjeňleşýän we ilkinji fotohimiki reaksiýa gatnaşyp bilýän maddanyň mukdaryny:

$$w_0 = E/E_m = E/(N_A \cdot h\nu), \quad (15.1)$$

gatnaşykdan hasaplap bolýar. E – wagt birliginde sistemanyň göwrüm birliginiň ýuwudýan ýagtylyk energiýasy.

Iş ýüzünde bu gatnaşyk kähalatda ýerine ýetirilmeyär. Fotohimiki reaksiýalaryň umumy geçişiniň beýle çylşyrymlylygy, ýagtylyksyz geçýän ikinji reaksiýalara bagly bolýar. Şol sebäpli, fotohimiki reaksiýalary häsiýetlendirmek üçin *kwant çykymy* diýen düşünje girizilen. Oňa *γ doly kwant çykymy* diýilýär. Ol hakykatda, reaksiýa giren molekulalaryň sanynyň siňdirilen kwantlaryň sanyna bolan gatnaşygyna deňdir:

$$\gamma = N_A \cdot h\nu/E. \quad (15.2)$$

Onda fotohimiki reaksiýanyň tizligi

$$w = \gamma w_0 = dc/dt = \gamma E/(N_A \cdot h \cdot \nu). \quad (15.3)$$

Siňdirilýän energiýany başga ululyklaryň üsti bilen hem aňladyp bolýar.

Ýagtylyk energiýasynyň I intensiwligi sistemanyň, mysal üçin, c konsentrasiýaly erginiň üstünden geçenden soň Lambert-Beýer kanuny boýunça kesgitlenilýär:

$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}, \quad (15.4)$$

bu ýerde I_0 – radiasiýanyň ýagtylyk akymynyň başlangyç intensiwligi, ε – molýar siňdirilme koeffisiýenti. Erginiň kese kesimi 1 sm^2 , uzynlygy l bolan gatlagynyň siňdirýän ýagtylyk energiýasy:

$$E = I_0 - I = I_0 \cdot (1 - e^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}). \quad (15.5)$$

(15.5) deňlemäni (15.3) deňlemä goýup, fotohimiki reaksiýanyň tizligi üçin aňlatma alyp bolýar:

$$w = \gamma \cdot I_0 \cdot (1 - e^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}) / (N_A \cdot h \cdot \nu). \quad (15.6)$$

Eger-de $\varepsilon \cdot c \cdot l \ll 1$ bolsa, onda $1 - e^{-\varepsilon \cdot c \cdot l} \approx \varepsilon \cdot c \cdot l$ bolýar.

Onda

$$w = k \cdot c$$

ýa-da

$$k = \gamma \cdot I_0 \cdot \varepsilon \cdot l / (N_A \cdot h \cdot \nu).$$

Doly kwant çykymy diýen düşünje bilen birhatarda ilkinji fotohimiki reaksiýanyň γ_1 kwant çykymy diýen düşünje hem giňden ulanylýar.

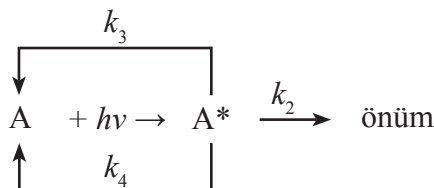
§ 15.2. Kwant çykymy

Ilkinji fotohimiki reaksiýanyň γ_1 kwant çykymy we fotohimiki prosesin γ doly kwant çykymy fotohimiki reaksiýanyň möhüm häsiýetnamalarydyr. Doly kwant çykymy 1-den hem kiçi, hem uly bolup bilýär (10^{-3} -den 10^6 çenli). $\gamma < 1$ bolanda, molekulalaryň siňdiren ýagtylyk energiýasynyň käbir bölegi başga proseslere sarp edilýär. Şonuň ýaly-da, kwant çykymy özakymyna garşylyklaýyn prosesin geçmeginiň hasabyna peselip bilýär.

$\gamma > 1$ bolmagy reaksiýanyň zynjyrlaýyndygyna şaýatlyk edýär. Mysal üçin, H_2 bilen CCl_2 özaratäsirleşmesiniň netijesinde, doly kwant çykym 10^5 -e ýetýär ($\lambda = 400 \text{ nm}$). Bu reaksiýa zynjyrlaýyn mehanizmi bilen geçýär.

Ilkinji kwant çykymy γ_1 oýandyrylan molekularyň ilkinji fotohimiki reaksiýada reagirleşen sanynyň, himiki öwrülmä sezewar bolýan maddanyň siňdiren kwantlarynyň sanyna bolan gatnaşygyna deňdir.

Ilkinji fotohimiki reaksiýa gatnaşýan elementar reaksiýalaryň tizlik konstantalaryny bilmek bilen ilkinji kwant çykymyna γ_1 baha berip bolýar:



bu ýerde k_1 – oýandyrylan A^* molekularyň emele gelme tizlik konstantasy, k_2 – oýandyrylan A^* molekularyň önüme öwrülmä tizlik konstantasy, k_3 – oýandyrylan A^* molekularyň şöhlelenmegiň hasabyna işjeňsizleşmegi, k_4 – oýandyrylan A^* molekularyň ýylylygyň çykmagynyň hasabyna işjeňsizleşmegi.

Onda oýandyrylan A^* molekularyň konsentrasiýasynyň üýtge-me tizligi:

$$dc_{\text{A}^*}/dt = k_1 c_{\text{A}} - k_2 c_{\text{A}^*} - k_3 c_{\text{A}^*} - k_4 c_{\text{A}^*}$$

Oýandyrylan molekularyň A^* önüme öwrülmä tizligi:

$$w_2 = k_2 c_{\text{A}^*},$$

bu ýerde oýandyrylan A^* molekularyň c_{A^*} konsentrasiýasy belli däl. Ony sistemanyň stasionar ýagdaýyndan ($dc_{\text{A}^*}/dt = 0$) peýdalanyp kesgitläp bolýar:

$$k_1 c_{\text{A}} = (k_2 + k_3 + k_4) c_{\text{A}^*},$$

$$c_{\text{A}^*} = k_1 c_{\text{A}} / (k_2 + k_3 + k_4).$$

Onda

$$w_2 = k_2 k_1 c_{\text{A}} / (k_2 + k_3 + k_4) \quad (15.7)$$

deňleme alynýar.

Oýandyrylan A^* molekulalaryň emele gelme tizligini ($\omega_1 = k_1 c_A$) onuň önüme öwrülişme tizligi bilen deňeşdirip, ilkinji kwant çykymyny tapýarys:

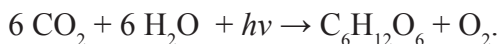
$$\gamma_1 = v_2/v_1 = k_2 k_1 c_A / (k_1 c_A (k_2 + k_3 + k_4))$$

ýa-da

$$\gamma_1 = k_2 / (k_2 + k_3 + k_4). \quad (15.8)$$

Bu gatnaşykdan ilkinji kwant çykymyň elmydama $0 < 1$ bolýandygy görünýär.

Köp sanly fotohimiki reaksiýalaryň içinde ösümlükleriň uglerody özleşdirme (assimilýasiýa) reaksiýasy aýratyn ähmiýete eýedir. Ýer ýüzünde şonsuz ýaşaýyş bolup bilmezdi. Položitel alamatly Gibbs energiýasy bolan ($\Delta G = 2860 \text{ kJ}$) fotosintez prosesi



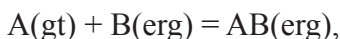
Gün energiýasynyň täsiri astynda, ösümlükleriň ýapraklarynda geçýär. Şonuň hasabyna tebigatda kislorodyň (O_2) we uglerodyň (C) üznüksiz aýlawy amala aşýar. Bu reaksiýanyň kwant çykymy 0,1 töwerek bolýar.

16. GETEROGEN REAKSIÝALARYŇ KINETIKASY

§ 16.1. Geterogen prosesleriň esasy basgançaklary

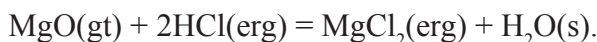
Geterogen prosesler faza araçağında geçýärler. Faza araçağı bol-
sa, dürli-dürli bolup bilýär: gaty (gt) – gaty (gt), gaty (gt) – suwuk (s),
gaty (gt) – gaz (g), suwuk (s) – suwuk (s), suwuk (s) – gaz (g). Bulara
mysal edip, ereme, kristallaşma, bugarma, kondensasiýa proseslerini,
faza araçağında geçýän himiki reaksiýalary, elektrod–elektrolit ergini
araçağindaki elektrohimiýa prosesleri we geterogen katalizi görkezip
bolýar.

gt – s faza araçağında geçýän prosesi umumy görnüşde şeýle ýa-
zyp bolýar:



bu ýerde ergindäki B madda gaty A maddanyň üstünde reagirleşip,
AB önümi emele getirýär. Ol hem ergine geçýär.

Bular ýaly reaksiýalara mysal edip, gaty magniý oksidiniň duz
kislotasynyň ergini bilen özaratäsirini görkezip bolýar:



Bu reaksiýa $MgO(gt) - ergin(s)$ fazalar araçağında geçýär. Proses
birnäçe yzygider basgançakdan durýar: erginde HCl -yň gaty jisimiň
 MgO üstüne barmagy, gaty jisimiň üstünde himiki reaksiýanyň geç-
megi we reaksiýanyň önümleriniň gaty jisimiň üstünden ergine geç-
megi. Bu basgançaklaryň her biri *limitirleýji* (kesgitleýji) bolup bil-
ýär. Yzygider proseslerde *limitirleýji basgançak* diýlip, tizligi iň pes
bolan basgançaga aýdylýar. Onuň tizligi bilen prosesiň umumy tizligi
kesgitlenýär.

Kesgitleýji basgançagy maddanyň erginden fazalar araçağına ýe-
tirilmegi bilen bagly bolan geterogen prosese seredeliň. Maddanyň er-
ginden araçağa ýetirilmesi *konweksiýanyň* we *diffuziýanyň* hasabyna
amala aşyrylyp bilner.

Konweksiýa diýlip, hemme gurşawyň tutuşlygyna süýşmesine aýdylýar. Gaty üst bilen araçäkde *erginiň konweksiýasy*, erginiň göwrümünde we gaty jisimiň üstüniň ýakynynda erginiň dykzlygynyň tapawutlanmagynyň hasabyna geçip biler. Şol tapawut bolsa, öz gezeginde erginiň konsentrasıýasynyň ýa-da temperaturasynyň hemme ýerde birmeňzeş dälidiği bilen döreýär. Şonuň ýaly-da konweksiýany, erginde gaty jisimi ýa-da gaty jisimiň ýakynynda ergini herekete getirmek bilen (gaty jisimiň aýlanmasy, erginiň garyşdyrylmagy) hem döredip bolýar.

Diffuziýa diýlip, maddanyň molekulalarynyň hereketsiz gurşawda konsentrasıýanyň tapawudynyň hasabyna süýşmesine aýdylýar. Berlen kese kesimden, wagt birliğinde geçýän maddanyň mukdaryna *diffuziýanyň tizligi* diýilýär. Diffuziýanyň mukdar kada-kanunlary *Fik kanunlary* bilen aňladylýar. Şol kanunlara laýyklykda, diffuziýanyň tizligi $\frac{dm}{dt}$ (mol/s) kese kesimiň meýdanyna S (m²) we konsentrasıýanyň bir ugra üýtgeýşine (gradiýentine) $\frac{dc}{dx}$ (mol/m⁴) göni proporsionaldyr:

$$-\frac{dm}{dt} = D \cdot S \cdot \frac{dc}{dx}, \quad (16.1)$$

bu ýerde D – proporsionallyk koeffisiýenti, oňa diffuziýa koeffisiýenti diýilýär, $\frac{m^2}{s}$. Ol konsentrasıýanyň gradiýenti $1 \frac{\text{mol}}{m^4}$ we kese kesimiň meýdany $1 m^2$ bolan şertlerde geçýän diffuziýanyň tizligine deňdir.

Temperatura ýokarlananda eredijiniň süýgeşikliginiň (şepbeşikliginiň) peselmeginiň hasabyna, erginde maddanyň diffuziýa koeffisiýenti ulalýar. Diffuziýa koeffisiýentiniň temperatura baglylygynyň matematiki aňladylyşyna seredeliň. Dinamiki süýgeşikligiň η temperatura baglanyşygyny ýatlaýarys:

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{\frac{E_\eta}{R \cdot T}}, \quad (16.2)$$

bu ýerde E_η – suwuklygyň süýgeşme akymynyň işjeňleşme energıasy (J/mol).

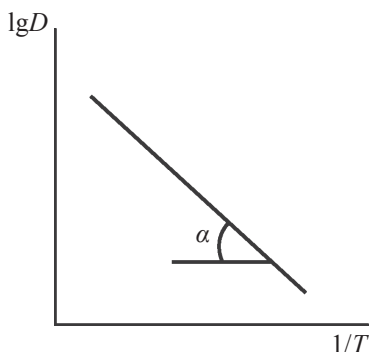
Diffuziýa koeffisiýenti süýgeşiklige ters proporsional ululykdyr. Onda diffuziýa koeffisiýenti üçin hem süýgeşikligiňki ýaly temperatura bilen baglanyşygy ýazyp bolýar:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_\eta}{R \cdot T}}, \quad (16.3)$$

bu ýerde $D_0 = \frac{R \cdot T}{6\pi \cdot \bar{r} \cdot \eta_0 \cdot N_A}$, \bar{r} – molekulanyň (togalagyň) radiusy.

(16.3) deňlemäni logarifmläp alýarys:

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E_\eta}{E} \cdot \frac{1}{T}. \quad (16.4)$$



16.1-nji surat.
Diffuziýa koeffisiýentiniň
temperatura baglylygy

Bu deňleme $\ln D = f\left(\frac{1}{T}\right)$ grafi-
ginde göni çyzygy berýär (16.1-nji surat):

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E_\eta}{R}; \quad E_\eta = -R \cdot \operatorname{tg} \alpha.$$

Temperatura 1 K-e üýtgände, su-
wuklyklaryň köpüsiniň diffuziýa
koeffisiýenti $3 \div 4$ %-e üýtgeýär.

Diffuziýany birnäçe görnüşe
bölýärler: çyzykly we giňişleýin, sta-
sionar we stasionar däl. *Çyzykly dif-
fuziýa* bir ugra geçýär, *giňişleýin dif-
fuziýa* bolsa, dürli taraplara geçýär.

§ 16.2. Stasionar konwektiw diffuziýa

Stasionar diffuziýada maddanyň diffuziýasy giňişligiň berlen
nokadynda wagtyň dowamynda üýtgemän galýar, *stasionar däl* diffu-
ziýada bolsa, üýtgeşmeler bolýar.

Stasionar konwektiw diffuziýanyň nazaryýetine seredeliň. Şon-
da gaty jisimiň üstünde käbir hereketsiz ergin gatlagy bar diýlip
hasap edilýär we *diffuziýa gatlagy* diýlip atlandyrylýar. Şol aralyk-
da gaty jisimiň üstüne maddanyň geçirilmesi diňe diffuziýanyň
hasabyna amala aşyrylýar. Galyňlygy δ bolan şol gatlagyň içinde
konweksiýa ýok diýlip, hasap edilýär. Bu gatlagyň ergin bilen ara-
çäginde maddanyň konsentراسiýasy erginiň görümindäki c_0 kon-
sentراسiýa deňdir. Onuň içinde bolsa, maddanyň konsentراسiýasy
peselip, gaty jisim bilen araçäkde c^s -e deň bolýar. Diffuziýa δ
gatlagynyň içinde gaty üste çenli aralyga baglylykda, reagirleşýän
maddanyň konsentراسiýasynyň üýtgeýşini kesgittläň. Çyzykly dif-
fuziýada stasionarlyk şerti şeýle ýazylýar:

$$\frac{dc}{dt} = \text{const} \quad (16.3)$$

onda konsentrasiýanyň üýtgemesi:

$$\frac{dc}{dx} = \text{const} = \frac{c_0 - c^s}{\delta}. \quad (16.4)$$

Bu deňleme boýunça reagirleşýän maddanyň konsentrasiýasy diffuziýa δ gatlagynyň içinde gaty jisimiň üstünden uzaklaşma aralyga gönüçyzykly baglanyşykda üýtgeýär. Alnan (16.4) deňlemäni, (16.1) Fik kanunyna goýup alýarys:

$$-\frac{dm}{dt} = S \cdot \frac{D}{\delta} (c_0 - c^s) \quad (16.5)$$

ýa-da

$$w = -\frac{1}{S} \cdot \frac{dm}{dt} = \beta (c_0 - c^s), \quad (16.6)$$

bu ýerde $\beta = \frac{D}{\delta}$ massa geçirme koeffisiýenti, S – geterogen reaksiýanyň geçýän yeriniň meýdany m^2 (gaty jisimiň üstünde).

Eger-de faza araçäkde geçýän reaksiýanyň tizligi predel (aňrybaş) ululykda bolsa, onda $c^s = 0$ diýip kabul edip bolýar; şony göz önünde tutup, (16.6) deňlemäni gaýtadan ýazýarys:

$$w = -\frac{1}{S} \cdot \frac{dm}{dt} = \beta \cdot c_0. \quad (16.7)$$

(16.7) deňlemeden görnüşi ýaly, stasionar geterogen prosesin tizligi diffuziýa bilen kesgitlenýär we I tertipli reaksiýanyň kinetiki deňlemesi bilen aňladylýar.

Bu deňlemede erginiň $(c_0 = \frac{m_0}{V})$ konsentrasiýasyny göz önünde tutup, (16.7) deňlemäni m_0 -dan m -e çenli we $t = 0$ -dan t çenli aralykda integrirläp alyp bolýar:

$$\ln \frac{m_t}{m_0} = -\beta' \cdot t; \quad m_t = m_0 \cdot e^{-\beta' \cdot t}; \quad (16.8)$$

$$\beta' = \frac{S \cdot \beta}{V} = \frac{S \cdot D}{V \cdot \delta},$$

bu ýerde m_0 we m_t – maddanyň ergindäki, degişlilikde, başlangyç mukdary we stasionar geterogen proses t wagtlap geçenden soň, galan mukdary, V – erginiň göwrümi (16.8) deňlemeden faza araçäginde t wagtyň dowamynda maddanyň reaksiýa giren $(m_0 - m_t)$ mukdaryny hasaplap bolýar:

$$m_0 - m_t = m_0 - m_0 e^{-\beta' \cdot t} = m_0 (1 - e^{-\beta' \cdot t}). \quad (16.9)$$

(16.8) we (16.9) deňlemeler arkaly hasaplanan diffuziýa gatlagynyň δ galyňlygynyň bahalary 0,1-den 0,01 mm aralyk töweregi bolýar.

Hakykat ýüzünde bolsa, garyşdyrylýan suwuklykda hereketsiz gatlak bolmaýar we proses konwektiw diffuziýanyň hasabyna amala aşyrylýar. Şol sebäpli, reagirleşýän üste ýetirilýän maddanyň mukdaryny nazary hasaplamak üçin diňe bir diffuziýany hasaba almaly däl, eýsem, konweksiýany hem hasaba almaly bolýar. *Konwektiw diffuziýanyň matematiki* gatnaşyklary ýeterlik derejede çylşyrymly. Diňe käbir ýagdaýlarda sada aňlatmalary almak başardýar. Mysal üçin, konwektiw diffuziýada we erginiň akymynyň laminar hereketinde aýlanýan diskiň üstünde geçýän geterogen prosesiniň tizligi üçin şeýle aňlatma alnan:

$$w = 3,90 \cdot 10^{-8} \cdot D^{\frac{2}{3}} \left(\frac{\rho}{\eta} \right)^{\frac{1}{6}} \cdot n^{\frac{1}{2}} \cdot c_0, \quad (16.10)$$

bu ýerde n – diskiň aýlanma sany (s^{-1}); ρ – erginiň dykzlygy (g/m^3), η – erginiň süýgeşikligi ($Pa \cdot s$), c_0 – erginiň konsentrasiýasy (mol/m^3).

Konwektiw diffuziýa nazaryýetinde diffuziýa gatlagynyň galyňlygynyň manysy düşündirilýär. (16.10) deňlemäni (16.7) deňleme bilen deňeşdirip, aýlanýan diskde diffuziýa gatlagynyň δ galyňlygy üçin gatnaşyk alarys:

$$\delta = \frac{D^{1/3}}{3,90 \cdot 10^{-8} \cdot n^{1/2}} \cdot \left(\frac{\eta}{\rho} \right)^{1/6}. \quad (16.11)$$

Görnüşi ýaly, diffuziýa gatlagynyň galyňlygy sistemanyň fiziki-himiki ölçegleri bilen kesgitlenilýär.

§ 16.3. Geterogen prosesiniň tizligine temperaturanyň we garyşdyrylmagyň täsiri

Temperaturanyň ýokarlanmagy bilen kesgitleýji basgançak we degişlilikde, geterogen prosesiniň mehanizmi üýtgäp bilýär. Ol himiki reaksiýanyň tizliginiň we massa geçirme koeffisiýentiniň β temperatura baglanyşyklarynyň dürli derejede bolýandyklary bilen düşündirilýär. Arrenius deňlemesine laýyklykda, himiki reaksiýanyň tizliginiň temperatura baglylygy:

$$k = A_g \cdot e^{-\frac{E_g}{RT}}$$

ýa-da

$$\ln k = \ln A_g - \frac{E_g}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (16.12)$$

bu ýerde E_g – geterogen reaksiýanyň işjeňleşme energiýasy.

Massa geçirme koeffisiýentiniň β temperatura baglylygy

$$\beta = A_D \cdot e^{-\frac{E_D}{RT}} \quad (16.13)$$

deňleme bilen aňladylýar. Ony logarifmirläp alarys:

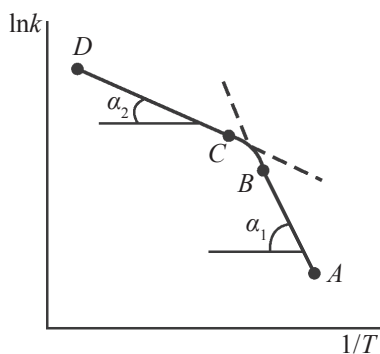
$$\ln \beta = \ln A_D - \frac{E_D}{RT}, \quad (16.14)$$

bu ýerde E_D – diffuziýa prosesiniň işjeňleşme energiýasy.

Pes temperaturalarda geterogen prosesin *kesgitleýji basgançagy himiki reaksiýa* bolýar (geterogen prosesin kinetiki bölegi) diýip hasap edeliň. Temperaturanyň ýokarlanmagy bilen himiki reaksiýanyň tizligi, çalt ulalyp (temperatura 10 K-e ýokarlananda $2 \div 4$ esse) başlaýar. Käbir temperaturadan başlap, haçanda, reaksiýanyň tizligi massa geçirme β koeffisiýentinden uly bolanda, geterogen prosesiniň kesgitleýji basgançagy üýtgeýär: kesgitleýji *basgançak diffuziýa* bolup başlaýar. Şolar ýaly bolanda, proses diffuziýa çäginde geçýär diýilýär. Beýle öwrülişme ýuwaş-ýuwaşdan amala aşýar.

(16.12) we (16.14) deňlemeleri $\ln k$ (ýa-da $\ln \beta$) – $1/T$ koordinatalarynda grafik görnüşinde şekillendirip, ol üýtgeşmelere has anyk göz ýetirip bolýar (16.2- nji surat). Görnüşi ýaly, pes temperaturalarda prosesin tizligi *AB* çyzyk boýunça, örän çalt ulalýar. Soňabaka tizligiň ulalmagy gowşap başlaýar (*CB* çyzyk). Temperaturanyň ýokarlanmagy bilen tizligiň ulalmasy has peselýär (*DC* çyzyk).

Çyzyklaryň grafikdäki egrelme burçlary boýunça geterogen prosesin mehanizmi barada netije çykaryp bolýar. Eger-de burç koeffisiýentinden kesgitlenen işjeňleşme energiýasy $5 \div 20$ kJ/mol töweregi bolsa, onda proses diffuziýa çäginde (*CD* göni) geçýär; onuň tizligine garyşdyrylma hem täsir edýär. Eger-de işjeňleşme energiýasy



16.2-nji surat.

Geterogen prosesin tizlik konstantasyna temperaturanyň täsiri:

AB – kinetiki çäk, CD – diffuziýa çäk, CB – aralyk çäk

50 ÷ 200 kJ/mol bolýsa, onda proses kinetiki çäkde (AB göni) geçýär. Olara geterogen prosesin geçmesinin *predel ýagdaýlary* diýilýär. *Garyşyk* (CB egri) bolanda, proses umuman, hem diffuziýa, hem fazalar araçäginde geçýän himiki reaksiýa bilen kesgitlenýär.

17.ELEKTROHİMİKİ REAKSIÝALARYŇ KINETİKASY

§ 17.1. Esasy düşüňjeler

Elektrohimiki kinetika himiki kinetikanyň umumy kanunlaryna, şeýle-de, diňe elektrohimiki prosesler üçin mahsus bolan kadakanunlara esaslanýar.

Elektrohimiki reaksiýa, adaty himiki reaksiýadan tapawutlylykda, sistemanyň üstünden elektrik togunyň geçmegi bilen baglydyr. Öz gezeginde elektrik togy sistemanyň üstünden:

- a) galwaniki elementiň işlemeginiň hasabyna,
- b) daşyndan sistema sapylan EHG-iň hasabyna geçip biler.

Elektrohimiki kinetikada, esasan hem, *daşky elektrik togunyň täsiri* bilen geçýän reaksiýalar öwrenilýär. Ol reaksiýalar umumy *elektroliz* diýen at bilen birleşdirilýär. Elektrohimiki reaksiýalar ýörite gaplarda – elektrolizýorlarda geçirilýär. Olar dürli-dürli görnüşde bolup bilýärler.

Elektrohimiki usuly bilen adaty şertlerde himiki ýol bilen geçmeýän reaksiýalary hem, geçirip bolýandygyny bellemek gerek. Belli bolşy ýaly, p we T hemişelik şertlerde, himiki prosesleriň özakymlaýynlygynyň şerti $\Delta G < 0$ bolýar. Elektrohimiki usul, termodinamiki mümkin bolmadyk reaksiýalary geçirmäge mümkinçilik berýär (ýagny $\Delta G < 0$ şertlerde). Şol sebäpli, elektrosinteziň mümkinçilikleri, adaty himiki sinteziňkiden has giňdir.

Elektrohimiki reaksiýada prosesin tizligi sistemanyň üstünden geçýän *toguň güýji* bilen kesgitlenýär. Ony Faradeý kanunynyň esasynda görkezip bolýar. Şol kanun boýunça: *elektrohimiki öwrülişmelere sezewar bolýan maddanyň (m) mukdary sistemanyň üstünden geçýän elektrik (q) mukdaryna göni proporsionaldyr*:

$$q = z \cdot F \cdot m, \quad (17.1)$$

bu ýerde z – elektrohimiki reaksiýa gatnaşýan elektronlaryň sany, F – Faradeý hemişeligi, m – maddanyň elektrohimiki öwrülişmä sezewar bolan mukdary (mol).

Belli bolan gatnaşyklardan $i = dq/dt$ we $w = dm/dt$ peýdalanyňp, (17.1) deňlemäni şeýle ýazyp bolýar.

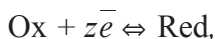
$$i = z \cdot F \cdot w, \quad (17.2)$$

bu ýerde i – elektrik togunyň dyklyzlygy, w – reaksiýanyň tizligi.

Şeýlelikde, toguň dyklyzlygy elektrohimiiki reaksiýalarda geçýän prosesleriň *tizliginiň ölçegi bolup* bilýär. Beýle diýildigi, toguň güýjüni ölçemek bilen, reaksiýanyň tizligine gözegçilik edip boljakdygyny aňladýar.

Elektrohimiiki önümçiligini oňalyly gurnamak üçin geçýän reaksiýalaryň tebigatyna we kinetikasyna düşünmek gerek. *Elektrohimiiki proses geterogen prosesleriň hatarynda durýar*, sebäbi ol iki fazanyň araçäginde (metal – elektrolit ergini) geçýär.

Elektrik togy ýok wagty elektrod reaksiýasyny sadaja görnüşde şeýle ýazyp bolýar:



bu ýerde Ox – maddanyň okislenen görnüşi, Red – onuň gaýtarylan görnüşi, $z\bar{e}$ – reaksiýa gatnaşýan elektronlaryň sany.

Elektrod reaksiýasynyň deňagramlylyk ýagdaýy dinamiki bolup, reaksiýanyň anod we katod ugurlara bolan tizlikleri deňdirler:

$$w_a = w_k. \quad (17.4)$$

Elektrohimiiki sistemanyň daşky tok çeşmesiniň hasabyna deňagramlylyk ýagdaýyndan deňagramlylyk däl ýagdaýyna geçmesi, elektrod potensialynyň üýtgemesine getirýär. Bu üýtgeşmeler toplumyna *polýarlaşma* ýa-da *aşanaprýaženiýe* diýilýär. Aşanaprýaženiýäni *položitel ululyk* diýip hasap etmeklik kabul edilen. Şonuň üçin anod we katod aşanaprýaženiýeleri (η_a we η_k), degişlilikde:

$$\eta_a = \varphi_a - \varphi_d \quad (\varphi_a > \varphi_d), \quad (17.5)$$

$$\eta_k = \varphi_d - \varphi_k \quad (\varphi_d > \varphi_k) \quad (17.6)$$

aňlatmalar arkaly hasaplanylýar (φ_d – deňagramlylyk potensialy).

Elektrohimiiki proses birnäçe yzygider başgaçaklardan ybarat bolýar:

1) reagirleşýän maddanyň elektroda barmaklygy we reaksiýanyň önüminiň ondan aýrylmaklygy;

2) elektronlaryň geçmegi bilen bagly bolan elektrohimiýa reaksiýa.

Belli bolşy ýaly, birnäçe yzygider basgançakdan ybarat bolan prosesin tizligi tutuşlygyna, tizligiň in haýal, ýagny *limitirleyji* (kesgitleýji) basgançagynyň tizligi bilen kesgitlenýär. Hut şol basgançak, elektrohimiýa sistemada polýarlaşmagyň döremegini şertlendirýär. Has haýal basgançak maddalaryň elektroda eltilmesi ýa-da önümleriň ondan gaýtması bilen bagly bolanda, döreýän polýarlaşma *konsentrasiýalaýyn polýarlaşma* diýilýär. Haçanda, polýarlaşmagyň döremesi elektrod reaksiýasynyň, in haýal basgançak bolmagy bilen bagly bolsa, onda oňa *himiýa polýarlaşma* diýilýär.

Polýarlaşmagyň her bir görnüşi, onuň döremeginiň özboluşly mehanizmi bilen şertlendirilýär hem-de degişli kinetiki deňlemeler bilen aňladylýar. Elektrod prosesiniň in haýal basgançagynyň tebigatyny anyklamaklyk, polýarlaşmagyň görnüşini kesgitlemeklik elektrohimiýa kinetikanyň esasy meselesi bolup durýar.

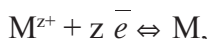
§ 17.2. Konsentrasiýalaýyn polýarlaşma

Konsentrasiýalaýyn polýarlaşma reaksiýa gatnaşýan maddalaryň ergindäki hereketi bilen baglydyr. Hereket dürli ýollar bilen amala aşyrylýar:

1) zarýadlanan bölejikleriň migrasiýasy (ionlaryň elektrik meýdanyndaky hereketi). Adatça, ergine inert elektrolitini köp mukdarda goşup, ionlaryň migresiýasyny peseldýärler;

2) diffuziýa: ol elektrodyň gapdalynda we erginiň göwrümünde (içinde) maddanyň konsentrasiýasynyň tapawudynyň hasabyna döreýär. Şol sebäpli konsentrasiýalaýyn polýarlaşmasyna *diffuziýalaýyn polýarlaşma* hem diýilýär.

Daşky elektrik togy ýok ýagdaýynda metal bilen baglanyşykly elektrod reaksiýasyny umumy görnüşde, şeýle ýazýarys:

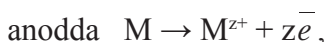
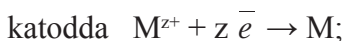


bu ýerde M^{z+} we M – elektrod reaksiýasyna gatnaşýan metalyň, degişlilikde, ion we sada görnüşleri. Ol reaksiýanyň deňagramlylyk φ_d potensialy:

$$\varphi_d = \varphi^0 + [RT/(zF)] \ln c, \quad (17.7)$$

bu ýerde φ^0 – metalyň standart potensialy, c – reagentiň ergindäki konsentrasiýasy.

Sistemanyň daşky elektrik toguna sapylmagy:



degişli prosesleriň döremegine getirýär. Şonuň hasabyna elektrolitiň elektroda galtaşyp duran gatlagynda M^{z+} ionlaryň konsentrasiýasynyň onuň erginiň içindäki konsentrasiýasy bilen deňeşdirilende üýtgemegine getirýär: katodyň ýanynda peselýär, anodyň ýanynda ulalýar. Beýle üýtgeşme diffuziýanyň tizliginiň elektrod reaksiýasynyň tizliginden has haýaldygy bilen düşündirilýär. Ol üýtgeşme stasionar ýagdaýa çenli dowam edýär. Ondan soň ionlaryň diffuziýasynyň we elektrod reaksiýasynyň tizlikleri deňleşýär: $w_k = w_d$. Netijede, elektrohimiki sistema daşky toguň täsiri bilen täze stasionar ýagdaýa geçýär ($c_a > c > c_k$). Şonda katodyň φ_k we anodyň φ_a stasionar potensialy:

$$\varphi_k = \varphi^0 + [RT/(zF)] \ln c_k, \quad (17.8)$$

$$\varphi_a = \varphi^0 + [RT/(zF)] \ln c_a. \quad (17.9)$$

Bu deňlemelerden görnüşi ýaly, deňagramlylyk potensiala görä, katod potensialy has otrisatel, anod potensialy bolsa, has položitel bolýar.

Deňagramlylyk we stasionar potensiallarynyň tapawudy elektrodyň polýarlaşma potensialyna deňdir:

$$\text{katod: } \eta_k = \varphi_d - \varphi_k = [RT/(zF)] \ln(c/c_k) = -[RT/(zF)] \ln(c_k/c), \quad (17.10)$$

$$\text{anod: } \eta_a = \varphi_a - \varphi_d = [RT/(zF)] \ln(c_d/c). \quad (17.11)$$

(17.10) we (17.11) deňlemelerden konsentrasionalaýyn polýarlaşmagyň hakykatdan-da, reagentiň, elektrodyň üstündäki konsentrasionalasynyň, erginiň içindäkisi bilen tapawudynyň hasabyna döreýändigini görüňär.

Katod prosesi üçin diffuziýa polýarlaşmagyň kinetiki deňlemesiniň çykarylyşyna seredeliň. Stasionar şert üçin:

$$w_k = w_d.$$

Katod prosesiniň togy:

$$i_k = zF \cdot w_d,$$

bu ýerde w_d – diffuziýa tizligi. Ol Fik kanunyna laýyklykda:

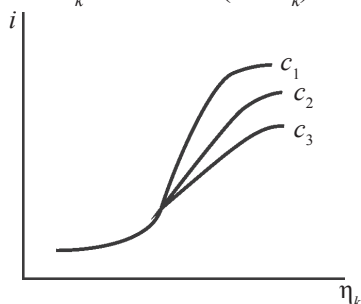
$$w_d = D(c - c_k)/\delta \quad (17.12)$$

bolýar.

Bu ýerde D – diffuziýa koeffisiýenti, δ – diffuziýa gatlagynyň galyňlygy.

Onda

$$i_k = zF \cdot D \cdot (c - c_k)/\delta. \quad (17.13)$$



17.1 -nji surat. Predel toguň reagentiň konsentrasiýasyna baglylygy

Görnüş i ýaly reagentiň, elektrodyň ýanyndaky c_k konsentrasiýasynyň azalmagy bilen katodda tok ulalýar we $c_k \rightarrow 0$ bolanda, maksimum (predel) bahasyna i_{pr} ýetýär, oňa *predel tok* diýilýär (17.1-nji surat). *Predel tok* berlen şertlerde elektrod prosesiniň aňrybaş tizligine deňdir:

$$i_{pr} = zF \cdot D \cdot c/\delta.$$

Katod toguny predel toga bölüp, aşakdaky gatnaşygy alyp bolýar:

$$i_k / i_{pr} = (c - c_k)/c = 1 - c_k/c, \quad (17.14)$$

ýa-da

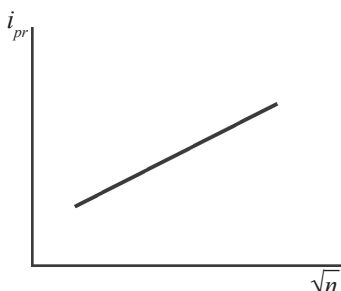
$$\frac{c_k}{c} = 1 - \frac{i_k}{i_{pr}}. \quad (17.15)$$

(17.10) we (17.15) deňlemeleri bilelikde çözüp, katod polýarlaşmasynyň potensialy bilen tok dykzlygyny baglanyşdyran aňlatmany alýarys:

$$\eta_k = -\left(\frac{RT}{zF}\right) \cdot \ln\left(1 - \frac{i_i}{i_{pr}}\right). \quad (17.16)$$

Görnüşü ýaly, konsentراسیýalaýyn polýarlaşma, diňe toguň dykzlygy, ýeterlik derejede, uly bolan şertlerde döräp bilýär. Hakykatdanda, (17.16) deňleme boýunça $i_k \ll i_{pr}$ bolan ýagdaýynda $\eta_k = 0$ bolýar.

Reagentiň konsentراسیýasynyň ýokarlanmagy predel togy ulaldýar. Beýle diýildigi, konsentrlenen erginleri ulanmak bilen elektrohimiýa önümçiliginiň netijeliligini ýokarlandyryp boljakdygyny aňladýar (17.1-nji surat).



17.2-nji surat. Predel toguň disk elektrodynyň aýlaw sanyna baglylygy

Diffuziýalaýyn polýarlaşmada predel toga erginiň garyşdyrylmasy güýçli täsir edýär (17.2-nji surat). Elektrohimiiki prosesleriň polýarlaşmasynyň tebigatyny anyklamaklyk hem nazary, hem amaly tarapdan örän ähmiýetlidir. Şol maksatlar bilen dürli usullar ulanylýar. Olaryň hatarynda aýlanýan disk-elektrod usulyndan giňden peýdalanylýar. Şonda disk elektrodynyň aýlanmasyna baglylykda predel toguň üýtgeýşine syn edilýär. Eger-de diskiň aýlaw sanlaryndan alnan, kwadrat kök bilen predel toguň arasynda gönümel baglanyşyk ýüze çyksa, onda prosesiň *limitirleyji* başgançagy reagentleriň erginden elektroda ýa-da elektroddan ergine tarap diffuziýasy bolýar (17.2 -nji surat).

§ 17.3. Himiki polýarlaşma

Himiki polýarlaşma elektrod prosesiniň iň haýal başgançagy elektrohimiiki reaksiýanyň hut özi, ýagny okislenme-gaýtarylma prosesi bolan ýagdaýynda ýüze çykýar. Bu şertler üçin, toguň dykzlygynyň we polýalaşma potensialynyň arasynda şeýle baglanyşyk tapylan:

$$\eta = a + b \cdot \lg i, \quad (17.17)$$

bu ýerde a we b – hemişelikler, elektrod reaksiýasynyň kinetiki parametrleri bilen bagly. Olar tejribeleriň üstünden tapylýarlar.

Görnüşi ýaly, polýarlaşma potensialynyň we toguň dykzlygynyň arasynda çyzykly baglanyşyk bar. Potensialyň ulalmagy bilen tok dykzlygy ulalýar, ýagny prosesiň tizligi artýar. Ol katod polýarlaşmada gaýtarylma prosesiň işjeňleşme energiýasynyň kiçelmegi, garşylyklaýyn prosesiňkiniň bolsa, ulalmagy bilen bagly bolýar.

Himiki polýarlaşma bilen geçýän prosesleriň tizligi, konsentrasiýalaýyn polýarlaşmadan tapawutlylykda, reagentiň ergindäki konsentrasiýasyna we erginiň garyşdyrylmasyna bagly dälendir.

Polýarlaşmagyň tebigatyny kesgitlemekde *temperatura-kinetiki* usuly giňden ulanylýar. Bu usul elektrod prosesleriniň tizliginiň temperatura baglylygyny öwrenmeklige esaslanandyr:

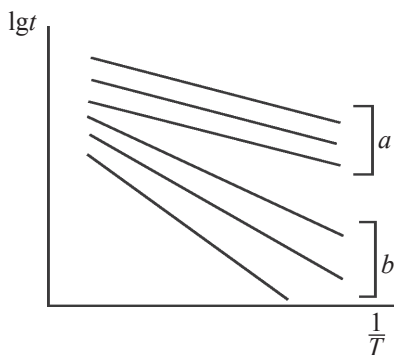
$$\left(\frac{d \ln i}{dt}\right)_{\eta} = \frac{E_{ef}}{RT^2}; \quad \lg i = -\frac{E_{ef}}{2,3 \cdot R} \cdot \frac{1}{T} + B, \quad (17.18)$$

bu ýerde i – polýarlaşma potensialynyň berlen bahasynda toguň dykzlygy, E_{ef} – effektiv işjeňleşme energiýasy.

(17.18) deňlemiden, $\lg i = f(1/T)$ koordinatalarda, gönümel baglanyşyk gelip çykýar. Şol gönüniň egilme burçunyň tangensi boýunça işjeňleşme energiýasyny hasaplap bolýar. İşjeňleşme energiýasynyň bahasy hem-de onuň polýarlaşma baglylygy boýunça elektrod polýarlaşmasynyň tebigaty barada netije çykarylýar.

Eger-de işjeňleşme energiýasy, polýarlaşma potensialyna bagly bolmasa (17.3-nji suratda, a gönüler) we bahasy boýunça suw erginlerinde diffuziýa prosesiň işjeňleşme energiýasyna ($\approx 5,0 \div 20,0$ kJ/mol) deňräk bolsa, onda elektrod reaksiýasynyň umumy tizligini *diffuziýanyň tizligi* kesgitleýär (diffuziýa polýarlaşma) diýlip hasap edilýär.

Işjeňleşme energiýasynyň erginlerde geçýän himiki reaksiýalar



17.3-nji surat.
Tok dykzlygynyň logarifminiň ters temperatura baglylygy

üçin mahsus bolan has uly ($\approx 50,0 \div 200$ kJ/mol) bahalary, şeýle-de, onuň aşanapryžaženiýä bagly bolmagy (17.3-nji suratda, *b* gönüler), polýarlaşmagyň *himiki tebigatynyň barlygy* barada şaýatlyk edýär.

Elektrohimiki reaksiýalary geçirmekligiň oňaly şertleri saýlananda aşanapryžaženiýäniň tebigatyny hem-de ululygyny göz önünde tutmak hökmany bolýar. Sebäbi olar prosesin esasy häsiýetnamalaryny, şol sanda önümiň tok boýunça çykymyny we hilini kesgitleýärler.

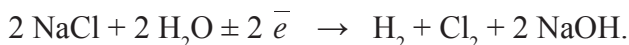
Tok boýunça çykym (*T.ç.*) elektrohimia önümçiliginiň netijeliligini häsiýetlendirýär we:

$$T.ç. = m_{\text{fakt}}/m_{\text{naz}};$$

$$m_{\text{naz}} = m_{\text{ekw}} \cdot I \cdot t/F,$$

gatnaşyk bilen hasaplanylýar. Bu ýerde m_{fakt} – önümçilikde öndürilen maddanyň (elektrohimiki öwrülişmä sezewar bolan) massasy (g), m_{naz} – Faradeý kanunyna laýyklykda maddanyň nazary taýdan alynmaly massasy (g), m_{ekw} – maddanyň ekwiwalent massasy (g/mol), I – tok güýji (A), t – wagt (s).

Hloruň, aşgaryl we wodorodyň önümçiligi uly elektrohimiki önümçilikleriniň hataryna girýär. Mysal üçin, hloruň we wodorodyň dünýä ýüzünde ýylda öndürilýän mukdary birnäçe million tonna ýetýär. Şonda, esasan, nahar duzunyň suw erginleri elektrolize sezewar edilýär. Elektrolizýorda geçýän reaksiýany umumy görnüşde, şeýle deňleme bilen aňladyp bolýar:



Görnüş i ýaly, bu prosesde hlor bilen birwagtda, degişli mukdarda, iýiji natriý (kaustik soda) we wodorod hem emele gelýär.

Öndürilýän hloruň esasy massasy (70 %) organiki sintez senagatynda ulanylýar. Şonuň ýaly-da hlor kãbir metallaryň, hloridleriň, kremniý tetrahloridiniň, hlor hekiniň, kalsiý gipohloridiniň önümçiliginde köp sarp edilýär. Ony suwy arassalamak üçin giňden peýdalanýarlar.

Iýiji natriý himiki harytlaryň önümçiliginde, sellilýuza-kagyz senagatynda, emeli süýüm tehnologiýasynda, nebit-himiýa senagatynda ulanylýar.

Wodorod ammiak önümçiliginde köp mukdarda sarp edilýär.

§ 17.4. Metallaryň elektrohimi korroziýasy

Korroziýa* diýlip, materialyň daşky gurşaw bilen himiki ýa-da elektrohimiiki özara täsirleşmesi netijesinde, *harap bolmagyna* aýdylýar. «Korroziýa» diýen adalgany islendik materiala degişlilikde, ulanyp bolýar. Biz diňe metallaryň korroziýasyna, esasanam, onuň elektrohimiiki görnüşine gararys. Olar ýaly korroziýa, elektrohimiiki häsiýetli özara täsirleşme arkaly geçýär.

Metallaryň korrodirlenme prosesiniň esasynda metallaryň aglabasy (Au, Pt we başga işjeňligi örän pes bolan metallardan beýlekileriň) üçin metalyň, atmosfera şertlerinde erkin ýagdaýynyň, onuň ionlarynyň birleşmelerindäki ýagdaýyna görä durnuklylygynyň has pes bolmagy ýatyr. Şonuň üçin hem, atmosfera şertlerinde metallaryň köpüsi özakymyna okislenmäge ukyply bolýar, netijede metal üst ýüzünden zaýalanyp başlaýar. Emma korroziýanyň termodinamiki mümkinçiligi metallaryň çalt dargamagyna getirip bilmeýär. Sebäbi korroziýanyň tizligi dürli faktorlaryň päsgelçilikli täsiri astynda güýçli peselýär.

Metalyň daşky gurşaw bilen *himiiki özara täsirleşmesine* mysal edip, çyg howada demriň *poslamasyny* görkezip bolýar. Çyg howada demir tiz *poslap*, gidrotirlenen demir oksidiniň goňur örtügi bilen örtülýär. Emele gelýän *pos*, dykzylygy pes, gowşak we owranyp barýan gatlak bolany sebäpli, demri soňky oksidlenmeden gorap saklamaýar. Onuň haraplanmasy dowam edýär. Kislorodyň bolçulygynda demir (III) oksidiniň gidrat görnüşleri emele gelýär:



Kislorodyň ýetmezçiliginde bolsa, garyşyk oksid (FeO , Fe_2O_3) emele gelýär:



Poslama – demriň korroziýasyny aňladýan adalga; **pos** – demriň korroziýasynyň gaty önümi, gidrotirlenen demir oksidi. Pos diýen düşünje, durmuşda reňklere deňeşdirme hökmünde ulanylyp, bir zadyň reňki barada gürrüň edilende, «pos» reňkde diýmeklik giňden ýaýrandyr.

* Korroziýa, latynçadan – iýilme, poslap zaýalanma diýmegi aňladýar.

Elektrohimiki korroziýa berlen metalyň ýa-da metal önüminiň dürli düzümleriň bölekleriniň özara elektrohimiki täsirleşmesi netijesinde, amala aşýar; bu özara täsirleşme, esasan, mikrogalwaniki elementiň döremeginiň we işlemeginiň hasabyna geçýär. Korroziýanyň bu görnüşi metal suw, elektrolit ergini ýa-da başga suwuk gurşaw (suwuklyk korroziýasy), şeýle-de çyg howa ýa-da başga çyg gaz (gaz korroziýasy) bilen galtaşanda, ýagny metalyň üstünde iň bolmanda ýukajyk çyg gatlagynyň emele gelýän şertlerinde ýüze çykýar.

Emma arassa metalyň (işjeňlerden beýlekileriniň) suw bilen özaratäsirleşmesi, diňe olaryň arasynda üst araçäginde potensiallaryň tapawudynyň döremegine getirýär. Ýöne emele gelýän potensiallaryň tapawudy birbada prosesin geçmegine päsgelçilik berýär. Iki metalyň galtaşmasynda (ýa-da olar sim bilen sapylanda) galwaniki jübütiň emele gelmeginiň hasabyna proses dörläp, otrisatel elektrik potensialyna eýe bolan metalyň eremeginiň ugruna, özakymyna geçmegi dowam edýär. Bu proses iki dürli metalyň, mysal üçin, dürli materialdan ýasalan önümiň iki detalynyň galtaşmagynda geçýär.

Emma has amatlysy şonuň ýaly proses, splawda bolşy ýaly, dürli metallaryň, hatda mikroskopiki usajyk kristallary galtaşyk ýagdaýynda bolanlarynda hem ýüze çykýar. Bular ýaly bolanda, metalyň üstünde köp sanly *mikroskopiki galwaniki elementler döreýär, olara mikroelementler we submikroelementler* diýilýär. Olar işlände splawyň komponentleriniň biri ereýär, netijede, metalyň üst ýüzüniň ýuwaş-ýuwaşdan haraplanmagyna getirýär. Şol birwagtda metal bilen galtaşyp duran suwuk fazanyň ýa-da suwuk gatlagyň düzüminiň üýtgemeginiň (düzüminde ýa-da eredilen maddanyň konsentrasiasynda dürlülük, şeýle-de temperaturanyň dürli bolmagy) hasabyna galwaniki elementiň başga bir görnüşi, ýagny *konsentrasialaýyn zynjyrlar* emele gelýärler.

Splawyň düzümine girýän komponentleriň hem dürli birleşmeleri we garyşyk fazalary emele getirmekleri, önümiň üstünde, galwaniki elementleriň köpsanly görnüşleriniň döremegine sebäp bolup bilýärler.

Biz diňe *iki elektrodly sistemalara, esasan hem, atmosfera şertlerde* geçýän, metallaryň korroziýasyna gararys. Korroziýa geçýän galwaniki element işlände, metal ionlary galwaniki jübütiň diňe has işjeň komponentinden ergine geçýärler. Şonda ol otrisatel zarýad-

lanýar (mysal üçin, Zn-Cu jübütinde, sink). Metallaryň korroziýasy baradaky *taglymatda üstün bu ýerleri anod uçastoklary (bölümleri)* diýlip atlandyrylýar.

Şeýlelikde, anod prosesi metalyň oksidlenmeginden, ýagny onuň eremeginden ybarat bolýar:



Emma metalyň elektronlarynyň konsentrasiýasynyň ýokarlanmagy, ýagny onuň üstüniň otrisatel zarýadlarynyň ulalmagy, eger-de şol birwagtda elektronlar baglanyşdyrylmasa, anod prosesiniň geçmegine päsgelçilik döredýär.

Elektronlary baglanyşdyrmaklyk, köplenç, üstün başga, *katod diýlip atlandyrylýan uçastoklarynda* (mysal üçin, Zn-Cu jübütinde, misiň üstünde) geçýär. Katod prosesi, korroziýalaýyn galwaniki elementde, ýa-da beýleki ýol bilen elektronlary baglanyşdyrmakdan ybarat bolýar. Bu proses, elektronlaryň metalyň içinde anod uçastoklaryndan katod uçastoklaryna geçmegine getirýär. Şeýdip, anod prosesiniň dowam edilmegi üpjün edilýär. Hakykatdan-da, korroziýa diňe anod we katod prosesleriniň *birwagtda geçmegi* bilen güýçlenip bilýär. Olaryň biriniň haýallamagy, eýýäm korroziýa prosesiniň tizliginiň tutuşlygyna peselmegine getirýär.

Bu iki proses, adatça, *degişli elektrodalaryň polýarlaşmagyna* getirýär. Polýarlaşmagyň dürli görnüşleri (himiki, konsentrasýalaýyn we başgalar) dürli konsentrasýalaýyn sistemalarda we dürli şertlerde (daşky gurşawyň düzümi, temperatura we beýlekiler) prosesiniň geçişine birmeňzeş täsir etmeýärler. Adatça, proses *katodyň polýarlaşmasynda* has güýçli haýallaýar. Şol sebäpli katod polýarlaşmasyna päsgelçilik berýän we ol ýa-da beýleki derejede *katod depolýarlaşmasyny* döredýän, hemme faktorlaryň täsiri astynda korroziýa prosesleri güýçlener.

Anod polýarlaşma – anod togy geçende, anod potensialynyň položitel tarapa süýşmesi;

katod polýarlaşma – katod togy geçende, katod potensialynyň otrisatel tarapa süýşmesi.

Anod ýa-da katod polýarlaşmasyny azaldýan ýa-da peseldýän maddalara, degişlilikde, anod ýa-da katod depolýarlaşdyryjylary diýilýär.

Katod depolýarlaşmasy – katod uçastoklarda ýygnanýan elektronlary baglanyşdyrmak.

Katodda elektronlary baglanyşdyrmaklyk, elmydama, ol ýa-da beýleki okislendiriji tarapyndan amala aşyrylýar. Atmosfera şertlerinde geçýän korroziýa proseslerinde, esasan hem, gara metallaryň (demir, polat) korroziýasynda, adatça, elektronlar kislorod tarapyndan baglanyşdyrylýar, ýagny *kislorod depolýarlaşdyryjy* bolup hyzmat edýär. Howa kislorody metal bilen galtaşyp duran suw gurşawda, mysal üçin, çyg gatlakda eräp elektronlary:



reaksiýa boýunça baglanyşdyrýar. Hakykat ýüzünde proses has çylşyrymly geçýär: tizlikleri dürli bolan birnäçe basgançaklardan durýar.

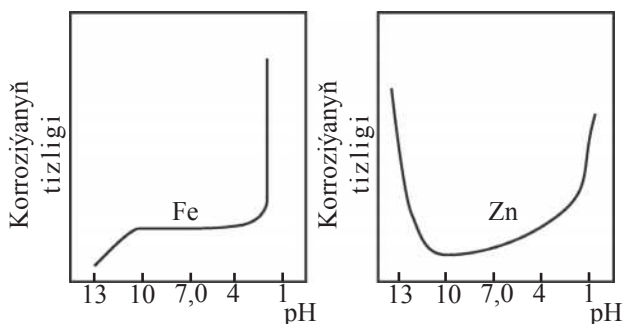
Adatça bolşy ýaly, birnäçe yzygider basgançaklardan ybarat bolan çylşyrymly prosesleriň kinetikasy üçin prosesiniň umumy tizligi, özaratäsirleşmegiň iň haýal basgançagy bilen kesgitlenýär. Şertlere baglylykda, *katod depolýarlaşmasy* dürli basgançaklar arkaly kesgitlenip bilner. Mysal üçin, suwuk faza garyşdyrylmaýan ýagdaýda, köplenç, prosesiniň tizligini tutuşlygyna kesgitleýän iň haýal basgançak hökmünde erän kislorodyň suwuklygyň üstünden elektrodyň üstüne diffuziýasy bolup durýar.

Köp ýagdaýda korroziýa proseslerinde, *katod depolýarlaşmasy* wodorod ionlarynyň zarýadsyzlanmagynyň hasabyna hem amala aşyrylýar (*wodorod depolýarlaşmasy*):



Bu proses hem birnäçe basgançakdan ybarat bolup çylşyrymly geçýär.

Şeýlelikde, *katod depolýarlaşmasy*ny birwagtda parallel geçýän prosesler amala aşyryp bilýärler.



17.4-nji surat. Metallaryň korroziýasynyň pH-a baglylygy

Korroziýa prosesleriniň geçmesi, elmydama, wodorod ionlarynyň konsentrasiýasyna bagly bolýar. H^+ ionlarynyň köpelmegi olaryň katóda zarýadsyzlanmagyna ýardam edýär; katod depolýarlaşmasy we metalyň anodda eremesi ýeňilleşýär. Mysal üçin, gara metallaryň korroziýasynyň güýçlenmegine ýardam edýär. H^+ ionlarynyň has köpelmegi bilen proses metalyň kislotada adaty eremesine hem öwürülip bilýär. Diňe kislotada ereýän metallar (Fe) üçin, şeýle-de, kislotada we aşgarda ereýän metallar (Zn) üçin, 17.4-nji suratda metallaryň korroziýasynyň tizliginiň pH-a baglylyk egrileri görkezilen.

Mikroelementleriň döremegi bilen şertlendirilýän metallaryň elektrohimi korroziýasy galwaniki jübüt emele gelmezden hem (esasan, arassa metallaryň üstünde) geçip bilýär. Metal detallarynda bar bolan mehaniki naprýaženiýeler (dargynlylyk), metalyň işjeňligini ýokarlandyryp, elmydama, korroziýany az-kem ýeňilleşdirýärler. Gurşawyň korrodirlýji täsiri we mehaniki naprýaženiýe üstün şol bir uçastoklaryna ugrukdyrylan ýagdaýynda, olaryň täsiri has güýçlenýär.

Korroziýanyň tizligini peseltmek üçin, ilkinji nobatda, prosesin iň haýal basgançagyny kesgitläp, ony has hem haýalladýan faktorlaryň artmagyna ýardam etmeli. Korroziýa prosesiniň geçmesi metalyň üstünde oksid ýa-da beýleki plýonkalaryň emele gelmegine güýçli baglydyr.

Metallary korroziýadan goramagyň usullary. Metalliki önümleriň korroziýasynyň netijesinde, örän köp mukdarda metalyň hatar-dan çykýanlygy sebäpli, ir mahallardan bäri korroziýany gowşatmak üçin dürli çäreler ulanylypdyr. Metallary korroziýadan goramagyň giňden ýaýran ýollary önümiň üstünde, mümkin boldugyça, metaly daşky gurşawyň zyýan berýän täsirinden saklaýan gorag örtüklerini döretmekden ybarat bolýar. Şolar ýaly gorag usullaryna, mysal üçin, metalyň üstünde reňk beriji serişde bilen bilelikde gaty ýag gat-lalaryny döredýän ýagly reňkleri çalmak degişlidir.

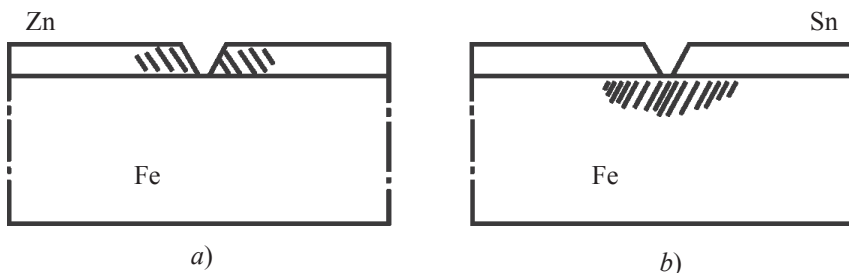
Gorag usullary hökmünde nitrosellýuloza laklary hem giňden ulanylýar, şonda erediji guranyndan soň, örtülýän üstde nitrosellýulozalaryň reňkler we beýleki goşundylar bilen emele getirýän örtükleri galýar. Emal örtükleri hem, şeýle-de bitum ýa-da kauçugyň beýleki ýokarymolekulýar maddalaryň esasynda taýýarlanan käbir plastmassa materiallarynyň örtükleri hem şonuň ýaly täsir edýärler. Bu örtükleriň hemmesi diňe örtük gatlagynyň şikessiz, bitewi bolan şertlerinde

metaly korroziýadan goramaga ukyplydyrlar. Onuň bitewüliginiň bozulmagy bilen açylan üstlerde korroziýa geçip başlaýar.

Metal önümlerini korroziýadan goramakda olaryň üstüne beýleki metallary örtmeklik hem giňden ulanylýar. Mysal üçin, gara (polat, demir) metallar, sink (sinkleme), galaýy (galaýylama), hrom (hromlama) we beýlekiler bilen örtülýärler. Metal örtükleri korroziýa garşy gorag täsirleri boýunça *anod örtüklerine* we *katod örtüklerine* bölünýärler.

Anod örtüklerinde, örtüji, berlen gurşawda goralýan metala görä, otrisatel elektrod potensialyna eýe bolýar, ýagny naprýaženiýe hatarynda ondan öňde durýar (mysal üçin, sinklenen demir). Katod örtüklerinde metallaryň häsiýetleri, anod örtük (mysal üçin, galaýylanan ýa-da mis bilen örtülen demir) bilen deňeşdirilende, garşy gatnaşykda bolýarlar.

Örtük gatlagy abatlygyna durka, örtükleriň bu görnüşleriniň arasynda gorag meselesinde üýtgeşik zat hem ýok diýip bolýar. Emma örtügiň bitewüligi bozulan ýagdaýynda, düýbünden başga şertler döreýärler. Katod örtük (mysal üçin, demriň üstündäki galaýy) bular ýaly ýagdaýda gorag ukybyny ýitirýär, netijede, esasy metal bilen galwaniki element emele getirip, korroziýany güýçlendirýär. Anod örtük bolsa (mysal üçin, demriň üstündäki sink), özi haraplanyp başlaýar, örtügiň şikeslenmegine garamazdan, ol esasy metaly korroziýadan goraýar. Hakykatdan-da, belli bolşy ýaly, zinklenen demirden ýasalan bedre, üstündäki örtügiň sypjyrylmalaryna ýa-da beýleki şikeslenmelerine garamazdan, görünüp duran poslama sezewar bolmaýar. Şol sebäpli katod örtüğe görä, anod örtükler üçin germetikligiň möhümligi hem ýok. 17.5-nji suratda anod we katod örtükleriniň, korroziýanyň geçişine täsiri görkezilen.



17.5-nji surat. Metal örtük bozulan ýagdaýynda demriň korroziýasy:

***a* – zinklenen (anod örtük);**
***b* –galaýylanan (katod örtük).**

Korroziýa prosesiniň geçmesi metalyň üstünde emele gelyän oksid ýa-da beýleki gatlaklara güýçli bagly bolýar. Mysal üçin, alýuminiý demre görä, ýeňil oksidlenýär we has uly položitel elektrod potensialyna eýe bolsa-da, atmosfera şertlerinde ol demre garanyňda, has durumlydyr. Sebäbi alýuminiý howa kislorody bilen oksidlenip, dykyz oksid gatlagy bilen örtülýär. Örtük metaly howa bilen galtaşmaz ýaly edip, olaryň özaratäsirleşmesini togtadýar. Bular ýaly şertlerde örtügiň galyňlygy $5\div 10$ nm-e ýetýär, metalyň daşky görnüşi üýtgeýär, ol özüniň metallik ýalpyldysyny hem ýitirýär.

Metallaryň daşky gurşaw bilen himiki özaratäsirleşmesi netijesinde, olaryň üstünde emele gelyän örtükleriň gowy gorag häsiýetleriniň barlygy öwrenilen we öwrenmeklik dowam etdirilýär. Şoňa esaslanyp, gorag gatlaklaryny emeli usullar bilen emele getirmeklige ýa-da metallaryň korroziýa bolan garşylygyny ýokarlandyrmak üçin şolar ýaly gatlaklary güýçlendirmeklige üns berilýär. Metal önümleriň üstünde oksid gatlaklar bilen bir hatarda, oksid-hromat, fosfat, sulfid we beýleki örtükleri döretmeklik ýola goýulýar. Mysal üçin, polady we demri oksidirmek maksady bilen önümleri düzümine oksidlendirijiler (MnO_2 , NaNO_2) goşulan ýokary konsentrlenen aşgar erginine ýerleşdirilýär.

Soňky döwürde oksidlemegi elektroliz usuly (emeli ýol) bilen amala aşyrmaklyk giň gerim alýar. Oňa *anod oksidirlеме* ýa-da *anodirlеме* diýilýär. Bu proses, adaty, oksidlendirijileriň gatnaşmagynda tursy gurşawda geçirilýär. Şol ýol bilen, meselem, örän ýowuz şertlerde ulanmak üçin niýetlenip alýuminiden ýasalan önümleriň korroziýa bolan garşylygyny ýokarlandyrmak üçin oksid örtükleri galňadylýar, güýçlendirilýär.

Oksidirlеме – korroziýadan goramak, bezeg bermek, könelmä bolan garşylygy ýokarlandyrmak maksady bilen metallaryň üstünde *oksid örtükleriniň emeli ýol bilen* emele getirilmegi.

Ýokarda bellenilişi ýaly, alýuminiý we onuň splawlary elmydama ýukajyk tebigy oksid (Al_2O_3 ýa-da $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) örtügi bilen örtülen. Emma ol atmosferada, esasan hem, hloridler bilen hapalanan ýerlerde korroziýadan ynamdar gorag bolup hyzmat edip bilmeýär. Şol sebäpli bitewi galyň oksid gatlagyny döretmek üçin alýuminiden we onuň

splawlaryndan ýasalan önümler anod ýa-da himiki oksidirlemä seze-war edilýär. Anod oksidirlеме arkaly galyň, dykyz oksid örtügini alyp bolýar. Galyň oksid gatlaklary (10^5 nm) önümiň üst gatlylygynyň we ýaramaz täsirlere çydamlylygynyň ýokarlanmagyna ýardam edýär.

Metallary elektrohimiiki korroziýadan goramak üçin, *ýörite elektrohimiiki usullar* hem giňden ulanylýar. Ol usullar, goralýan metalyň katod polýarlaşmasyna esaslanýarlar. Mysal üçin, *protektor goragy* diýlip atlandyrylýan usullarda, goralýan metala has işjeň metal (protektor) sapylýar. Ol metal anod bolup hyzmat edýär, şonuň hasabyna goralýan metalyň anod uçastoklary, protektora görä, katoda öwrülýärler. *Katod goragy* diýlip atlandyrylýan usullarda, şolar ýaly netije goralýan metaly, daşky hemişelik tok çeşmesiniň otrisatel polýusyna birikdirip alynýar. Gorag täsiri metalyň üst gatlagynda elektronlaryň köpelmegi bilen, onuň eremesiniň kynlaşmagynyň hasabyna amala aşyrylýar.

Kislota erginine ol ýa-da beýleki *ingibitorlary* (haýalladyjylary) girizip, *kislota korroziýasy* diýlip atlandyrylýan prosesleriň tizligine täsir edip bolýar. Metallary goramagyň beýleki usullary bilen bir hatarda, bug gazanlaryny çökündi kesmekden himiki ýol arkaly arassalamak işlerinde, gara metallary köýükden we posdan arassalamagyň himiki usullarynda *ingibitorlar* giňden ulanylýar. Korroziýany haýalladyjylar metalyň özüniň kislotada eremesiniň tizligini peseldip, emma posuň ýa-da kesmegiň eremesini peseltmeýär. Şonuň üçin olaryň ulanylmagy, metalyň korroziýasyny güýçli peseldýär. Korroziýa ingibitorlarynyň täsiri, olaryň metalyň üstünde gowy adsorbirlenmegi, emma, onuň duzlarynyň we oksidleriniň adsorbirlenmeginiň pesligi bilen düşündirilýär.

Ingibitorlar (latynçadan *inhibire* – haýallatmak) – dürli himiki reaksiýalaryň (metallaryň oksidlenmesi, korroziýasy we başgalar) geçmesini haýalladýan ýa-da önüni alyan maddalar. Mysal üçin, tehnesiniň birleşmeleri poladyň korroziýasyny haýalladyjylar hökmünde hyzmat edýärler.

18.KATALITIKI REAKSIÝALAR

§ 18.1. Esasy düşüňjeler.

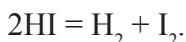
Katalitiki täsiriň sebäpleri

Kataliz tebigatda we adamyň durmuşynda himiki öwrülişmeleri amala aşyrmagyň esasy serişdesi bolup hyzmat edýär. Ammiagyň, azot kislotasynyň we dürli dökünleriň, kükürt kislotasynyň önümçiligi katalitiki reaksiýalaryň ulanmagyna esaslanýar. Nebiti gaýtadan işlemekligiň katalitiki ýollary bu pudakda örän uly tehniki öwrülişiklere getirip, motor ýangyjynyň we beýleki gymmatbahaly önümleriň hilini ýokary galdyrdy.

Aralyk basgançaklarda reaksiýa gatnaşyjylar bilen täsirleşip, reaksiýanyň soňunda bolsa, himiki taýdan üýtgemän galýan maddalaryň täsiri bilen himiki reaksiýalaryň oýanmagyna ýa-da olaryň tizliginiň üýtgemegine kataliz diýilýär. Ol maddalaryň özlerine bolsa *katalizator* diýilýär. Reaksiýanyň tizlenmegi *položitel*, haýallanmagy bolsa, *otrisatel kataliz* hasaplanýar. Reaksiýanyň tizligini peseldýän maddalara *ingibitorlar* hem diýilýär. «Kataliz» grek dilinde dargama diýen manyny berýär. Katalizatoryň himiki reaksiýanyň tizligine täsiri onuň himiki öwrülişmeleriň iň bolmanda, bir basgançagynda işjeňleşen kompleksin emele gelmegine gatnaşýanlygy bilen düşündirilýär.

Katalizatoryň termodinamiki *mümkin bolmadyk prosesi oýandyryp bilmeyändigini* bellemek gerek. Sebäbi ol diňe aralyk birleşmeleriň düzümine girýär; prosesin termodinamiki mümkinçiligi bolsa, mysal üçin, p we T hemişelik şertde sistemanyň izobara potensialynyň üýtgemesiniň alamaty bilen kesgitlenilýär. Ol bolsa, öz gezeginde, belli bolşy ýaly, sistemanyň diňe başky we ahyrky ýagdaýlaryna baglydyr.

Katalizator öwrülişikli reaksiýalaryň deňagramlylyk ýagdaýyna täsir etmeýär. Ol diňe deňagramlylyk ýagdaýa ýetmekligiň wagtyna täsir edýär. Mysal üçin, 717 K-de HI, katalizatoryň barlygyna ýa-da ýoklugyna bagly bolmazdan 22 %-e dargaýar:



Reaksiýa garyndysyna düşen keseki maddalar katalizatora dürli-dürli täsir edýärler: käbirleri bitarap, beýlekileri katalizatoryň täsirini güýçlendirýär; üçünjileri ony peseldýär. Katalitiki prosesi tizlendirýänlere promotorlar ýa-da işjeňleşdirijiler diýilýär. Mysal üçin, aşgar sulfatlarynyň sähelçe goşundysy, SO_2 -niň SO_3 -e çenli katalitiki oksidlenmesinde V_2O_5 -iň işjeňligini ~ 100 esse ýokarlandyrýar. Katalizatoryň işjeňligini peseldýän maddalara *katalitiki awy* diýilýär. Hadysanyň özüne bolsa, *katalizatoryň zäherlenmegi* diýilýär. NH_3 -üň sintezlenme reaksiýasynda, demir katalizator üçin kislorod we onuň birleşmeleri, katalitiki awy bolýarlar. Kükürt kislotasynyň önümçiliginde ulanylýan platina katalizatory, myşýak birleşmeleriniň örän az mukdaryna hem duýgur bolup, özüniň işjeňligini ýitirýär.

Reaksiýanyň önümleriniň hasabyna tizlenýän reaksiýalara *awtokatalitiki* reaksiýalar diýilýär. Awtokatalizde reaksiýanyň geçmegi bilen onuň önüminiň, ýagny katalizatoryň konsentrasıýasy köpeliýär. Bu reaksiýalara, sözüň göni manysynda, katalitiki diýip hem bolmaýar, sebäbi, katalizatoryň konsentrasıýasy prosesde hemişeligine galmaýar.

Katalizator, hemme reaksiýalaryň tizligine täsir etmeýär. Ol, diňe bir reaksiýanyň ýa-da reaksiýalaryň bellibir toparynyň tizligini üýtgedýär. Katalizatoryň bu häsiýetine *saýlap-seçijiliik* diýilýär.

Katalizi gomogen we geterogen görnüşlere bölýärler. Gomogen katalizde reagirleşýän maddalar we katalizator bir fazada bolýarlar (erginde ýa-da gaty garyndyda). Ferment katalizini hem gomogen kataliziň hataryna goşýarlar. Fermentler – janly tebigatda, ýaşayyş-işjeňlik proseslerini katalitiki sazlaýan, belok tebigatly maddalardyr.

Geterogen katalizde katalizator başga fazada bolup, himiki reaksiýa fazalar araçäginde geçýär. Katalizator gaty fazada, reagentler bolsa, suwuk ýa-da gaz fazada bolan şertlerde geçýän katalitiki reaksiýalar uly amaly ähmiýete eýedirler.

§ 18.2. Gomogen kataliz

Belli bolşy ýaly, himiki reaksiýalaryň aglabasy işjeňleşen kompleksiniň üstünden geçýär. Onuň düzümi, gurluşy we häsiýetleri sistemanyň kinetiki ölçeglerini (reaksiýanyň tizligini, onuň ugruny, daşky şertleriň oňa täsirini) kesgitleýär.

Işjeňleşen kompleksniň emele gelmegi üçin ep-esli artykmaç energiýa (işjeňleşme energiýasy) talap edilýär.

Meselem, dietil efiriniň dargamasy



üçin $E_a = 216 \text{ kJ/mol}$, ($\Delta G^0 = -78 \text{ kJ/mol}$). Katalizator hökmünde ýod ulanylanda efirniň dargama tizligi has ýokarlanýar ($\sim 10^5$ gezek), netijede etan, metan we uglerod (II) oksidi emele gelýär :



Başgaça aýdylanda, katalizatoryň gatnaşmagy diňe tizligi üýtgetmän, eýsem, reaksiýanyň ugruny hem üýtgedýär. Emma ol katalizatoryň termodinamiki mümkin bolmadyk prosesi oýandyrandygyny aňlatmaýar. Hakykatdan-da, soňky reaksiýa üçin hem izobara potensialynyň üýtgemesi ($\Delta G^0 = -168 \text{ kJ/mol}$) 0-dan kiçi bolup, onuň termodinamiki mümkindigini aňladýar.

Bu reaksiýalaryň tizlik konstantalary üçin

$$k_a = A_a \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (18.1)$$

$$k_b = A_b \cdot e^{-\frac{E_b}{RT}} \quad (18.2)$$

deňlemeleri ýazyp, eksponenta köpeldijileri $A_a = A_b$ diýlip hasap edilende, aşakdaky gatnaşygy alyp bolýar:

$$\frac{k_b}{k_a} = e^{\frac{E_a - E_b}{RT}},$$

bu ýerde $E_b = 142 \text{ kJ/mol}$ – (b) reaksiýanyň işjeňleşme energiýasy. Onda:

$$\frac{k_b}{k_a} = e^{\frac{74000}{8,31 \cdot 700}} = e^{12,7};$$

$$\ln(k_b/k_a) = 12,7;$$

$$\lg(k_b/k_a) = 12,7/2,3 = 5,45;$$

$$k_b/k_a = 2,8 \cdot 10^5.$$

Şeýlelikde, katalizatoryň gatnaşmagynda işjeňleşme energiýasynyň peselmeginiň hasabyna reaksiýanyň tizliginiň ep-esli derejede ($\sim 10^5$) ýokarlanýandygy subut edilýär.

Tizligiň bular ýaly üýtgemeleri beýleki reaksiýalarda-da bolýar. Olaryň hemmesinde hem katalizatoryň roly işjeňleşme energiýanyň peselmegine we şonuň hasabyna, reaksiýanyň tizlenmegine getirýär.

Katalizatoryň gatnaşmagynda reaksiýalar çaltlanýarlar, ýagny reaksiýanyň tizlik konstantasy ulalýar:

$$k = A \cdot P \cdot e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (18.3)$$

Reaksiýalaryň *absolýut tizlikler nazaryýetine* laýyklykda, eksponentanyň önündäki köpeldiji A , işjeňleşme entropiýasy ΔS^* bilen:

$$A = \frac{RT}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \quad (18.4)$$

deňleme arkaly baglanyşýar.

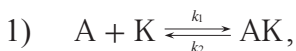
Işjeňleşme energiýasy kompleksiň emele gelme işjeňleşme entalpiýasyna ΔH^* deňdir. (18.3) deňlemeden görnüşi ýaly, katalizator reaksiýany işjeňleşme energiýasynyň peselmeginiň, şeýle-de, işjeňleşme entropiýasynyň ýokarlamagynyň hasabyna tizlendirýär.

Geçiş ýagdaý nazaryýetini göz önünde tutup, kataliziň täsirini umuman, şeýle düşündirip bolýar:

A we B maddalaryň arasyndaky reaksiýa, katalizator gatnaşmadyk ýagdaýynda işjeňleşen AB^* kompleksiň emele gelmegi bilen geçýär:

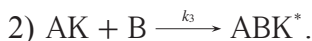


Katalizator K gatnaşan ýagdaýynda proses birnäçe başgançakda amala aşýar:

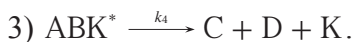


bu ýerde düzümine katalizator girýän aralyk AK onüm öwrülişikli emele gelýär.

Indiki başgançakda işjeňleşen kompleks ABK^* emele gelýär:

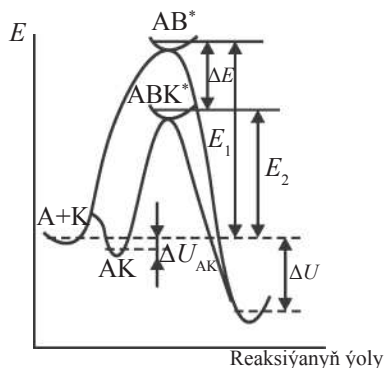


Bu başgançakda, işjeňleşen kompleks önümlere we katalizatora dargaýar:



18.1-nji suratda katalizatorly we katalizatorsyz geçýän reaksiýalaryň *mysaly energetiki ýoly* şekillendirilen. Görnüşi ýaly, katalitiki prosesde, aralyk önümiň ekzotermiki emele gelmesi göz önünde tutulýar,

ondan soň reagirleşýän sistemanyň potensial energiýasy işjeňleşen kompleksiň ABK^* emele gelmegi bilen baglylykda ýokarlanýar. Şonda katalizatorsyz reaksiýanyň ýolundaky işjeňleşme energiýadan (E_1), soňky reaksiýanyň işjeňleşme energiýasynyň pesdigi görünýär. Ol AB^* we ABK^* işjeňleşen kompleksleriň emele gelmekleri üçin zerur bolan energiýalaryň, tapawudyna ΔE deňdir.



18.1-nji surat.

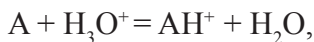
Katalitiki (E_1) we katalitiki däl (E_2) reaksiýalaryň energetiki ýolunyň şekili

Temperaturanyň we katalizatoryň reaksiýanyň tizligine täsirini deňeşdirip, şeýle netijä gelip bolýar: temperaturanyň ýokarlanmagy, işjeňleşme energiýasy (E) hemişeligine galýan şertlerde işjeň molekulalaryň sanynyň ulalmagynyň hasabyna reaksiýany tizlendirýär. Bu usulyň birnäçe ýetmezçilikleri bar: birinjiden, gyzdymaklyga goşmaça energiýa sarp edilýär, reaksiýany geçirmek üçin çykdajylar artýar. Ikinjiden, reagirleşýän maddalar gyzgyna durnuksyz bolan ýagdaýynda, bu usuly reaksiýany tizlendirmek üçin asla ulanmak bolmaýar.

Ýokarda bellenilişi ýaly, katalizator reaksiýanyň tizligine işjeňleşme energiýasynyň üýtgemegi arkaly täsir edýär. Şonuň hasabyna temperaturany beýgeltmezden, reaksiýany ýeterlik derejede tizlik bilen geçeriýäniň mümkinçilik berýär. Bu iki usuldan ýerlikli peýdalanyp, önümçiligi gurnamagyň örän onatly şertleri tapylýar.

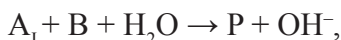
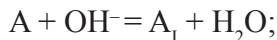
Kislota-esas katalizi. Kislotalaryň we esaslaryň protolitiki nazaryýetine laýyklykda, proton bermäge (donor) ukyply bolan madda *kislota*, ony almaga (akseptor) ukyply bolan madda bolsa, *esas* diýilýär. Protonlaryň çalyşmasy bilen geçýän reaksiýa *protolitik* reaksiýa diýilýär.

Kislota-esas katalizinde reaksiýanyň mehanizmi, reagentleriň katalizator bilen aralyk protolitik täsirleşmesine esaslanýar, netijede, reagirleşme netijesinde ullakan bölejikler emele gelýärler. Mysal üçin, $A + B = P$ reaksiýanyň *mehanizmini kislota katalizinde* şeýle:



düşündirip bolýar: ilki reagentleriň biriniň katalizator–gidroksoniý bilen protolitik täsirleşmesi geçýär. Reagirleşme ukyby ýokarlanandan şol maddanyň protonirlenen görnüşi emele gelýär. Soň ol ikinji reagent bilen täsirleşmä girýär: protony suwuň molekulasyňa geçirilýär we gidroksoniýa gaýtadan emele gelýär.

Esas kataliziň mehanizmi protonyň geçirilýän ugry bilen tapawutlanýar: proton başlangyç maddanyň molekulasyňa däl-de, eýsem tersine, ýagny ondan katalizatora geçirilýär:



bu ýerde A_1 – üstünden, elektronyny ýitiren A molekula belgilenýär.

Gaz fazada gomogen kataliz. Gomogen-katalitiki reaksiýalar gaz fazada, adatça, zynjyrlaýyn reaksiýalaryň mehanizmi boýunça geçýärler. Uglerod monoksidiniň uglerod dioksidine suw bugunyň gatnaşmagynda geçýän zynjyrlaýyn oksidlenme reaksiýasy gomogen katalize mysal bolup biler. Reaksiýa kislorod atomynyň (işjeň merkez) emele gelmegi bilen başlanýar:

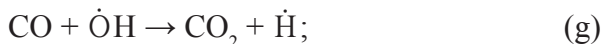


Suw bugy bolmasa, zynjyrlaýyn reaksiýa şahalanmaýar, sebäbi işjeň merkez \dot{O} regenerirlenmeýär, ýagny gaýtadan emele gelmeýär:



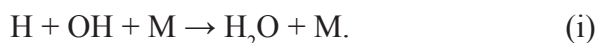
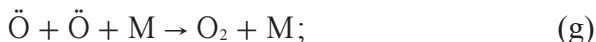
bu ýerde M – artykmaç energiýany siňdirip bilýän inert bölejik (mysal üçin, gabyň diwary ýa-da gazynyň düzümindäki goşundy). Zynjyryň üzülmegine getirýän işjeň merkeziň gatnaşmagynda geçýän başga hili reaksiýalar hem bolup biler.

Haçanda gaz garyndyda suw bugy bar bolanda işjeň merkez suw molekulasy H_2O bilen täsirleşýär. Şonuň hasabyna işjeň merkezler \dot{OH}, H we \dot{O} emele gelip zynjyrlaýyn reaksiýa geçýär:





.....



(a) we (b) basgançaklarda şahalanýan zynjyrлаýyn reaksiýa [(ç), (d), (e), (ä) ...] gatnaşýän $\ddot{\text{O}}$ we $\dot{\text{O}}\text{H}$ bölejikler döreýärler. (f), (g), (h), (i) basgançaklarda zynjyr üzülýär. (i) basgançakda suw katalizatorynyň molekulalary regenerirlenýärler, ýagny reaksiýanyň soňunda gaýtadan dikelýärler.

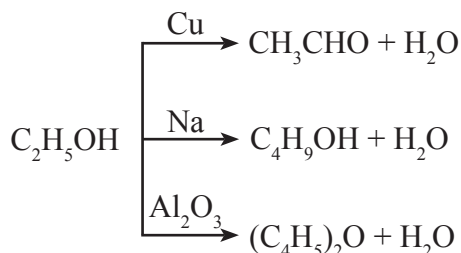
§ 18.3. Geterogen kataliz

Iş ýüzünde köp ýagdaýda heterogen katalizi gaty katalizatoryň suwuk ýa-da gaz gurşawa ýerleşdirilmegi bilen bagly bolýar. Şolar ýaly bolanda reaksiýa iki fazanyň araçäginde, ýagny katalizatoryň üstünde geçýär.

Katalizatoryň tebigatyna baglylykda, berlen proses düýbünden aýry ugurlar boýunça geçip bilýär. Katalitik täsiriň beýle *saýlap-seçiji-ligi*, aralyk maddalar nazaryýeti boýunça dürli katalizatorlarda himiki tebigaty başga bolan, aralyk birleşmeleriň emele gelmegi bilen bagly bolýar. Şol nazaryýete laýyklykda, araçäk üstde ýerleşýän molekulalaryň häsiýetleri energetiki taýdan göwrümdäki molekulalaryň häsiýetinden tapawutlanýarlar: ýylylygyň çykmagy bilen bagly bolýar. Şol ýylylyk molekulalary işjeňleşdirip, täsirleşmäge has ukyply ýagdaýa geçirýär.

Şeýlelikde, katalitiki täsiriň bolmagy üçin katalizatoryň özünde reagentleriň biri ýa-da birnäçesi bilen fiziki ýa-da himiki täsirleşme ukyby bolmaly. Şonda katalizatoryň, diňe reagirlaşýän madda bilen täsirleşme ykyby wajyp bolman, eýsem, emele gelýän aralyk birleşmeleriň durnuksyz bolmagy, beýleki reagent bilen täsirleşip, reaksiýanyň önümlerine we katalizatora aňsat dargamasynyň wajypdygyny bellemek gerek.

Katalizator dürli ýollar bilen geçmegi mümkin bolan reaksiýanyň birini tizlendirip bilýär. Katalizatoryň bu häsiýetine ýokarda bellenişi ýaly, *saýlap-seçijilik* diýilýär. Meselem, etil spirtinden, katalizatoryň tebigatyna baglylykda, dürli önümleri alyp bolýar:



Katalizatoryň bu häsiýetleri önümçilikde gerekli önümi almak üçin giňden ulanylýar.

Katalizator reaksiýanyň kinetiki parametrlerine güýçli täsir edýär. Gaz fazada we gaty katalizatorda geçýän reaksiýanyň ýoluna seredeliň. Reagentleriň katalizator bilen aralyk özaratäsirleşmesi, *bilelikde mehanizmde* geçýär diýip hasap edeliň. Proses katalizatoryň gatnaşmagynda geçende, reagentleriň ikisini hem öz içine alýan *işjeňleşen kompleks* emele gelýär.

Mysal üçin, $A + B = D + E$ reaksiýa, katalizatorsyz bolanda, AB^* işjeňleşen kompleksiniň üstünden geçýär (18.2-nji suratda 1-nji egri):



Katalizatoryň gatnaşmagynda bolsa, ABK^* işjeňleşen kompleksiniň üstünden:



geçýär (18.2-nji suratda 2-nji egri). Reaksiýanyň tizliginiň ýokarlanmasy *bilelikde mehanizmde* işjeňleşme energiýasynyň peselmeginiň we degişlilikde, reagentleriň katalizator bilen özaratäsirleşmesiniň kompensirlenmesiniň ulalmagynyň hasabyna gazanylýar. Ol reagentleriň ligandlar hökmünde, metallaryň kompleks birleşmelerine girmesi (metalkompleks katalizi) we gaty maddalaryň üstünde reagentleriň hemosorbsiýasy netijesinde, amala aşyrylyp bilinýär.

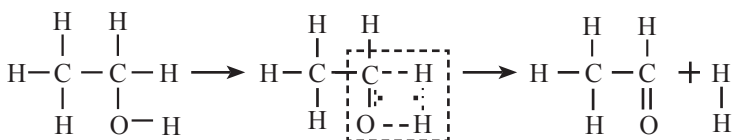
Geterogen kataliziň birnäçe nazaryýeti bar. Olaryň tapawudy, esasan, katalizatoryň üst ýagdaýynyň tebigatyna we işjeň üst ýerleriniň

tebigatyna garaýyşda bolýar. Häzirki döwürde, esasan, üç sany: multiplet, işjeň ansamblar we elektron nazaryýetler öňe sürülýär.

Multiplet nazaryýetine laýyklykda, üst birleşmeleriniň emele gelmeginde üstün işjeň atomlarynyň toparlary, ýagny multipletleri (dubletler, tripletler, kwadrupletler, sekstetler) gatnaşýarlar. Olar kesgitli geometriki we energetiki häsiýetlere eýe bolýarlar. Bu nazaryýet işjeň merkezleriň geometriki gurluşyny, reagirleşýän maddalaryň molekullarynda atomlaryň gurluşy bilen gönümel baglanyşykda goýýar. Mysal üçin, etil spirtiniň degidririlenme:

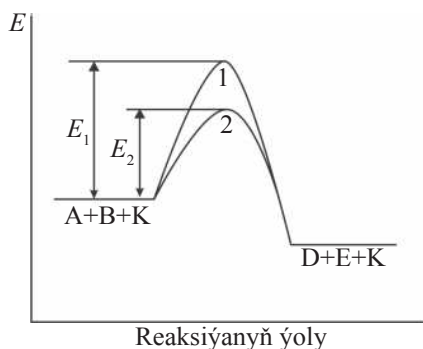


reaksiýasyna seredeliň. Etil spirtiniň degidririlenmesi, şol nazaryýete laýyklykda, dubletde geçýär. Şonda CH_2 we OH toparlarynyň wodorod atomlary katalizatoryň bir atomyna, kislorod atomy we CH_2 -toparynyň uglerod atomy bolsa, başgasyna dartylýar (çyzgyda nokatlar bilen görkezilen). Netijede, multiplet kompleksi döreýär (punktlenen dörtburçluk);

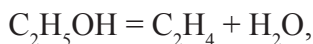


Dürli merkezlere degişli atomlaryň (C we H, O we H) arasyndaky baglanyşygyň gowşamagy multiplet kompleksiň dargamagyna we reaksiýanyň önümleriniň emele gelmegine getirýär.

Eger-de dubletde katalizatoryň atomara uzynlygy başga bolsa, onda baglanyşyklaryň ýaýramasy we spirtiň degidrirleşmesi hem, başga hili bolup bilýär. Mysal üçin:

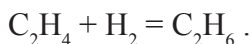


18.2 -nji surat. Katalizatoryň $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{D} + \text{E}$ reaksiýanyň işjeňleşme energiýasyna täsiri:
1— katalizatorsyz; 2— katalizatorly

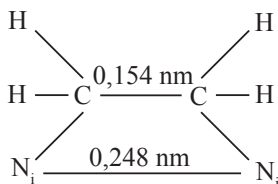


etileniň we suwuň emele gelmesi bilen geçýär.

Nikeliň üstünde etileniň gidrirlenme reaksiýasynyň mysalynda, reagirleşýän molekulada himiki baglanyşygyň uzynlygy bilen multipltdäki atomara aralygyň kybapdaş bolmagynyň zerurlygyny düşündirip bolýar:

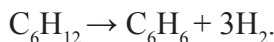


Multiplet kompleksi emele gelende, etileniň molekulasyndaky ikeleýin baglanyşyk, ýekeleýin baglanyşyga öwrülýär we uglerodyň iki atomy hem erkin walentlikleri bilen nikeliň üstünde dupletiniň iki atomyna birleşýärler:



Uglerodyň ýekeleýin baglanyşyklarynyň arasyndaky burç 120° bolup, C–C baglanyşygyň uzynlygy 0,154 nm-e deňdir. Shemadan görnüşi ýaly, geometriki kybapdaşlyk düzgüni dupletiniň arasyndaky aralygyň, C–C baglanyşygyň uzynlygyndan uly bolmagyny hem-de multiplet kompleksi emele gelende baglanyşyklaryň arasyndaky burçlarda uly üýtgeşmeleriň döremezligini talap edýär. Nikeliň üsti bu şertleri kanagatlandyrýar.

Siklogeksanyň degidririlenme reaksiýasynyň geçmegini, *geometriki kybaplaşma düzgüniniň* esasynda aňsat düşündirip bolýar:



Şol düzgüne laýyklykda, bu reaksiýanyň katalitiki geçmegi üçin, multiplet sekstet görnüşde bolmaly. Onda berlen reaksiýa üçin katalizator bolup, geksagonal gözenekli we sekstetiň atomlarynyň arasy 0,25 nm töweregi bolan, metallar hyzmat edip bilerler diýlip, çak edip bolýar. Şolar ýaly geometriki gurluşlary bolan metallardan Ni, Co, Zn, Pt, Pd ýalylar bellidir. Bu metallar, hakykatdan-da, berlen reak-

siýa üçin katalizator bolup bilýärler. Multipletde atomlaryň arasy hem katalitiki täsirde uly ähmiýete eýe bolýar.

Hakykatdan-da, katalizatoryň üstünde multiplet kompleksini emele getirýän reaksiýa girýän molekulalaryň atomara uzaklyklary multipletini bilen kybapdaş bolanda, katalitiki täsir ýüze çykýar. Mysal üçin, katalizatoryň atomlarynyň arasy dupletde başga hili bolanda, ýokarda görkezilişi ýaly, etil spirtiniň degidirlenmesiniň ugry üýtgäp biler.

Geterogen kataliziň *işjeň ansambllar nazaryýeti* manysy boýunça multiplet *nazaryýete* garşy gelýär. Şol *nazaryýete* laýyklykda, işjeň merkezler, dogry kristallik gözenegiň kesgitli ýerleri bilen bagly bolmaýarlar. Bu *nazaryýet* boýunça, kristallik gözenek katalitiki prosese düýbünden täsir etmeýär.

Kristalyň üstünde, elmydama, berlen *kristallik gözenegiň düzgünleri* boýunça ornaşmadyk birnäçe atomdan durýan toparlar bar. *Atomlar ansambly* diýlip atlandyrylýan şol atomlar topary hem işjeň merkezler bolup hyzmat edýärler. Kristallik jisimiň katalitiki täsiri, tertipli ornaşan atomlaryň däl-de, hut şol merkezleriň hasabyna ýüze çykýar diýlip düşündirilýär. Ony subut etmek üçin, kömrüň üstüne platinanyň örän az, ýagny kristallik gözenegi emele getirmäge ýetmejek mukdary çalnan: olar kömrüň adsorbsiýa üstünde uly bolmadyk toparlar-ansambllar görnüşinde ýerleşýärler. Bu ýerde metalyň dürli sanly atomlaryndan *işjeň ansambllar* döreýär diýlip hasap edilýär. İşjeň ansambllar *nazaryýetine* laýyklykda, hut şol atomlar, katalitiki işjeň bolýarlar.

Kataliziň elektron nazaryýeti gaty jisimiň, kwant-mehaniki zonalaryň *nazaryýetine* esaslanýar. Bu *nazaryýete* laýyklykda, gaty jisimiň atomynyň, elektronynyň energetiki derejeleri, energetiki zolaklara bölünýärler. Şonda ýarym geçirijilerde, gaty jisimiň atomlarynyň walent elektronlarynyň energetiki zolaklary bilen oýandyrylan elektronlaryň energetiki zolaklarynyň arasynda käbir aralyk, gadaganlyk zolagy bar: şol ýerde elektronlaryň energetiki derejeleri ýok. *Walent zolakdan, geçiriji zolaga* geçmek üçin elektron *gadaganlyk zolagyň inine* deň bolan käbir minimum artykmaç işjeňleşme energiasyna eýe bolmaly.

GOŞUNDYLAR

Latyn elipbiýi

(latyn elipbiýinde 24 harp bar)

1-nji goşundy

Şekili	Ady	Aýdylyşy	Şekili	Ady	Aýdylyşy
A a	a	a	N n	en	n
B b	be	b	O o	o	o
C c	se	s, k	P p	pe	p
D d	de	d	Q q	ku	k
E e	e	e	R r	er	r
F f	ef	f	S s	es	s
G g	ge	g	T t	te	t
H h	ha	ukrainça g nemesçe h	U u	u	u
I i (J j)	i (ýot)	i (ý)	V v	we	w
K k	ka	k	X x	iks	ks, kz
L l	el	l	Y y	ipsilon	i
M m	em	m	Z z	zet	z

Bellik: käbir has atlarda ýewropa dillerinden lukmançylyk adalgalaryna geçen w (dubl-we) harpy duş gelýär.

2-nji goşundy

Grek elipbiýi

(grek elipbiýinde 24 harp bar)

Şekili	Ady	Şekili	Ady
A α	alfa	N ν	ni (nýu)
B β	beta	Ξ ξ	ksi

Γ γ	gamma	Ο ο	omikron
Δ δ	delta	Π π	pi
Ε ε	epsilon	Ρ ρ	ro
Ζ ζ	zeta	Σ σ ς	sigma
Η η	eta	Τ τ	tau
Θ θ	teta	Υ υ	ipsilon
Ι ι	ýota	Φ φ	phi
Κ κ	kappa	Χ χ	hi
Λ λ	lamda	Ψ ψ	psi
Μ μ	mi (mýu)	Ω ω	omega

3-nji goşundy

**Grek (kähalatlarda latyn) sanlarynyň kökünden
emele getirilýän goşulmalar (pristawki)**

½	gemi -	7	gepta -
1	mono -	8	okta -
1½	geckwi - (latyn)	9	nona - (latyn)
2	di -	10	deka -
3	tri -	11	undeka -
4	tetra -	12	dodekas -
5	penta -	20	eýkosi -
6	geksa -	30	triakonta -

4-nji goşundy

Käbir fiziki we himiki hemişelikleriň bahalary

Ululyk	Belgisi	Bahasy
Massanyň atom birligi	m.a.b.	$1,6606 \cdot 10^{-27}$ kg
Magnit hemişeligi	μ_0	$4 \pi \cdot 10^{-27}$ H /m
Rahat neýtronyň massasy	m_n	$1,6747 \cdot 10^{-27}$ kg
Rahat protonyň massasy	m_p	$1,67239 \cdot 10^{-27}$ kg
Rahat elektronyň massasy	m_e	$9,1083 \cdot 10^{-31}$ kg
Ideal gazyň molýar göwrümi	$V_0 = RT_0/p_0$	$22,414 \cdot 10^{-3}$ m ³

Kadaly atmosfera basyşy	p	$1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Awogadro hemişeligi	N_A	$6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Bolsman hemişeligi	$k = R/N_A$	$1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
Plank hemişeligi	h	$6,6252 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
Ridberg hemişeligi	R_∞	$1,0974 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$
Faradeý hemişeligi	F	96485 C/mol
Ýagtylygýň wakuumdaky tizligi	c	$2,9979 \cdot 10^8 \text{ m/s}$
Uniwersal gaz hemişeligi	R	$8,3144 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$
Elektronyň zarýady (elementar zarýad)	e	$1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

5-nji goşundy

**Suw erginlerinde standart elektrod
potensiallary (298 K)**

Elektrod	Reaksiýa	$\varphi^0, \text{ V}$
Birinji görnüşli elektrodlar		
Kation boýunça öwrülişikli elektrodlar		
$\text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}$	$-0,763$
$\text{Fe}^{2+} \text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Fe}$	$-0,440$
$\text{Ni}^{2+} \text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}$	$-0,250$
$\text{Fe}^{3+} \text{Fe}$	$\text{Fe}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Fe}$	$-0,036$
$\text{Cu}^{2+} \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$	$+0,337$
$\text{Ag}^+ \text{Ag}$	$\text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}$	$+0,799$
$\text{Au}^{3+} \text{Au}$	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Au}$	$+1,498$
Anion boýunça öwrülişikli elektrodlar		
$\text{Se}^{2-} \text{Se}$	$\text{Se} + 2\bar{e} = \text{Se}^{2-}$	$-0,92$
$\text{I}^- \text{I}_2$	$\frac{1}{2} \text{I}_2 + \bar{e} = \text{I}^-$	$+0,536$

Gaz elektrodлары		
$\text{H}^+ \text{H}_2, \text{Pt}$	$\text{H}^+ + \bar{e} = 1/2\text{H}_2$	0,000
$\text{O}_2 (\text{OH})^-, \text{Pt}$	$1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \bar{e} = 2(\text{OH})^-$	+ 0,401
Ikinji görnüşli elektrodлар		
$\text{Cl}^- \text{AgCl}, \text{Ag}$	$\text{AgCl} + \bar{e} = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+ 0,222
$\text{Cl}^- \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$	$1/2\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \bar{e} = \text{Hg} + \text{Cl}^-$	+ 0,268
Okislenme - gaýtarylma elektrodлары		
$\text{Cr}^{3+} \text{Cr}^{2+} (\text{Pt})$	$\text{Cr}^{3+} + \bar{e} = \text{Cr}^{2+}$	- 0,408
$\text{Sn}^{4+} \text{Sn}^{2+} (\text{Pt})$	$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} = \text{Sn}^{2+}$	+ 0,150
$\text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{2+} (\text{Pt})$	$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} = \text{Fe}^{2+}$	+ 0,771
$\text{Ti}^{3+} \text{Ti}^+ (\text{Pt})$	$\text{Ti}^{3+} + 2\bar{e} = \text{Ti}^+$	+ 1,250
$\text{H}^+, \text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+} (\text{Pt})$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1,510

6-njy goşundy

**Suw erginlerde ionlaryň aňrybaş (predel)
($\Lambda_{\infty+}$ we $\Lambda_{\infty-}$) molýar elektrik geçirijilikleri (298 K)**

Kation	$\Lambda_{\infty+}$ $\text{Om}^{-1} \cdot \text{sm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	Anion	$\Lambda_{\infty-}$ $\text{Om}^{-1} \cdot \text{sm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
Ag^+	61,9	Br^-	78,1
$1/3 \text{Al}^{3+}$	63,0	BrO_3^-	55,8
$1/2 \text{Ca}^{2+}$	59,5	Cl^-	76,3
$1/2 \text{Cd}^{2+}$	54,0	ClO_3^-	64,6
$1/2 \text{Co}^{2+}$	54,0	ClO_4^-	67,3
$1/3 \text{Cr}^{3+}$	67,0	$1/2 \text{CO}_3^{2-}$	69,3
$1/2 \text{Cu}^{2+}$	56,6	HCO_3^-	44,5
$1/2 \text{Fe}^{2+}$	53,5	$1/2 \text{HPO}_4^{2-}$	57,0

$\frac{1}{2} \text{Fe}^{3+}$	68,0	$\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$	36,0
H^+	349,8	HS^-	65,0
$\frac{1}{2} \text{Hg}^{2+}$	63,6	HSO_3^-	50,0
$\frac{1}{2} \text{Hg}_2^{2+}$	68,6	HSO_4^-	52,0
K^+	73,5	I^-	76,8
Li^+	38,5	IO_3^-	41,0
$\frac{1}{2} \text{Mg}^{2+}$	53,0	IO_4^-	54,5
$\frac{1}{2} \text{Mn}^{2+}$	53,5	MnO_4^-	61,3
Na^+	50,1	NO_2^-	72,0
NH_4^+	73,5	NO_3^-	71,46
$\frac{1}{2} \text{Ni}^{2+}$	54,0	OH^-	198,3
$\frac{1}{2} \text{Pb}^{2+}$	70,0	$\frac{1}{3} \text{PO}_4^{3-}$	69,0
$\frac{1}{2} \text{Sr}^{2+}$	59,4	$\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$	80,0
Ti^+	74,7	HCOO^-	54,6
$\frac{1}{2} \text{Zn}^{2+}$	54,0	CH_3COO^-	40,9

**Halkara sistemasynda (SI) esasy birlikleriň
ady we belgisi**

Fiziki ululygyň ady	Fiziki ululygyň belgisi	Fiziki ululygyň birliginiň ady	Fiziki ululygyň birliginiň belgisi
Uzynlyk	l	metr	m
Massa	m	kilogram	kg
Wagt	t, τ	sekunt	s
Elektrik togunyň güýji	I	amper	A
Termodinamiki temperatura	T	kelwin	K
Madda mukdary	n	mol	mol
Ýagtylyk güýji	J	kandela	cd

Birlikleriň onlarça esselerini we üleşlerini hem-de olaryň atlaryny emele getirmek üçin köpeldijiler we öňünden gelyän goşulmalar (pristawki)

Köpeldiji	Öňündäki goşulmanyň ady	Öňündäki goşulmanyň belgisi
10^{15}	peta	P
10^{12}	tera	T
10^9	giga	G
10^6	mega	M
10^3	kilo	k
10	deka	da
10^{-1}	desi	d
10^{-2}	santi	c
10^{-3}	milli	m
10^{-6}	mikro	μ
10^{-9}	nano	n
10^{-12}	piko	p
10^{-15}	femto	f
10^{-18}	atto	a

1 m (metr) = 10^2 sm (santimetr) = 10^3 mm (millimetr) =
= 10^6 μ m (mikrometr) = 10^9 nm (nanometr).

1 m (metr) = 10^6 μ m (mikrometr) = 10^6 μ (mikron) =
= 10^9 m μ (millimikron) = 10^9 nm (nanometr), 1 m μ = 1 nm

Halkara sistemanyň ýörite atlary bolan önüm birlikleri

Fiziki ululyk	Birlik		Esasy we goşmaça birlikleriň üstünden aňladylýşy
	Ady	Belgisi	
Ýygylýk	gers	Hz	s^{-1}

Güýç	nýuton	N	$\text{m}\cdot\text{kg}\cdot\text{s}^{-2}$
Basyş	paskal	Pa	$\text{m}^{-1}\cdot\text{kg}\cdot\text{s}^{-2}$
Energiýa	joul	J	$\text{m}^2\cdot\text{kg}\cdot\text{s}^{-2}$
Kuwwat	watt	W	$\text{m}^2\cdot\text{kg}\cdot\text{s}^{-3}$
Elektrik mukdary	kulon	C	$\text{A}\cdot\text{s}$
Elektrik naprýaženiýesi	volt	V	$\text{m}^2\cdot\text{kg}\cdot\text{s}^{-3}\cdot\text{A}^{-1}$
Elektrik sygymy	farad	F	$\text{m}^{-2}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{s}^4\cdot\text{A}^2$
Elektrik garşylygy	om	Om	$\text{m}^2\cdot\text{kg}\cdot\text{s}^{-3}\cdot\text{A}^{-2}$
Elektrik geçirijiligi	simens	S, Om^{-1}	$\text{m}^{-2}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{s}^3\cdot\text{A}^2$

10-njy goşundy

**Fiziki ululyklaryň käbirleriniň
we olaryň birlikleriniň belgileri**

Fiziki ululyk		Birlik	
Ady	Belgisi	Ady	Belgisi
Uzynlyk	l	metr	m
Wagt	t, τ	sekunt	s
Massa	m	kilogram	kg
Madda mukdary	n	mol	mol
Elektrik togunyň güýji	I	amper	A
Termodinamiki temperatura	T	kelwin	K
Basyş	p	paskal	Pa
Osmos basyşy	Π, π	paskal	Pa
Elektrik sygymy	C	farad, santimetr (1 sm = $1,113\cdot 10^{-12}$ F)	F, sm
Himiki çeşmäniň elektrik sygymy	C	amper-sagat (sagat) (1 A · sag = $3,6\cdot 10^{13}$ C)	A · sag (A · h)

Elektrik zarýady	Q, q	kulon	C
B maddanyň mukdary	$n_B, n(B)$	mol	mol
B ekwiwalentleriniň madda mukdary	$n_{ekw}(B)$	mol	mol
Ýylylyk mukdary	Q	joul	J
Elektrik mukdary	Q, q	kulon	C
B maddanyň molýar konsentrasiýasy	c_B ýa-da $c(B)$	litrde mol	mol/L
B maddanyň molýal konsentrasiýasy	$c_m(B)$	kilogramda mol	mol/kg
B maddanyň massa konsentrasiýasy	γ_B , ρ_B ýa-da $\rho(B)$	litrde gram	g/L
B maddanyň ekwiwalentleriniň molýar konsentrasiýasy	$c_{ekw}(B)$	litrde mol	mol/L
B maddanyň molýar massasy	M_B	molda gram	g/mol
B maddanyň ekwiwalentleriniň molýar massasy	$M_{ekw}(B)$	molda gram	g/mol
Elektrik naprýaženiýe	U	wolt	V
Elektrik meýdanynyň güýjenmesi (naprýaženiýesi)	E	metrde wolt	V/m
Üst dartylma	σ	metrde nýuton (kwadrat metrde joul)	N/m
Molýar göwrüm	V_n	molda litr	L/mol
Dykyzlyk	ρ	kub metrde kilogram (kub santimetrde gram)	kg/m ³ g/sm ³
Himiki potensial	μ	molda joul	J/mol

Elektrik potensialy	V, φ	wolt	V
Molýar elektrik geçirijilik	Λ_m	molda simens kwadrat metr	$S \cdot m^2/mol$ ($S = \Omega^{-1}$)
Udel elektrik geçirijiligi	κ	metrde simens	S/m
Iş	W	joul	J
Güýç	F	nýuton	N
Elektrik garşylyk	R, r	om	Ω
Udel elektrik garşylyk	ρ	om-metr	$\Omega \cdot m$
Ýylylyk sygymy	C	kelwinde joul	J/K
Molýar ýylylyk sygymy	C_n	mol-kelwinde joul	J/(mol·K)
Ýygylyk (elektrik togy)	ν	gers	Hz
Energiýa	E	joul	J
Içki energiýa	U	joul	J
Içki energiýanyň üýtgemesi	ΔU	joul	J
Içki energiýanyň molýar üýtgemesi	ΔU	molda joul	J/mol

11-nji gosundy

**Wagtlaýynça ulanmaga rugsat berilýän
sisternalara girmeyän birlikler**

Ululygyň ady	Birlik		SI birlikleri bilen gatnaşygy
	ady	belgisi	
Uzynlyk	deňiz mili	n mile	1852 m
Massa	karat (rus)	kar (rus)	$2 \cdot 10^{-4}$ kg
Tizlik	uzel	kn	0,514 m/s
Aýlanma ýygylygy	sekuntda aýlaw	aý/s	$1 s^{-1}$
	minutda aýlaw	aý/min	$1 min^{-1}$
Basyş	bar	bar	10^5 Pa

**Sistemalara girmeyän käbir birlikleriň
SI birlikleri bilen gatnaşygy**

Ululygyň ady	B i r l i k		
	Ady	Belgisi	SI birligi bilen gatnaşygy
Uzynlyk	angstrem	Å	10^{-10} m
	mikron	μ	10^{-6} m
Meýdan	ar	a	100 m ²
Massa	sentner	q, z	100 kg
Güýç, aram	dina	dyn	10^{-5} N
	kilogram-güýç	kgg	9,80665 N
	gram-güýç	gg	$9,80665 \cdot 10^{-3}$ N
	tonna-güýç	tg	9806,65 N
Basyş	kwadrat santimetrde kilogram-güýç	kgg/cm ²	98066,5 Pa
	millimetr suw sütüni	mm H ₂ O	9,80665 Pa
	millimetr simap sütüni	mm Hg	133,322 Pa
Iş, energiýa	erg	erg	10^{-7} J
Kuwwat	at güýji	a. g.	735,499 W
Dinamiki süýgeşiklik	puaz	P	0,1 Pa·s
Kinematiki süýgeşiklik	stoks	St	10^{-4} m ² /s
Ýylylyk mukdary	kaloriýa	kal	4,1868 J
Aýlanma burçy	aýlaw	r	2π rad = 6,28 rad

**SI birlikleri bilen deň derejede ulanmaga
rugsat berilýän sistemalara girmeyän birlikler**

Ululygýň ady	Birlik		SI birlikleri bilen gatnaşygy
	ady	belgisi	
Massa	tonna	t	10^3 kg
	massanyň atom birligi	m.a.b	$1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Wagt	minut	min	60 s
	sagat	sag	3600 s
	gije-gündiz (sutka)	sut	86400 s
Tekiz burç	gradus	\dots°	$(\pi/180) \text{ rad} =$ $= 1,74533 \cdot 10^{-2} \text{ rad}$
	minut	\dots'	$(\pi/10800) \text{ rad} =$ $= 2,90888 \cdot 10^{-2} \text{ rad}$
	sekunt	\dots''	$(\pi/648000) \text{ rad} =$ $= 4,84813 \cdot 10^{-2} \text{ rad}$
Göwrüm	litr	l**	10^{-3} m^3
Meydan	gektar	ga (rus)	10^4 m^2
Energiýa	elektron-wolt	eV	$1,60219 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

**) birligiň «l» belgisi, görnüşi boýunça 1-lik sana örän meňzeş.

Şol sebäpli olaryň arasynda garym-gatymlygýň döremegi mümkin bolan ýagdaýynda, «litriň» belgisini baş harpy «L» bilen belgilemäge rugsat berilýär.

PEÝDALANYLAN EDEBIÝATLAR

1. *Gurbanguly Berdimuhamedow*. Garaşsyzlyga guwanmak, Watany, halky söýmek bagtdyr. Aşgabat, 2007.
2. *Gurbanguly Berdimuhamedow*. Ösüşin täze belentliklerine tarap. Saýlanan eserler. I tom. Aşgabat, 2008.
3. *Gurbanguly Berdimuhamedow*. Ösüşin täze belentliklerine tarap. Saýlanan eserler. II tom. Aşgabat, 2009.
4. Türkmenistanyň Konstitusiyasy. Aşgabat, 2008.
5. *Gurbanguly Berdimuhamedow*. Türkmenistan – sagdynlygyň we ruhbelentligiň ýurdy. Aşgabat, 2007.
6. Türkmenistanyň Prezidenti Gurbanguly Berdimuhamedowyň Ministrler Kabinetiniň göçme mejlisinde sözlän sözi. (2009-njy ýylyň 12-nji iýuny). Aşgabat, 2009.
7. Türkmenistanyň Prezidentiniň «Obalaryň, şäherleriň, etrapdaky şäherçeleriň we etrap merkezleriniň ilatynyň durmuş-ýaşayyş şertlerini özgertmek boýunça 2020-nji ýyla çenli döwür üçin» Milli maksatnamasy. Aşgabat, 2007.
8. «Türkmenistany ykdysady, syýasy we medeni taýdan ösdürmegiň 2020-nji ýyla çenli döwür üçin Baş ugry» Milli maksatnamasy. «Türkmenistan» gazetini, 2003-nji ýylyň, 27-nji awgusty.
9. «Türkmenistanyň nebit-gaz senagatyny ösdürmegiň 2030-njy ýyla çenli döwür üçin maksatnamasy». Aşgabat, 2006.
10. *Ö. Atdaýew, A. Annamammedowa*. Fiziki himiýa boýunça (Himiýa termodinamika) mysallar we meseleler. Aşgabat. Türkmen politehniki instituty, 2001.
11. *Ö. Atdaýew, A. Annamammedowa, M. Annamyradow*. Elektrolit erginleri boýunça laboratoriya işleri. Aşgabat. Türkmenistanyň bilim ministrligi, 1995.
12. *Ö. Atdaýew*. Fiziki himiýa dersinden tejribe işleriniň toplумы. Aşgabat, 2004.
13. Döwletara standartlary. TDS – 8.417 – 81., «Türkmenstandartlary» Baş döwlet gullugy, 2000.

14. *Д.Г. Кнорре, Л.Ф. Крылова, В.С. Музыкантов.* Физическая химия, 2-е изд. М. Высшая школа, 1990.

15. Физическая химия. В 2 кн. Под ред. К.С. Краснова 3-е изд. М. Высшая школа, 2001.

16. *А.В. Вишняков.* Начальный курс физической химии. Химическая термодинамика. Конспект лекций. Москва. РХТУ, 2001.

17. *В.В. Еремин, С.И. Каргов* и др. Основы физической химии. Теория и задачи. М. Экзамен, 2005.

MAZMUNY

Sözbaşy	7
-------------------	---

MOLEKULALARYŇ GURLUŞYNY ÖWRENMEGIŇ SPEKTRAL USULLARY

1. Molekulýar spektrler	11
§ 1.1. Molekulýar spektrleriň umumy häsiýetnamasy	11
§ 1.2. Kolorimetriýa	14
§ 1.3. Siňdirilme spektrleri. Molekulalaryň energetiki derejeleri.	16
§ 1.4. Aýlanma spektrleri	17
§ 1.5. Ikiatomly molekulalaryň yrgyldamasy we yrgyldama spektrleri	21
§ 1.6. Yrgyldama-aýlanma spektrleri	26

HIMIKI TERMODINAMIKANYŇ ESASLARY

2. Himiki termodinamikanyň birinji kanuny	29
§ 2.1. Himiki termodinamikanyň esasy düşüňjeleri we ululyklary	29
§ 2.2. Içki energiýa, ýylylyk we iş	33
§ 2.3. Himiki termodinamikanyň birinji kanunynyň kesgitlemeleri.	35
§ 2.4. Dürli proseslerde ideal (hyýaly) gazyň giňelme işi	37
§ 2.5. Termohimiýa. Gess kanuny.	44
§ 2.6. Gess kanunyndan gelip çykýan netijeler	48
§ 2.7. Ýylylyk sygymy. Onuň temperatura baglylygy	53
§ 2.8. Prosesiň ýylylyk effekti. Onuň temperatura baglylygy .	56
§ 2.9. Ýylylyk effektini kesgitlemegiň kalorimetriki usuly . .	62
§ 2.10. Ereme ýylylygy.	62
3. Termodinamikanyň ikinji kanuny	64
§ 3.1. Esasy düşüňjeler we kesgitlemeler	64
§ 3.2. Entropiýa	65

§ 3.3. Entropiýanyň üýtgemesi.	67
§ 3.4. Plank postulatý72	72
§ 3.5. Termodinamiki potentsiallar74	74
§ 3.6. Häsiýetlendiriji funksiýalar. Gibss–Gelmgols deňlemesi .	83
§ 3.7. Himiki potensial86	86
§ 3.8. Termodinamikanyň ikinji kanuny we statistika	88
4. Erginleriň termodinamikasy	93
§ 4.1. Ergin barada düşünje	93
§ 4.2. Erginleriň häsiýetleri.	99
§ 4.3. Ideal, aňrybaş gowşadylan we ideal däl erginler	101
§ 4.4. Aňrybaş gowşadylan erginler	105
§ 4.5. Gowşadylan erginleriň osmos basyşy	109
§ 4.6. Ideal däl erginler	111

FAZALAR DEŇAGRAMLYLYGYNÝ TERMODINAMIKASY

5. Bir komponentli sistemalarda fazalar deňagramlylygy	113
§ 5.1. Esasy düşünjeler we kesgitlemeler.	113
§ 5.2. Suwuň ýagdaý diagrammasy	115
§ 5.3. Bir komponentli sistemada faza öwrülişmeler. Klapeýron-Klauzius deňlemesi	117
§ 5.4. Mono- we enantiotrop faza öwrülişmeler	123
6. Iki komponentli sistemalar. Suwuk uçujy garyndylaryň termodinamikasy	126
§ 6.1. Uçujy garyndylaryň umumy basyşynyň kada-kanunlary. Bug – suwuklyk sistemalarda faza deňagramlylygy	126
§ 6.2. Çäksiz ereýän suwuklyklaryň uçujy garyndylary	129
§ 6.3. Uçujy suwuk garyndylary kowma.	134
§ 6.4. Garyşmaýan suwuklyklar. Suw bugy bilen kowma	137
7. Iki komponentli sistemalar. Izomorf we izomorf däl sistemalar	139
§ 7.1. Fiziki-himiki analiz. Termiki analiz	139

§ 7.2. Izomorf däl sistemalaryň suwuklanma diagrammalary .	142
A. Bir ewtektikaly sistemalar	142
B. Kongruent we inkongruent ereýän himiki birleşmeleri emele getirýän sistemalar	148
§ 7.3. Suwuk we gaty hallarynda çäksiz ereýän (izomorf) sistemalar	150

8. Üç komponentli suwuk sistemalar153

§ 8.1. Üç komponentli sistemalaryň düzüminiň grafiki şekillendirilişi.	153
§ 8.2. Üç komponentli suwuk sistemada ereýjilik	155
§ 8.3. Garyşmaýan iki suwuklygyň arasynda eredilen maddanyň paýlanmasy	156

HIMIKI DEŇAGRAMLYLYK

9. Himiki reaksiýanyň deňagramlylygy we deňagramlylyk konstantasy160

§ 9.1. Sistemanyň deňagramlylyk ýagdaýynyň kinetiki we termodinamiki häsiýetnamalary.	160
§ 9.2. Gomogen fazada geçýän reaksiýanyň deňagramlylyk konstantasy.	163
§ 9.3. Deňagramlylyk ýagdaýyndaky garyndynyň düzümi, önümiň çykymy, başdaky maddalaryň owruluşme derejesi. . .	165
§ 9.4. Basyşyň we inert gazyň himiki deňagramlylyga täsiri .	169
§ 9.5. Geterogen reaksiýa üçin deňagramlylyk konstantasyny aňlatmagyň aýratynlygy	171
§ 9.6. Himiki reaksiýasynyň izoterma deňlemesi we deňagramlylyk konstantasy	172
§ 9.7. Deňagramlylyk konstantasynyň temperatura baglylygy. Himiki reaksiýanyň izobara we izohora deňlemeleri	176

ELEKTROHIMIÝA

10. Elektrolit erginleri180

§ 10.1. Esasy düşüňjeler we kesgitlemeler. Elektrolit erginleriniň termodinamikasy	180
§ 10.2. Güýçli elektrolitler	184

§ 10.3. Güýçli elektrolit erginleriniň elektrostatiği nazaryýeti barada esasy düşüňjeler...	186
§ 10.4. Elektrolit erginleriniň elektrik geçirijiligi	189
§ 10.5. Gowşak we güýçli elektrolitleriň erginleriniň elektrik geçirijilikleriniň konsentrasiýa baglylygy	192
§ 10.6. Ionlaryň absolýut tizligi we geçirme sanlary	196
§ 10.7. Elektrolit erginleriniň elektrik geçirijiligini ölçemek	203
§ 10.8. Konduktometriýa	204

11. Elektrohimiki prosesleriň termodinamikasy.

Elektrik hereketlendiriji güýji we elektrod

potensiallary	208
§ 11.1. Elektrik energiýanyň himiki çeşmeleri (EEHÇ). Elektrohimiki elementleriň termodinamikasy	208
§ 11.2. Elektrodларыň görnüşleri	215
§ 11.3. İkileýin elektrik gatlagynyň döreyşi	219
§ 11.4. Elektrohimiki zynjyrlaryň görnüşleri	222
§ 11.5. Galwaniki elementiň EHG-ni we aýratyn elektrodyň potensialyny ölçemek	228
§ 11.6. Potensiometriýa	232

HIMIKI KINETIKA

12. Formal kinetika . Bir tarapa geçýän

gomogen reaksiýalar	236
§ 12.1. Reaksiýanyň tizliginiň reagentleriň konsentrasiýasyna baglylygy	236
§ 12.2. Ýapyk sistemada geçýän sada reaksiýalar	239
§ 12.3. Gomogen himiki reaksiýalaryň kinetiki tarapdan toparlara bölünişi	241
§ 12.4. Reaksiýanyň tertibini we tizlik konstantasyny kesgitlemegiň usullary	247

13. Ýapyk sistemada geçýän çylşyrymly reaksiýalar ..251

§ 13.1. Esasy düşüňjeler	251
§ 13.2. Yzygider reaksiýalar	251
§ 13.3. Parallel reaksiýalar	255

§ 13.4. Öwrülišikli reaksiýalar	256
§ 13.5. Gomogen sistemada geçýän himiki reaksiýanyň tizliginiň we tizlik konstantasynyň temperatura baglylygy ...	258
14. Himiki kinetikanyň nazary esaslary	262
§ 14.1. Işjeň çakyşmalar nazaryýeti. Işjeň çakyşma we giňişlik faktory	262
§ 14.2. Geçiş ýagdaý nazaryýeti (işjeňleşen kompleks)	266
15. Fotohimiki reaksiýalaryň kinetikasy	269
§ 15.1. Fotohimiyanyň esasy kanunlary	269
§ 15.2. Kwant çykymy	271
16. Geterogen reaksiýalaryň kinetikasy	274
§ 16.1. Geterogen prosesleriň esasy basgançaklary	274
§ 16.2. Stasionar konwektiw diffuziýa	276
§ 16.3. Geterogen prosesiniň tizligine temperaturanyň we garyşdyrylmagyň täsiri	278
17. Elektrohimiiki reaksiýalaryň kinetikasy	281
§ 17.1. Esasy düşüňjeler	281
§ 17.2. Konsentrasiýalaýyn polýarlaşma	283
§ 17.3. Himiki polýarlaşma	286
§ 17.4. Metallaryň elektrohimiiki korroziýasy	289
18. Katalitiki reaksiýalar	297
§ 18.1. Esasy düşüňjeler. Katalitiki täsiriň sebäpleri.	297
§ 18.2. Gomogen kataliz	298
§ 18.3. Geterogen kataliz	303
Goşundylar	308
Peýdalanylan edebiýatlar	319

Öwez Atdayew

FIZIKI HIMIÝA

Ýokary okuw mekdepleri üçin okuw kitaby

Redaktor

Surat redaktor

Teh. redaktor

Neşir üçin jogapkär

A. Aşyrowa

G. Orazmyradow

O. Nuryagdyýewa

Çap etmäge rugsat edildi .

Möçberi $60 \times 90 \frac{1}{16}$. Şertli çap listi 20,5.

Şertli-reňkli ottiski 62,75. Hasap-neşir listi 19,44.

Çap listi 20,5. Sany 500. Sargyt № 408.

Türkmen döwlet neşirýat gullugy.
744000. Aşgabat. Garaşsyzlyk şaýoly, 100.

Türkmen döwlet neşirýat gullugynyň Metbugat merkezi.
744004. Aşgabat. 1995-nji köçe, 20.