

Ý. Hommadow, D. Gadamow, H. Ataýew

FIZIKI HIMIÝA

Ýokary okuw mekdepleri üçin okuw gollanmasy

*Türkmenistanyň Bilim ministrligi
tarapyndan hödürlenildi*

Aşgabat
Türkmen döwlet neşirýat gullugy
2019

UOK 378:544

H 57

Hommadow Ý. we başg.

H 57 Fiziki himiýa. Ýokary okuw mekdepleri üçin okuw gollanmasy.
– A.: Türkmen döwlet neşirýat gullugy, 2019.

TDKP № 212, 2019

KBK 24.5 ýa 73

© Ý. Hommadow we başg., 2019.



**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 önünde.

Gaýtalama:

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

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, Türkmenistanym!

SÖZBAŞY

Hormatly Prezidentimiz Gurbanguly Berdimuhamedow Prezidentlige saýlanan ilkinji günlerinden başlap, ýurdumyzyň bilim we ylym ulgamyny kämilleşdirmek barada ençeme Kararlar (2007–2008 ý.) kabul etdi. Türkmenistanda bilim ulgamyny üýtgedip gurmak boýunça özgertmeleri geçirmegi teklipl etdi. Şunuň bilen baglanyşyklykda orta we ýokary okuw mekdepleriniň himiýadan okuw meýilnamalaryna we maksatnamalaryna özgertmeleri girizmegiň zerurlygy ýüze çykdy. Täze özgertmeleri hasaba alyp, ýokary okuw mekdepleriniň talyplary üçin himiýa ylmynyň dürli ugurlary boýunça okuw kitaplaryny taýýarlamagyň möhümdigi häzirki zaman türkmen jemgyýetiniň dürli ugurlar boýunça ösüşiniň talaplaryndan gelip çykýar.

Fiziki himiýa dersinden taýýarlanan okuw gollanmasy awtorlaryň birnäçe ýyllaryň dowamynda Türkmenistanyň Ylymlar akademiýasynyň Himiýa institutynda fiziki-himiýa ugry boýunça alnyp barlan ylmy-barlag we tejribe işleriniň hem-de Seýitnazar Seýdi adyndaky Türkmen döwlet mugallymçylyk institutynda, Magtymguly adyndaky Türkmen döwlet uniwersitetinde we Türkmen döwlet binagärlik-gurluşyk institutynda we beýlekilerde bu ders boýunça okalan umumy okuwlaryň tejribesini özünde jemleýär we umumylaşdyrýar.

Matematika, fizika we himiýa ugurlary bilim almagyň ähli basgançaklarynda möhüm orun tutýar. Fiziki himiýa şol ylmylaryň üçüsiniň galtaşma araçäginde dörän ylym bolany sebäpli, ýokary okuw mekdepleriniň himiýa hünäriniň talyplary üçin niýetlenen bu okuw gollanmasy şol ylmylaryň üçüsiniň hem utgaşdyrylmagy bilen ýazylandyr. Okuw gollanmasynda ýazylan kanunlar, kanunalaýyklyklar, düzgünler we düşüňjeler, tebigat ylmynyň ösüşi häzirki zaman derejesinde açylyp görkezilýär. Fiziki himiýanyň esasy düşüňjelerini we kanunlaryny anyk görnüşde kesgitlemäge ymtylýar. Fiziki himiýanyň ähli bölümlerine gysgaça häsiýetnama berilýär we bu dersniň köp ugurlar boýunça hünärmenler üçin möhümdigi nygtalýar.

Okuw gollanmasynyň möhüm bölümi himiki termodinamika, kinetika we kataliz hasaplanýar. Sebäbi häzirki zaman önümçiliginiň 80%-i himiki reaksiýalaryň ol ýa-da beýleki görnüşlerde geçmegi bilen baglanyşyklydyr. Önümçilikde geçýän himiki hadysalary dolandyrmak üçin fiziki himiýanyň esaslaryny bilmek zerurdyr.

Ýokary okuw mekdepleriniň mugallymlary, himiýa hünäri boýunça bilim alýan talyplary we himiýa senagatynyň hünärmenleri hem-de giň okyjylar köpçüligi üçin niýetlenen bu okuw gollanmada şol reaksiýalaryň geçiş şertlerini sazlamak we olary gerekli ugra gönükdirmek üçin zerur bolan şertleriň amatlysyny saýlap almagyň ugurlary kâbir mysallaryň üsti bilen görkezilýär.

GIRIŞ

Himiki reaksiýalar hemişe fiziki hadysalaryň dürli ugurlary, ýagny ýylylyk bermek, elektromagnit ýygylýklaryň (ýagtylyk) siňdirilmegi we ýaýramagy, elektrik hadysalar we ş. m. bilen baglydyr.

Maddalaryň emele gelmegi bilen geçýän haýsy bolsa-da bir himiki reaksiýa, daşky gurşawa ýylylyk görnüşde energiýa berýär ýa-da daşyndan energiýany siňdirýär. Akkumulýatorlarda elektrod bilen erginiň täsirleşmesi esasynda geçýän himiki reaksiýa elektrik togunyň emele gelmegine sebäp bolýar. Maddalaryň temperaturasynyň ýokarlanmagy bilen molekulalaryň içinde yrgyldyly hereketiň işjeňligi ýokarlanýar we molekuladaky atomlaryň özara baglanyşygy gowşaýar, belli bolan kritiki araçäkden geçilende ýa-da beýleki molekulalar bilen galtaşanda molekulalaryň dissosiasiyasy, ýagny himiki hadysa bolup geçýär. Şulara meňzeş, himiki reaksiýanyň fiziki hadysalar bilen baglylygynda ýüze çykýan hadysalaryň sany köpdür. Bu baglanyşyklaryň ählisinde fiziki we himiki hadysalaryň ykjam aragatnaşygy bolup, olar özara baglanyşyklydyr. Himiki we fiziki hadysalaryň arasyndaky baglanyşygy fiziki himiýa ylmy öwrenýär. Bu himiýa ylmyň çalt ösýän pudagy bolup, himiýa bilen fizikanyň araçäginde ýerleşýär. Agzalan iki ylmyň nazary we tejribe usullaryny, şeýle hem hususy (özüniň) usullaryny ulanmak bilen, fiziki himiýa – himiki reaksiýalary we olar bilen bagly bolan fiziki hadysalary giňden köptaraplaýyn öwrenýär.

Fiziki himiýanyň ähmiýetiniň depginli hem çalt ösmegi, onuň fizika we himiýanyň araçäginde ýerleşmegi bilen baglydyr. Fiziki himiýa araçäk ylm hökmünde, öwrenýän hadysalaryny köptaraplaýyn gurşamak bilen, özara arabaglanyşyklarynyň we täsirleşmeleriniň dialektik (dialektika – tebigatyň we adamzat jemgyýetiniň elmydama hereket edýän we üýtgäp durýan ählumumy kanunlary hakyndaky

ylým) häsiýete eýedigini göz önünde tutmak bilen, material (maddy) dünýäniň çylşyrymly we özara baglanyşykly hadysalaryny öwrenýär.

Fiziki himiýada, esasan hem, wagta baglylykda himiki hadysalaryň geçmeginiň we himiki deňagramlygyň kanunlaryny öwrenmeklige uly üns berilýär. Himiki reaksiýalaryň geçmeginiň kanunalaýyklygy, aýratyn molekulalaryň (ionlaryň, atomlaryň) we elementar bölejikleriň arasyndaky takyk täsirleşmelerini öwrenmeklige esaslanýar.

Fiziki himiýanyň esasy umumy wezipesi öwrenilýän sistemany düzýän, maddalaryň molekulalarynyň gurluşlary we häsiýetleri baradaky maglumatlara esaslanyp, dürli şertlerde himiki hadysalaryň geçişini we ahyrky netijeleri (deňagramlyk ýagdaýy) önünden kesgitlemekden (çaklamakdan) ybaratdyr.

Häzirki zaman himiýa ylmynyň esasy ugurlary bolan organiki däl, analitiki we organiki himiýa hem-de beýleki ugurlar, öz önlerinde goýlan umumy we takyk meseleleri çözmek üçin fiziki-himiki kanunalaýyklyklary we usullary giňden ulanýar.

Bulara, ilkinji nobatda, himiki birleşmeleriň özbaşdak toparlarynyň molekulalarynyň içki gurluşlarynyň aýratynlyklary bilen bu kanunalaýyklyklaryň özara baglanyşygyny hem-de himiki reaksiýalaryň aýry görnüşleriniň deňagramlyklary we geçişleriniň kanunalaýyklyklaryny öwrenmeklik degişlidir. Bu ugurlarda fiziki himiýa bilen bir tarapdan we beýleki tarapdan himiýanyň beýleki ugurlary bilen çäklendirme aradan aýrylandyr. Hut şu ugurlar täze takyk tehnologiýalary we ulanylýan önki tehnologiýalary mukdar taýdan kämilleşdirmek üçin wajyp hasaplanylýar.

Himiki reaksiýalaryň geçiş şertlerini bilmeklikligiň himiki hadysalaryň geçişini dolandurmaga, ýagny önümçilik şertlerinde ýerlikli ulanylsa gerekli ugurlar boýunça reaksiýalaryň doly we çalt geçmegini üpjün etmek mümkinçiligini döredýändigini mälimdir. Himiki tehnologiýanyň wajyp hadysalary bolan himiki sinteziň we okislenmegiň dürli görnüşleri we beýleki köp ugurlar bütinleý bu reaksiýalary fiziki-himiki öwrenmegiň netijeleri bilen esaslandyrylandyr. Häzirki döwürde dünýäde himiýa senagatynyň (esasy organiki sintez, nebit we gaz himiýasy, plastmas önümçiligi, nanotehnologiýa, himiki süýümler we beýl.) ösmeginde fiziki-himiki barlaglaryň tutýan orny örän uludyr. Fiziki-himiki barlaglaryň halk hojalygynyň beýle-

ki pudaklarynda, meselem, metallurgiýada, nebit-gaz pudagynda, gurluşyk önümlerini öndürmekde, oba hojalygynda, lukmançylykda we beýlekilerde hem ähmiýeti örän ýokarydyr.

Fiziki himiýa XVIII asyryň ortalarynda esaslandyrylyp, bu ylmyň esaslandyryjysy beýik rus alymy M. W. Lomonosow hasaplanýar. M. W. Lomonosowyň kesgitlemegine görä, fiziki himiýa – bu himiki hadysalaryň kanunalaýyklyklaryny fizikanyň usullary bilen bilelikde öwrenýän ylymdyr.

Fiziki himiýa, esasan, iki ugur boýunça öwrenilýär:

1. Dürli maddalaryň bölejikleriniň: molekulalarynyň, atomlarynyň, ionlarynyň himiki düzümini, himiki gurluşyny hem-de şertlere baglylykda olaryň häsiýetlerini öwrenýär.
2. Maddalaryň ýa-da bölejikleriň himiki düzüminden we gurluşyndan, hadysalaryň geçýän şertlerinden, daşky täsirlerden (elektrik, ýagtylyk we başg.) baglylykda maddalaryň ýa-da bölejikleriň arasyndaky himiki reaksiýalaryň we özara täsirleşmäniň beýleki görnüşleriniň kanunalaýyklyklaryny öwrenýär.

Fiziki himiýanyň ylym hökmünde ýüze çykmagynda we ösmeginde termodinamikanyň, aýratyn-da termohimiýanyň kanunynyň we açyşlaryň ähmiýeti uludyr. Himiki termodinamikanyň ösmegi bilen baglylykda materiýanyň ýa-da maddanyň massasynyň saklanmak kanuny, energiýanyň saklanmak we öwrülme kanuny, ýylylygyň kinetiki tebigaty, ylmy barlagyň termodinamiki usullary we başgalar işlenilip düzüldi.

Fiziki himiýanyň ösüşiniň esasy ugurlary aşakdakylardan ybaratdyr:

– Fiziki himiýanyň ösdürilmegi birnäçe alymlaryň bu ylym babatynda geçiren tejribe barlaglarynyň we nazaryýet pikirleriniň umumlaşdyrylmagy bilen baglanyşyklydyr.

– 1780-nji ýylda Lawuazýe bilen Laplas maddalaryň ýylylyk sygymyny we reaksiýalaryň ýylylyk effektini tejribe üsti bilen öwrendiler. 1789-njy ýylda barlaghana şertlerinde suw elektrolitiki taýdan dargadyldy. 1789-njy ýylda Galwani, 1800-nji ýylda Wolta tejribe barlaglaryň kömegi bilen galwanik togunyň tebigatyny öwrendiler.

– 1801-nji ýylda Bertolle himiki deňagramlylygy tejribeleriň kömegi bilen öwrendi.

– XIX asyryň birinji ýarymynda atom hakyndaky düşüňjeler Dalton, Geý-Lýussak, Awogadro tarapyndan ösdürildi. Dewi bilen Berse-lius tejribeler arkaly himiki birleşmeleriň emele gelmeginde elektrik hereketlendiriji güýçleriň we katalizatoryň ähmiýetini öwrendiler.

– 1830-njy ýylda Faradeý tarapyndan elektroliziň kanunlary esaslandyryldy. 1865-nji ýylda Beketow Fiziki himiýa dersi boýunça sapak berdi we ol kurs boýunça barlaghana işlerini ýola goýdy. 1861-nji ýylda Butlerow organiki maddalaryň himiki gurluş taglymatyny dörettdi. Mendeleýew 1869-njy ýylda himiki elementleriň periodiki kanunyny açdy.

– 1864–1867-nji ýyllarda Guldberg, Waage himiki reaksiýanyň tizligi baradaky düşüňjeleri we massalaryň özara täsir kanunyny esaslandyrdylar.

– 1884-nji ýylda Want-Goff tarapyndan himiki kinetikanyň kanunalaýyklyklary matematika taýdan işlenip düzüldi.

– Menşutkin (1887 ý.) erginlerde himiki reaksiýalaryň kinetikasyny barlady. Arrenius (1889 ý.) himiki reaksiýanyň tizligine temperaturanyň täsiriniň kanunalaýyklyklaryny öwrendi.

– Deňagramlylygyň termodinamiki taglymatynyň ösmeginde, gomogen we getrogen reaksiýalarda deňagramlylygy öwrenmekde Gibbsiň, Le-Şateliýeniň işleriniň ähmiýeti uludyr. Wand-Goff (1886 ý.) gowşadylan erginleriň mukdar taglymatyny işläp düzdi. Arrenius (1887 ý.) elektrolitik dissosiasiýa taglymatyny oýlap tapdy.

– XIX we XX asyryň çatrygynda atomyň gurluşy hakyndaky taglymat boýunça birnäçe açyşlar edildi. Perren (1895 ý.) we Tomson (1897 ý.) tarapyndan elektronyň açylmagy, Makswell (1900 ý.) tarapyndan ýagtylygyň elektromagnit taglymatynyň işlenip düzülmegi, Plank (1900 ý.) tarapyndan ýagtylygyň kwant tebigatynyň açylmagy maddanyň gurluşy baradaky düşüňjeleri giňeltdi we kämilleşdirdi.

– M. Kurnakow fiziki-himiki seljermäniň başlangyjyny goýdy we ony ösdürdi. Werewskiý elektrolit dälleriň erginlerini öwrendi. Debaý-Hýukkel güýçli elektrolitleriň taglymatyny dörettdi. Gomogen tarapyndan himiki reaksiýalaryň kinetikasy ösdürildi. Semýonow, Şilow, Ginşelwud zynjyr reaksiýalarynyň taglymatyny giňeltdi.

Fiziki himiýanyň döremeginde we ösdürilmeginde rus we beýleki döwletleriň alymlarynyň işleriniň ähmiýeti uludyr. Fiziki himiýa

ylmyňyň döredijisi rus alymlarynyň pikirine görä M. W. Lomonosow hasaplanýan bolsa, amerikan alymy A. Azimow «Himiýanyň gysgaça taryhy» diýen işinde fiziki himiýanyň esaslandyryjysy beýik rus alymy G. I. Gessdir diýip hasaplaýar. Sebäbi islendik ylmyň ylym hökmünde esaslandyrylmagy we onuň düýpli ylym bolmagy üçin şol ylmyň kanunlarynyň açylmagy hem-de şol kanunlaryň esasynda nazaryýetiň işlenilip düzülmegi zerurdyr.

Fiziki himiýanyň düýpli (fundamental) ylym hökmünde esaslandyrylmagynda Gessiň kanunynyň ýa-da başgaça termodinamikanynyň birinji kanunynyň himiki hadysalar üçin kesgitlenilen bu kanunynyň uly ähmiýeti bardyr. Şol kanun kesgitlenenden soňra fiziki himiýa ylmyň himiki hadysalaryň esasy kanunalaýyklyklaryny öwrenýän ylym hökmünde esaslandyrylmagyna mümkinçilik döredi.

Şonuň ýaly-da beýleki dünýä belli alymlar Bolsmanyň, Raulýň, Bekmanyň, Galwaniniň, Genriniň, Gibbsiň, Gelmgolsyň, Debaýyň, Gýukkeliň, Awogadronyň, Ostwaldyň, Karnonyň, Klapeýronyň, Klauziusyň, Kolrausyň, Le-Şatalýeniň, Lengmýuryň, Nernstiň, Fikiň, Eýnşteýniň we beýleki birnäçe alymlaryň eden işleriniň we açan açyşlarynyň uly ähmiýeti bardyr.

Fiziki himiýa ylmy ilki dörän wagtynda ylymlaryň matematika, fizika we himiýa ýaly ugurlarynyň galtaşma araçäklerinde integrirlenmegi bilen dörän bolsa, häzirki wagtda onuň bölümleri bolan:

- maddalaryň gurluşy baradaky taglymat;
- himiki termodinamika;
- erginler nazaryýeti;
- elektrohimiýa;
- himiki kinetika we kataliz;
- fotohimiýa;
- üst hadysalary we adsorbsiýa;
- kolloid himiýasy ýaly ösüş ugurlarynyň her biri aýratyn ylym hökmünde ösüp başlady.

Häzirki wagtda fiziki himiýanyň şol ösüş ugurlarynyň her biri aýratyn ylym hökmünde hem öwrenilýär. Mysal üçin:

- Fiziki himiýanyň esasy ugurlarynyň biri bolan himiki termodinamika energiýanyň dürli görnüşleriniň özara öwrülişiginiň kanunalaýyklyklaryny öwrenýär.

– Himiki kinetika bölümünde himiki hadysalaryň tizligi, mehanizmi we oňa täsir edýän güýçler öwrenilýär. Himiki kinetika häzirki wagtda fiziki himiýanyň iň bir ösdürilmegi zerur bolan bölümi bolup, ol ugur boýunça himiki reaksiýalaryň mehanizmini ýüze çykarmak, kataliziň mehanizmini ýüze çykarmak, himiki hadysalaryň energetikasyny aýdyňlaşdyrmak ýaly soraglar geljekde edilmeli işleriň iň esasy ugurlary hasaplanýar. Diňe bir kinetika däl, eýsem, fiziki himiýanyň islendik ugry boýunça heniz edilmeli işler köp bolup, görnükli himikleriniň pikirine görä, himiýa iň bir önümlü ylymlaryň biridir.

Himiki energiýa bilen ýagtylyk energiýasynyň özara öwrülişiginiň kanunalaýyklyklary bolsa fotohimiýa bölümünde öwrenilýär.

Häzirki döwürde fiziki himiýa ylmy iň bir ähmiýetli ylymlaryň biri bolup, ol himiki tehnologiýanyň hem nazaryýet esasy düzýär.

Türkmenistanyň tebigy baýlyklarynyň özleşdirilmeginde we olardan halk hojalygynda peýdalanylýan dürli hilli önümleri almakda fiziki himiýanyň we onuň bilen baglanyşykly bolan durmuşy ylmyň – himiki tehnologiýanyň uly ähmiýeti bolar.

Erginler nazaryýeti erginleriň gurluşyny, düzümini we olaryň häsiýetleriniň düzümine baglylygyny görkezýän kolligativ häsiýetlerini öwrenýär.

Elektrohimiýa bölümünde elektrik energiýasy bilen himiki energiýanyň özara öwrülişigi hem-de onuň kanunalaýyklyklary öwrenilýär.

Fiziki himiýanyň her bir bölümi özbaşdak ylym hökmünde öwrenilmäge mynasyp ylymdyr.

I bölüm HİMİKİ TERMODINAMIKA

1.1. Himiki termodinamikanyň esasy düşüňjeleri

Termodinamika termodinamikanyň kanunlary diýip at berilýän aşakdaky üç sany kanuna esaslanýar:

Termodinamikanyň I kanunyna görä energiýa harçlamazdan işiň edilip bilinmejekdigi öňünden aýdylýar we ol subut edilýär;

Termodinamikanyň II kanunyna görä harçlanan energiýanyň hemmesiniň işe öwürlip bilinmejekdigi öňünden aýdylýar we ol subut edilýär;

Termodinamikanyň III kanunyna görä absolýut nol temperaturada işiň edilip bilinmejekdigi öňünden aýdylýar we ol subut edilýär.

Himiki termodinamika umumy termodinamikanyň kanunlaryny we düzgünlerini himiki hadysalary öwrenmeklige ugrukdyrýar.

Termodinamikanyň kanunlaryny öwrenmek we durmuşda peýdalanmak üçin onuň birnäçe düşüňjelerine we adalgalaryna düşüňmegimiz gerekdir. Termodinamikanyň esasy düşüňjelerine: sistema, faza, hal parametrleri, hal funksiýalary, sistemanyň haly, sistemanyň energiýasy, energiýanyň görnüşleri, sistemada geçýän hadysalar, energiýanyň öwrülişiginiň görnüşleri – ýylylyk we iş ýaly düşüňjeler degişlidirler.

Sistema – bu daşky gurşawdan aňda üzňeleşdirilen madda ýa-da maddalaryň toparydyr. Ol düzümi boýunça bir we köp komponentli, özünde saklanýan fazalarynyň sany boýunça gomogen we geterogen, daşky gurşaw bilen aragatnaşygy boýunça açyk we ýapyk, izolirlenen (üzňeleşdirilen) we izolirlenmedik (üzňeleşdirilmedik), adiabatik we adiabatik däl bolup biler. Muňa bir bulgur suw, howanyň bir metr kuby we beýlekiler mysal bolup biler.

Faza – bu sistemanyň üst ýüz araçägi bilen araçäkleşýän bölekleridir. Mysallar: bir bulgur suw – birlazaly gomogen sistemadyr. Bir bulgur buzly suw – bir komponentli, iki fazaly geterogen sistemadyr.

Sistemanyň haly – hal parametrleri bilen kesgitlenýär. Hal parametrleri daşky, içki, ekstensiw we intensiw bolup biler.

Daşky parametrlere maddalaryň massasy, elektrik we magnit meýdanynyň naprýaženiýesi we beýl. degişlidir.

Içki parametrlere maddanyň dykzylygy, içki energiýasy we beýl. degişlidir.

Intensiw parametrler – goşulyşmaýan ýa-da maddanyň massasyna (ýa-da göwrüm birligindäki bölejikleriniň sanyna) proporsional bagly bolmadyk parametrler. Olara basyş, temperatura, dykzylyk we beýl. degişlidir.

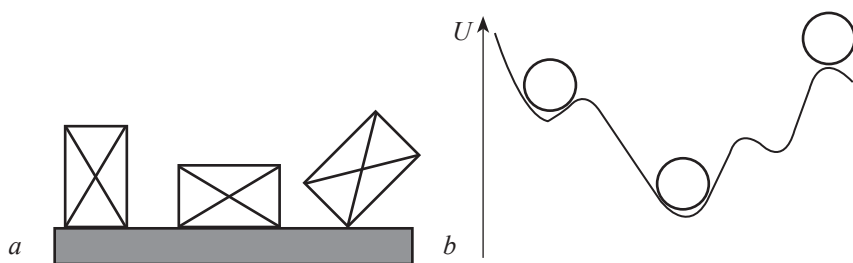
Ekstensiw parametrler ýa-da goşulyşýan ýa-da maddanyň massasyna (ýa-da göwrüm birligindäki bölejikleriniň sanyna) proporsional bagly bolan parametrler. Olara göwrüm, maddanyň mukdary, içki energiýa, entropiýa, ýylylyk sygymy we beýl. degişlidirler.

Temperatura, basyş, konsentrasiýa we göwrüm sistemanyň haly-ny kesgitleýän termodinamiki hal parametrleridir.

Termodinamik parametrleriň haýsydyr biriniň üýtgemegi bilen bolup geçýän hadysa *termodinamiki hadysa* diýilýär. Eger termodinamik hadysa hemişelik temperaturada geçýän bolsa, şeýle hadysalara izotermik hadysalar diýilýär. Hemişelik basyşda geçýän termodinamik hadysalara *izobar hadysalar* diýilýär. Eger termodinamik hadysa hemişelik göwrümde geçýän bolsa, şeýle hadysalara *izohor hadysalar* diýilýär.

Sistemanyň haly hal parametrleri bilen kesgitlenýär. Hal parametrleri belli bolan sistemanyň haly kesgitlidir. Mysal üçin, gaz örän pes basyşda bolsa, ol ideal gazdyr, ýokary basyşdaky gaz bolsa real gazdyr. Ideal gazlar ideal gaz halynyň deňlemesine boýun egýär. Sistema termodinamik deňagramlylyk we termodinamik deňagramlylyk däl ýagdaýlarda bolup bilýär.

Eger sistemanyň hal parametrleri giňişlikde we wagt içinde üýtgemeyän bolsa, onda şeýle sistema termodinamik deňagramlylyk ýagdaýyndadyr. Sistemanyň islendik nokadynda hal parametrleriniň bahasy şol bir ululyga deň bolsa, hem-de şol parametrleriň san bahalary



**1.1-nji surat. Sistemanyň durnukly (stabil),
az durnukly we durnuksyz ýagdaýlary**

wagt içinde üýtgemeyän bolsa, onda sistemanyň bu ýagdaýyna termodinamik deňagramlylyk diýilýär. Eger sistemanyň basyşy, temperaturasy we düzümi sistemanyň islendik nokadynda hemişelik bolsa, onda şol bir wagtda hem termodinamik, hem himiki deňagramlylyk ýüze çykýar.

Himiki deňagramlylyk termodinamik deňagramlylykdan tapawutlylykda hereketlidir, dinamik deňagramlylykdyr («Himiki deňagramlylyk» diýen tema seret).

Termodinamik deňagramlylyk ýagdaýy hem iki hili, ýagny durnukly we az durnukly bolýar (*1.1-nji surat*).

Durnukly termodinamik deňagramlylyk ýagdaýyndaky sistema, haýsydyr bir güýjüň tükeniksiz az täsirinde sistemada tükeniksiz az üýtgemeler bolup geçýär. Şol täsir aýrylanda bolsa, sistema öňki haly-na gaýdyp gelýär.

Az durnukly termodinamik deňagramlylyk ýagdaýyndaky sistema haýsydyr bir güýjüň az (gutarnykly) täsirinde sistemada az (gutarnykly) üýtgemeler bolup geçýär. Şol täsir aýrylanda bolsa, sistema öňki haly-na gaýdyp gelmeýär.

Eger sistema termodinamik deňagramlylyk ýagdaýynda bolmasa, onda şeýle sistemalara *mobil* ýa-da *durnuksyz sistemalar* diýilýär. Bu ýagdaýda, haýsydyr bir güýjüň tükeniksiz az täsirinde, sistemanyň haly gutarnykly üýtgeýär.

Sistemanyň başlangyç we ahyrky ýagdaýlaryna bagly bolan parametrlere *hal funksiýalary* diýilýär. Hal funksiýalarynyň absolyút bahasyny hasaplap (ýa-da ölçäp) bolmaýar. Diňe sistema bir ýagdaýdan beýleki ýagdaýa geçende hal funksiýalarynyň üýtgemesini hasaplap (ölçäp) bolýar.

Energiýa – bu sistemanyň iş etmäge bolan ukybydyr. Sistemanyň umumy energiýasy onuň potensial we kinetik energiýalarynyň jemin-den ybaratdyr:

$$E_{\text{umumy}} = E_{\text{potensial}} + E_{\text{kinetiki}}.$$

Termodinamikada sistemanyň içki energiýasynyň (U) ähmiýeti uludyr.

Içki energiýa – bu sistemanyň içki ýagdaýyna bagly bolup, tutuş sistemanyň potensial we kinetik energiýalaryndan beýleki energiýalarynyň jemidir. Ýagny sistemany düzýän bölejikleriň (molekulalaryň, atomlaryň, elektronlaryň, ýadronyň we beýl.) ählisi dyngysyz we tertipsiz hereketdedirler. Diýmek olar absolýut ululygy ölçenilip bilinmeýän kinetik energiýa eýedirler. Şol bölejikler özara täsirleşýärler (grawitasiýa, elektrik, magnit we beýl. täsirleşmeler), diýmek, olar absolýut ululygy ölçenilip bilinmeýän potensial energiýa eýedirler. Şol bölejikleriň potensial we kinetik energiýalarynyň jeminde içki energiýa diýilýär. Içki energiýa sistemanyň hal funksiýasydyr. Içki energiýanyň absolýut bahasyny hasaplap (ölçäp) bolmaýar, onuň diňe üýtgemesini hasaplap (ölçäp) bolýar. Sada ýagdaýda içki energiýa sistemanyň umumy energiýasy bilen, onuň tutuş özüniň potensial we kinetik energiýalarynyň jeminiň tapawudyna deňdir:

$$U = E_{\text{umumy}} - (E_{\text{potensial}} + E_{\text{kinetiki}}). \quad (1.1)$$

Eger temperaturanyň üýtgemesi onçakly uly bolmasa, onda içki energiýanyň az üýtgemesini (dU) aşadaky deňleme boýunça hasaplap bolýar:

$$dU = mcdT,$$

bu ýerde m – maddanyň massasy; c – maddanyň udel ýylylyk sygymy; dT – temperaturanyň üýtgemesi.

Sistema bir ýagdaýdan başga bir ýagdaýa geçende onuň içki energiýasynyň üýtgemesi aşadaky görnüşde aňladylýar:

$$\Delta U = U_2 - U_1. \quad (1.2)$$

(Seret: Политехнический словарь. М. «СЭ», 1980).

Eger sistema daşky gurşaw bilen, energiýasy we maddasy bilen alyş-çalyş edýän bolsa, şeýle sistema açyk *sistema* diýilýär. Eger sistema daşky gurşaw bilen onuň diňe energiýasy alyş-çalyş edýän bolsa, şeýle sistema *ýapyk sistema* diýilýär. Diýmek, ýapyk sistemadan energiýa daşky gurşawdan gelip bilýär we tersine daşky gurşawa sistemadan energiýa çykyp bilýär (açyk we ýapyk sistemalar izolirlenmedik sistemalarydyr).

Eger-de sistema daşky gurşawyň energiýasy we maddasy bilen alyş-çalyş etmeýän bolsa, şeýle sistema izolirlenen sistema diýilýär. Izolirlenen sistemalaryň energiýasy we göwrümi hemişelikdir.

Islendik izolirlenen sistema, öz-özünden termodinamik deňagramlylyk ýagdaýyna gelýär we daşdan haýsydyr bir güýjüň täsiri bolmasa, özbaşdak şol ýagdaýdan çykyp bilmeyär.

Sistema daşky gurşaw bilen energiýasyny iş we ýylylyk görnüşlerinde çalşyp bilýär (açyk sistemada sistema bilen daşky gurşawyň arasynda maddanyň haýsydyr bir tarapa geçmeginiň üsti bilen hem energiýanyň çalşylmagy bolup biler. Termodinamikanyň şu bölümünde öwrenilýän kanunlary bolsa, diňe ýapyk sistemalar üçin garalyp geçilýär). Ýagny iş we ýylylyk energiýasynyň çalşylyş görnüşleridir (Eger daşky gurşaw bilen araçäkden ýylylyk görnüşindäki energiýa geçmeýän (çalşylmaýan) bolsa, şeýle sistema adiabatik sistema diýilýär).

Ýylylyk – bu daşky gurşaw bilen sistemanyň arasynda energiýanyň, bölejikleri tertipsiz hereketiniň üsti bilen, çalşylýan görnüşidir.

Temperatura bilen ýylylygyň tapawudy bardyr. Ýylylyk energiýanyň çalşylyşynyň görnüşü, temperatura bolsa, sistemany düzýän bölejikleriň kinetik energiýasyna proporsional bolan ululykdyr.

Bu parametre (temperatura) düşünmek üçin ideal gazyň molekulýar-kinetik taglymatyndan ugur almaly. Bu taglymata görä, gaz gabyň diwaryna bellibir basyş bilen täsir edýär. Bu basyş bolsa aşakdaky deňleme bilen aňladylýar:

$$P = \frac{1}{3} Nm\bar{u}^2. \quad (1.3)$$

Bu deňlemäniň (1.3) iki tarapyňy hem molýar göwrüme köpeldilse, onda onuň manysy üýtgemeyär:

$$pV = \frac{1}{3}NVm\bar{u}^2, \quad (1.4)$$

bu ýerde $NV = N_A$.

Onuň bahasyny ýerinde goýsak, aşakdaky formulany alarys:

$$pV = \frac{1}{3}N_A m\bar{u}^2. \quad (1.5)$$

Soňky (1.5) deňlemäniň sag tarapyny 2-ä köpeldip, bölsek, onuň manysy üýtgemeyär:

$$pV = \frac{2}{3}N_A \frac{m\bar{u}^2}{2}, \quad (1.6)$$

bu ýerde $\frac{m\bar{u}^2}{2} = \varepsilon$ kinetik energiýany aňladýar.

Ideal gazlaryň bir moly üçin Mendeleyew-Klapeýronyň deňlemesi şeýle ýazylýar:

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

Onda:

$$RT = \frac{2}{3}N_A \varepsilon; \quad (1.8)$$

$$\frac{R}{N_A} T = \frac{2}{3} \varepsilon; \quad (1.9)$$

$$3kT = 2\varepsilon; \quad (1.10)$$

$$T = \frac{2}{3k} \varepsilon \quad (1.11)$$

ýa-da:

$$\varepsilon = \frac{2}{3}kT. \quad (1.12)$$

Diýmek, kinetik energiýa we absolýut temperatura biri-birlerine proporsional bolan ululyklardyr.

Sistemanyň energiýasy diňe bir ýylylyk görnüşinde däl-de, eýsem iş görnüşinde hem çalşylyp bilner.

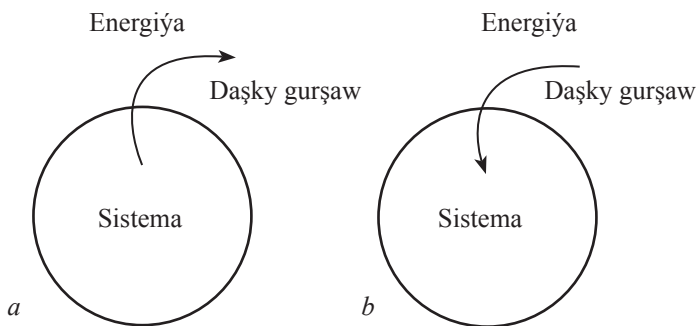
Iş – bu daşky gurşaw bilen sistemanyň arasynda energiýanyň bölejikleriniň toplumynyň (birnäçesiniň bilelikde) daşky gurşawa görä otositel tertipli hereketiniň üsti bilen, çalşylýan görnüşidir.

Işin dürli görnüşleri tapawutlandyrylýar. Olara: agyrlýk güýjüne garşy, daşky basyşa garşy, erkin üst energiýasyna garşy, elektrik zaryadynyň göçürilme işi we beýl. bolup biler. Olardan daşky basyşa garşy iş möhüm ähmiýete eýedir.

Fiziki himiýa boýunça XX asyrda çap edilen gollanmalarda we okuw kitaplarynda iş we ýylylygyň alamatlarynyň dürli hili aňladylandygyny bilmek zerurdyr. Ýagny energiýa ýylylyk görnüşinde bölünip çyksa minus, siňdirilse – plýus, iş sistema tarapyndan ýerine ýetirilse plýus, sistemanyň özüni bir ýerden beýleki ýere gozgalanda ýerine ýetirilýän iş bolsa, otrisatel alamaty bilen bellenenidir.

IUPAC halkara birlikler ulgamy boýunça, eger-de ýylylyk sistemadan daşky gurşawa geçýän bolsa, onda onuň otrisatel bahasy bardyr we tersine daşky gurşawdan sistema tarap ýylylyk geçýän bolsa, onda onuň položitel bahasy bardyr (*1.2-nji surat*).

IUPAC halkara birlikler ulgamy boýunça, sistema tarapyndan ýerine ýetirilýän iş, onuň energiýasynyň azalmagy bilen geçýändigini sebäpli, otrisatel hasaplanylýar. Bu ýagdaýda peýdaly iş ýerine ýetirilýär. Eger sistemanyň özüni (mysal üçin, işlemän duran maşyny) bir ýerden beýleki bir ýere gozgamaly bolsa (ýangyç guýulýan bekedede ýa-da garaža çenli), onda sistema (maşyn) tarapyndan ýerine ýetirilýän iş položitel hasaplanylýar, ýagny bu ýagdaýda sistemanyň (maşynyň) energiýasy artýar (azalmaýar).



1.2-nji surat. Energiýa sistemadan daşky gurşawa gidende (a) we tersine – gelende (b) sistemanyň energiýasynyň üýtgemesi

Ýeriň dartys güýjüne garşy ýerine ýetirilýän iş aşakdaky formula bilen aňladylýar:

$$\delta W = -mgdh; \quad (1.13)$$

$$W = - \int_{h_1}^{h_2} mgdh = -mg(h_2 - h_1). \quad (1.14)$$

Eger haýsydyr bir jisimiň ýokardan erkin gaçmasy boýunça iş ýerine ýetirilýän bolsa, onda bu işiň položitel alamaty bardyr:

$$\delta W = mgdh;$$

$$W = \int_{h_1}^{h_2} mgdh = mg(h_2 - h_1).$$

Daşky basyşa garşy ýerine ýetirilýän iş (gazyň giňelme işi) aşakdaky formula bilen aňladylýar:

$$\delta W = -pdV; \quad (1.15)$$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} pdV = -p(V_2 - V_1). \quad (1.16)$$

Gazy basyşyň täsirinde gysanymyzda, sistemanyň (gazyň) ýerine ýetirýän işi položitel alamat bilen ýazylýar:

$$\delta W = pdV;$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} pdV = p(V_2 - V_1).$$

Edil şonuň ýaly, himiki reaksiýa geçende gaz bölünip çykyan bolsa, onda himiki sistemanyň ýerine ýetirýän işi, sistemanyň energiýasynyň azalmagy bilen bolup geçýändigini sebäpli (gazyň giňelme işi bolup geçýär), minus alamat bilen ýazylýar:

$$\delta W = -pdV;$$

$$\delta W = - \int_{V_1}^{V_2} pdV = -p(V_2 - V_1)$$

ýa-da

$$\delta W = -RdT;$$
$$W = -RdT = -R(T_2 - T_1).$$

Üst dartylmasyna garşy (ýagny üst meýdanynyň artdyrylmany bilen) ýerine ýetirilýän iş aşakdaky formula bilen aňladylýar:

$$\delta W = -\sigma dS; \quad (1.17)$$

$$W = - \int_{s1}^{s2} \sigma dS = -(S_2 - S_1). \quad (1.18)$$

Üst meýdanynyň azalmagy bilen ýerine ýetirilýän iş bolsa, položitelidir:

$$\delta W = \sigma dS;$$
$$W = \int_{s1}^{s2} dS = (S_2 - S_1).$$

Akkumulýatora zarýad berlende, elektrik zarýadynyň göçürilmegi bilen baglanyşykly ýerine ýetirilýän iş, aşakdaky formula bilen aňladylýar:

$$\delta W = Edq; \quad (1.19)$$

$$W = \int_{q1}^{q2} Edq = E(q_2 - q_1). \quad (1.20)$$

Akkumulýator ýa-da galwaniki element işledilende bolsa, ýerine ýetirilýän iş otrisateldir, sebäbi himiki tok çeşmesiniň zarýady (energiýasy) azalýar:

$$\delta W = -Edq;$$
$$W = - \int_{q1}^{q2} Edq = -E(q_2 - q_1).$$

Görşümüz ýaly islendik ýagdaýda iş intensiw we ekstensiw parametrleriň köpeltmek hasylyna deňdir.

1.2. Termodinamikanyň I kanuny

Termodinamikanyň kanunlary beýan edilende sistemanyň energiýasynyň daşky gurşaw bilen çalşylmagynyň birnäçe görnüşiniň barlygy barada aýdylýar. Energiýa çalşygy madda görnüşinde amala aşyrylmaýar diýip hasap edilse, onda onuň ýylylyk we iş görnüşinde amala aşyrylýan görnüşleriniň ähmiýetiniň uludygyny bellemek gerek.

Termodinamikanyň I kanunyna görä, haýsydyr bir hadysada energiýanyň haýsydyr bir görnüşü ýitýän bolsa, onda ol ýerde ýitlen energiýa derek oňa ekwiwalent bolan energiýanyň haýsydyr bir beýleki görnüşü ýüze çykýar. Ýa-da başgaça, bu energiýanyň saklanmak we öwrülmeýän kanunynyň bir görnüşidir. **Ýagny energiýa hiç haçan ýitip ýok bolup gitmeýär, täzeden döremeýär, ol diňe bir görnüşden beýleki görnüşe ekwiwalent gatnaşyklarda öwrülýär.**

Termodinamikanyň birinji kanuny durmuşy taýdan şeýle kesgitlenýär: hiç zady ýitirmän haýsydyr bir utuşy gazanmak mümkin däl.

Üzňeleşdirilen (izolirlenen) sistemada sistemanyň energiýasynyň umumy mukdary hemişelikdir. Bu kesgitlemeleriň islendigi energiýanyň öwrülmeýän we saklanmagyny häsiýetlendirýär.

Bu kanuny matematiki deňleme görnüşinde şeýle aňlatmak mümkindir, ýagny sistemanyň umumy energiýasynyň üýtgemesi iş görnüşinde we ýylylyk görnüşinde üýtgän energiýalaryň algebraik jemine deňdir:

$$dU = Q + W. \quad (1.21)$$

Bu deňlemeden görnüşü ýaly, sistemanyň umumy energiýasy üýtgeýsizdir. Şu deňleme boýunça sistemanyň içki energiýasynyň üýtgemesi ýylylyk görnüşinde üýtgän energiýa bilen we iş görnüşinde üýtgän energiýanyň jemine deňdir. Umumy energiýanyň üýtgemesiniň doly differensial manysy bardyr. Ýylylygyň we işiň üýtgemeleriniň bolsa, doly differensial manysy ýokdur.

Termodinamikanyň I kanunynyň ýokarda getirilen kesgitlemesine derek şeýle kesgitlemäni hem ulanmak bolar: Eger-de sistema ýylylyk görnüşindäki energiýa berilse, onda ol sistemanyň umumy energiýasynyň üýtgemesine we bellibir mukdarda işiň edilmegine harç bolýar, ýagny:

$$Q = dU - W. \quad (1.22)$$

Bu deňlemäni integral görnüşinde şeýle ýazmak bolar:

$$Q = \Delta U - W. \quad (1.23)$$

Eger sistema açyk bolsa, onda termodinamikanyň birinji kanunynyň deňlemesi şeýle ýazylýar:

$$dU = Q + W + \sum \mu_i dn_i,$$

bu ýerde μ_i – komponentiň himiki potensialy; n_i – maddanyň mukdary (*mol*).

Hadysalaryň haýsy şertlerde geçýändigine baglylykda termodinamikanyň birinji kanunynyň deňlemesi we ýerine ýetirilýän işiň aňlatmasy dürli hili ýazylyp bilner.

1. Hadysa izobar şertlerde geçýän bolsa hem-de sistema tarapyndan daşky basyşa garşy iş edilýän bolsa (gazlaryň giňelmek işi) onda deňleme şeýle ýazylýar:

$$\begin{aligned} Q_p = \Delta U - W = \Delta U - (-p\Delta V) &= (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = \\ &= (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = H \end{aligned} \quad (1.24)$$

ýa-da başgaça, hadysanyň hemişelik basyşdaky ýylylygy entalpiýanyň üýtgemesine deňdir.

Köplenç, daşky basyşa garşy iş ýerine ýetirilýär. Ol şeýle deňleme bilen aňladylýar:

$$\delta W = -pdV \quad (1.25)$$

ýa-da

$$W = -p\Delta V = -p(V_2 - V_1). \quad (1.26)$$

Izobar şertlerde Mendeleýew-Klapeýronyň deňlemesi $pV = nRT$ we $p\Delta V = nR\Delta T$ bolany üçin:

$$W = -nR\Delta T = -nR(T_2 - T_1). \quad (1.27)$$

2. Hadysa izohor şertlerde geçýän bolsa, onda deňleme şeýle ýazylýar:

$$Q_v = \Delta U. \quad (1.28)$$

Başgaça, hadysanyň hemişelik göwrümdäki ýylylygy sistemanyň umumy energiýasynyň üýtgemesine deňdir. Sebäbi $\Delta V = 0$ şertlerde daşky basyşa garşy iş edilip bilinmeýär, ýagny:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -p(V_2 - V_1) = -p\Delta V = -p0 = 0. \quad (1.29)$$

3. Hadysa izotermiki şertlerde geçýän bolsa, onda sistemada energiýa diňe iş görnüşinde çalşylyp bilner. Bu ýagdaýda:

$$\delta W = -p dV; \quad (1.30)$$

$$W = -p\Delta V. \quad (1.31)$$

Izotermiki şertlerde ýerine ýetirilýän iş izobar şertlerindäki işiň deňlemesinde p – başyşa derek onuň Mendeleyew-Klapeýronyň deňlemesinden alnan bahasyny p -niň ýerine goýup almak bolar:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} dV = - \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1.32)$$

ýa-da $T = const$ bolan şertde, Boýl-Morriottyň kanunyna görä, $p_1 V_1 = p_2 V_2$ bolany üçin:

$$W = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (1.33)$$

4. Adibatik şertlerde $Q = 0$. Şonuň üçin:

$$\Delta U = Q + W = W. \quad (1.34)$$

Bu şertde içki energiýanyň üýtgemesiniň (azalmasynyň) hasabyna iş ýerine ýetirilip bilner:

$$W = -\Delta U. \quad (1.35)$$

Bu ýagdaýda içki energiýanyň üýtgemesi ideal gazyň hemişelik göwrümdäki molýar ýylylyk sygymyna baglydyr:

$$\Delta U = nC_v(T_2 - T_1). \quad (1.36)$$

$n = 1 \text{ mol}$ bolanda:

$$dU = C_v dT.$$

Şonuň ýaly-da, adiabatik şertlerde 1 *mol* ideal gazyň ýerine ýetir-
ýän işini şeýle ýazyp bileris:

$$W = -pdV. \quad (1.37)$$

Bu şertde ýerine ýetirilýän işi ýylylyk sygymynyň üsti bilen hem
aňladyp bolýar:

$$W = nC_v(T_1 - T_2) \quad (1.38)$$

ýa-da $n = 1$ *mol* bolan şertde (1.38) deňleme şeýle ýazylýar:

$$\delta W = C_v dT. \quad (1.39)$$

Onda deň şertlerde aşakdaky deňlemeleri ýazyp bileris:

$$C_v dT = -pdV; \quad (1.40)$$

$$C_v dT = -RT \frac{dV}{V} \quad (1.41)$$

ýa-da

$$C_v \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V}. \quad (1.42)$$

Bu deňlemäni çäkli integrirlenenden soň alarys:

$$C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (1.43)$$

bu ýerden

$$\ln T_2 = \ln T_1 - \frac{R}{C_v} \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.44)$$

5. Izobar– izotermik şertlerde, ýagny $p = const$ we $T = const$
bolanda Mendeleyew-Klapeýronyň deňlemesi şeýle ýazylýar:

$$p\Delta V = \Delta nRT.$$

Onda bu şertlerde ýerine ýetirilen iş aşakdaky deňleme bilen
aňladylýar:

$$W = -\Delta nRT. \quad (1.45)$$

6. Eger sistema birnäçe öwrülišiklerden soň öňki halyna gaýdyp gelýän bolsa (Karnonyň öwrümi) ýa-da geçýän hadysa öwrümlü bolsa, onda bu ýagdaýda içki energiýa üýtgemeyär:

$$\int dU = 0;$$

$$0 = Q + W. \quad (1.46)$$

7. Eger-de sistema üzňeleşdirilen (izolirlenen) bolsa, onda ol daşky gurşaw bilen energiýasyny çalşyp bilmeýär. Diýmek, sistema ýylylyk görnüşinde hem, iş görnüşinde hem energiýasyny çalşyp bilmeýär:

$$Q = 0.$$

Şonuň ýaly-da içki energiýanyň üýtgemesi hem nola deňdir:

$$W = 0.$$

1.3. Termohimiýa. Gessiň kanuny

Termodinamikanyň I kanunyny himiki hadysalar üçin hem ulanmak mümkinçiligi bardyr. Şol mümkinçilikler termohimiýa diýlip atlandyrylýan termodinamikanyň bir bölümünde öwrenilýär. Bu bölümde himiki hadysalaryň geçmegi netijesinde ýüze çykýan ýylylyk effektləri, olaryň dürli hal parametrlere baglylygy hem-de himiki hadysanyň geçmegi netijesinde ýerine ýetirilip bilinjek peýdaly işi öwrenilýär.

Termohimiýada we termodinamikada ulanylýan, energiýanyň ýylylyk görnüşindäki çalşylyan görnüşi dürli görnüşde aňladylýar. Termohimiýada basyş hemişelik bolandaky ýylylyk effekti termodinamikada entalpiýanyň üýtgemesi düşünjesi bilen aňladylýar, reaksiýanyň hemişelik göwrümdäki ýylylyk effekti bolsa, içki energiýanyň üýtgemesi düşünjesi bilen aňladylýar.

Termodinamikanyň I kanunynyň deňlemesini ýatlap geçeliň:

$$Q = \Delta U - W. \quad (1.47)$$

Bu deňlemeden izobar şertlerde işiň bahasy üçin alarys:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -p(V_2 - V_1) = -p\Delta V. \quad (1.48)$$

Onuň bahasyny (1.47) deňlemede ýerinde goýsak, onda alarys:

$$\begin{aligned} Q_p = \Delta U - W &= \Delta U - (-p\Delta V) = \Delta U + p\Delta V = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = \\ &= (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H. \end{aligned} \quad (1.49)$$

Şonuň üçin, termodinamikanyň ikinji kanunynyň deňlemesi izobar şertlerde (daşky basyşa garşy iş edilende) şeýle görnüşde ýazylýar:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (1.50)$$

ýa-da ol, izobar-izotermik şertlerde şeýle hem ýazylýar:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT. \quad (1.51)$$

Bu deňlemeden görnüşi ýaly, ýylylyk görnüşinde çalşylýan energiýa bilen entalpiýanyň üýtgemesiniň ikisi hem şol bir ululyk bolup, olaryň absolýut bahalary birmeňzeş, ýöne alamatlary tersdir:

$$Q_p = -\Delta H, \quad (1.52)$$

bu ýerde ΔH – himiki reaksiýanyň izobar şertlerdäki ýylylyk effekti-dir ýa-da oňa başgaça entalpiýa (ýylylyk saklaýjylyk) hem diýilýär.

Izohor şertler üçin termodinamikanyň birinji kanunynyň deňlemesi şeýle ýazylýar:

$$Q = \Delta U - W. \quad (1.53)$$

$\Delta V = 0$ bolan şertlerde iş edilmeyär. Şonuň üçin, izohor şertlerde himiki reaksiýalaryň ýylylyk effekti sistemanyň içki energiýasynyň üýtgemesine deňdir:

$$W = -p\Delta V = 0; \quad (1.54)$$

$$Q_v = \Delta U. \quad (1.55)$$

Ýagny izohor şertlerde himiki reaksiýalaryň ýylylyk effekti içki energiýanyň üýtgemesine san bahasy boýunça deňdir, alamaty boýunça tersdir.

Termohimiýanyň esasy kanuny G. I. Gess tarapyndan 1840-njy ýylda açyldy. Gessiň kanunyna görä, birmeňzeş şertlerde bolan şol bir başlangyç maddalardan dürli ýollar boýunça şol bir ahyrky maddalaryň emele gelmegi bilen birnäçe himiki reaksiýalar geçýän bolsalar, onda şol reaksiýalaryň ýylylyk effektleri birmeňzeşdir.

Bu kanun termodinamikanyň birinji kanunynyň himiki hadysalar üçin çykarylan bir görnüşidir. Gessiň kanunynyň birnäçe möhüm netijeleri bardyr:

Birinji netije. Çylşyrymly maddalaryň dargama ýylylygy şol maddanyň emele geliş ýylylygyna san taýdan deňdir we alamaty boýunça tersdir.

Emele geliş ýylylygy, adaty, kadaly (standart) şertler üçin hasaplanyp, bu maglumatlar maglumat çeşmelerinde berilýär. Şol kesgitli kadaly şertlere aşakdakylar degişlidir:

$$P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa } (1 \text{ atm} = 760 \text{ mm.sim.süt.});$$

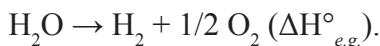
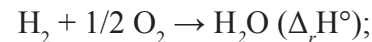
$$T = 298,16 \text{ K } (25^\circ \text{C});$$

$$n = 1 \text{ mol.}$$

Ýagny çylşyrymly maddanyň 1 molunyň adaty şertlerde durnukly bolan sada maddalardan emele gelmeginde gözegçilik edilýän ýylylyk effekte kadaly emele geliş ýylylygy diýilýär.

Kesgitlenmeden görnüşi ýaly, emele geliş ýylylygy (ýa-da emele geliş entalpiýasy) düşüňjesi diňe çylşyrymly maddalara degişlidir. Sada maddalar üçin bu ululyk nola deňdir. Kesgitli emele geliş ýylylygy ΔH^{298} emele geliş ýa-da $\Delta H^{\circ}_{\text{emele geliş}}$ bilen aňladylýar.

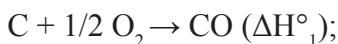
Mysal üçin:

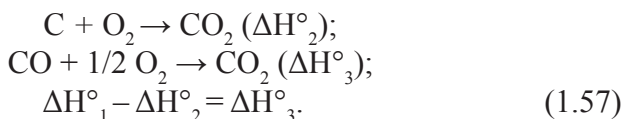


Onda:

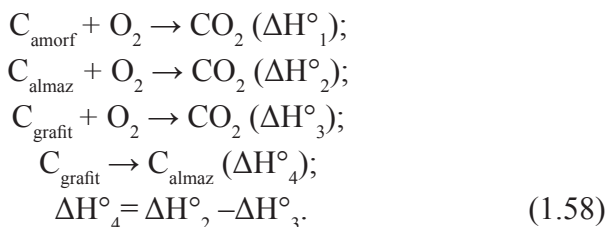
$$-\Delta H^{\circ}_{e.g.} = \Delta_r H^{\circ}. \quad (1.56)$$

Ikinji netije: Eger birmeňzeş şertlerdäki şol bir başlangyç maddalardan dürli ahyrky maddalaryň emele gelmegi bilen birnäçe himiki reaksiýalar geçýän bolsa, onda şol reaksiýalaryň ýylylyk effektleriniň tapawudy birinji ahyrky maddadan ikinji ahyrky madda geçiş ýylylygyna deňdir. Mysal üçin:





Üçünji netije. Eger dürli haldaky şol bir başlangyç maddalardan şol bir ahyrky maddalaryň emele gelmegi bilen birnäçe himiki reaksiýalar geçýän bolsalar, onda şol reaksiýalaryň ýylylyk effektleriniň tapawudy bir başlangyç haldaky maddadan beýleki başlangyç haldaky madda geçiş ýylylygyna deňdir. Mysal üçin:



Dördünji netije. Eger himiki reaksiýa gatnaşýan maddalaryň kadaly emele geliş ýylylyklary ($\Delta H^\circ_{\text{e.g.}} \text{ ýa-da } \Delta H^\circ_{\text{e.g.}}$) belli bolsa, onda himiki reaksiýanyň ýylylyk effektini reaksiýa netijesinde emele gelen maddalaryň kadaly emele geliş ýylylyklarynyň jeminden başlangyç maddalaryň kadaly emele geliş ýylylyklarynyň jeminiň tapawudyna deňdir. Şonda reaksiýanyň deňlemesiniň stehiometrik koeffisiýentleri emele geliş ýylylygynyň köpeldijisi hökmünde hasaba alynýar:

$$\Delta_r H^\circ = \Delta H^\circ_{\text{e.g. önümler}} - \Delta H^\circ_{\text{e.g. başl. madd.}} \tag{1.59}$$

1-nji mysal. Gaz halyndaky wodorod bilen kislorodyň arasynda suwuk halyndaky suwuň emele gelmegi bilen geçýän reaksiýanyň ýylylyk effektini sözlük maglumatlaryndan peýdalanyň, hasaplamaly.

Hasaplanylşy:

$$\begin{aligned}
 & 2\text{H}_{2(\text{gaz})} + \text{O}_{2(\text{gaz})} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{suwuk})}; \\
 & \Delta_r H^\circ = \Delta H^\circ_{\text{e.g. ön.}} - \Delta H^\circ_{\text{e.g. başl. madd.}} = \\
 & = (2\Delta H^\circ_{\text{e.g.}} (\text{H}_2\text{O})) - (2\Delta H^\circ_{\text{e.g.}} (\text{H}_2) + \Delta H^\circ_{\text{e.g.}} (\text{O}_2)) = \\
 & = (2 \cdot (-286580)) - (2 \cdot 0 + 0) = -573160 \text{ kJ/2 mol H}_2\text{O}_{(\text{suwuk})}.
 \end{aligned}$$

Jogaby: $-573160 \text{ kJ/2 mol H}_2\text{O}_{(\text{suwuk})}$.

Bäşinji netije. Eger himiki reaksiýa gatnaşýan maddalaryň standart ýanma ýylylygy ($\Delta H_{\text{ýan.}}^{298}$ ýa-da $\Delta H_{\text{ýan.}}^{\circ}$) belli bolsa, onda himiki reaksiýanyň ýylylyk effektini başlangyç maddalaryň standart ýanma ýylylyklarynyň jeminden täsirleşme netijesinde emele gelen maddalaryň standart ýanma ýylylyklarynyň jeminiň tapawudyna deňdir. Şonda himiki reaksiýanyň deňlemesiniň stehiometrik koeffisiýentleri entalpiýanyň köpeldijisi hökmünde hasaba alynýar:

$$\Delta_r H^{\circ} = \Delta H_{\text{ýan. baýl. madd.}}^{\circ} - \Delta H_{\text{ýan. önümler}}^{\circ} \quad (1.60)$$

2-nji mysal. Grafitten we wodoroddan suwuklyk halyndaky benzolyň kadaly şertlerde molýar emele geliş ýylylygyny sözlükde getirilen ýanmak ýylylyklary boýunça maglumatlardan peýdalanyňp hasaplamagyň deňlemesini çykarmaly.

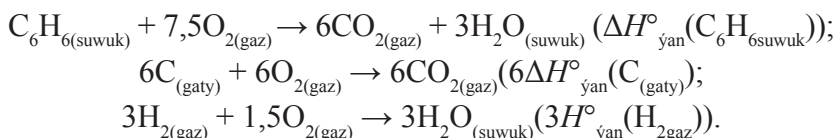
Hasaplanylşy:

Onuň üçin bize kadaly şertlerde reaksiýa gatnaşýan maddalaryň ýanmak ýylylyklary gerek:

a. Benzolyň emele gelmek reaksiýasynyň ýylylyk effekti:



b. Şu reaksiýa gatnaşýan maddalaryň standart şertlerde ýanmak ýylylyklary:



ç. Ol maglumatlary aşakdaky deňlemede ýerinde goýup hasaplaýarys:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^{\circ} &= \Delta H_{\text{e.g.}}^{\circ}(\text{C}_6\text{H}_{6(\text{suwuk})}) = \Delta H_{\text{ýan. baýl. madd.}}^{\circ} - \Delta H_{\text{ýan. önümler}}^{\circ} = \\ &= (6\Delta H_{\text{ýan.}}^{\circ}(\text{C}_{(\text{gaty})})) + 3\Delta H_{\text{ýan.}}^{\circ}(\text{H}_{2\text{gaz}})) - (\Delta H_{\text{ýan.}}^{\circ}(\text{C}_6\text{H}_{6\text{suwuk}})). \end{aligned}$$

Jogaby: ç.

Gessiň kanunynyň we onuň netijeleriniň örän uly tejribe ähmiýeti bardyr. Bu kanun himiki reaksiýalary geçirmezden olaryň ýylylyk effektlerini hasaplamaga mümkinçilik berýär. Şol hasaplamalar termohimik deňlemeler boýunça geçirilýär. Reaksiýanyň ýylylyk effektini görkezilip ýazylan himiki deňlemelere termohimik deňlemeler

diýilýär. Termohimik deňlemelerde bölünip çykýan ýa-da siňdirilýän ýylylyk görnüşindäki energiýanyň mukdary reaksiýa gatnaşýan maddalaryň mukdaryna proporsionaldyr.

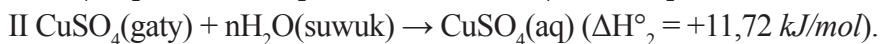
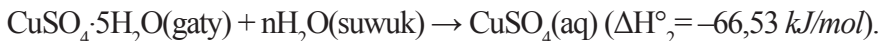
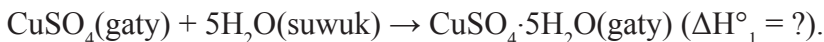
3-nji mysal. Kadaly şertlerde integral eremek ýylylygynyň maglumatlaryndan peýdalanyň, mis (II) sulfatynyň kristallogidratynyň emele geliş ýylylygyny hasaplamaly.

Hasaplanylşy:

Kadaly şertlerde duzuň suwda eremek ýylylygy iki sany düzüm bölekden, ýagny, kristal gözenekleriň bozulma ýylylygyndan (endotermik hadysa (II)) we gidratasiýa ýylylygyndan (ekzotermik hadysa (I)) ybaratdyr.

$$\Delta H^{\circ}_{\text{eremek}} = \Delta H^{\circ}_{\text{kristal göz. boz.}} + \Delta H^{\circ}_{\text{gidratasiýa}}$$

Mis (II) sulfatynyň suwda eremeginiň iki hili görnüşi bolup biler:



Gessiň kanuny boýunça I görnüş boýunça geçýän hadysalaryň ýylylyk effektleri II görnüş boýunça geçýän hadysanyň ýylylyk efektine deňdir:

$$\Delta H^{\circ}_1 + \Delta H^{\circ}_2 = \Delta H^{\circ}_3.$$

Onda şu ýerden kristallogidratyň emele geliş ýylylygyny, taparys:

$$\Delta H^{\circ}_1 = \Delta H^{\circ}_3 - \Delta H^{\circ}_2.$$

Maglumat çeşmeleriniň maglumatlaryndan peýdalanyň taparys:

$$\Delta H^{\circ}_1 = \Delta H^{\circ}_3 - \Delta H^{\circ}_2 = -66,53 - (+11,72) = -66,53 - 11,72 = -78,25 \text{ kJ/mol}.$$

Diýmek, kristallogidratyň emele gelmek ýylylygy (gidratasiýa ýylylygy) ekzotermik hadysadyr.

Jogaby: $-78,25 \text{ kJ/mol}$.

1.4. Ýylylyk sygymy

Eger sistema daşyndan ýylylyk görnüşindäki energiýany kabul etse, onda ol sistemanyň temperaturasynyň artmagyna getirýär, ýa-da başgaça ony düzýän bölejikleriň orta kinetik energiýasy artýar. Bu ýagdaýdan tapawutlylykda, daşyndan berlen ýylylyk görnüşindäki energiýa sistemada himiki hadysalaryň geçmegine harçlanmagy hem mümkin. Soňky ýagdaýda sistemanyň temperaturasynyň artmagyna däl-de, eýsem ony düzýän bölejikleriň dargap, oňa derek üýtgeşik gurluşly başga maddanyň emele gelmegine gözegçilik edilýär (we faza öwrülişigi bilen baglanyşykly hadysalara) ýa-da sistemada molekulalaryň giňişlik gurluşynyň üýtgemegine gözegçilik ediler.

Eger sistema daşyndan ýylylyk görnüşindäki energiýany kabul edýän bolsa, onda onuň temperaturasy T_1 -den T_2 -ä çenli artar. Onda sistemanyň daşyndan kabul eden ýylylyk görnüşindäki energiýasy sistemanyň temperaturasynyň artmagyna proporsionaldyr:

$$Q = C_{\text{ortaça}}(T_2 - T_1), \quad (1.61)$$

bu ýerde $C_{\text{ortaça}}$ – T_1 -den T_2 -ä çenli aralykdaky ortaça ýylylyk sygymydyr.

(6.61) deňlemenden ortaça ýylylyk sygymyny tapsak, alarys:

$$C_{\text{ortaça}} = \frac{Q}{T_2 - T_1}. \quad (1.62)$$

Ortaça ýylylyk sygymynyň energiýasy (temperaturasy), mysal üçin, J/grad -a deň bolan ölçeg birligi bardyr.

Ondan başga-da, hakyky ýylylyk sygymy diýen düşüňjani girizmegiň hem manysy bardyr. Hakyky ýylylyk sygymy şeýle deňleme bilen aňladylýar:

$$Q = C_{\text{hakyky}} dT, \quad (1.63)$$

$$C_{\text{hakyky}} = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (1.64)$$

Fizika kursy boýunça udel we molýar ýylylyk sygymy diýen adalga bilen tanşansyňyz.

Hakyky udel ýylylyk sygymy – bu maddanyň 1 g massasyny 1°C (mysal üçin, suwuň 1g-ny $15,5^\circ\text{C}$ -den $16,5^\circ\text{C}$ -ä çenli) gyzdyr-

mak üçin harçlanan ýylylyk görnüşindäki energiýadyr. Udel ýylylyk sygymy hakyky ýylylyk sygymynyň maddanyň massasyna bolan gatnaşygydyr:

$$C_{\text{udel}} = \frac{\delta Q}{mdT}. \quad (1.65)$$

Hakyky molýar ýylylyk sygymy hakyky ýylylyk sygymynyň maddanyň mukdaryna bolan gatnaşygyna deňdir:

$$C_{\text{mol}} = \frac{\delta Q}{ndT}. \quad (1.66)$$

Olardan başga-da, maddanyň mukdary 1 mola deň bolan ýagdaýyndaky izobar we izohor şertlerdäki hakyky ýylylyk sygymlyry tapawutlandyrylýar. Olar degişlilikde, iş daşky basyşa garşy ýerine ýetirilýän ýagdaýynda, şeýle getirilip çykarylýar:

$$\delta Q = CdT; \quad (1.67)$$

$$\delta Q = dU - \delta W. \quad (1.68)$$

Eger iş daşky basyşa garşy ýerine ýetirilýän bolsa, onda $\delta W = -pdV$ we $\delta Q = Cp dT$ deň bolanda:

$$C_p dT = dU - \delta W; \quad (1.69)$$

$$C_p = \frac{dU - \delta W}{dT} = \frac{dU - (-pdU)}{dT} = \frac{dU + pdV}{dT} = \frac{dH}{dT}. \quad (1.70)$$

Eger maddanyň mukdary $n \neq 1 \text{ mol}$ bolsa, onda hemişelik basyşda ($p = \text{const}$) hadysanyň ýylylyk effekti aşakdaky deňleme boýunça hasaplanylýar:

$$\delta Q_p = dH = nC_p dT. \quad (1.71)$$

(1.71) deňleme integral görnüşinde şeýle ýazylýar:

$$Q_p = \Delta H = nC_p \Delta T = nC_p (T_2 - T_1). \quad (1.72)$$

(1.72) deňleme, göwrüm hemişelik bolanda, şeýle ýazylýar:

$$\delta Q_v = dU = nC_v dT. \quad (1.73)$$

(1.73) deňleme integral görnüşinde şeýle ýazylýar:

$$Q_v = \Delta U = nC_v \Delta T = nC_v (T_2 - T_1). \quad (1.74)$$

C_p we C_v kondensirlenen maddalar üçin özara deňdirler, gazlarda bolsa, olar tapawutlanýar. Olaryň tapawudy, Klapeýron-Klauziusyň kanunyna görä, uniwersal gaz hemişeligine deňdir. Ony (1.70) deňlemeden ugur alyp şeýle ýazyp bileris:

$$C_p = \frac{dU + pdV}{dT} = \frac{dU + RdT}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{RdT}{dT} = C_v + R. \quad (1.74)$$

Onda, (1.74) deňlemeden peýdalanyň, aşakdaky deňlemäni alarys:

$$C_p - C_v = R. \quad (1.75)$$

Molekulýar-kinetik taglymatyna laýyklykda gazlaryň hemişelik göwrümdäki hakyky ýylylyk sygymy olaryň molekulalarynyň aýlanma, ilerleýji, yrgyldyly we molekulasynda elektronlaryň geçme-gi bilen baglanyşykly hereketleriniň ýylylyk sygymlyary boýunça şertlendirilendigi sebäpli, onuň bahasy gazlaryň molekulalarynyň hereketiniň erkinlik derejesine baglydyr. Şonuň üçin gazlaryň hemişelik göwrümdäki ýylylyk sygymy aşakdaky deňleme boýunça kesgitlenýär:

$$C_V = C_{\text{iler.}} + C_{\text{aýlan.}} + C_{\text{yrgyl.}} + C_{\text{elektron geç.}} = i(R/2), \quad (1.76)$$

bu ýerde i – koeffisiýentiň bahasy bir atomly gazlar üçin 3-e deňdir.

Köp atomly gazlarda, erkinlik derejesine we molekuladaky bar bolan atomlaryň sanyna baglylykda, 5 ýa-da 6 bolup biler.

Ýylylyk sygymy temperatura bagly bolan ululykdyr. Onuň temperatura baglylygy şeýle tejribe deňleme bilen aňladylýar:

$$C_p = a_0 + a_1 T + a_2 T_2 + a_3 T_3 \quad (1.77)$$

bu ýerde a_0 , a_1 we a_2 – empirik (tejribede alnan) sanlar.

Izobar şertlerde ortaça ýylylyk sygymy bilen hakyky ýylylyk sygymynyň arasynda şeýle baglanyşyk bar:

$$C_{\text{ortaça}} = \bar{C}_P = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C_p dT. \quad (1.78)$$

Izobar şertlerde ortaça ýylylyk sygymy (\bar{C}_P) hasaplananda şeýle deňlemeden peýdalanylýar:

$$\bar{C}_P = a_0 + \frac{1}{2}a_1(T_1 + T_2) - \frac{a_2}{T_1 T_2} \quad (1.79)$$

ýa-da

$$\bar{C}_P = a_0 + \frac{1}{2}a_1(T_1 + T_2) + \frac{1}{3}a_2(T_1^2 + T_1 T_2 + T_2^2) + \frac{1}{4}a_3(T_1 + T_2)(T_1^2 + T_2^2). \quad (1.80)$$

Maddalaryň agregat halyna we gaty maddalaryň kristal gurluşyna baglylykda izobar şertlerde ortaça ýylylyk sygymyny hasaplamak üçin dürli hili tejribe deňlemelerden peýdalanylýar.

Himiki reaksiýalaryň ýylylyk effektine temperatura täsir edýär. Ol täsir Kirhgoffyň kanuny bilen ýazylyp beýan edilýär.

4-nji mysal. 373 – 1234K temperatura aralygynda kümşüň hakyky molýar ýylylyk sygymy aşakdaky deňleme bilen aňladylýan bolsa,

$$\bar{C}_P = 23,97 + 5,28 \cdot 10^{-3} T - 0,25 \cdot 10^{-5} T^2$$

onda 298 – 700K temperatura aralygy üçin kümşüň hakyky molýar ýylylyk sygymyny hasaplamaly.

Hasaplanylşy:

$$\begin{aligned} \bar{C}_P &= 23,97 + \frac{1}{2} 5,28 \cdot 10^{-3} (298 + 700) - \frac{0,25 \cdot 10^{-5}}{298 \cdot 700} = \\ &= 23,97 + 2,63 - 0,12 = 26,48 \frac{J}{mol \cdot K}. \end{aligned}$$

Jogaby: $26,48 \frac{J}{mol \cdot K}.$

1.5. Himiki reaksiýalaryň ýylylyk effektine temperaturanyň täsiri. Kirhgoffyň kanuny

Hadysa izobar şertlerde geçýän bolsa, hem-de iş daşky basyşa garşy ýerine ýetirilýän bolsa, onda ol ýylylyk effekti aşakdaky deňleme boýunça aňladylýar:

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta U - W = \Delta U - (-p\Delta V) = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = \\ &= (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H. \end{aligned} \quad (1.81)$$

Başgaça, hadysanyň hemişelik basyşdaky ýylylyk effekti entalpiýanyň üýtgemesine deňdir.

Hadysa izohor şertlerde geçýän bolsa, onda onuň ýylylyk effekti aşakdaky deňleme bilen aňladylýar:

$$Q_V = \Delta U. \quad (1.82)$$

Başgaça, hadysanyň hemişelik göwrümdäki ýylylyk effekti sistemanyň umumy energiýasynyň üýtgemesine deňdir. Sebäbi $\Delta V = 0$ şertlerde daşky basyşa garşy iş edilip bilinmeýär, ýagny:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1) = p\Delta V = p \cdot 0 = 0. \quad (1.83)$$

Himiki reaksiýalaryň ýylylyk effekti temperatura baglydyr. Temperaturanyň himiki reaksiýalaryň ýylylyk efektine täsiri Kirhgoffyň kanuny bilen ýazylyp beýan edilýär.

Kirhgoffyň kanunyna görä, himiki reaksiýalaryň ýylylyk efektine temperaturanyň täsiri täsirleşýän maddalar (başlangyç maddalar) bilen reaksiýanyň önümleriniň izobar (molýar) ýylylyk sygymalarynyň jeminiň tapawudyna deňdir:

$$\Delta H = H_2 - H_1; \quad (1.84)$$

$$\left(\frac{d(\Delta H)}{dT} \right)_p = \left(\frac{dH_2}{dT} \right)_p - \left(\frac{dH_1}{dT} \right)_p; \quad (1.85)$$

$$\left(\frac{d(\Delta H)}{dT} \right)_p = C_{p,2} - C_{p,1} = \Delta C_p \quad (1.86)$$

ýa-da

$$aA + bB = dD + eE$$

çyzgy boýunça geçýän reaksiýa üçin (1-85) deňleme şeýle ýazylýar:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d(\Delta H)}{dT} \right)_p &= (dC_{p,D} + eC_{p,E}) - (aC_{p,A} + bC_{p,B}) = \\ &= \sum v_{\text{önümler}} C_{p(\text{önümler})} - \sum v_{\text{başl.madd.}} C_{p(\text{başl.madd.})}. \end{aligned} \quad (1.87)$$

Hemişelik göwrümde Kirhgoffyň kanunyna görä, himiki reaksiýalaryň ýylylyk efektine temperaturanyň täsiri reaksiýa gatnaşýan

maddalar bilen önümleriň izohor (molýar) ýylylyk sygymlarynyň jeminiň tapawudyna deňdir.

(1.2) deňlemeden peýdalanyň, izohor şertler üçin, Kirhgoffyň deňlemesini şeýle ýazyp bileris:

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

$$\left(\frac{d(\Delta U)}{dT}\right)_V = \left(\frac{dU_2}{dT}\right)_V - \left(\frac{dU_1}{dT}\right)_V; \quad (1.88)$$

$$\left(\frac{d(\Delta U)}{dT}\right)_V = C_{V,2} - C_{V,1} = CV \quad (1.89)$$

ýa-da

$$aA + bB = dD + eE$$

çyzgy boýunça geçýän reaksiýa üçin:

$$\left(\frac{d(\Delta U)}{dT}\right)_V = (dC_{V,D} + eC_{V,E}) - (aC_{V,A} + bC_{V,B}) =$$

$$= \sum \nu_{\text{önümler}} C_{V(\text{önümler})} - \sum \nu_{\text{başl.madd.}} C_{V(\text{başl. madd.})} \quad (1.90)$$

Berlen temperaturada maddanyň 1 molunyň emele geliş entalpiýasyny hasaplamak üçin, şeýle deňlemeden peýdalanylyň:

$$\Delta H_T = \Delta H^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT. \quad (1.91)$$

5-nji mysal. Temperaturany 20°C-den 500°C-ä çenli artdyrylanda wodoroddan we kisloroddan suwuň 1 molunyň emele geliş reaksiýasynyň ýylylyk effektiniň temperatura görä üýtgemesini hasaplamaly.

Hasaplanylşy:

a) (1-86) deňlemeden peýdalanyň, aşakdaky deňlemäni ýazyp bolar:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} (\sum \nu_{\text{önümler}} C_{V(\text{önümler})} - \sum \nu_{\text{başl.madd.}} C_{V(\text{başl. madd.})}) dT.$$

b) alınan deňleme boýunça kadaly şertlerde gaz halyndaky suwuň 1 molunyň emele geliş entalpiýasyny hasaplaýyň.

$$\begin{aligned} & \text{H}_{2(\text{gaz})} + 0,5\text{O}_{2(\text{gaz})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{bug})}; \\ \Delta_r H^\circ &= \sum \Delta H^\circ_{\text{e.g. ön}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{e.g. başl. madd}} = \\ &= (\Delta H^\circ_{\text{e.g.}}(\text{H}_2\text{O})) - (\Delta H^\circ_{\text{e.g.}}(\text{H}_2) + 0,5\Delta H^\circ_{\text{e.g.}}(\text{O}_2)) = \\ &= (-242200) - (0 + 0,5 \cdot 0) = -242200 \text{ J/mol H}_2\text{O}_{(\text{bug})} = \\ &= -242,2 \text{ kJ/mol H}_2\text{O}_{(\text{bug})}. \end{aligned}$$

ç) reaksiýanyň netijesinde ýylylyk sygymynyň üýtgemesi aşakdaky deňlemeler boýunça hasaplanýar:

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= C_{p(\text{önüm.})} - C_{p(\text{başl. madd.})} = (C_{p, \text{H}_2\text{O}}) - (C_{p, \text{H}_2} + C_{p, \frac{1}{2}\text{O}_2}) = \\ &= (32,61) - (28,99 + \frac{1}{2} \cdot 29,50) = (32,61) - (43,74) = -11,13 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{d) } \Delta H_{500} &= \Delta H^\circ + \int_{298}^{773} \Delta C_p dT = -242200 + (-11,13)(500-298) = \\ &= -242200 - 2248 = -244448 \text{ J/mol} = -244,448 \text{ kJ/mol H}_2\text{O}_{(\text{bug})}. \end{aligned}$$

Diýmek, temperatura artdyrylanda reaksiýanyň ýylylyk effekti hem ýokarlanýar, ýagny ol has ekzotermiki bolýar.

Jogaby: $-244,448 \text{ kJ/mol}$.

1.6. Termodinamik we termohimik aňlatmalaryň özara deňşdirilişi

Termodinamik ululyklaryň aglabasy hal parametrlerine degişli bolup, olaryň absolýut bahalaryny kesgitlep bolmaýar. Diňe sistema bir haldan ikinji hala geçen ýagdaýynda olaryň üýtgemesini hasaplap bolýar.

Sistemanyň umumy energiýasynyň üýtgemesi (1.2) deňleme boýunça sistemanyň başlangyç we ahyrky ýagdaýlardaky içki energiýasynyň tapawudyna deňdir:

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

Hadysanyň geçmegi netijesinde entalpiýanyň üýtgemesi (1.83) deňleme boýunça, sistemanyň başlangyç we ahyrky ýagdaýlardaky entalpiýasynyň tapawudyna deňdir:

$$\Delta H = H_2 - H_1.$$

Edil şonuň ýaly-da $P, T = const$ şertlerde hadysanyň geçmegi netijesinde izobar-izotermik potensialyň üýtgemegi sistemanyň başlangyç we ahyrky ýagdaýlaryndaky izobar-izotermik potensialynyň tapawudyna deňdir:

$$\Delta G = G_2 - G_1.$$

$V, T = const$ şertlerde hadysanyň geçmegi netijesinde izohor-izotermik potensialyň üýtgemegi sistemanyň başlangyç we ahyrky ýagdaýlaryndaky izohor-izotermik potensialynyň tapawudyna deňdir:

$$\Delta F = F_2 - F_1.$$

Şol ululyklaryň hemmesiniň ölçeg birligi birmeňzeş bolup, hal parametrleriniň arasynda bellibir baglanyşyk bardyr (1.3-nji surat).

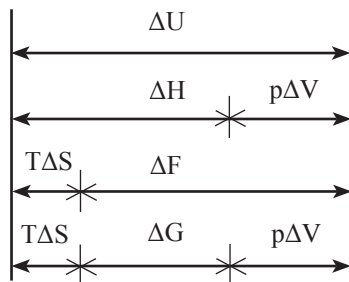
Şu arabaglanyşygyň esasynda islendik termodinamik deňlemäniň gelip çykyşyna aňsatlyk bilen düşünmek bolar.

Hal parametrlerini diňe bir termodinamiki hasaplamalarda däl-de, eýsem termohimiýada hem peýdalanylýar.

Termohimiýa himiki hadysalaryň ýylylyk efektlerini öwrenýär.

Ol diňe bir himiki hadysalaryň ýylylyk efektleriniň bahasynyň položitel ýa-da otrisatel bolup biljekligi baradaky maglumat bilen çäklenmän, eýsem şol ululyklaryň bellibir kanunlara (Gessiň kanuny) boýun egýändigini, ýylylyk efektleriniň himiki maddalaryň mukdaryna görä proporsional üýtgeýşi bilen hem gyzyklanýar.

Esasy üns bermeli zatlaryň biri termohimiki ululyklar bilen termo-



1.3-nji surat. Termodinamik ululyklaryň özara baglanyşygy

dinamiki ululyklaryň absolýut bahalarynyň bir-birlerine deň bolup, alamatlarynyň tersligidir.

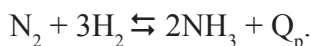
$P = const$ bolan şertlerde, ýagny daşky gurşawyň basyşynda (probirkada, bulgurda, kolbada) geçýän himiki reaksiýalaryň ýylylyk effektleriniň termohimiki we termodinamiki aňladylyşy (1.52) deňlemedäki ýalydyr:

$$Q_p = -\Delta H.$$

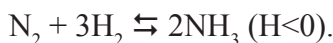
$V = const$ bolan şertlerde, ýagny ýapyk şertlerde (awtoklawda, skorowarkada) geçýän himiki reaksiýalaryň ýylylyk effektleriniň termohimik we termodinamik aňladylyşy (3.9) deňlemedäki ýalydyr:

$$Q_v = -\Delta U.$$

Hemişelik basyşda geçýän himiki reaksiýalaryň termohimiki deňlemeleri aşakdaky ýaly ýazylýar:

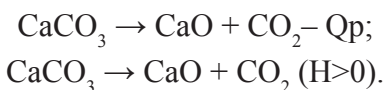


Hemişelik basyşda geçýän himiki reaksiýalaryň termodinamik deňlemeleri aşakdaky ýaly ýazylýar:

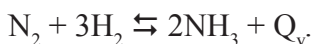


Şol reaksiýalaryň ýylylyk effektiniň ýazylyşy boýunça ikisi hem ekzotermik hadysadyr.

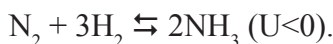
Endotermik reaksiýa termohimiýada we termodinamikada şeýle ýazylýar:



Hemişelik göwrümde geçýän himiki reaksiýalaryň termohimiki deňlemeleri aşakdaky ýaly ýazylýar:

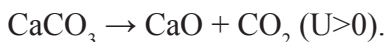


Hemişelik göwrümde geçýän himiki reaksiýalaryň termodinamik deňlemeleri aşakdaky ýaly ýazylýar:



Şol reaksiýalaryň ýylylyk effektiniň ýazylyşy boýunça ikisi hem ekzotermik hadysadyr.

Hemişelik göwrümde endotermik reaksiýa termohimiýada we termodinamikada şeýle ýazylýar:



1.7. Termodinamikanyň II kanuny

Termodinamikanyň ikinji kanuny energiýanyň öwrülişiginiň ugruny, hadysalaryň geçýän ugruny we çäginä görkezýär.

Termodinamikanyň birinji kanuny sistemanyň energiýasynyň hemişelikdigini, onuň diňe bir görnüşden beýleki görnüşlere ekwiwalent gatnaşyklarda öwürlýändigini düşündirýär. Ol hadysalaryň geçmeginiň mümkinçiligini düşündirse-de, olaryň haýsy ugur boýunça geçýändigini düşündirmeyär.

Termodinamikanyň birinji kanuny sistemalarda ol ýa-da beýleki energiýa öwrülişikleriniň bolmagynyň mümkindigini, onuň umumy mukdarynyň üýtgemýändigini subut edýär. Emma energiýanyň haýsy ugur boýunça üýtgeýändigini barada hiç zat habar bermeýär. On-dan başga-da, bu kanuny diňe bir sany bölejikden ybarat bolan sistema üçin hem peýdalanylyp bilner.

Termodinamikanyň ikinji kanuny boýunça, ýylylyk görnüşindäki geçýän energiýa temperaturanyň ýokary galan ýerinden pes tarapyna, elektrik togy zarýadlaryň köp ýerinden az tarapyna, diffuziýa konsentrasiýanyň köp ýerinden az ýerine tarap we ş. m. hereket edýär. Termodinamikanyň ikinji kanuny statistik häsiýetli kanun bolup, ol diňe köpsanly bölejiklerden durýan sistemalar üçin adalatlydyr.

Termodinamikanyň ikinji kanuny ýapyk sistemalarda energiýanyň öwürlmeginiň yzyna gaýtmaýandygyny we şol yzyna gaýtmaýan üýtgemäniň, entropiýanyň artmagy bilen geçýändigini subut edýär.

Termodinamikanyň ikinji kanunynyň birnäçe kesgitlemesi bolup, olaryň içinde iň oňatlysy şeýle beýan edilýär:

Ýylylyk görnüşinde üýtgeýän energiýa has sowuk jisimden has gyzgyn jisime tarap özakymlaýyn geçip bilmeýär.

Bu kanunyň islendik beýleki kesgitlemesi hem energiýanyň öwrülişiginiň ugruny görkezýär. Ýylylyk görnüşindäki energiýa işçi jisime berilse, onuň bellibir bölegi işe öwrülmeýär.

Ýylylygyň işe öwrülmeýän bölegine entropiýa diýilýär. Şeýlelikde, ýylylygyň işe öwrülmeýän böleginiň barlygy sebäpli ýylylyk maşynynyň işiniň termodinamik peýdaly täsir koeffisiýenti $<100\%$. Bu ýerden termodinamikanyň ikinji kanunyny şeýle hem kesgitlemek bolar:

Peýdaly täsir koeffisiýentinde $100\%-e$ deň bolan hemişelik maşyny gurup bolmaýar.

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{W}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (1.92)$$

Termodinamikanyň ikinji kanuny durmuşy taýdan şeýle kesgitlenilýär: barja zadyňy hem öz durkuna saklamak mümkin dälir.

1.8. Entropiýa

Entropiýa – bu işe öwrülmeýän ýylylyk görnüşindäki energiýanyň bahasydyr. Entropiýa ΔS bilen bellenip, ol hal funksiýasydyr. Onuň diňe üýtgemesini hasaplap bolýar:

$$\Delta S = S_2 - S_1. \quad (1.93)$$

Onuň ölçeg birligi energiýanyň ölçeg birligi ýalydyr ($\frac{kJ}{mol \cdot K}$).

Eger sistemada T temperaturada daşky gurşaw bilen ujypsyz mukdarda energiýanyň çalşylmagy $\delta Q_{\text{öwrülişikli}}$ bilen öwrülişikli hadysa geçýän bolsa, onda şol hadysa üçin entropiýanyň üýtgemesini şeýle aňlatmak bolar:

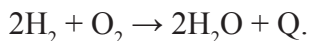
$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.94)$$

Eger öwrülişikli hadysa hemişelik temperaturada geçýän bolsa, onda onuň ýylylyk effektini şol hadysanyň geçýän temperaturasyna bolan gatnaşygy boýunça entropiýany hasaplap bolar:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.95)$$

Himiýada adaty şertlerde geçýän hadysalaryň iki sany uly toparlary, ýagny özakymlaýyn geçýän hadysalar we mejbury geçýän hadysalar tapawutlandyrylýar.

Özakymlaýyn geçýän hadysalar bizden garaşsyz, daşdan hiç hili güýç bilen täsir edilmese-de geçýär. Oňa adaty şertlerde wodorod bilen kislorodyň özara täsirleşmegi netijesinde suwuň emele getirilmegini mysal hökmünde getirmek bolar. Bu hadysada, otag temperaturasynda wodorod bilen kislorod örän haýal tizlik bilen hem bolsa täsirleşip, suw emele gelýär. Suwuň emele gelmek hadysasy ekzotermik hadysadyr, ýagny ýylylygyň bölünip çykmagy bilen bolup geçýär:



Ekzotermik hadysalaryň hemmesi özakymlaýyn geçýärler. Bu hadysa netijesinde 1 *mol* suwuň emele gelmegi üçin 1 million ýyl çemesi wagt gerekdir. Adatça, hadysany tizleşdirmek maksady bilen täsirleşýän garyndyny gyzdyrýarlar. Gyzdyrmak bilen täsirleşýän molekulalara işjeňleşme energiýasy berilýär. İşjeňleşme energiýasyna eýe bolan molekulalar beýleki molekulalar bilen täsirleşmäge ukyplydyrlar.

Hadysalaryň ýylylyk efektleri bilen temperaturanyň himiki reaksiýanyň tizligine täsiri başgaçadyr. Ýokarky getirilen mysalymyzda wodorod bilen kislorodyň özara reaksiýasy netijesinde suwuň emele gelmegi ekzotermikii hadysa bolany üçin, ol hadysany tiz geçirmek maksady bilen diňe başlangyç işjeňleşme energiýasynyň berilmegi ýeterlikdir. Soňra hususy himiki reaksiýanyň ýylylygynyň hasabyna, mundan beýläk gyzdyrmak dowam etdirilmese-de, bu reaksiýa ahyryna çenli partlama bilen bolup geçýär.

Geliň, indi kalsiý karbonatynyň dargama reaksiýasyny mysal hökmünde alalyň. Bu reaksiýa 1200°C temperaturada geçýän mejbury endotermik hadysadyr:



Bu reaksiýa adaty şertlerde geçmeýär. Eger biz kalsiý karbonatyny gyzdyrmamyzy bes etsek, onda öňki getirilen mysaldan tapawutlylykda reaksiýanyň geçmesi saklanar.

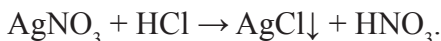
Endotermik hadysalaryň içinde özakymlaýyn geçýänleri-de bardyr. Himiki hadysalaryň özakymlaýyn geçmeginiň zerur şertleriniň biri alynýan önümleriň energiýasynyň başlangyç maddalaryň energiýasyndan kiçi bolmagydyr. Mejbury geçýän hadysalaryň adaty şertlerde geçmeýändiginiň esasy sebäbi önümleriň energiýasynyň başlangyç maddalaryň energiýasyndan uly bolmagydyr.

Elektrolitleriň erginlerde geçýän özakymlaýyn himiki hadysalaryň kesgitli toparlary tapawutlandyrylýar:

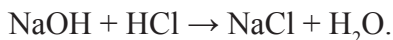
1. Gaz şekilli maddanyň bölünip çykmagy üçin:



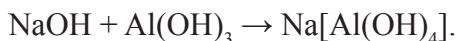
2. Az ereýän maddanyň ýa-da çökündiniň emele gelmegi üçin:



3. Az dissosirlenýän maddanyň ýa-da gowşak elektrolitiň emele gelmegi üçin:



4. Haýsydyr bir kompleks birleşmäniň emele gelmegi üçin:



Ýapyk sistemada adatça, öwrülišiksiz, hadysalar entropiýanyň artmagy bilen bolup geçýär. Hadysalaryň geçmegi netijesinde sistemanyň göwrümi kiçelýän bolsa hem-de gurluş kämilleşýän bolsa (kristallaşmak, polimerleriň emele gelmegi we beýl.), onda sistemanyň entropiýasy azalýar. Başga ýagdaýlarda bolsa, onuň artmagyna gözegçilik edilýär. Onda:

$$\Delta S \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.96)$$

Entropiýanyň statistiki manysy bardyr, ýagny Bolsmanyň deňlemesine görä, entropiýa şeýle aňladylýar:

$$S = k \ln W,$$

bu ýerde k – Bolsmanyň hemişeligi; W – termodinamiki ähtimallyk. Bu deňlemä görä termodinamik ähtimallyk näçe uly bolsa, entropiýa hem şonça uludyr, ýagny sistemada tertipsizlik näçe ýokary bolsa, entropiýa hem şonça uludyr.

Diýmek, açyk sistemalarda izobar şertlerde geçýän öwrülişikli hadysalarda:

$$dS = \frac{dH}{T} \quad (1.97)$$

deňlik adalatlydyr. Ýapyk sistemalarda geçýän öwrülişiksiz hadysalar üçin bolsa, bu deňleme deňsizlige öwürülýär:

$$dS > \frac{dH}{T}. \quad (1.98)$$

Dürli şertlerde geçýän hadysalar üçin entropiýanyň üýtgemesini hasaplamakda birnäçe deňlemeler peýdalanylýar:

1. Izotermik şertlerde (mysal üçin, faza öwrülişiginde) islendik gatnaşmalarda geçýän hadysalar üçin entropiýany aşakdaky deňlemäniň kömegi bilen hasaplamak bolar:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}. \quad (1.99)$$

Mysal üçin, izotermiki şertlerde geçýän faza öwrülişigi üçin bu deňlemäni şeýle ýazmak bolar:

$$S = \frac{\Delta H_{\text{faz.}}}{T}.$$

2. Izobar şertlerde (mysal üçin, madda gyzdyrylanda) islendik maddanyň gatnaşmagynda geçýän hadysalar üçin entropiýanyň san bahasyny aşakdaky deňlemäniň kömegi bilen hasaplamak bolar:

$$\Delta S_{\text{gyzdyr.}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_p dT}{T}. \quad (1.100)$$

(1.100) deňlemäni integrirlenenden soň şeýle deňlemäni alarys:

$$S_{\text{gyzdyr.}} = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (1.101)$$

3. Izohor şertlerde islendik maddanyň gatnaşmagynda geçýän hadysalar üçin entropiýany aşakdaky deňlemäniň kömegi bilen hasaplamak bolar:

$$\Delta S_{\text{gyzdyr}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_V dT}{T}. \quad (1.102)$$

(1.102) deňleme çäkli integrirlenenden soň şeýle deňlemäni alarys:

$$S_{\text{gyzdyr}} = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (1.103)$$

4. Ideal gazlaryň gatnaşmagynda geçýän hadysalar üçin entropiýany aşakdaky deňlemäniň kömegi bilen hasaplamak bolar:

$$\Delta S_{\text{gyzdyr}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta U + PdV}{T} = \frac{\Delta U}{T} \int_{T_1}^{T_2} dT + R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \quad (1.104)$$

sebäbi, $pV = RT$.

(1.102) deňleme çäkli integrirlenenden soň şeýle deňlemäni alarys:

$$\Delta S_{\text{gyzdyr}} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.105)$$

$n \neq 1$ mol bolsa, onda bu deňleme aşakdaky ýaly ýazylýar:

$$\Delta S_{\text{gyzdyr}} = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.106)$$

6-njy mysal. Kadaly basyşda we 307,7 K temperaturada dietil efiriň 370 g bugardylanda, entropiýanyň üýtgemesini hasaplamaly. Dietil efiriň molýar bugarma ýylylygy 27,20 kJ/mol-a deň.

Hasaplanylşy:

$M(C_4H_{10}O) = 74 \text{ g/mol};$

$$\Delta S = n \frac{\Delta H_{\text{faz.}}}{T} = \frac{370}{74} \cdot \frac{27200}{307,7} = 5 \cdot 88,4 = 442 \text{ J/K}.$$

Jogaby: 442 J/K.

7-nji mysal. Wakuumda 298 K temperaturada 200 g wodorodyň göwrümi iki esse giňeldilipdir. Wodorody ideal gaz diýip hasaplap, entropiýanyň üýtgemesini hasaplamaly.

Hasaplanylşy:

$$M(H_2) = 2 \text{ g/mol};$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 100 \cdot 8,314 \cdot \ln 2 = 831,4 \cdot 0,693 = 576 \text{ J/K}.$$

Jogaby: 576 J/K.

1.9. Himiki hadysalaryň geçişiniň ugry we çägi

Termodinamikanyň ikinji kanunyna görä, ýylylyk sowuk jisim-den gyzgyn jisime özakymlaýyn geçip bilmeýär. Sistemanyň energiýasy ýylylyk görnüşinde doly çalşylyp bilner, ýöne iş görnüşinde doly çalşylyp bilinmeýär. Sistemanyň energiýasyny iş görnüşinde doly çalşmaga synanyşyk edilende onuň bellibir bölegi biziň islegimizden garaşsyz ýylylyk görnüşinde çalşylýar. Şol iş görnüşinde çalşylmadyk energiýanyň ölçegi entropiýadyr.

Termodinamikanyň ikinji kanuny energiýanyň öwrülişigi bilen bolup geçýän hadysalaryň ugruny görkezýär. Şonuň ýaly-da himiki hadysalaryň hem ugruny kesgitlemek mümkinçiligi bardyr.

Hemişelik basyşda we hemişelik temperaturada geçýän himiki hadysalaryň ugry izobar-izotermik potensialyň kömegi bilen kesgitleňýär. Izobar-izotermik potensial ΔG bilen bellenip, ol ululyk hal funksiýasydyr:

$$\Delta G = G_2 - G_1. \quad (1.107)$$

Ol ululygyň üýtgemesi kadaly şertler üçin hasaplanan bolsa, onda ol ΔG° ýa-da ΔG^{298} bellikleriniň haýsydyr biri bilen belgilenýär. Onuň üýtgemesi entalpiýanyň üýtgemesi bilen absolýut temperaturanyň entropiýanyň üýtgemesine köpeltmek hasylynyň tapawudyna deňdir:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.108)$$

ýa-da standart şertlerde:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ. \quad (1.108)$$

Eger $p = \text{const}$ we $T = \text{const}$ bolsa, $\Delta S^\circ \neq 0$ we $\Delta H^\circ \neq 0$ onda himiki hadysalaryň ugry izobar-izotermik potentsialyň üýtgemesi boýunça kesgitlenýär. Izobar-izotermik potentsialyň bahasynyň degişli üýtgemesinde hadysanyň ugry peýkamlaryň ugry bilen gabat gelýär:

$$\Delta G^\circ < 0;$$

→

$$\Delta G^\circ > 0;$$

→

$$\Delta G^\circ \approx 0.$$

↔

Bu üýtgemäni 1.4-nji suratdaky ýaly göz öňüne getirmek bolar.

Eger $p = \text{const}$ we $T = \text{const}$ bolsa, hem-de $\Delta S^\circ = 0$ we $\Delta H^\circ \neq 0$ bolsa, onda himiki hadysalaryň ugry entalpiýanyň üýtgemesi boýunça kesgitlenýär. Entalpiýanyň bahasynyň degişli üýtgemesinde hadysanyň ugry peýkamlaryň ugry bilen gabat gelýär:

$$\Delta H^\circ < 0;$$

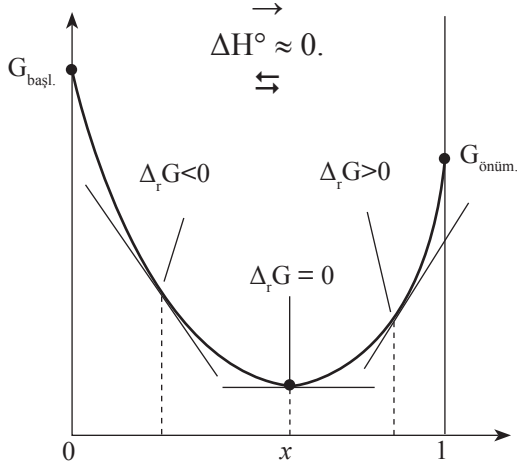
→

$$\Delta H^\circ > 0;$$

→

$$\Delta H^\circ \approx 0.$$

↔



1.4-nji surat. Izobar potentsialyň himiki güýçlere baglylykda üýtgemesi

Eger $p = \text{const}$ we $T = \text{const}$ bolsa, hem-de $\Delta H^\circ = 0$ we $\Delta S^\circ \neq 0$ bolsa, onda himiki hadysalaryň ugry entropiýanyň üýtgemesi boýunça kesgitlenýär. Entropiýanyň bahasynyň degişli üýtgemesinde hadysanyň ugry peýkamlaryň ugry bilen gabat gelýär:

$$\Delta S^\circ < 0;$$

→

$$\Delta S^\circ > 0;$$

→

$$\Delta S^\circ \approx 0.$$

↔

Hemişelik göwrümde we hemişelik temperaturada geçýän himiki hadysalaryň ugry izohor-izotermik potensialyň kömegi bilen kesgitlenýär. Izohor-izotermik potensial ΔF bilen bellenip, ol ululyk hal funksiýasydyr:

$$\Delta F = F_2 - F_1. \quad (1.109)$$

Ol ululygyň üýtgemesi kadaly şertler üçin hasaplanan bolsa, onda ol ΔF° ýa-da ΔF^{298} bellikleriň haýsydyr biri bilen bellenýär. Onuň üýtgemesi içki energiýanyň üýtgemesi bilen absolýut temperaturanyň entropiýanyň üýtgemesine köpeltmek hasyllynyň tapawudyna deňdir:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (1.110)$$

$$\Delta F^\circ = \Delta U^\circ - T\Delta S^\circ. \quad (1.111)$$

Eger $V = \text{const}$ we $T = \text{const}$ bolsa, hem-de $\Delta U^\circ \neq 0$ we $\Delta S^\circ \neq 0$ bolsa, onda himiki hadysalaryň ugry entalpiýanyň üýtgemesi boýunça kesgitlenýär. Izohor potensialyň bahasynyň degişli üýtgemesinde hadysanyň ugry peýkamlaryň ugry bilen gabat gelýär:

$$\Delta F^\circ < 0;$$

→

$$\Delta F^\circ > 0;$$

→

$$\Delta F^\circ \approx 0.$$

↔

Onda, izobar-izotermik şertlerde geçýän hadysalaryň ugry degişli peýkamlaryň ugry bilen kesgitlenýär.

Eger $V = \text{const}$ we $T = \text{const}$ bolsa, hem-de $\Delta S^\circ = 0$ we $\Delta U^\circ \neq 0$ bolsa, onda himiki hadysalaryň ugry entalpiýanyň üýtgemesi boýunça kesgitlenýär. Içki energiýanyň bahasynyň degişli üýtgemesinde hadysanyň ugry peýkamlaryň ugry bilen gabat gelýär:

$$\Delta U^\circ < 0;$$

→

$$\Delta U^\circ > 0;$$

→

$$\Delta U^\circ \approx 0.$$

↔

Eger $V = \text{const}$ we $T = \text{const}$ bolsa, hem-de $\Delta U^\circ = 0$ we $\Delta S^\circ \neq 0$ bolsa, onda himiki hadysalaryň ugry entropiýanyň üýtgemesi boýunça kesgitlenýär. Entropiýanyň bahasynyň degişli üýtgemesinde hadysanyň ugry peýkamlaryň ugry bilen gabat gelýär:

$$\Delta S^\circ < 0;$$

→

$$\Delta S^\circ > 0;$$

→

$$\Delta S^\circ \approx 0.$$

↔

Eger reaksiýa gatnaşýan maddalaryň emele geliş izobar-izotermik potensiallary belli bolsa, onda Gessiň kanunynyň esasynda reaksiýanyň izobar-izotermik potensialynyň üýtgemesini tapyp bolýar.

Eger himiki reaksiýa gatnaşýan maddalaryň kadaly emele geliş izobar-izotermik potensiallary ($\Delta G_{\text{e.g.}}^{298}$ ýa-da $\Delta G_{\text{e.g.}}^\circ$) belli bolsa, onda himiki reaksiýalaryň izobar-izotermik potensialynyň üýtgemesi reaksiýa netijesinde emele gelen maddalaryň kadaly emele geliş izobar-izotermik potensiallarynyň jeminden başlangyç maddalaryň kadaly emele geliş izobar-izotermik potensiallarynyň jeminiň tapawudyna deňdir. Şonda reaksiýanyň stehiometrik koeffisiýentleri izobar potensialyň köpeldijisi hökmünde hasaba alynýar.

$$\Delta_r G^\circ = \sum_{\text{e.g. önümler}} \Delta G^\circ - \Delta G^\circ_{\text{e.g. başl. madd.}} \quad (1.112)$$

Emele geliş izobar-izotermik potensialy, adatça, kesgitli şartler üçin hasaplanyp, bu maglumatlar maglumat çeşmelerinde berilýär. Şol kesgitli şartler:

$$P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa } (1 \text{ atm} = 760 \text{ mm.sim.süt.});$$

$$T = 298,16 \text{ K } (25^\circ \text{C});$$

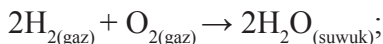
$$n = 1 \text{ mol.}$$

Ýagny çylşyrymly maddanyň 1 molunyň adaty şartlerde durnukly bolan sada maddalardan emele gelmeginde gözegçilik edilýän izobar-izotermik potensialyň üýtgemesine kadaly **emele geliş izobar-izotermik potensialy** diýilýär.

Kesgitlemeden görnüşi ýaly, emele geliş izobar-izotermik potensialy düşüňjesi diňe çylşyrymly maddalara degişlidir. Sada maddalar üçin bu ululyk nola deňdir.

Kadaly emele geliş izobar-izotermik potensialy $\Delta G_{\text{e.g.}}^{298}$ ýa-da $\Delta G_{\text{e.g.}}^\circ$ bilen aňladylýar.

Mysal:



$$\Delta_r G^\circ = \Delta G_{\text{e.g. önümler}}^\circ - \Delta G_{\text{e.g. başl.madd}}^\circ = (2\Delta G_{\text{e.g.}}^\circ (\text{H}_2\text{O})) - (2\Delta G_{\text{e.g.}}^\circ (\text{H}_2) + \Delta G_{\text{e.g.}}^\circ (\text{O}_2)).$$

Himiki hadysalaryň geçmeginiň çägi himiki deňagramlylykdyr.

8-nji mysal. 298 K temperaturada 0,1013 kPa basyşda romb şekilli we monoklin kükürdiň entropiýalary 31,88 we 32,55 J/(mol.K) deň. Romb şekilli we monoklin kükürdiň ýanmak ýylylyklary degişlilikde $-296,9 \text{ kJ/mol}$ we $-297,2 \text{ kJ/mol}$ -a deň. Kadaly şartlerde romb şekilli kükürdiň monoklin kükürde öwrülmeğinde ýüze çykýan izobar-izotermik potensialyň üýtgemesini hasaplamaly. Berlen şartlerde romb şekilli kükürt monoklin kükürde özakymlaýyn öwürlip bilermi?

Hasaplanylşy:

a) Kadaly şartlerde Gibbsiň deňlemesiniň esasynda izobar-izotermik potensialyň üýtgemesini tapmak üçin entalpiýanyň we entropiýanyň üýtgemelerini Gessiň kanunynyň deňlemesi boýunça hasaplamaly.

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

$$\Delta_r H^\circ = \sum \Delta H^\circ_{\text{yan. bařl. madd.}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{yan.  n.}} =$$

$$= \Delta H^\circ_{\text{yan. (S}_{\text{romb}})} - \Delta H^\circ_{\text{yan. (S}_{\text{mon.}})} = -296,9 - (-297,2) = 0,3 \text{ kJ/mol.}$$

$$\text{b) } \Delta_r S^\circ = \sum \Delta S^\circ_{\text{ n mler}} - \sum \Delta S^\circ_{\text{bařl. madd.}} = \Delta S^\circ(\text{S}_{\text{mon.}}) - \Delta S^\circ(\text{S}_{\text{romb}}) =$$

$$= 32,55 - 31,88 = 0,67 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}.$$

$$\text{ ) } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = 0,3 - 398 \cdot 0,67 \cdot 10^{-3} = 0,3 - 0,2 = 0,1 \text{ kJ/mol.}$$

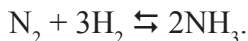
d) $\Delta G^\circ > 0$. řonu    in, romb řekilli k   rt monoklin k   rde  zakymla yn  wr lip bilmez.

Jogaby: $\Delta G^\circ > 0$.  wr lip bilmez.

1.10. Himiki de agramlylygy n termodinamikasy

Himiki hadysalary n k birleri, mysal   in, azot bilen wodorody n  zara t sirleřmesi netijesinde ammiagy n emele gelmek hadysasy ilki bařda, ammiagy n k bir konsentraci yasy   ze  yk an a saga tarap ge   r. řol bellibir konsentraci  a emele gelenden so  himiki hadysa tersine (yzyna tarap – bařlangy  maddalary n emele gely n tarapyna) ge  p bařla  r. Ha anda   e we yza tarap ge   n reaksi alary n tizlikleri de leřen halatynda himiki de agramlylyk   ze  yk  r. Himiki de agramlylyk mahalynda   e we yza tarap ge   n hadysalary n de  tizlik bilen ge   ndigi seb pli, uzak wagtlap garařylsa-da sistemada ha sydyr bir maddany n konsentraci yasy   tgeme  r. Bu hadysa dinamiki (hereketd ki) de agramlylyk hadysa bolup, sistemany n řey le  agda yna *himiki de agramlylyk* di il  r.

Mysal   in:



Termodinamikada iki hili de agramlylyk barada g rr  n edilmegi   htimal:

1. De agramlylyk  agda yndaky termodinamik sistema.
2. Himiki de agramlylyk  agda yndaky sistema.

Termodinamikada sistemany n de agramlylygy barada g rr  n edilende sistemada birn  e hadysalar ge  nden so  ol   ki (bařlangy ) halyna ga dyp gely n bolsa, hem-de řol hadysalar netijesinde

sistemada hiç hili özgerişliklere gözegçilik edilmese, şeýle sistema deňagramlylyk ýagdaýyndaky sistema diýilýär.

Termodinamikada sistemanyň islendik nokadynda hal parametrleriniň bahasy şol bir ululyga deň bolsa, hem-de şol parametrleriň san bahalary wagt içinde üýtgemeyän bolsa, onda sistemanyň bu ýagdaýyna *termodinamik deňagramlylyk* diýilýär.

Termodinamikada sistemanyň deňagramlylygy bilen himiki deňagramlylygyň uly tapawudy bardyr, ol düşüňjeleri gatyşdyrmazlyga çalşyň.

Himiki reaksiýalaryň nähili şertlerde we haýsy ugur bilen geçýänligine garamazdan ol hadysalaryň hemmesiniň energetiki sebäpleri bardyr.

Dogrudan hem, biz adaty ýaşaýyş şertlerimizde hadysalaryň geçýändigine ýa-da geçmeýändigine garap olary toparlara, ýagny özakymlaýyn geçýän we mejbury geçýän hadysalara böldük. Eger-de ýeriň üstünde temperatura 800°C -ä deň diýen ekstremik şertler kabul edilen halatynda kalsiý karbonaty hem özakymlaýyn dargardy.

Hemişelik basyşda ideal gazyň göwrümini V_1 -den V_2 -ä çenli giňeldilende ýerine ýetiriljek maksimal işi, eger-de iş daşky basyşa garşy ýerine ýetirilýän bolsa, onda aşakdaky deňleme bilen ýazylyp beýan edilýär:

$$W_{\max} = -pdV. \quad (1.113)$$

(1.113) deňlemäni çäkli integrirläp, aşakdaky deňlemäni alarys:

$$W_{\max} = - \int_{V_1}^{V_2} pdV = -p(V_2 - V_1). \quad (1.114)$$

Mendeleyew-Klapeýronyň deňlemesi boýunça, gaz şekilli maddanyň mukdary bire deň bolsa, ýagny $n = 1 \text{ mol}$ bolsa, onda:

$$pV = RT. \quad (1.115)$$

Şu ýerden gazyň basyşyny tapyp alarys:

$$P = \frac{RT}{V}. \quad (1.116)$$

Soňky alnan (1.116) deňlemeden basyşyň bahasyny (1.113) deňlemede ýerinde goýup bu deňlemäni integrirlenenden soň, aşakdaky deňlemäni alarys:

$$W_{\max} = -\frac{RT}{V} dV = -RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.114)$$

Boýl-Morriottyň kanunyna görä:

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{V_2}{V_1}. \quad (1.115)$$

Şonuň üçin:

$$W_{\max} = -RT \ln \frac{P_2}{P_1}. \quad (1.116)$$

Eger $V = 0$ bolsa, onda $W_{\max} = 0$.

Aşakdaky öwrülişikli reaksiýa üçin:



Eger reaksiýa gomogen, ýagny gaz ýa-da ergin fazada geçýän bolsa, onda reaksiýa gatnaşýan maddalaryň konsentrasıýasy boýunça, deňagramlylygyň konstantasyny aňladýan deňleme şeýle yzygiderlilikde çykarylýar. (1.117) çyzgy boýunça geçýän reaksiýanyň göni ugur boýunça tizligini, massalaryň özara täsir kanuny boýunça, şeýle ýazmak bolar:

$$\vec{\mathcal{J}}_1 = \vec{k}_1 [A]^a [B]^b.$$

Şol reaksiýanyň ters ugur boýunça tizligini şeýle ýazmak bolar:

$$\vec{\mathcal{J}}_2 = \vec{k}_2 [C]^c [D]^d.$$

Deňagramlylygyň şerti boýunça deňagramlylyk wagtynda soňky iki deňlemeleriň çep taraplary özara deňdirler. Olaryň çep taraplary özara deň bolsalar, onda olaryň sag taraplary hem, özara deňdirler:

$$\vec{\mathcal{J}}_1 = \vec{\mathcal{J}}_2; \\ \vec{k}_1 [A]^a [B]^b = \vec{k}_2 [C]^c [D]^d.$$

Soňky alnan deňlemedäki hemişelik ululyklar bolan \vec{k}_1 we \vec{k}_2 ululyklaryň gatnaşygy hem-de hemişelik ululyk bolup, oňa deňagramlylygyň hemişeligi diýilýär. Ony şeýle ýazyp bileris:

$$\frac{\vec{k}_1}{\vec{k}_2} = K_{\text{deň.}}$$

bu ýerde $K_{\text{deň}}$ – deňagramlylygyň hemişeligi bolup, onuň deňagramlylyk ýagdaýynda geçýän reaksiýa gatnaşýan maddalaryň konsentrasiýalary bilen baglanyşygyny aşakdaky ýaly ýazmak bolar:

$$\frac{\vec{k}_1}{\overleftarrow{k}^2} [A]^a [B]^b = [C]^c [D]^d;$$

$$\frac{\vec{k}_1}{\overleftarrow{k}^2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b};$$

$$K_{\text{deň}} = \frac{\vec{k}_1}{\overleftarrow{k}^2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b};$$

$$K_{\text{deň}} = K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b};$$

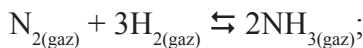
$$K_{\text{deň}} = K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b};$$

$$K_a = \frac{a_D^d a_E^e}{a_A^a a_B^b}.$$

Eger deňagramlylyk ýagdaýynda geçýän reaksiýa gaz fazada geçýän bolsa, onda deňagramlylygyň konstantasyny reaksiýa gatnaşýan maddalaryň parsial basyşlary boýunça şeýle ýazmak bolar:

$$K_p = \frac{p_D^d p_E^e}{p_A^a p_B^b}.$$

Mysal üçin, gaz fazada geçýän aşakdaky reaksiýa üçin bu deňlemeler şeýle ýazylyar:



$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{C_{\text{NH}_3}^2}{C_{\text{N}_2} C_{\text{H}_2}^3};$$

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3}.$$

K_c we K_p ululyklaryň bahasy erginde geçýän reaksiýalar üçin özara deňdirler. Gaz fazada geçýän reaksiýalar üçin bolsa, olar tapawutlanýar.

Parsial basyş her bir madda üçin aşakdaky deňleme bilen ýazylyp beýan edilýär:

$$p_i = \frac{n_i RT}{V}, \quad (1.118)$$

bu ýerde p_i – her bir gaz şekilli maddanyň parsial basyşy; n_i – her bir gaz halyndaky maddanyň mukdary.

Bu deňlemedäki maddanyň mukdarynyň sistemanyň göwrümüne bolan gatnaşygy molýar konsentrasiýany aňladýar:

$$\frac{n_i}{V} = C_i.$$

Şonuň üçin, onuň bahasyny ýokarky deňlemede ýerinde goýup, alarys:

$$p_i = C_i RT.$$

(1.118) deňlemeden reaksiýa gatnaşýan maddalaryň parsial basyşlaryny deňagramlylygyň parsial basyşlar boýunça çykarylan deňlemesinde ornuna goýmak bilen alarys:

$$K_p = \frac{p_D^d p_E^e}{p_A^a p_B^b} = \frac{C_D^d C_E^e}{C_A^a C_B^b} \cdot \frac{(RT)^d (RT)^e}{(RT)^a (RT)^b} = K_c (RT)^{\Delta n};$$

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

bu ýerde $\Delta n = (d + e) - (a + b)$.

Mysal üçin, gaz fazada geçýän aşakdaky reaksiýa üçin bu deňlemeler şeýle ýazylyar:

$$N_{2(gaz)} + 3H_{2(gaz)} \rightleftharpoons 2NH_{3(gaz)};$$

$$K_p = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} p_{H_2}^3} = \frac{C_{NH_3}^2}{C_{N_2} C_{H_2}^3} \cdot \frac{(RT)^2}{(RT) (RT)^3};$$

$$K_p = K_c (RT)^{-2}.$$

bu ýerde $\Delta n = 2 - 1 - 3 = -2$.

Deňagramlylygyň konstantasy berlen şertlerde deňagramlylyk ýagdaýynda geçýän reaksiýanyň haýsy tarapa süýşendigini häsiýetlendirýär:

– $K \gg 1$ bolsa, onda himiki deňagramlylyk reaksiýanyň önümleriniň emele gelen tarapyna süýşendir;

– $K \ll 1$ bolsa, onda himiki deňagramlylyk başlangyç maddalaryň emele gelen tarapyna süýşendir;

– $K \approx 1$ bolsa, onda sistemanyň deňagramlylygy aralyk ýagdaýdadyr.

Himiki deňagramlylyk we onuň daşky şertlere baglylykda süýşmegi fransuz alymy Le-Şatélye tarapyndan öwrenilendir. Le-Şatélyeniň düzgünine görä, deňagramlylyk ýagdaýyndaky sistema haýsydyr bir güýç bilen daşyndan täsir edilse, onda sistemada şol güýjüň täsiriniň peselmegine getirýän özakymlaýyn hadysalar bolup geçýär. Himiki deňagramlylygyň süýşmegine gomogen fazadaky maddalaryň konsentrasiýasy reaksiýa netijesinde göwrüm üýtgeýän bolsa, onda gaz halyndaky maddalaryň parsial basyşy hem-de termohimik effekt bilen geçýän reaksiýalaryň deňagramlylygynyň süýşmegine temperatura ýaly güýçler täsir edýär.

Şol sanalan güýçler, köplenç, deňagramlylygyň konstantasyna täsir edýär. Deňagramlylygyň konstantasyna şol güýçleryň täsiri nemes alymy Want-Goff tarapyndan öwrenilendir.

Eger deňagramlylyk ýagdaýyndaky reaksiýa $T, p = \text{const}$ şertlerinde geçýän bolsa hem-de reaksiýanyň başlanan pursadynda, maddalaryň düzümi parsial basyşlary bilen aňladylan ýagdaýynda (1.117) çyzgy boýunça geçýän reaksiýa üçin, Want-Goffuň izotermiki deňlemesi şeýle ýazylýar:

$$W_p = RT(\ln K_p - \ln \frac{P_D^d P_E^e}{P_A^a P_B^b}). \quad (1.119)$$

Eger $T, V = \text{const}$ bolsa, onda bu deňleme aşakdaky ýaly ýazylýar:

$$WV = RT(\ln K_c - \ln \frac{C_D^d C_E^e}{C_A^a C_B^b}). \quad (1.120)$$

Soňky alnan (1.119) we (1.120) deňlemelere himiki reaksiýalaryň izotermik deňlemeleri ýa-da Want-Goffuň deňlemesi diýilýär. Bu deňlemeler berlen şertlerde reaksiýalaryň deňagramlylygynyň haýsy ugra süýşjekligini hasaplamaga mümkinçilik berýär.

Haçanda: $W_{V^*}, W_p = 0$ bolsa sistema deňagramlylyk ýagdaýyndadyr;

$W_{V^*}, W_p > 0$ bolsa, reaksiýa saga tarap geçýär (iş sistema tarapyndan ýerine ýetirilýär);

$W_{V^*}, W_p < 0$ bolsa, reaksiýa tersine (başlangyç maddalaryň emele gelýän tarapyna) geçýär.

Haçanda $p = \text{const}$ şertler berlen bolsa, onda bu ýagdaýda sistema tarapyndan ýerine ýetirililen iş ters alamat bilen alnan izobar-izotermik potensialyň üýtgemesine deňdir.

$$W_p = -G. \quad (1.121)$$

Haçanda $V = \text{const}$ şertler berlen bolsa, onda bu ýagdaýda sistema tarapyndan ýerine ýetirililen iş ters alamat bilen alnan izohor-izotermik potensialyň üýtgemesine deňdir:

$$W_V = -F. \quad (1.122)$$

Onda himiki reaksiýalaryň izotermik deňlemelerini aşakdaky ýaly ýazmak bolar:

$$G = -RT(\ln K_p + \ln \frac{P_D^d P_E^e}{P_A^a P_B^b}); \quad (1.123)$$

$$F = -RT(\ln K_c + \ln \frac{C_D^d C_E^e}{C_A^a C_B^b}). \quad (1.124)$$

Kadaly şertlerde, ýagny $C_D = C_E = C_A = C_B = 1 \text{ mol/l}$ bolsa, onda $\ln \frac{C_D^d C_E^e}{C_A^a C_B^b}$ we $\ln \frac{P_D^d P_E^e}{P_A^a P_B^b}$ nola deňdir. Şonuň üçin:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p; \quad (1.125)$$

$$\Delta F^\circ = -RT \ln K_c. \quad (1.126)$$

(1.125) deňlemäni şeýle usul bilen hem getirip çykarmak bolar:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_D^d P_E^e}{P_A^a P_B^b}.$$

Deňagramlylyk wagtynda:

$$\Delta G = 0.$$

Onda bu deňlemäni şeýle ýazmak bolar:

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_D^d P_E^e}{P_A^a P_B^b}.$$

Soňky deňlemeden, kadaly şertlerdäki izobar-izotermik potentsi-
aly tapyp alarys:

$$-\Delta G^\circ = RT \ln \frac{P_D^d P_E^e}{P_A^a P_B^b};$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{P_D^d P_E^e}{P_A^a P_B^b};$$

$$\ln \frac{P_D^d P_E^e}{P_A^a P_B^b} = \ln K_p;$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p.$$

Temperaturanyň az tapawudy üçin termodinamikanyň ikinji ka-
nunundan peýdalanyp, şeýle deňlemeleri ýazmak bolar:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{W}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1};$$

$$\frac{W}{Q} = \frac{\Delta T}{T};$$

$$\frac{\delta W}{Q} = \frac{dT}{T}$$

ýa-da

$$Q = \frac{\delta W}{dT} T.$$

Bu aňlatmany termodinamikanyň I kanunynyň deňlemesinde
ýerine goýup alarys:

$$\Delta U = Q + W;$$

$$\Delta U = \frac{\delta W}{dT} T + W. \quad (1.127)$$

(1.127) deňleme termodinamikanyň I we II kanunlarynyň bile-
leşdirilen deňlemesi ýa-da Gibbsiň-Gelmgolsyň deňlemesi diýilýär.
Bu deňleme himiki reaksiýalaryň işini ýylylyk effekti we temperatura
bilen baglanyşdyrýar.

Eger iş daşky basyşa garşy ýerine ýetirilýän bolsa, onda bu deňlemäni şeýle ýazmak bolar:

$$W + \Delta U = T \frac{\delta W}{dT} \quad (1.128)$$

$W = RT(\ln K_c)$ deňlemäni differensirläp, alarys:

$$\delta W = d(RT(\ln K_c)) = \ln K_c d(RT) + RT d \ln K_c = R \ln K_c dT + RT d \ln K_c. \quad (1.129)$$

W we δW ululyklaryň bahalaryny Gibbs-Gelmgolsyň deňlemesinde ornuna goýup, alarys:

$$RT(\ln K_c) + \Delta U = T \frac{R \ln K_c dT + RT d \ln K_c}{dT};$$

$$RT(\ln K_c) dT + \Delta U dT = RT \ln K_c dT + RT^2 d \ln K_c. \quad (1.130)$$

(1.130) deňlemedäki birmeňzeş goşulyjylary aýranymyzdan soň, hemişelik göwrümde geçýän hadysalar üçin alarys:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (1.131)$$

Hemişelik basyşda geçýän himiki hadysalar üçin aşakdaky ýaly deňleme alnar:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (1.132)$$

Eger reaksiýa ideal erginlerde geçýän bolsa, onda (1.133) deňlemedäki K_c hemişeligi K_a bilen çalşyp ulanmak bolar:

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}. \quad (1.134)$$

Bu deňlemeler degişli şertlerde himiki hadysalaryň ýylylyk efektleri bilen deňagramlylygyň konstantasyny hem-de temperaturany özara baglanyşdyrýar. Bu deňlemelerde üýtgeýän sanlary deňlemäniň iki tarapyna bölüp, ýazylan aşakdaky görnüşi hasaplama işlerinde giňden peýdalanylýar:

$$d \ln K_p = \frac{\Delta H}{RT^2} dT; \quad (1.135)$$

$$d \ln K_c = \frac{\Delta U}{RT^2} dT; \quad (1.136)$$

$$d \ln K_a = \frac{\Delta U}{RT^2} dT. \quad (1.137)$$

(1.135) deňlemäni çäkli integrirlemek bilen deňagramlylygyň konstantasynyň temperatura görä üýtgemesiniň deňlemesini alarys:

$$\int_{K_1}^{K_2} d\ln K_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2} dT;$$

$$\ln \frac{K_{pT_2}}{K_{pT_1}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

ýa-da bu deňlemäni şeýle görnüşlerde ýazmak bolar:

$$\ln K_{pT_2} - \ln K_{pT_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right);$$

$$\ln K_{pT_2} = \ln K_{pT_1} + \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right);$$

$$\ln K_{pT_2} = \ln K_{pT_1} + \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right).$$

Hemişelik temperaturada deňagramlylygyň konstantasyny hasaplamak üçin aşadaky deňleme hem giňden peýdalanylýar:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G}{RT} \quad (1.138)$$

(1.132) we (1.134) deňlemeleri $\Delta G = -RT(\ln K_p)$ deňlemäni diferensirlemek arkaly almak bolar:

$$\Delta G = -RT(\ln K_p) \quad (1.139)$$

$$d(\Delta G) = d(-RT(\ln K_p));$$

$$d(-RT(\ln K_p)) = \ln K_p d(RT) + (-RT)d\ln K_p = -R\ln K_p dT - RTd\ln K_p.$$

bu ýerde R – hemişelik ululyk bolany üçin, ony deňlemede öňe geçirilip ýazylýar. Onuň bahasyny (10-29) deňlemede ýerine goýup alarys:

$$d(\Delta G) = -R\ln K_p dT - RT d\ln K_p \quad (1.140)$$

Alnan deňlemäniň iki tarapyňy hem dT paýlap alarys:

$$\frac{d(\Delta G)}{dT} = -\frac{R \ln K_p dT}{dT} - \frac{RT d \ln K_p}{dT}. \quad (1.141)$$

$$\frac{d(\Delta G)}{dT} = -R \ln K_p - \frac{RTd \ln K_p}{dT}. \quad (1.142)$$

(1.139) deňlemäniň iki tarapyny hem T bölsek onuň manysy üýtgemeyär:

$$\Delta G = -RT(\ln K_p);$$

$$\frac{\Delta G}{T} = \frac{-RT \ln K_p}{T}$$

$$\frac{\Delta G}{T} = -R \ln K_p$$

Onuň bahasyny (1.142) deňlemede ýerinde goýup, alarys:

$$\frac{d(\Delta G)}{dT} = \frac{\Delta G}{T} - \frac{RTd \ln K_p}{dT}; \quad (1.143)$$

$$\frac{d(\Delta G)}{dT} = -\Delta S. \quad (1.144)$$

(1.143) we (1.144) deňlemelerden, sag tarapyny deňläp alarys:

$$-\Delta S = \frac{\Delta G}{T} - \frac{RTd \ln K_p}{dT}. \quad (1.145)$$

Gibbsiň deňlemesi boýunça:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Bu ýerden ΔG bahasyny (1.145) deňlemede ýerinde goýup, alarys:

$$-\Delta S = \frac{\Delta H - T\Delta S}{T} - \frac{RTd \ln K_p}{dT} \quad (1.146)$$

ýa-da

$$-\Delta S - \frac{\Delta H - T\Delta S}{T} = -\frac{RTd \ln K_p}{dT}.$$

Soňky deňlemäni -1 -e köpeldip, alarys:

$$\Delta S + \frac{\Delta H - T\Delta S}{T} = \frac{RTd \ln K_p}{dT} \quad (1.147)$$

(1.147) deňlemeden $\frac{d \ln K_p}{dT}$ tapyp, himiki reaksiýalaryň isobar deňlemesini alarys:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta S + \frac{\Delta H - T\Delta S}{T}}{RT} = \frac{T\Delta S + \Delta H - T\Delta S}{RT^2} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

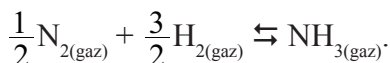
ýa-da

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (1.148)$$

9-njy mysal. Aşakdaky termodinamik maglumatlar berlen

Maddalar	Kadaly şertlerde emele geliş entalpiýasy, kJ/mol	Kadaly entropiýasy, $J/(mol \cdot K)$	Hakyky molýar izobar ýylylyk sygymy, $J/(mol \cdot K)$
N_2	0	190,68	28,99
H_2	0	130,02	28,70
NH_3	-46,00	191,68	35,49

bolsa, onda şol maglumatlardan peýdalanyň, ammiagyň sintezinde izobar potensialyň kadaly şertlerdäki üýtgemesini we 298K temperatura deňagramlylygyň konstantasyny temperatura 773K ýetirilende deňagramlylygyň konstantasynyň üýtgemesini hasaplaýň.



1. Izobar potensialyň üýtgemesini hasaplaýarys:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = \Delta H^\circ - 298\Delta S^\circ.$$

$$a) \Delta_r H^\circ = \Delta H^\circ_{e.g. \text{önüm}} - \Delta H^\circ_{e.g. \text{başl. madd}} =$$

$$= (\Delta H^\circ_{e.g.} (NH_3)) - (\Delta H^\circ_{e.g.} (\frac{1}{2}N_2) + \Delta H^\circ_{e.g.} (\frac{3}{2}H_2)) =$$

$$= (-46,00) - (\frac{1}{2} \cdot 0 + \frac{3}{2} \cdot 0) = -46 \text{ kJ}.$$

$$b) \Delta_r S^\circ = S^\circ_{\text{önüm}} - S^\circ_{\text{başl. madd}} =$$

$$= (\Delta S^\circ (NH_3)) - (\Delta S^\circ (\frac{1}{2}N_2) + \Delta S^\circ (\frac{3}{2}H_2)) =$$

$$= (191,68) - (\frac{1}{2} \cdot 190,68 + \frac{3}{2} \cdot 130,02) =$$

$$= 191,68 - (95,34 + 195,03) = 191,68 - 290,37 = -98,69 \text{ J/(mol} \cdot K\text{)}.$$

$$ç) \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = (-46) - 298 \cdot (-98,69 \cdot 10^{-3}) =$$

$$= -46 - (-29,4) = -46 + 29,4 = -16,6 \text{ kJ/mol}.$$

2. Deňagramlylygyň konstantasyny aşakdaky yzygiderlilikde hasaplaýarys.

Onuň üçin aşakdaky deňlemelerden peýdalanarys:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G}{RT} \text{ ýa-da } \lg K_p = -\frac{\Delta G}{2.303RT};$$

$$\ln K_p = -\frac{-16,6}{8,314 \cdot 298} = 0,0067$$

ýa-da

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G}{2.303RT} = -\frac{-16,6}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298} = \frac{16,6}{5705,85} = 2,9 \cdot 10^{-3};$$

$$\lg K_p = 2,9 \cdot 10^{-3};$$

$$K_p = 1.$$

3. Temperatura 773 K ýetirilende deňagramlylygyň konstantasynyň üýtgemesini hasaplaýarys:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2};$$

$$\Delta H_{773} = \Delta H^\circ + \int_{298}^{773} \Delta C_p dT;$$

$$\Delta H_{773} = \Delta H^\circ + \Delta C_p (773 - 298);$$

$$\begin{aligned} \text{a) } \Delta_r C_p &= C_{p(\text{önüm.})} - C_{p(\text{başl.madd.})} = (C_p(\text{NH}_3)) - (C_p(\frac{1}{2}\text{N}_2) + C_p(\frac{3}{2}\text{H}_2)) = \\ &= (35,49) - (\frac{1}{2} \cdot 28,99 + \frac{3}{2} \cdot 28,70) = (35,49) - (14,495 + 43,05) = \\ &= (35,49) - (57,545) = -22,05 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{b) } \Delta H_{773} &= \Delta H^\circ + \int_{298}^{773} \Delta C_p dT = -46000 + (-22,05) \cdot (773 - 298) = \\ &= -46000 - 10474 = -56474 \text{ J/mol}; \end{aligned}$$

$$\text{ç) } \frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ + \Delta C_p (773 - 298)}{RT^2};$$

$$d \ln K_p = \frac{\Delta H^\circ + \Delta C_p (773 - 298)}{RT^2} dT.$$

Soňky alnan deňlemäni integrirlenende şeýle netijeler alynýar:

$$\int_{298}^{773} d \ln K_p = \frac{\Delta H^o + 298 \Delta C_p}{R} \int_{298}^{773} \frac{dT}{T^2} + \frac{\Delta C_p}{R} \int_{298}^{773} \frac{dT}{T};$$

$$\ln \frac{K_{P,773}}{K_{P,298}} = -\frac{\Delta H^o + 298 \Delta C_p}{R} \left(\frac{1}{773} - \frac{1}{298} \right) + \frac{\Delta C_p}{R} \ln \frac{773}{298}.$$

Ululyklaryň san bahalaryny ýerinde goýup alarys:

$$\ln \frac{K_{P,773}}{K_{P,298}} = -\frac{-46000 + 298 \cdot (-22,05)}{8,314} \cdot \left(\frac{1}{773} - \frac{1}{298} \right) +$$

$$+ \frac{-22,05}{8,314} \cdot \ln \frac{773}{298};$$

$$\ln \frac{K_{P,773}}{K_{P,298}} = 6323,18 \cdot \left(\frac{1}{773} - \frac{1}{298} \right) - 2,65 \cdot 0,953 =$$

$$= (-13,04) - 2,52 = -15,56;$$

$$\ln \frac{K_{P,773}}{K_{P,298}} = -15,56;$$

$$\ln K_{P,773} - \ln K_{P,298} = -15,56;$$

$$\ln K_{P,773} = -15,56 + \ln K_{P,298} = -15,56 + 0,0067 = -15,5533;$$

$$K_{P,773} = 1,76 \cdot 10^{-7}.$$

Diýmek, temperaturanyň artmagy bilen deňagramlylygyň konstantasy kiçelýär.

Jogaby: $\Delta G^o = -16,6 \text{ kJ/mol}$; $K_{P(298)} = 1$; Temperaturanyň artmagy bilen deňagramlylygyň konstantasy kiçelýär.

II bölüm

FAZA ÖWRÜLİŞİĞİ

2.1. Maddalaryň agregat hallary we olaryň arasyndaky faza öwrülişikleri. Fazalar düzgüni

Maddalary düzyän bölejikleriň hereketiniň görnüşine görä olary üç topara bölmek bolýar: gaz şekilli maddalar, suwuklyklar we gaty maddalar. Maddalaryň gaz, suwuk we gaty halyna şu yzygiderlilikde geçilende olaryň bölejikleriniň hereketiniň görnüşleri (hereketlenmek mümkinçilikleri hem) azalýar, ýa-da başgaça olaryň bölejikleriniň hereketiniň erkinlik derejesi azalýar. Gaz şekilli maddalaryň molekulalarynyň düzümindäki atomlaryň sanyna we temperatura baglylykda olaryň molekulalary ilerleme, aýlanma we yrgyldyly hereket edip bilýärler ýa-da başgaça gazlary düzyän bölejikleriň hereketiniň erkinlik derejesi üçe deňdir. Kristal gaty maddalarda olary düzyän bölejikler kristal gözenekleriň burçlarynda diňe yrgyldyly hereket bilen hereketlenýärler ýa-da başgaça, gaty maddalaryň bölejikleriniň hereketiniň erkinlik derejesi bire deňdir. Suwuklyklary düzyän bölejikleriň hereketi bolsa, gaz we gaty halyndaky maddalar bilen deňeşdirilende aralyk ýagdaýy eýeleýärler, ýagny olary düzyän bölejikler ilerleýji we aýlanma hereketi bilen hereketlenýärler ýa-da başgaça olaryň bölejikleriniň hereketiniň erkinlik derejesi ikä deňdir.

Maddalaryň gaz halyndan suwuk halyna we soňra gaty halyna geçilende maddany düzyän bölejikleriniň arasynda baglanyşyklaryň sanynyň artmagy netijesinde olaryň gurluşy çylşyrymlaşýar.

Mysal üçin, suw gaz halynda aýry-aýry molekulalardan we seýrek ýagdaýda iki sany molekulanyň emele getiren agregatyndan düzüldir. Suwuk halyndaky suw bolsa, ýekebara molekulalardan, molekulalaryň dimerlerinden, trimerlerinden we kristal gurluşa golaý gurluşly, molekulalaryň birnäçesinden ybarat bolan, agregatlardan

düzülendir. Kristal halyndaky suw her bir molekulasyňyň töweregi dört sany beýleki molekulalar tarapyndan gurşalyp alnan ýagdaýda emele getiren kristallaryndan düzülendir. Şol tertipde baglanyşýan bölejikleriň arasyndaky baglanyşygyň energiýasy hem artýar. Şeýlelikde, maddalary düzýän bölejikleriň hereketlenmek mümkinçilikleri olaryň gurluşyna baglydyr.

Maddalaryň häsiýetleri öwrenilende ygtybarly çemeleşme usullaryň biri olary düzýän bölejikleriň hereketiniň görnüşlerini öwrenmekdir.

Temperatura peseldilende we basyş artdyrylanda maddalar gaz halyndan suwuk hala we mundan beýläk gaty hala geçýärler. Şonda maddalaryň gurluşynyň tertibi artýar we entropiýasy azalýar. Şeýlelikde, sistemanyň energetik ýagdaýynyň üýtgemegi bilen, olaryň bir haldan beýleki hala öwrülmeğine gözegçilik edilýär. Maddalaryň agregat hallarynyň her biri olaryň faza ýagdaýyny kesgitleýär. Şeýlelikde maddalar gaz, suwuk we gaty fazada bolup bilerler.

Faza – bu düzümi we termodinamik häsiýetleri boýunça birmeňzeş bolan sistemanyň bölekleridir. Diýmek faza bu maddanyň (sistemanyň) termodinamik deňagramlylyk ýagdaýynda bolan bölekleridir. Şertlere görä madda (sistema) bir fazadan beýleki faza öwrülüp biler. Şeýle öwrülişiğe *faza öwrülişiği* diýilýär. Faza öwrülişikleriniň iki topary tapawutlandyrylýar:

1. Faza öwrülişikleriniň birinji topary, ýagny maddanyň görüminiň, dykzlygynyň, energiýasynyň, ýylylyk sygymynyň we beýleki häsiýetleriniň çürt-kesik üýtgemegi bilen baglanyşykly geçýän faza öwrülişiği: bugarmak – kondensirlenmek, wozgonka (sublimasiýa) – gaz halyndan gaty hala kondensirlenmek, maddanyň gaty halyndan suwuk hala geçmegi (eremegi), doňmak (maddanyň suwuk halyndan gaty halyna geçmegi) we polimorf öwrülişikler.

2. Faza öwrülişikleriniň ikinji topary, ýagny maddalaryň häsiýetleriniň we energetiki ýagdaýynyň öňkiligine saklanmagy bilen geçýän faza öwrülişiği: ferromagnit häsiýetli α -demriň 769°C temperaturada diamagnit häsiýetli – demre öwrülmeği, suwuk halyndaky geliýniň adaty akyjylygy bolan ýagdaýyndan ýokary akyjylyk ýagdaýyna geçmegi we beýl.

Suw 101325 Pa basyşda (1 atm) 273 K (0°C) temperaturadan pes temperaturada gaty (buz) halynda bolup, ol 273 K (0°C) tem-

peraturada gaty halýndan suwuk hala geçýär (buz ereýär). Şol temperaturada suw gaty we suwuk hallarynyň arasynda deňagramlylyk ýagdaýyndadyr. Temperaturanyň $273\text{--}372\text{ K}$ ($0\text{--}99^\circ\text{C}$) aralygynda suw suwuk halda bolýar. 373 K (100°C) temperaturada bolsa, suw gaýnap gaz (bug) halyna geçýär. Bu temperaturada suw suwuklyk we gaz hallarynyň arasynda deňagramlylyk ýagdaýynda bolýar. Suwuň şol agregat hallarda fiziki we termodinamik häsiýetleri dürli-dürlüdür (2.1-nji tablisa).

Kadaly şertlerdäki entropiýasynyň görkezişi ýaly temperatura-nyň artmagy bilen maddanyň gurluş derejesi sadalaşýar.

Gazlaryň özüniň hususy üst meýdany we hususy göwrümi bol- maýar. Ol haýsy gaba salynsa, şol gabyň göwrümini eýeleýär. Tem- peratura artdyrylanda we basyş peseldilende gaz halýndaky madda- lar göwrümini çäksiz artdyryp bilýär. Gaz halýndaky maddalaryň molekulalarynyň hususy möçberi bilen deňeşdirilende olaryň aradaşlygy örän uly bolup, molekulalaryň arasynda özara täsirleşme güýçleri ýok diýen ýalydyr, ýagny gazlaryň molekulalarynyň öza- ra täsirleşme güýçleri örän gowşak bolanlygy sebäpli, olar bir-bir- lerinden garaşsyz, erkin hereketlenýärler. Maddalaryň gaz halýnda olaryň molekulalary tertipsiz hereketlenýärler, şonuň üçin olaryň gaz halýndaky entropiýasy beýleki agregat halýndaky entropiýasyndan ýokarydyr.

2.1-nji tablisa

**Suwuň dürli agregat hallarynda fiziki
we termodinamik häsiýetleri**

Agregat haly	Dykyzlygy, g/sm^3	Kadaly şertlerde molýar ýylylyk sygymy, $\text{J/(K}\cdot\text{mol)}$	Kadaly şertlerde entropiýasy, $\text{J/(K}\cdot\text{mol)}$
Gaz	$0,5977\cdot 10^{-3}$	33,6	188,7
Suwuk	0,99987	75,3	66,9
Gaty	0,9168	37,7	43,9

Ideal we real gaz haly tapawutlandyrylýar. Basyşda oky gurşawyň basyşyndan pes bolan gazlary ideal gazlar hökmünde göz önüne ge- tirmek bolar. Daşky gurşawyň basyşyndaky we daşky gurşawyň basyşyndan ýokary basyşy bolan gazlary bolsa, real gazlar hökmünde

göz önüne getirmek bolar. Ideal we real gazlar degişlilikde ideal we real gaz halynyň deňlemeleri bilen ýazylyp beýan edilýär.

Suwuklyklarda şol bir wagtda hem gazlaryň, hem gaty maddalaryň häsiýetleri bardyr, ýagny olaryň häsiýetleri gaty maddalar bilen gazlaryň aralyk ýagdaýyndadyr. Gazlardan tapawutlylykda suwuklyklaryň hususy üst meýdany we hususy göwrümi bardyr. Olar gazlar ýaly, haýsy gaba salynsa, şol gabyň formasyny alýarlar, molekulalarynyň golaý tertibiniň barlygyna garamazdan, olar gazlardaky ýaly tertipsiz hereketlenýärler. Gaty maddalardaky ýaly suwuklyklaryň hususy üst meýdany bardyr hem-de molekulalarynyň arasyndaky baglanyşygyň energiýasy gaty maddalaryň bölejikleriniň arasyndaky energiýa golaýdyr.

Gaty maddalaryň hususy üst meýdany we hususy göwrümi bolup, olar suwuklyklardan tapawutlylykda grawitasiýanyň täsirinde öz şekilini üýtgetmeýärler. Gaty maddalar öz şekilini üýtgetmäge gönükdirilen güýje garşylyk görkezýärler, ýagny olaryň bellibir gatylyk, plastiklik, maýyşgaklyk ýaly, suwuklyklardan tapawutlanýan, häsiýetleri bardyr. Gaty maddalaryň bölejikleri diňe öz duran ýerinde yrgyldyly hereket bilen hereketlenip bilýärler. Kristal gaty maddalaryň esasy aýratynlyklary olaryň kesgitli eremek temperaturasynyň bolmagy we olaryň dürli ugurlar boýunça mehaniki häsiýetleriniň dürli bolmagydyr. Oňa kristal gaty maddalaryň anizotropiýasy diýilýär. Amorf gaty maddalar kesgitli temperaturada däl-de, eýsem bellibir temperatura aralygynda suwuk hala geçýärler (ereýärler) şeýle hem olaryň dürli ugurlar boýunça mehaniki häsiýetleri birmeňzeşdir.

Maddalaryň dürli agregat hallarynyň arasynda bolup geçýän özara faza öwrülişik hadysalary fiziki-himiki hadysalar bolup, ol hadysalar fiziki himiýanyň faza öwrülişikleri diýip atlandyrylýan bölümünde öwrenilýär.

Gazlaryň suwuk we kristal hala geçmekligi kondensasiýa diýip atlandyrylýar. Kähalatlarda gazlaryň gaty hala geçmekligi desublimasiýa we suwuk hala geçmekligi bolsa suwuklanmagy diýip atlandyrylmagy hem mümkin.

Maddanyň suwuk ýa-da gaty haldan gaz halyna geçmegi bugarmak hadysasy diýip atlandyrylýar. Käbir halatlarda gaty maddanyň gaz halyna geçmegi sublimasiýa (wozgonka) diýip atlandyrylma-

gy hem mümkin. Suwuklyklaryň we gaty maddalaryň bugarmagy, adatça, onuň üst ýüzündäki molekulalarynyň gaz faza geçmegi bilen bolup geçýär. Ýöne bellibir şertlerde, mysal üçin, suwuklygyň doýan bugunyň basyşynyň daşky gurşawyň basyşyna deňleşen ýagdaýynda bugarmak diňe üst ýüzünde ýerleşýän molekulalaryň gaz faza geçmegi bilen däl-de, eýsem suwuklygyň бүтін göwrüminden molekulalaryň gaz faza geçmegine gözegçilik edilýär. Bu hadysa gaýnamak diýilýär.

Maddalaryň suwuk halyndan gaty hala geçmekligi *kristallaşmak hadysasy* diýlip atlandyrylýar. Eger bu hadysa pes temperaturada geçýän bolsa, onda bu hadysa doňmak hem diýilýär. Onuň tersine geçýän hadysa bolsa, ýagny maddanyň gaty halyndan suwuk hala geçmekligi eremek diýlip atlandyrylýar. Eremek adalgasyny türkmen dilinde iki manyda, ýagny maddanyň gaty halyndan suwuk hala geçmekligini hem-de maddanyň islendik agregat halyndan haýsydyr bir suwuklykda eremegi bilen baglanyşykly ergine geçmekligini aňladýar. Şonuň üçin, eremek hadysasyny sözme-söz manysynda, ýagny gaty halyndan suwuk halyna geçmegi (eremegi) hem-de tersine bolan hadysany bolsa, suwuk halyndan gaty hala geçmegi (doňmagy) manysynda ulanylsa ýerlikli bolar.

Faza öwrülişik hadysalary ýylylyk görnüşinde energiýanyň siňdirilmegi ýa-da bölünip çykmagy hem-de maddanyň entropiýasynyň güýçli üýtgemesi bilen bolup geçýär. Eger faza öwrülişigi temperatura artdyrylanda ýüze çykýan bolsa, onda şeýle faza öwrülişikleri (bugarmak, wozgonka, maddalaryň gaty haldan suwuk hala geçmegi (eremek)) ýylylygyň siňdirilmegi bilen bolup geçýär. Ýagny olar endotermik hadysalar bolup, şeýle hadysalar geçende sistemanyň energiýasy we entropiýasy artýar ($\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$). Eger-de tersine, faza öwrülişigi temperatura peseldilende ýüze çykýan bolsa, onda şeýle faza öwrülişikleri (kondensasiýa, gazlaryň suwuk hala geçmegi, maddalaryň suwuk haldan gaty hala geçmegi (doňmak)) ýylylygyň bölünip çykmagy bilen bolup geçýärler. Ýagny olar ekzotermiki hadysalar bolup, şeýle hadysalar geçende sistemanyň energiýasy we entropiýasy azalýar ($\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$).

Şol bir maddanyň gurluşy we häsiýetleri boýunça tapawutlanýan kristallary bolup biler. Şeýle kristallaryň bolmagyna polimorfizm diýilýär. Şeýle maddalaryň bir hili gurluşy bolan kristal ýagdaýyndan

tapawutlanýan beýleki gurluşy bolan ikinji bir kristal ýagdaýyna geçmegine polimorf faza öwrülişigi diýilýär. Polimorfizm gaty maddalarda allotropik görnüşler (ýa-da allotropiýa) bilen gabat gelýär, ýöne allotropiýa bilen polimorfizmiň ikisi şol bir zat dälendir.

Faza öwrülişik hadysalary bellibir şertlerde bolup geçýär. Ol öwrülişikleriň şertleri fazalar düzgüni diýlip atlandyrylýan düzgün bilen kesgitlenýär. Bu düzgün amerikaly alym J.U.Gibbs tarapyndan işlenilip düzülendir, oňa Gibbsiň fazalar düzgüni hem diýilýär. Fazalar düzgüni deňagramlylyk ýagdaýyndaky faza öwrülişik hadysalaryna degişli bolup, ol hadysalarynyň geçişine termodinamikanyň ikinji kanunynyň peýdalanylmagy bilen kesgitlenendir.

Faza öwrülişigini häsiýetlendirmek üçin termodinamikanyň sistema, faza, sistemanyň häsiýetleri, sistemanyň düzüm bölekleri, sistemanyň garaşsyz komponentleri, sistemanyň erkinlik derejesi, himiki potensial diýen ýaly birnäçe düşünjelerden peýdalanylýar. Geliň şol düşünjeleri anyklap geçeliň.

Daşky gurşawdan üzňeleşdirilen madda ýa-da maddalaryň toplumyna *sistema* diýilýär. Eger sistemada birnäçe fazalar bar bolsa, onda şeýle sistema *geterogen sistema* diýilýär. Eger-de sistemadaky maddalaryň ählisi şol bir gaz ýa-da ergin fazada bolsalar, onda şeýle sistema *gomogen sistema* diýilýär. Sistemanyň üst araçägi bilen araçäkleşýän böleklerine *faza* diýilýär. Ýagny faza bu düzümi we häsiýetleri boýunça birmeňzeş bolan, hem-de onuň beýleki böleklerinden üst araçägi bilen araçäkleşýän bölekleridir. Sistemanyň suwuk we gaty fazalaryna aýry-aýrylykda ýa-da bilelikde *kondensirlenen faza* hem diýilýär.

Sistemanyň haýsy häsiýetleri maddanyň massasyna (mukdaryna) bagly ýa-da şoňa proporsional bolsa, şeýle häsiýetlerine eksten-siw häsiýetleri diýilýär. Maddanyň ekstensiw häsiýetlerine maddanyň göwrümi, energiýasy, ýylylyk sygymy we beýlekiler degişlidir. Sistemanyň haýsy häsiýetleri maddanyň massasyna (mukdaryna) bagly däl ýa-da şoňa proporsional däl bolsalar, şeýle häsiýetlerine intensiw häsiýetleri diýilýär. Maddanyň intensiw häsiýetlerine onuň temperaturasy, basyşy, molýar massasy we beýlekiler degişlidir.

Sistemadaky maddalaryň haýsysyny sistemadan daşary aýratyn madda görnüşinde çykaryp bolýan bolsa hem-de ol sistemadan da-

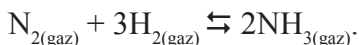
şarda durnukly bolsa, onda şeýle maddalara sistemany düzýän düzümlük bölekleri (sistemanyň garaşsyz komponentleri) diýilýär. Sistemada hiç hili reaksiýa geçmeýän bolsa, onda sistemany düzýän düzümlük bölekleri bilen sistemanyň garaşsyz komponentleriniň ikisi şol bir zady aňladýar. Eger-de sistemada himiki reaksiýa geçýän bolsa, onda ol iki düşünje biri-birinden tapawutlanýar.

Sistemada himiki reaksiýa geçýän bolsa, onda deňagramlylyk ýagdaýyndaky sistemany düzýän düzümlük bölekleriniň sanynyň jeminden olary bir-birleri bilen baglanyşdyrýan hem-de şol düzümlük bölekleriň konsentrasiýasyny kesgitlemäge mümkinçilik berýän himiki reaksiýanyň deňlemeleriniň sanynyň aýrylmagyna deňdir.

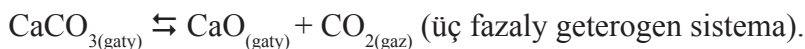
Gomogen sistemada üst araçägi bolmaýar, ýagny bu sistema tutuş sistema bolup, onuň ähli künjeklerinde intensiw häsiýetleri birmeňzeşdir. Mysal üçin, suwuk halyndaky suw gomogen sistemadyr. Gaz (bug) halyndaky suw hem gomogen sistemadyr. Gaty halyndaky suw (buz) hem gomogen sistema hökmünde garalyp bilner. Eger-de olara derek buzly suw, bugy bilen deňagramlylyk ýagdaýyndaky suw, bugy bilen deňagramlylyk ýagdaýyndaky buz ýa-da suwuk, gaty we gaz fazalardan ybarat bolan suw alynsa, onda bu sistemalar eýýäm geterogen sistema bolýar. Sebäbi ol fazalaryň arasynda galtaşma üst araçägi bardyr. Suwuk halyndaky suw, buz we suw buglary şol bir suwuň dürli fazalarydyr.

Faza – bu sistemanyň intensiw häsiýetleri boýunça birmeňzeş bolan we beýleki fazalardan üst araçägi bilen araçäkleşen gomogen bölekleridir. Gomogen sistemalar birfazaly sistemalarydyr. Geterogen sistemalar bolsa, köp fazalydyrlar. Fazalarynyň sany boýunça geterogen sistemalar iki, üç we köp fazaly bolup bilerler.

Mysal üçin, deňagramlylyk ýagdaýynda bolan, gaz halyndaky azotdan, wodoroddan we ammiakdan duran sistema gomogen sistemadyr:



Deňagramlylyk ýagdaýyndaky sistemanyň komponentleriniň biriniň fazasy beýlekisinden tapawutlanýan bolsa, onda beýle sistema *geterogen sistema* diýilýär. Mysal üçin:

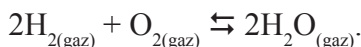


Nahar duzunyň suw ergininde sistemany düzýän maddalar, nahar duzy (NaCl) we suwdur (H_2O). Ol maddalary sistemanyň garaşsyz komponentleri diýip hem hasaplamak bolar. Ergindäki Na^+ , Cl^- , H^+ we OH^- ionlar erginden daşarda özbaşdak bolup bilmeýärler. Şonuň üçin, erginde geçýän dissosiasiýa reaksiýalaryny hasaba alamak bilen ionlar boýunça sanalanda hem, sistemanyň garaşsyz komponentleriniň sany 2-ä deňdir:

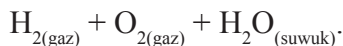


$$4 \text{ (ionlaryň sany)} - 2 \text{ (deňlemeleriň sany)} = 2.$$

Ýokary temperaturada gaz halyndaky wodoroddan, kisloroddan suwdan ybarat bolan deňagramlylyk ýagdaýyndaky sistemada sistemany düzýän komponentleriň sany üçe (H_2 , O_2 we H_2O) we garaşsyz komponentleriň sany ikä deňdir. Sebäbi ol maddalary baglanyşdyrýan bir sany deňagramlylyk ýagdaýyndaky reaksiýa bardyr:



Otag temperaturasynda gaz halyndaky wodoroddan, kisloroddan we suwuklyk halyndaky suwdan ybarat bolan deňagramlylyk ýagdaýyndaky sistemada, sistemany düzýän komponentleriň sany üçe (H_2 , O_2 we H_2O) we garaşsyz komponentleriň sany hem üçe deňdir. Sebäbi bu ýagdaýda hiç hili reaksiýa geçmeýär diýen ýalydyr.



Eger sistemada geçýän deňagramlylyk ýagdaýyndaky reaksiýadan başga-da reaksiýa netijesinde emele gelen maddalaryň konsentrasiýalary özara deň bolsalar, onda bu deňlik hem hasaba alynýar:



Ýagny $C(NH_{3(gaz)}) = C(HCl_{(gaz)})$ bolany üçin, sistemany düzýän maddalaryň sany üçe we sistemanyň garaşsyz komponentleriniň sany bolsa, bire deňdir:

$$3(\text{maddalaryň sany}) - 2(\text{deňlemeleriň sany}) = 1.$$

Eger bu deňagramlylyk ýagdaýyndaky sistema goşmaça $\text{NH}_{3(\text{gaz})}$ ýa-da $\text{HCl}_{(\text{gaz})}$ goşulsa, onda ol gaz halyndaky maddalaryň konsentrasiýalarynyň tapawutlanýandygy sebäpli, garaşsyz komponentleriň sany ikä deň bolýar.

Garaşsyz komponentleriniň sany boýunça bir komponentli, iki komponentli we köp komponentli sistemalar tapawutlandyrylýar.

Islendik sistemada bolup geçýän hadysanyň deňagramlylygynyň ýagdaýy basyş, temperatura, komponentleriň konsentrasiýasy, täsir meýdanlarynyň bolmagy ýaly birnäçe şertlere baglydyr. Sistemanyň fazalarynyň sanyny hemişelik saklamak bilen üýtgedilip bilinýän güýçleryň sanyna sistemanyň erkinlik derejesiniň sany diýilýär. Mysal üçin, suwuk halyndaky we gaz (bug) halyndaky suwdan ybarat bolan sistema basyşyň we temperaturanyň bellibir çäklerinde iki sany fazadan ybarat bolan ýagdaýyny saklap bilýär. Şonda temperaturanyň her bir bahasyna basyşyň kesgitli bahasy ýa-da tersine basyşyň her bir bahasyna temperaturanyň anyk bahasy gabat gelýär. Şonuň üçin suwuk halyndaky we gaz (bug) halyndaky suwdan ybarat bolan sistema bir komponentli iki fazaly sistema bolup, onuň erkinlik derejesi bire deňdir. Sebäbi, şu mysalymyzda faza deňagramlylygyny üýtgetmän (fazalaryň sanyny üýtgetmän) basyşy ýa-da temperaturany bellibir çäklerde üýtgedip bolýar. Şonda olaryň biri erkin üýtgedilende beýlekisi şol üýtgedilýän güýjüň funksiýasy hökmünde üýtgeýär.

Sistemanyň erkinlik derejesiniň sany boýunça wariantsyz ($C = 0$), bir görnüşli ($C = 1$), iki görnüşli ($C = 2$) we köp görnüşli bolup biler. Erkinlik derejesiniň bahasy otrisatel bolup bilmeýär.

Sistemalaryň esasy häsiýetnamalarynyň biri onuň fazalaryny düzýän maddalaryň himiki potensialydyr. Himiki potensial – bu sistemanyň fazasyndaky kesgitli düzümlü komponentiň kesgitli şertlerdäki termodinamiki funksiýasydyr. Ideal gaz garyndylarynda i komponentiň himiki potensialy beýleki komponentleriň tebigatyna we konsentrasiýasyna bagly däl. Bu ýagdaý in sada ýagdaý bolup, aşakdaky formula boýunça kesgitlenýär:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p, \quad (2.1)$$

bu ýerde μ_i^0 – kadaly şertlerde i – komponentiň (maddanyň) himiki potensialy; p – i komponentiň parsial basyşy; R – uniwersal gaz hemişeligi we T – absolýut temperatura.

Beýleki sistemalarda bolsa, bu ululyk köp komponentli fazanyň düzümindäki komponentleriň täsirinde bolan haýsydyr bir maddany häsiýetlendirýär. Şeýlelikde, himiki potensial fazadaky her bir maddanyň konsentrasıyasyna hem-de beýleki komponentleriň (maddalaryň) tebigatyna we konsentrasıyasyna baglydyr.

Izobar potensial haýsydyr bir hususy maddany häsiýetlendirýän termodinamik potensialdyr. Izobar potensialdan tapawutlylykda himiki potensial köp komponentli fazanyň düzümindäki himiki maddany häsiýetlendirýär. Köp komponentli sistemada himiki potensial maddanyň bir fazadan beýleki faza geçmeginiň hereketlendiriji güýjüdür. Haýsy fazada maddanyň himiki potensialy onuň beýleki fazadaky himiki potensialyndan uly bolsa, onda bu madda himiki potensialy kiçi bolan faza tarap bellibir tizlik bilen hereket edýär, ýagny bir fazadan beýleki faza tarap geçýär. Haçanda maddanyň himiki potensialy iki dürli fazada özara deňleşende faza deňagramlylygy ýüze çykýar. Bu ýagdaýda maddanyň fazalaryň birinden beýlekisine geçmek tizlikleri hem deňleşýär. Şeýlelikde, faza deňagramlylygy wagtynda maddanyň konsentrasıyasy dürli fazalarda birmeňzeş hem, dürli hem bolup biler.

Maddalar dürli agregat hallarda we dürli modifikasiýadaky ýagdaýda bolup bilerler. Maddalaryň şol agregat hallary daşky şertlere bagly bolup, şol şertler üýtgän ýagdaýynda olar bir agregat haldan beýleki agregat hala ýa-da modifikasiýa özgermesine sezewar bolup bilerler. Maddalaryň bir agregat haldan beýleki agregat hala ýa-da beýleki modifikasiýa ýagdaýyna geçmegi öwrülišikli hadysa bolup, şol öwrülišikli geçýän hadysalary ýazyp beýan etmek üçin fazalar düzgüni işlenilip düzülendir.

Faza deňagramlylygy ýagdaýynda maddanyň dürli fazalardaky himiki potensialynyň birmeňzeş bolmagy fazalar düzgüniniň esasynda ýatýar. Fazalar düzgüni şeýle deňleme (Gibbsiň deňlemesi) bilen aňladylýar:

$$C = K - F + n, \quad (2.2)$$

bu ýerde C – erkinlik derejesi; K – garaşsyz komponentleriň sany, F – fazalaryň sany, n – faza deňagramlylygyna täsir edýän güýçleriň sany.

Bu düzgüniň kömegi bilen sistemanyň erkinlik derejesini hasaplap tapmagyň esasynda bir, iki ýa-da üç dürli güýçleriň täsirinde (beýleki parametrler hemişelik bolanda) sistemanyň özüni nähili alyp barjakdygyny anyklap hem-de berlen şertlerde deňagramlylyk ýagdaýynda bolup biljek fazalaryň maksimal sanyny hasaplap bolýar.

Adatça, elektrik, magnit we grawitasiýa meýdanlary ýaly güýçleriň sistemanyň deňagramlylygyna täsiriniň ujypsyzlygy hem-de täsir edýän güýçlerden temperaturanyň we basyşyň hasaba alynýandygy sebäpli, Gibbsiň deňlemesi şeýle ýazylýar:

$$C = K - F + 2. \quad (2.3)$$

Eger şol iki güýjüň biri täsir edýän bolsa, onda:

$$C = K - F + 1.$$

Şol iki güýjüň ikisi hem täsir etmeýän bolsa, onda:

$$C = K - F.$$

2.2. Bir komponentli sistemalaryň hal diagrammalary

Bir komponentli sistemalarda bolup geçýän faza öwürilişigine seredip geçeliň. Bir komponentli sistemalaryň ähli fazalarynda dürli agregat haldaky şol bir madda bardyr. Bir komponentli sistemada fazalaryň sany iň köp bolanda üçe deňdir. Bu ýagdaý sistemanyň wariantlylygy nola deň bolanda bolmagy mümkindir, ýagny

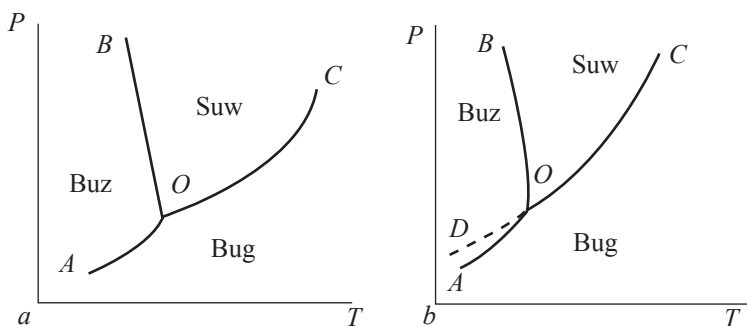
$$C = K - F + n = 0.$$

$K = 1$; $n = 2$ bolanda:

$$- F + 2 = 0;$$

$$F = 3.$$

Diýmek bir sany komponentden duran sistemalar (hususy maddalar) üç dürli (gaty, suwuk we gaz) fazalaryň arasynda deňagramlylyk ýagdaýynda bolup bilerler.



2.1-nji surat. Daşky gurşawyň basyşynda (a) we ortaça ululygy bolan basyşda (b) suwuň P - T diagrammasy

Suwuň hal ýa-da P - T diagrammasynyň 2.1-nji suratdaky ýaly görnüşi bolup, şertleriň dürli bahalarynda üç hili deňagramlylyga: suwuklyk-gaz, gaty madda-gaz we gaty madda-suwuklyk deňagramlylygyna gözegçilik edilýär. Şol deňagramlylygy görkezýän faza diagrammasy dürli basyşda (a – daşky gurşawyň basyşynda we b – ortaça ululygy bolan basyşda) alnanda onuň dürlüçe şekili bolýar.

Ol deňagramlylygy görkezýän OA , OB we OC baglanyşyklaryň birleşýän O nokadyna üçleýin nokat diýilýär. Şol nokatda suw şol bir wagtda üç fazanyň: hem suwuk, hem gaz, hem-de gaty fazalaryň – arasynda deňagramlylyk ýagdaýyndadyr. Üçleýin nokatda maddanyň himiki potensialy bilen isobar potensialynyň san bahalary deňleşýär.

Deňagramlylyk ýagdaýyndaky şol üç fazanyň üçüsinde hem maddanyň himiki potensialary özara deňdirler. Şol nokada gabat gelýän şertleriň (basyş ýa-da temperatura) haýsydyr biriniň sähelçe üýtgemesi fazalaryň biriniň ýitip, iki fazanyň arasynda deňagramlylygyň ýüze çykmagyna getirer.

Sistemanyň iki fazaly ýagdaýynda (suwuklyk-gaz, gaty madda-gaz we gaty madda-suwuklyk) erkinlik derejesi bire deňdir.

OD baglanyşyk öte sowadylan suwuň üstündäki doýan bugy üçindir. Öte sowadylan suw durnuksyzdyr:

$$C = K - F + n = 1 - 2 + 2 = 1.$$

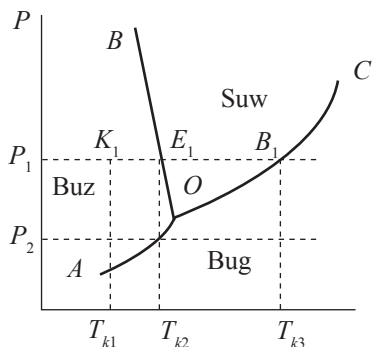
Bu ýagdaýda temperaturanyň her bir bahasyna basyşyň kesgitli ýeke-täk bir bahasy gabat gelýär, şonuň ýaly-da basyşyň her bir bahasy bir komponentli sistemanyň temperaturanyň kesgitli ba-

hasynda bolup biler. Şonda deňagramlylyk ýagdaýynda bolan iki sany fazalaryň özara bagly bolan parametriniň haýsýsy üýtgedilse, oňa laýyk beýleki parametriniň hem üýtgemegine gözegçilik edilýär. Ýagny bir komponentli sistemanyň basyşy we temperaturasy kesgitli baglanyşygy aňladýan garafik boýunça üýtgeýär. Şol grafik suwuň P – T diagrammasynda OA , OB ýa-da OC egrileriniň birine gabat gelýär.

Şol egrileriň üstündäki islendik nokatda maddanyň deňagramlylyk ýagdaýyndaky degişli iki dürli fazalarynyň himiki potensiallary özara deňdirler. Sistemanyň bu iki fazanyň arasyndaky deňagramlylyk ýagdaýynda (degişli egriniň üstünde) parametrleriň birini (basyşy ýa-da temperaturany) erkin üýtgedip bolýar. Şonda, mysal üçin, temperatura erkin üýtgedilende, basyş şol üýtgedilýän temperaturanyň funksiýasy hökmünde üýtgeýär ýa-da tersine, basyş erkin üýtgedilende temperatura şol üýtgedilýän basyşyň funksiýasy hökmünde üýtgeýär.

Bir komponentli sistemanyň (mysal üçin, suwuň) P – T diagrammasyndaky OA , OB we OC egrileriň aralygyndaky meýdança gabat gelýän şertlerde sistema bir fazalydyr we şol şertlere gabat gelýän faza meýdançasynyň çäklerinde durnuklydyr. Şol meýdançalaryň islendiginde sistemanyň erkinlik derejesi ikä deňdir:

$$C = K - F + n = 1 - 1 + 2 = 2.$$



2.2-nji surat. Basyş hemişelik bolan şertde temperatura üýtgedilende bir komponentli sistemalarda faza öwrülişiklerini kesgitlemegiň grafiki usuly

Diýmek, şol meýdançanyň çäklerinde fazanyň sanyny üýtgetmän iki sany güýji erkin üýtgedip bolýar.

Bir komponentli sistemanyň (şonuň ýaly-da köp komponentli sistemanyň hem) halyny we sistemada bolup geçýän faza öwrülişikleriniň daşky şertlere baglylygyny görkezýän 1.1-nji suratdaky ýaly diagrammalara hal diagrammalary ýa-da faza diagrammalary diýilýär.

$P = \text{const}$ bolan şertde hal diagrammasynyň kömegi bilen ýa-da grafiki usul bilen (1.2-nji surat) daşky şertler üýtgedilende sistemany

nähili kesgitläp bolýar ýa-da berlen şertlerde sistemanyň näçe fazaly boljakdygyny öňünden aýdyp bolýar.

Şol suratdaky ýaly, p_1 basyşda we T_{k1} temperaturada K_1 nokat maddanyň (suwuň) kristal halyndadygyny görkezýär. Maddanyň hemişelik p_1 basyşda temperaturasy artdyrylanda onuň haly $K_1E_1B_1$ göni çyzyk boýunça üýtgeýär. Şol gönüniň K_1E_1 böleginde daşyndan berlen ýylylyk maddanyň kristal gözenekleri tarapyndan siňdirilýär. Ýagny bu aralykda basyş hemişelik bolany üçin maddanyň diňe bir parametri, ýagny temperaturasy üýtgeýär. Bu ýagdaýda sistemanyň erkinlik derejesi aşakdaky formula bilen kesgitlenýär:

$$C = K - F + n = 1 - 1 + 1 = 1.$$

Ýagny K_1E_1 göni çyzyk boýunça erkinlik derejesi bire deňdir. Şol çäklerde temperaturanyň üýtgemesi fazalaryň sanyny üýtgetmeýär, ýagny sistema bir fazaly ýagdaýynda bolýar.

T_{e1} nokada gabat gelýän temperaturada $K_1E_1B_1$ göni çyzyk OB gaty haldan suwuk hala geçmek (eremek) egrisini kesip geçýär. Onuň kesýän nokady eremek hadysasynyň başlanýan nokadyny aňladýar. Bu nokatda sistema bir fazaly we erkinlik derejesi bire deňdir. Berlen basyşda sistema tutuşlygyna suwuklyga öwrülýänçä temperaturasy üýtgemeyär. Şonda daşyndan berilýän ýylylyk tutuşlygyna eremek hadysasyna harçlanýar we san taýdan suwuň eremek (gaty haldan suwuk hala geçmek) entalpiýasyna deňdir. Buz eräp suwuk halyndaky suwa doly öwrülenden soň emele gelen sistema ýene-de bir fazaly sistemadyr.

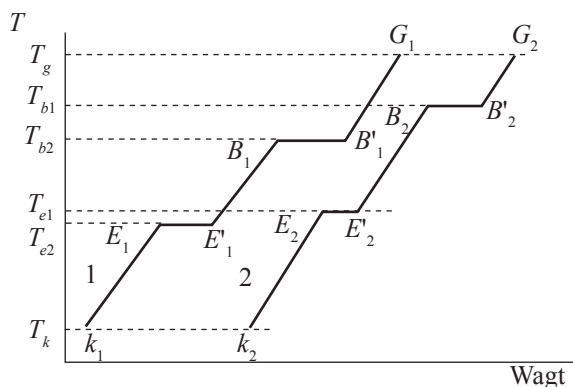
B_1 nokat suwuk halyndaky suwuň berlen basyşdaky gaýnama temperaturasyna gabat gelýär. Şonda suwuk halyndaky suw gaýnap buga öwrülýär. Gaýnamak hadysasy haçanda suwuklygyň doýan bugunyň basyşy daşky gurşawyň basyşyna deňleşende hem-de berlen basyşda kesgitli temperaturada bolup geçýär. Suwuklygyň buga öwürilmegi islendik temperaturada we onuň islendik kondensirlenen (gaty we suwuk) halyndaky ýagdaýynda bolup geçýär, ýöne gaýnamakdan tapawutlylykda, bu ýagdaýda kondensirlenen maddanyň diňe üst ýüzündäki molekulalar tä deňagramlylyk ýüze çykýança bugarýarlar. Gaýnamak hadysasynda bolsa, bugarmak diňe bir üst ýüzde ýerleşen molekulalaryň däl-de, eýsem suwuklygyň бүтін göwrümin-

däki molekulalaryň hem, buga öwürilmegi bilen bolup geçýär. *OC* egri suwuk halyndaky suwuň deňagramlylyk ýagdaýynda doýan bugunyň basyşynyň temperatura baglylygyny görkezýär. Şonuň ýaly-da, bu egri basyşa baglylykda suwuň gaýnama temperaturasynyň üýtgemesini (ýa-da suwuklygyň gaýnamak temperaturasynyň basyşa baglylygyny) görkezýär. Hal diagrammasyndan görnüşi ýaly, basyşyň peselmegi bilen suwuň gaýnama temperaturasy peselýär we tersine, basyş näçe ýokary bolsa suw şonça ýokary temperaturada gaýnaýar. Bugarmak bilen gaýnamagyň tapawudynyň bardygyna garamazdan, termodinamikada suwuklyk-bug deňagramlylygynyň energetiki effekti «bugarmak entalpiýasy» diýen adalga bilen atlandyrylýar. B_1 nokatda sistema iki fazalydyr, ýagny suwuk halyndaky suwdan we bugdan ybaratdyr. Şonuň üçin sistemanyň erkinlik derejesi nola deňdir, ýagny bu nokatda basyş hemişelik bolanda sistemanyň temperaturasy hem üýtgemeyär. Şol şertlerde suwuklyk buga doly öwürülenden soň sistema ýene-de bir fazaly sistema, ýagny buga öwürülýär. Bug halynda sistemanyň erkinlik derejesi bire deňdir. Temperatura mundan beýläk artdyrylanda bug halyndaky suwuň molekulalarynyň kinetik energiýasy artýar.

Eger bir komponentli sistemany hal diagrammasyndaky üçleýin nokada gabat gelýän basyşa garanda has pes (p_2) basyşda gyzdorylsa, onda kristalyň üstünde doýan bug emele gelýänça sistema bir fazalydyr we erkinlik derejesi bire deňdir. Haçanda kristalyň üstünde doýan bug emele gelse, onda bu ýagdaýda sistema iki fazaly we erkinlik derejesi nola deňdir. Bu nokatda buz tä bug halyna doly geçip gutarýança sistemanyň temperaturasy üýtgemeyär. Şonda daşyndan berilýän ýylylyk görnüşindäki energiýa buzdaky suwuň molekulalarynyň arasyndaky baglanyşyklaryň üzülmegine harçlanýar. Şol harçlanýan ýylylyga sublimasiýa ýylylygy diýilýär.

Şeýlelikde, düzülen taýýar hal diagrammasynyň kömegi bilen sistemanyň berlen basyşda gyzdorylanda özüni nähili alyp barjakdygyny kesgitlep bolýar.

Hal diagrammalary degişli maddalaryň parametrleriň haýsy ululygynda nähili agregat halda boljakdygyny, haýsy çäklerde onuň parametrlerini üýtgedip boljakdygyny aýtmaga mümkinçilik berýändigini sebäpli durmuşda giň peýdalanylýar.



**2.3-nji surat. Gyzdymak egrileri
(1- p_1 we 2- p_2 basyşlarda ($p_2 > p_1$))**

Hal diagrammalary tejribe usul bilen düzülýär. Onuň üçin, haýsydyr bir gaty kristal maddany p_1 basyşda T_k temperaturadan başlap gyzdryp we kesgitli wagt aralyklarynda (mysal üçin, her 30 sekuntndan soň, her minutda ýa-da her 10 minutda bir gezek) onuň temperaturasy ölçenilýär. Soňra bu maddanyň temperaturasynyň wagta görä üýtgemesiniň grafiki gurulýar. Şonda gyzdymak egrisi alynýar. Ol egriniň 2.3-nji suratdaky ýaly görnüşi bolýar.

Suratdan görnüşi ýaly, onuň K_1B_1 bölegi maddanyň temperaturasynyň yzygider artýandygyny görkezýär. Maddalary hemişelik basyşda gyzdrylanda onuň ýylylyk sygymyna baglylykda temperaturasy dürlüçe üýtgär.

Ýylylyk sygymy näçe uly bolsa, ony başlangyç temperaturadan berlen temperatura çenli gyzdymak üçin şonça köp ýylylyk görnüşinde energiýa gerek bolýar. Ýylylyk sygymy belli bolan maddanyň gyzdymak egrisi bilen ýylylyk sygymy näbelli bolan maddanyň gyzdymak egrisini deňeşdirip, onuň ýylylyk sygymyny kesgitläp bolýar.

T_{b1} temperaturada bu gaty madda eräp başlaýar. Şol maddanyň gaty haldan suwuk hala geçmegi gyzdymak egrisiniň $E_1E'_1$ bölegine gabat gelýär. Bu temperaturada sistemanyň erkinlik derejesi nola deň bolup, tä madda doly eräp gutarýança onuň temperaturasy üýtgemeyär. Gyzdymak egrisiniň bu böleginiň uzynlygy maddanyň gyzdrylyşynyň tizligine, eremek entalpiýasyna we massasyna baglydyr.

Gyzdyrmagyň tizligi, gyzdyrylýan maddalaryň massalary birmeňzeş bolanda, dürli maddalaryň gaty haldan suwuk hala geçmeginiň tizligine (egrisiniň göni böleginiň uzynlygy), ýagny olaryň eremek entalpiýasyna baglydyr. Eremek entalpiýasy belli bolan madda boýunça eremek entalpiýasy näbelli bolan maddanyň eremek entalpiýasyny tejribe usul bilen tapyp bolýar.

Eremek (maddanyň gaty halyndan suwuk hala geçmek) hadysasy geçip gutarandan soň maddanyň (suwuklygyň) temperaturasy ýene-de göterilip başlaýar. Oňa gyzdyrmak egrisiniň E'_1B_1 bölegi gabat gelýär. Bu bölekde sistema bir fazaly suwuklyk ýagdaýynda bolup, onuň erkinlik derejesi bire deňdir. Gyzdyrmagy mundan beýläk dowam etdirilende onuň doýan bugunyň basyşy daşky gurşawyň basyşyna deňleşýär we şol wagtdan başlap onuň temperaturasy üýtgemeyär. Suwuklyk gaýnap başlaýar. Gyzdyrmak egrisiniň $B_1B'_1$ bölegi göni çyzyk bolup, bu bölekde suwuklyk gaýnap bug hala geçýär. Sistema doly bug hala geçenden soň ony mundan beýläk gyzdyrmagy dowam etdirilende onuň bölejikleriniň (molekulalarynyň) kinetik energiýasy artýar. Bu hadysanyň geçmegi gyzdyrmak egrisiniň B'_1G_1 bölegine gabat gelýär. Şol tertipde gyzdyrmak ýene-de dowam etdirilende sistemada maddanyň molekulalarynyň dargamagy bilen baglanyşykly hadysalar geçip, egriniň ýagdaýynyň mundan beýläk ýene-de üýtgemegi mümkindir.

Şeýle tertipde geçirilen bir sany tejribe netijesinde faza öwrülişikleriniň temperaturasyny (gyzdyrmak egrisiniň gorizontallaryna gabat gelýän temperaturalar), faza öwrülişigine gabat gelýän deňagramlylyk ýagdaýyndaky basyşy (ol, adaty, daşky gurşawyň basyşyna ýa-da tejribede berlen basyşa deň bolýar) kesgitläp bolýar.

Şeýlelikde, geçirilen bir sany tejribäniň netijesinde alnan maglumatlar maddanyň hal diagrammasyndaky faza öwrülişiginiň egrisine gabat gelýän bir sany nokady goýmaga mümkinçilik berýär. Şol egrini doly gurmak üçin onçakly köp tejribeleri geçirmegiň geregi ýok. Ony gurmak üçin öňki basyşa garanda has ýokary basyşda maddanyň gyzdyrmak egrisiniň ikinjisini almak ýeterlidir (*2.3-nji suratda ikinji (K_2) gyzdyrmak egrisi*). Bu ýagdaý basyşyň ikinji bahasynda edil öňki ýaly şekili bolan, ýöne basyşa görä faza öwrülişikleriniň temperaturasy boýunça tapawutlanýan başga gyzdyrmak egrisi alynýar.

Ol gyzdymak egrisiniň üstünde hem p_2 basyşa gabat gelýän $E_2E'_2$ we $B_2B'_2$ gorizontel bölekleri bardyr.

Dürli basyşda sistemada bolup geçýän faza öwrülişigi boýunça geçirilen tejribeleriň netijesinde temperaturanyň iň bolmanda iki bahasy tapylan bolsa, onda şol maglumatlardan peýdalanyň, bir komponentli sistemada bolup geçýän deňagramlylyk ýagdaýyndaky faza öwrülişige gabat gelýän egriniň bir bölegini düzüp bolýar.

Suwuklygyň doýan bugunyň deňagramlylyk ýagdaýyndaky basyşyny aňladýan egri şeýle gurulýar: şonda tejribede tapylan suwuklygyň doýan bugunyň basyşy ol buguň emele gelmeginiň deňagramlylygynyň konstantasyna deňdir. Bu konstanta bolsa, temperatura bagly bolan ululykdyr:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln Kp = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ.$$

Basyşyň iki sany belli bahasy üçin iki sany deňlemenden ybarat bolan deňlemeler sistemasyny düzýäris:

$$\begin{aligned} -RT_1 \ln p_1 &= \Delta H^\circ - T_1 \Delta S^\circ; \\ -RT_2 \ln p_2 &= \Delta H^\circ - T_2 \Delta S^\circ. \end{aligned}$$

Şu deňlemeler sistemasyny çözmek bilen san bahasy belli bolan ululyklara görä deňlemelerdäki näbelli ululyklar bolan ΔH° we ΔS° (ýagny bugarmak entalpiýasyny we bugarmak entropiýasyny) tapyp bolýar hem-de şol maglumatlardan peýdalanyň, sistemanyň bugunyň basyşynyň temperatura baglylygynyň deňlemesini düzüp bolýar:

$$\begin{aligned} -RT \ln p &= \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ; \\ \ln p &= \frac{T \Delta S^\circ}{RT} + \frac{\Delta H^\circ}{RT} = a + b/T. \end{aligned}$$

Çykarylan deňleme boýunça birnäçe aralyk temperaturalarda basyşyň bahasyny tapmak (interpolýasiýa usuly) we tejribede öwrenilen temperaturadan ýokary we pes temperaturalar üçin basyşyň bahasyny tapmak (ekstrapolýasiýa usuly) bilen gözlenýän gyzdymak egrisini gurup bolýar.

Tejribede tapylan faza öwrülişiginiň temperaturasy we faza öwrülişiginiň entalpiýasy boýunça, faza öwrülişiginde bolup geçýän entropiýanyň üýtgemesini aşakdaky deňlemäniň kömegi bilen hasaplap bolýar:

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ}{T}.$$

Sebäbi faza öwrülişiginde $\Delta G^\circ = 0$ we $\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 0$.

Deňagramlylyk ýagdaýynda suwuklyk-gaz faza öwrülişigine gabat gelýän egriniň has ýokary temperatura we has ýokary basyşa gabat gelýän ugry boýunça tejribe dowam etdirilende ahyr soňunda kritiki ýagdaý alynýar. Ýagny kritiki basyşda we kritiki temperaturada suwuklyk bilen gazyň aratapawudy ýitýär hem-de sistemanyň erkinlik derejesi nola deň bolýar. Kritiki temperaturadan ýokary temperaturada we kritiki basyşdan ýokary basyşda sistema iki fazaly bolup bilmeýär.

Tejribe usuly bilen gyzyrdmak egrisiniň alnyşy ýaly usul bilen maddany sowatmak usuly bilen hem sowatmak egrisi diýip atlandyrylýan grafiki maglumaty alyp bolýar. Onuň üçin maddany mümkin bolan ýokary temperatura çenli gyzyrdylyýar we onuň daşky gurşaw bilen temperaturasynyň tapawudynyň täsirinde ol kem-kemden özakymlaýyn sowayar. Şonda maddanyň temperaturasynyň daşky gurşawyň temperaturasy bilen tapawudy näçe az boldugyça, sowamak hadysasynyň tizligi şonça haýallaýar.

Şol bir wagtda hem sowatmak, hem gyzyrdmak egrilerini gurmak bilen faza öwrülişigini häsiýetlendirýän hal diagrammasy alnanda maddanyň öte sowadylmagy we öte gyzyrdylymagy bilen baglanyşykly ýüze çykýan birnäçe ýalňyşlyklary (şol egrileriň gorizonta böllekleriniň bir-birlerine gabat gelmeýän ýerlerini) düzedip bolýar.

Temperatura-wagt egrilerini kesgitlemegiň tejribe usuly polimorf öwrülişikleriň ýylylyk effekti ýeterlik derejede uly bolanlarynyň hal diagrammasyny hem gurmaga ýardam edýär.

Maddanyň dürli fazalardaky ýagdaýlaryny häsiýetlendirýän maglumatlary, onuň kondensirlenen fazalarynyň üstündäki doýan bugunyň basyşyny öwrenmek bilen hem alyp bolýar. Suwuk we gaty ýagdaýyndaky maddanyň üstündäki doýan bugunyň basyşy peseldilende olaryň bugarmagyny ýa-da wozgonkasyny (sublimasiýasyny) häsiýetlendirýän egriniň haýsydyr bir nokadyna gabat gelýän maglumatlar alynýar. Gyzyrdmak we sowatmak bilen alynýan temperatura-wagt egrilerinde (gyzyrdmak we sowatmak egrilerinde) eremek we

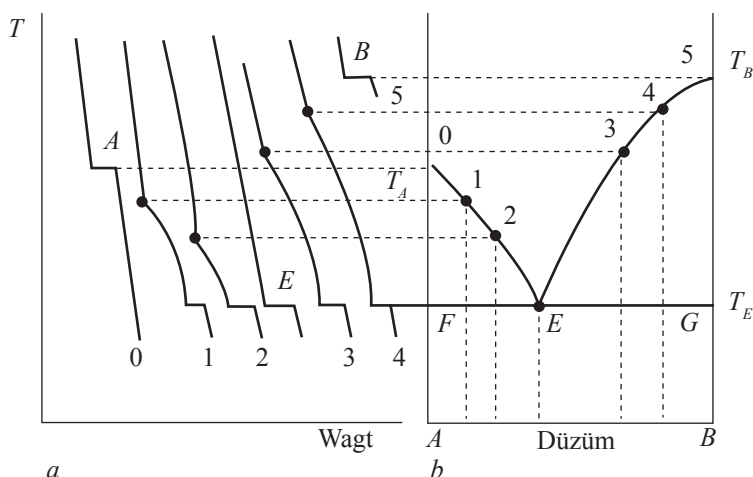
gaýnamak bilen baglanyşykly gorizonta bölekleriniň alnyşy ýaly, doýan buguň basyşy – wagt egrilerinde bugarmak we wozgonka hadysalaryna gabat gelýän gorizonta bölekleri alynýar.

Dürli temperaturada sistemada bolup geçýän faza öwrülişigi boýunça geçirilen tejribe netijesinde basyşyň iň bolmanda iki bahasy tapylan bolsa, onda şol maglumatlardan peýdalanyň, bir komponentli sistemada bolup geçýän deňagramlyk ýagdaýyndaky faza öwrülişige gabat gelýän bugarmak we wozgonka bilen baglanyşykly egriniň bir bölegini gurup bolýar.

Bir komponentli sistemalaryň hal diagrammasyndaky maddanyň gaz, suwuk we gaty hallarynyň özara deňagramlyk ýagdaýyna gabat gelýän üçleýin nokady tejribe usuly bilen kesgitlemek örän kyndyr. Ol üçleýin nokady, maddanyň suwuk halynyň we gaty halynyň gaz haly bilen deňagramlylygyna gabat gelýän egrileriniň kesişýän nokady hökmünde, maddanyň suwuk ýagdaýynda emele getiren bugunyň basyşy üçin hem-de maddanyň gaty halynda emele getiren bugunyň basyşy üçin çykarylan deňlemelerde basyş ýa-da temperaturany özara deňdirler diýip hasaplamak bilen tapyp bolýar.

Iki komponentli sistemalaryň hal diagramması hem edil şeýle usul bilen düzülýär. Ony düzmek üçin fiziki-himiki seljerme usulyndan peýdalanylýar. Fiziki-himiki seljerişi rus alymy N.S.Kurnakow tapyndan ylmy-barlag usuly hökmünde işlenilip düzüldi. Fiziki-himiki seljeriş usulynda deňagramlyk ýagdaýyndaky himiki sistemanyň fiziki häsiýetleri bilen onuň deňagramlyk ýagdaýyny kesgitleýän güýçleriň arasyndaky funksional baglanyşyk öwrenilýär. Sistemanyň öwrenilýän häsiýetlerine ýylylyk, elektrik, mehaniki, optiki we beýleki häsiýetler degişlidir. Tejribede tapylan baglanyşklar sistemanyň düzümläsiýet hal diagramması görnüşinde aňladylýar. Iki komponentli sistemalar üçin hal diagramması düzülen koordinatlar okunda sistemanyň häsiýeti we absissalar okunda bolsa, sistemanyň düzümi ýerleşdirilýär (2.4-nji surat).

Hal diagrammasyny öwrenmek şol bir wagtda sistemanyň düzümläsiýetleri arasynda geçýän reaksiýalary, sistemanyň himiki düzümini hem-de olaryň fazalarynyň arasyndaky deňagramlylygy öwrenmäge mümkinçilikleri berýär. N. S. Kurnakow sistemanyň halyny kesgitleýän parametrleri üznüksiz üýtgedilende onuň aýry-



2.4-nji surat. Sowatmak egrisini almak bilen iki komponentli sistemalaryň hal diagrammasynyň düzülişi: *a* – sowatmak egris; *b* – iki komponentli ewtektikalý sistemanyň hal diagrammasy

-aýry fazalarynyň häsiýetleriniň hem üznüksiz üýtgeýändigini açýar. Şol üznüksizligiň esasynda sistemanyň halyny kesgitleýän basyş, temperatura we konsentrasiýa ýaly güýçler üznüksiz üýtgedilende tä sistemanyň fazalarynyň sany ýa-da modifikasiýasy (allotropik ýagdaý) üýtgeýänçä onuň fazalarynyň häsiýetleriniň hem üznüksiz üýtgeýändigine gözegçilik edilýär. Taze faza ýüze çyksa ýa-da ön bar bolan fazalaryň biri ýitse, onda sistemanyň häsiýetleri çürt-kesik üýtgeýär. Şonuň ýaly-da, hal diagrammasynda her bir faza ýa-da fazalar kompleksine degişli bolan geometrik şekil gabat gelýär.

Fiziki-himiki seljerme (seljerme), himiýada we himiýa tehnologiýasynda (metallurgiýada, silikatlaryň tehnologiýasynda, galurgiýada, suwuk garyndylaryň kowgusynda (peregonykasynda) hem-de geterogen sistemalary öwrenilende) maddalaryň özara öwrülüşigini öwrenmegiň häzirki zaman umumy ylmy-barlag usullarynyň biridir.

Häzirki wagtda giň ulanylýan fiziki-himiki seljerme usullarynyň biri termiki seljermedir. Bu usulda sistemanyň temperatura görä fazalarynyň sanynyň üýtgemegine gözegçilik edilýär. Ýagny bir komponentli sistemalar üçin hal diagrammasy düzülendäki ýaly iki komponentli sistemanyň temperatura–wagt, gyzdymak we sowat-

mak egrileri alynýar. Şol egrileriň esasynda bolsa, edil öňki ýaly usul bilen hal diagrammasy düzülýär (2.4-nji surat).

Bir komponentli sistemalarda faza öwrülişik hadysalaryny ýazyp beýan etmek üçin Gibbsiň-Dýugemiň deňlemelerinden peýdalanýlar.

Termodinamikanyň ikinji kanunynyň esasynda şeýle deňlemäni ýazyp bileris:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{dT}.$$

Deňagramlylyk ýagdaýynda geçýän öwrülişikli hadysalar üçin:

$$dS = \frac{\delta Q}{dT}.$$

Bu ýerden, hemişelik temperaturada geçýän faza öwrülişik hadysalary üçin, üýtgän ýylylyk görnüşindäki energiýany tapyp, ony hem termodinamikanyň birinji kanunynyň deňlemesinde ýerinde goýsak, termodinamikanyň birinji we ikinji kanunlarynyň birleşdirilen şeýle deňlemesini alarys:

$$\begin{aligned}\delta Q &= TdS; \\ TdS &= dU - pdV.\end{aligned}$$

Bu deňlemeden, ululyklaryň orunlaryny üýtgetmek bilen alarys:

$$-dU = -TdS - pdV$$

ýa-da

$$\begin{aligned}dU &= TdS - pdV; \\ dU &= TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i.\end{aligned}\tag{2.4}$$

Gibbsiň deňlemesinde (2.4) entalpiýanyň bahasyny ýerinde goýsak, iş daşky basyşa garşy ýerine ýetirilýän ýagdaýda, şeýle deňlemäni alarys:

$$\begin{aligned}dG &= dH - TdS; \\ dH &= dU + pdV; \\ dG &= dU + pdV - TdS.\end{aligned}$$

Açyk sistema üçin bu deňleme şeýle ýazylýar:

$$dG = dU + pdV - TdS + \sum \mu_i dn_i.$$

Deňagramlylyk wagtynda içki energiýanyň üýtgemesi nola deň ($dU = 0$). Onda, içki energiýanyň üýtgemesiniň bahasyny ýerine goýup, Gibbs-Dýugemiň deňlemesini alarys:

$$dG = pdV - TdS + \sum \mu_i dn_i. \quad (2.5)$$

Deňagramlylyk wagtynda Gibbsiň potensialynyň üýtgemesi nola deň ($dG = 0$). Ony (2.5) deňlemede ýerine goýup, şeýle deňlemäni alarys:

$$0 = pdV - TdS + \sum \mu_i dn_i.$$

Bu deňlemäni şeýle hem ýazmak bolar:

$$pdV - TdS + \sum \mu_i dn_i = 0;$$

$$-TdS + pdV + \sum \mu_i dn_i = 0$$

Entropiýa we göwrüm üýtgemeýän bolsa, onda:

$$-dT + Vdp + \sum \mu_i dn_i = 0;$$

$$dG = pdV - TdS + \sum \mu_i dn_i.$$

Gibbs-Dýugemiň deňlemesiniň getirilip çykarylyşy şeýle yzygiderlilikde amala aşyrylýar. Termodinamikanyň ikinji kanunynyň esasynda şeýle deňlemäni ýazyp bileris:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{dT}.$$

Deňagramlylyk ýagdaýynda geçýän öwrülişikli hadysalar üçin:

$$dS = \frac{\delta Q}{dT}.$$

Bu ýerden, hemişelik temperaturada geçýän faza öwrülişik hadysalary üçin, üýtgän ýylylyk görnüşindäki energiýany tapyp, ony hem termodinamikanyň birinji kanunynyň deňlemesinde ýerinde goýup, şeýle deňlemeleri alarys:

$$\delta Q = TdS;$$

$$TdS = dU - pdV;$$

$$-dU = -TdS - pdV$$

ýa-da

$$dU = TdS - pdV.$$

Açyk sistema üçin bu deňleme şeýle ýazylyýar:

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i$$

Soňky alnan deňleme termodinamikanyň birinji we ikinji kanunlarynyň birleşdirilen deňlemesi diýip atlandyrylýar.

Gibbsiň deňlemesinde entalpiýanyň bahasyny ýerinde goýup, iş daşky basyşa garşy ýerine ýetirilen ýagdaýynda, şeýle deňlemeleri alarys:

$$dG = dH - TdS;$$

$$dH = dU - pdV;$$

$$dG = dU + pdV - TdS.$$

Açyk sistema üçin, bu deňleme şeýle ýazylyýar:

$$dG = dU + pdV - TdS + \sum \mu_i dn_i.$$

Deňagramlylyk wagtynda içki energiýanyň üýtgemesi nola deň ($dU = 0$), onda:

$$dG = pdV - TdS + \sum \mu_i dn_i.$$

Entropiýa we göwrüm (kondensirlenen madda üçin) üýtgemeýän bolsa, hem-de emele gelen gaz (bug) halyndaky madda sistemadan çykyp gidýän bolsa (mysal üçin, bugarmak, wozgonka we beýl.) bu deňleme şeýle ýazylyýar:

$$dG = Vdp - SdT + \sum \mu_i dn_i. \quad (2.6)$$

Deňagramlylyk wagtynda Gibbsiň potensialynyň üýtgamele-ri hem nola deň ($dG = 0$). Ony hem ýerine goýup, şeýle deňlemäni alarys:

$$0 = Vdp - SdT + \sum \mu_i dn_i.$$

Bu deňlemäni şeýle görnüşde ýazmak bolar:

$$pdV - TdS + \sum \mu_i dn_i = 0;$$

$$-TdS + pdV + \sum \mu_i dn_i = 0.$$

Bugarmak we wozgonka hadysalarynda sistemadan maddalar çykyp gidýändigini sebäpli, Gibbs-Dýugemiň deňlemesi şeýle ýazylyar:

$$-SdT + Vdp - \sum \mu_i dn_i = 0. \quad (2.8)$$

Bugarmak we wozgonka hadysalary bilen baglanyşykly geçýän faza öwürülişik hadysalaryny ýazyp beýan etmekde Gibbs-Dýugemiň deňlemesinden (2.7) başga Klauzius-Klapeýronyň deňlemesinden hem giňden peýdalanylýar. Klauzius-Klapeýronyň deňlemesi şeýle çykarylýar. Deňagramlylyk wagtynda faza deňagramlylygynyň islendik nokadynda maddanyň bir molunyň potensial energiýasy (himiki potensialy) hemişelikdir:

$$dG'_m = dG''_m.$$

Edil şonuň ýaly-da Gibbs-Dýugemiň deňlemesiniň beýleki düzüm bölekleri hem deňdirler:

$$-S'_m dT + V'_m dp = -S''_m dT + V''_m dp.$$

Bu deňlemeden 1 mol maddanyň wozgonkasy üçin aşakdaky ýaly özgertmeleri geçirip, şeýle deňlemäni alarys:

$$\frac{-S'_m dT}{dT} + \frac{V'_m dp}{dT} = \frac{-S''_m dT}{dT} + \frac{V''_m dp}{dT};$$

$$-S'_m + \frac{V'_m dp}{dT} = -S''_m + \frac{V''_m dp}{dT};$$

$$-S'_m + S''_m = -\frac{V'_m dp}{dT} + \frac{V''_m dp}{dT};$$

$$S''_m - S'_m = \frac{V'_m dp}{dT} - \frac{V''_m dp}{dT};$$

$$S''_m - S'_m = \frac{dp}{dT} (V''_m - V'_m);$$

$$\frac{S''_m - S'_m}{V''_m - V'_m} = \frac{dp}{dT}$$

ýa-da olaryň orunlaryny çalşyrmak bilen alarys:

$$\begin{aligned}\frac{dp}{dT} &= \frac{S''_m - S'_m}{V''_m - V'_m}, \\ \frac{dp}{dT} &= \frac{S''_m - S'_m}{V''_m - V'_m} = \frac{\Delta S_m}{\Delta_f V_m}, \\ \Delta S_m &= \frac{\Delta_f H_m}{T}, \\ \frac{dp}{dT} &= \frac{\Delta_f H_m}{T \Delta_f V_m},\end{aligned}\tag{2.8}$$

bu ýerde $\Delta_f H_m$ – deňagramlyk ýagdaýynda bolup geçýän faza deňagramlylygynyň molýar entalpiýasy.

Soňky alnan (2.8) deňlemä Klauziusyň deňlemesi diýilýär. Bu deňlemedäki kondensirlenen maddanyň (suwuklyk ýa-da gaty madda) göwrüminiň, gaz fazadaky maddanyň göwrümine garanda örän azdygy sebäpli, ony hasaba almasak hem bolýar. Onda bu deňlemä faza öwrülişikde bolup geçýän göwrüminiň üýtgemesine derek, gaz (bug) halyndaky maddanyň molýar göwrümini goşup alarys:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_f H_m}{TV_m^{gaz}}.$$

Bu deňlemedäki gaz (bug) halyndaky maddanyň molýar göwrüminiň bahasyny $n = 1 \text{ mol}$ bolanda Mendeleýew-Klapeýronyň deňlemesinden alyp ýerinde goýmak bilen, şeýle deňlemäni alarys:

$$\begin{aligned}pV &= RT; \\ V &= \frac{RT}{p}; \\ \frac{dp}{dT} &= \frac{p \Delta_f H_m}{RT^2}.\end{aligned}\tag{2.9}$$

Soňky alnan (2.9) deňleme faza öwrülişik hadysasy üçin Klauzius-Klapeýronyň deňlemesi diýip atlandyrylýar. Faza öwrülişiginiň ýylylyk effekti temperatura bagly däl. Onda üýtgeýän ululyklary deňlemäniň iki gapdalyna bölüp, çäkli integrirläp, alarys:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p\Delta_f H}{RT^2};$$

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{dT} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_f H}{R} \frac{dT}{T^2}.$$

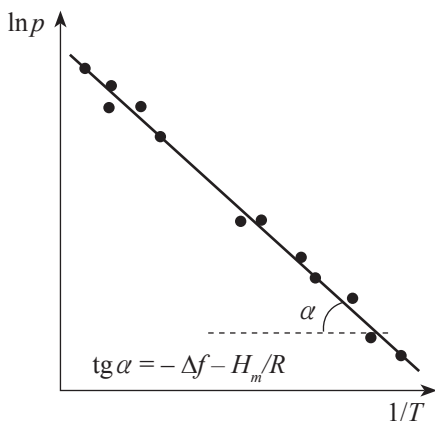
Şonda dürli temperaturada basyşyň üýtgemesi boýunça faza öwrülişiginde bolup geçýän entalpiýanyň üýtgemesini hasaplamagyň deňlemesini alarys:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_f H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2.9)$$

ýa-da bu deňlemäni şeýle görnüşde ýazmak bolar:

$$\Delta_f H = \frac{R \ln \frac{p_2}{p_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}.$$

Bugarma entalpiýasyny kesgitlemek üçin şeýle usuldan peýdalanylýar. Bu ýagdaýda alnan tejribäni maglumatlardan peýdalanyň, aşakdaky ýaly grafik gurulýar we grafik usuly bilen faza öwrülişik hadysasynyň entalpiýasyny hasaplap bolýar (2.5-nji surat).

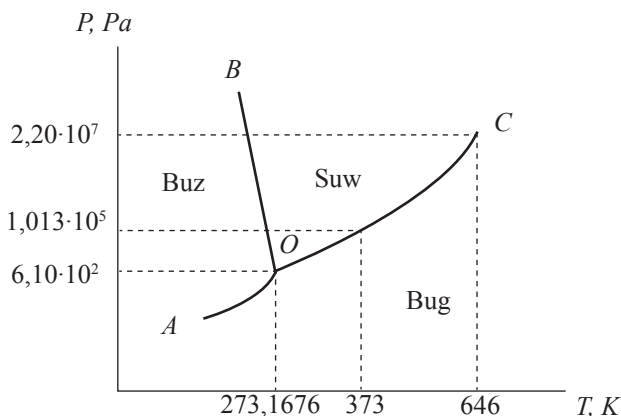


2.5-nji surat. Grafik usuly bilen faza öwrülişik hadysasynyň entalpiýasynyň hasaplanylşy

2.3. Bir komponentli sistemalar

Suwuň hal diagrammasy we onuň termodinamik häsiýetleri.

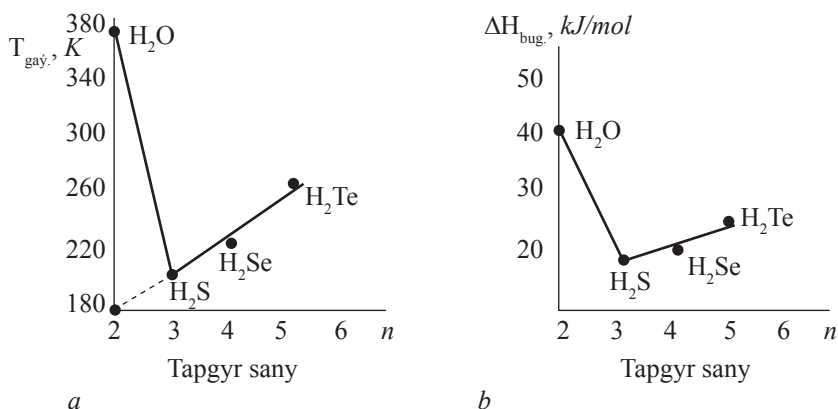
Daşky gurşawyň basyşynda suwuň hal diagrammasyny şeýle göz önüne getirmek bolar (2.6-njy surat).



2.6-njy surat. Suwuň hal diagrammasy

Hal diagrammasyndan görnüşi ýaly, suw $273,1676 K$ ($0,0076^\circ C$) temperaturada we $6,10 \cdot 10^2 Pa$ ($0,006 atm$) basyşda şol bir wagtda suwuk, gaty we gaz hallarynyň arasynda deňagramlylyk ýagdaýynda bolup, oňa suwuň üçleýin nokady diýilýär. Hal diagrammasyndan görnüşi ýaly, suwuň $273,16 K$ ($0^\circ C$) temperaturada doňmagy we $373,16 K$ ($100^\circ C$) temperaturada gaýnamagy daşky gurşawyň basyşynda bolup geçýär. Hal diagrammasyndaky K nokada gabat gelýän $2,20 \cdot 10^7 Pa$ ($0,006 atm$) basyş we $646 K$ ($373^\circ C$) temperatura deňşililikde suwuň kritiki basyşy we kritiki temperaturasydyr. Şol basyşdan ýokary basyşda we şol temperaturadan ýokary temperaturada suw diňe bir fazaly bolup bilýär. Ol nokada suwuň kritiki nokady diýilýär.

Elementleriň periodik sistemasynda VIA toparçanyň elementleriniň düzümi boýunça birmeňzeş bolan wodorodly birleşmeleriniň fiziki we termodinamik häsiýetleri deňeşdirilende suwuň birnäçe anomal häsiýetleriniň ýüze çykmagy (2.7-nji surat) onuň molekulasyň elektron gurluşynyň aýratynlyklary (molekuladaky kislorod atomynyň

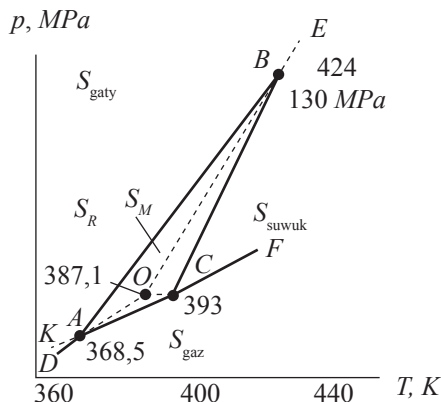


2.7-nji surat. Suwuň anomal häsiýetleri:
***a* – gaýnamak temperaturasy; *b* – bugarmak entalpiýasy**

sp^3 gibril ýagdaýda bolmagy), molekullarynyň arasynda energiýasy uly bolan wodorod baglanyşyklarynyň barlygy bilen düşündirilýär.

Kükürdiň hal diagrammasy we onuň termodinamik häsiýetleri. Eger maddalar kristal gurluşy bilen tapawutlanýan birnäçe allotropik görnüşlerde bolup bilýän bolsalar, onda P – T diagrammasyndan monotrop we enantiotrop (allotropik) faza öwrülişikleri tapawutlandyrmak gerek.

Kükürdiň hal diagrammasyndan (2.8-nji surat) görnüşi ýaly, dürli temperaturada we basyşda kükürt dürli allotropik görnüşleriniň arasynda öwrülişikli ýagdaýda hem-de dürli faza ýagdaýlarynda bolýar.



2.8-nji surat. Kükürdiň P – T diagrammasy

Kükürdiň faza öwrülişiginde onuň dört hili faza ýagdaýy: romb şekilli kükürt (α -S), monoklin kükürt (β -S), suwuk haldaky kükürt (S_{suwuk}) we bug haldaky kükürt (S_{bug}) tapawutlandyrylýar.

Otag temperaturasynda kükürdiň α -modifikasiýasy (romb şekilli kükürt) durnuklydyr. Kükürdiň durnukly modifikasiýasy bolan α -S 368,5 K temperaturada β -S öwrülýär. Kükürdiň β -modifikasiýasy monoklin kükürt diýip atlandyrylýar. Otag temperaturasynda saklananda β -S kem-kemden α -S öwrülýär. Şol öz-özünden bolup geçýän modifikasiýa öwrülişigi enantiotrop öwrülişigidir. Eger daşky şertler üýtgedilende madda bir modifikasiýadan beýleki modifikasiýa geçýän bolsa, hem-de madda başlangyç şertlerde saklananda öňki modifikasiýasyna gaýdyp gelýän bolsa, şeýle modifikasiýa öwrülişigine enantiotrop faza öwrülişigi diýilýär. Enantiotrop faza öwrülişiginde sistemanyň izobar potensialy üýtgemeyär ($\Delta G^\circ = 0$). 368,5 K temperaturada kükürt iki hili (α -S we β -S) allotropik modifikasiýalarynyň arasynda deňagramlylyk ýagdaýyndadyr.

Kükürdiň hal diagrammasynda dört sany üçleýin nokatlar (A , B , C we O) bardyr. A nokatda 368,5 K temperaturada iki sany gaty fazanyň, ýagny α -S we β -S arasynda, hem-de olaryň bug halyndaky (gaz fazadaky) kükürt bilen deňagramlylyk ýagdaýynda faza öwrülişikleri bolup geçýär. Bu nokatda sistemanyň erkinlik derejesi nola deňdir.

C nokatda 393 K temperaturada monoklin kükürt suwuk hala geçýär. Bu nokatda hem sistemanyň erkinlik derejesi nola deňdir. 393 K temperaturada β -S, S bug we S suwuk fazalaryň arasynda deňagramlylyk ýagdaýynda faza öwrülişikleri bolup geçýär.

B nokatda 424 K temperaturada α -S, β -S we S suwuk fazalaryň arasynda deňagramlylyk ýagdaýynda faza öwrülişikleri bolup geçýär.

O nokatda bolsa, 387,1 K temperaturada kükürdiň durnuksyz ýagdaýda β -S, S bug we S suwuk fazalaryň arasynda deňagramlylyk ýagdaýynda faza öwrülişikleri bolup geçýär.

Eger madda bellibir şertlerde bir modifikasiýadan beýleki modifikasiýa geçip bilýär. Täze emele gelen modifikasiýasynyň öňki halyna gaýdyp gelmegi mümkin bolmasa, onda şeýle polimorf öwrülişige monotrop faza öwrülişigi diýilýär. Mysal üçin, grafit ýagdaýdaky uglerod bellibir şertlerde almaza öwrülip bilýär, ýöne emele gelen almazy, başky şertlerde (adaty şertlerde) goýmak bilen ony grafite öwürip bolmaýar.

2.4. Iki komponentli sistemalaryň hal diagrammalary

Iki komponentli kondensirlenen sistemalaryň düzümine baglylykda hal diagrammalarynyň birnäçe aýratynlyklary bardyr. Iki komponentli kondensirlenen sistemalaryň aýratynlyklary boýunça tapawutlanýan hal diagrammalaryna:

- ewtektikaly hal diagrammalary;
- kongruent ereýän we inkongruent ereýän himiki birleşmeli hal diagrammalary;
- suwuk we gaty fazalarda çäksiz we çäkli gatysýan maddaly hal diagrammalary degişlidir.

Iki komponentli kondensirlenen sistemalarda $K = 2$ (iki dürli gaty madda, iki dürli suwuk halyndaky madda ýa-da suwuk we gaty madda bolup bilerler), fazalaryň sany $F = 3$ (gaty, suwuk we gaz) we güýçleriň sany hem iki $n = 2$ bolsa (temperatura we sistemanyň düzümi), onda sistemanyň erkinlik derejesi şeýle hasaplanýar:

$$C = K - F + n = 2 - 3 + 2 = 1.$$

Iki we üç komponentli sistemalar üçin basyş hemişelikdir diýen goşmaça şert kabul edilýär.

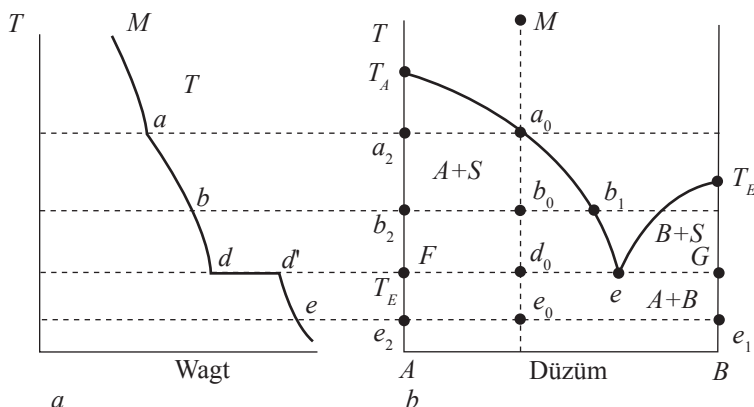
Eger basyş hemişelik (şonda täsir edýän güýçleriň sany bire deň) bolsa, ýagny $n = 1$ bolsa, onda sistemanyň erkinlik derejesi nola deň bolýar:

$$C = K - F + n = 2 - 3 + 1 = 0.$$

Iki komponentli sistemalaryň erkinlik derejesi üçden uly bolup bilmeýär. Bu ýagdaý haçanda sistemanyň fazalarynyň sany 1-e deň, ýagny $F = 1$ bolanda ýüze çykýar:

$$C = K - F + n = 2 - 1 + 2 = 3.$$

Ewtektikaly hal diagrammalary. Eger iki dürli gaty maddalar (A we B komponentler) özara täsirleşip himiki birleşme emele getirmeýän bolsalar ýa-da bir-birlerinde eräp gaty ergini emele getirmeýän bolsalar, onda olaryň ewtektikaly hal diagrammasy bolýar (2.9-njy surat).



2.9-njy surat. Iki komponentli sistemanyň ewtektikaly hal diagrammasy

Iki komponentli üç fazaly sistemada bolup geçýän faza öwrülişik hadysasyna iki sany güýç täsir edýän bolsa, onda şeýle sistema üçin erkinlik derejesi 1-e deňdir:

$$C = K - F + n = 2 - 3 + 2 = 1.$$

Iki sany gaty maddadan ybarat bolan sistemada basyş kondensirlenen fazalaryň deňagramlylygyna täsir etmeýär. Ol sistemadaky deňagramlylyga diňe temperatura täsir edýär. Şonuň üçin, şeýle sistemalar öwrenilende hemişelik basyşda, temperaturanyň täsiri öwrenilýär. Ýagny basyş hemişelik bolanda sistemanyň erkinlik derejesi nola deň bolýar:

$$C = K - F + n = 2 - 3 + 1 = 0.$$

Ewtektikaly hal diagrammasynda (14.1-nji surat) iki dürli gaty *a* we *b* maddalaryň gaty we suwuk hallarynyň arasyndaky deňagramlylyk we şol esasyda eremek temperaturasy bilen sistemanyň düzüminiň arabaglanyşygy görkezilendir. *a* we *b* maddalar bir-birlerinde eräp gaty ergini emele getirmeýändigleri sebäpli, olaryň garyndysynyň ereme temperaturasy sap *a* we sap *b* kristal maddalaryň ereme temperaturasyndan pes bolýar. Hal diagrammasyndaky T_A we T_B nokatlar, deňşlilikde *a* we *b* komponentleriň eremek temperaturasyna gabat gelyär. TAE egri rasplawyň düzümine gabat gelyär. Onuň üstündäki her bir nokat sistemanyň düzümindäki kristal *a* maddanyň rasplaw

bilen deňagramlylygyny ýa-da berlen temperaturada a maddanyň rasplawdaky ereýjiligi görkezýär. TBE egrisi hem rasplawyň düzümine gabat gelyär. Onuň üstündäki her bir nokat sistemanyň düzümindäki kristal b maddanyň rasplaw bilen deňagramlylygyny ýa-da berlen temperaturada b maddanyň rasplawdaky ereýjiligi görkezýär. TAE we TBE egrilere başgaça likwidusyň egrileri (çyzyklary) hem diýilýär.

TAE we TBE egrileriň kesişýän nokady bolan e nokat şol bir wagtda a hem b kristal maddalaryň rasplaw bilen deňagramlylyk ýagdaýyndaky düzümini görkezýär. Şol E nokada başgaça ewtektika nokady hem diýilýär. Ewtektiki düzüme gabat gelyän düzümi bolan rasplawa ewtektiki rasplaw, şol rasplawyň emele gelyän TE temperaturasynda ewtektiki temperatura diýilýär. Ewtektiki temperatura ereýjiligi iň pes bolan ewtektiki garyndynyň eremek temperaturasynda gabat gelyär. Ewtektiki temperaturada a we b maddalaryň bilelikde çökmegi netijesinde emele getiren maýdaja kristallarynyň garyndysyna gaty ewtektika diýilýär. Gaty ewtektika iki sany gaty fazadan, ýagny a we b kristal maddalaryň emele getiren fazalaryndan ybaratdyr. fg çyzyga ewtektiki göni çyzyk ýa-da solidusyň çyzygy diýilýär. Şol çyzykdan aşakda suwuk faza bolmaýar.

Ewtektikaly hal diagrammanyň dört bölümi tapawutlandyrylýar. $TAETB$ döwür çyzygyň ýokarky böleginde – a we b maddalaryň bir fazaly rasplawy; $TAFE$ bölümde – a maddanyň kristallary bilen b madda baý bolan rasplawy; $TEGE$ bölümde – b maddanyň kristallary bilen a madda baý bolan rasplawy; $AFGB$ bölümde bolsa, a we b maddalaryň kristallary saklanýar.

Suratdan görnüşi ýaly (2.9-njy sur. ser.), hal diagrammasynda görkezilen m şekil işjeň nokatdan başlaýan çyzyk boýunça sistemany şeýle häsiýetlendirmek bolar. $TAETB$ döwür çyzygyň ýokarysynda ýerleşen m nokatda sistemanyň erkinlik derejesi 2-ä deňdir:

$$C = K - F + n = 2 - 1 + 1 = 2.$$

m nokatda a we b maddalar suwuk halyna bolup, olar bir fazaly gomogen sistemany emele getirýärler. Bu sistemanyň fazalaryň sanyny üýtgetmezden onuň halyny kesgitleýän iki sany parametri: temperaturany we sistemanyň düzümini bellibir çäklerde üýtgedip bolýar.

Temperaturany a_o nokatdan sähelçe pese düşer ýaly peseldilende, sistemada a maddanyň kristallary çöküp başlaýar. Bu ýagdaýda sistemanyň erkinlik derejesi 1-e deňdir:

$$C = K - F + n = 2 - 2 + 1 = 1.$$

Şonda sistema iki sany fazanyň arasynda TAE egri boýunça deňagramlylyk ýagdaýyndadyr.

Temperaturany peseltmegi mundan beýläk hem dowam etdirsek, onda a maddanyň kristallarynyň çökmegi dowam edýär. Şonda rasplawda b madda baýlaşýar.

Temperaturany peseltmegi b_o nokada çenli dowam etdirip, şol temperaturada sistemany şeýle häsiýetlendirip bolýar. Şol b_o nokat boýunça geçirilen absissalar okuna parallel bolan göni çyzygyň koordinatalar okuny kesýän b_2 nokady arassa a maddanyň kristallaryna gabat gelýär, b_1 nokat bolsa, deňagramlylyk ýagdaýynda bolan iki komponentli iki fazaly rasplawa gabat gelýär.

Sistemany sowatmak bilen TAE egri boýunça E nokada gabat gelýän temperaturada şol bir wagtda üç fazanyň: iki sany (a we b) gaty fazalar bilen suwuk (rasplaw) fazanyň arasynda deňagramlylyk ýagdaýy ýüze çykýar. Ýagny e nokada ýetilende sistemanyň erkinlik derejesi 0-a deňdir:

$$C = K - F + n = 2 - 3 + 1 = 0.$$

Bu nokatda sistemanyň temperaturasyny, düzümini hem-de fazalaryň sanyny üýtgetmezden üýtgedip bolmaýar. Ewtektika nokadynda ewtektiki kristalyň çökmekligi tejribede sowatmak (ýa-da gyzdirmek) egrisinde (2.9-njy *a surat*) da' göni çyzyga gabat gelýär.

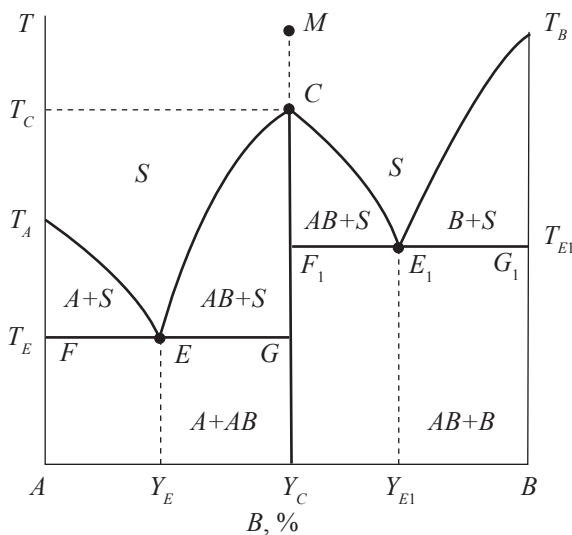
fg çyzykdan aşakda sistemada suwuk faza ýitýär we bu ýagdaýda hem sistemanyň erkinlik derejesi bire deňdir, ýagny iki sany a we b gaty fazalardan ybarat bolan düzümiň üýgemän galmagy bilen temperaturany bellibir çäklerde üýtgedip bolýar.

$$C = K - F + n = 2 - 2 + 1 = 1.$$

Ýagny, bu ýagdaýda sistemanyň erkinlik derejesi bire deňdir.

Hal diagrammasynda sowatmak bilen baglanyşykly (2.9-njy *b surat*) Ma_bE çyzyk boýunça geçýän hadysa kristallaşmak hadysasy bolup, ol çyzyga gabat gelýän ýola kristallaşmagyň ýoly diýilýär.

Kongruent ereýän we inkongruent ereýän himiki birleşmeli hal diagrammalary. Eger-de iki komponentli sistemany düzyän komponentler gyzdyrylanda dargamaýan birleşmäni emele getirýän bolsalar (mysal üçin, Cu we Mg), onda likwidusyň egrisinde iki ýa-da emele gelýän birleşmeleriň sanyna görä birnäçe ewtektika nokatlary hem-de her iki ýanaşyk ewtektika nokatlarynyň arasynda likwidusyň egrisiniň maksimumy bolýar. Likwidusyň egrisiniň her bir ewtektika nokatlarda we olaryň arasyndaky maksimuma gabat gelýän nokatlarda sistemanyň erkinlik derejesi nola deňdir. Likwidusyň egrisiniň maksimumyna gabat gelýän nokatda iki komponentli sistemany düzyän maddalaryň emele getiren birleşmesiniň ilkinji emele gelen kristallary rasplaw bilen deňagramlylyk ýagdaýynda bolýar. Arassa maddanyň kristallarynyň emele gelmegi şol maksimuma gabat gelýän temperaturada we düzümdə bolup geçýär. Iki sany ewtektika nokatly we olaryň arasynda likwidusyň egrisiniň bir maksimumy bolan ýagdaýda, şol maksimumyň iki gapdalynda, degişlilikde çep gapdalynda a maddanyň kristallary bilen ab birleşmäniň kristallaryndan, sag gapdalynda bolsa, b maddanyň kristallary bilen ab birleşmäniň kristallaryndan ybarat bolan garyndylar emele gelýär (2.10-njy surat).

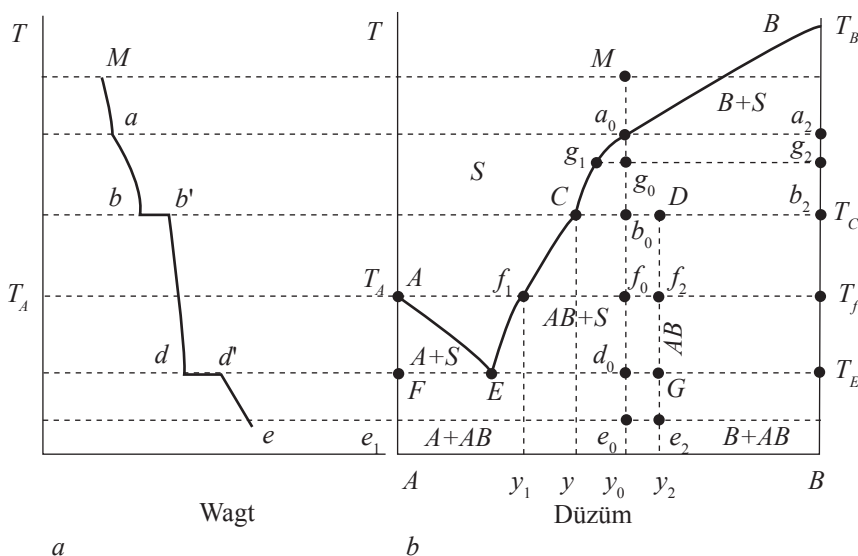


2.10-njy surat. Gyzdyrylanda dargamaýan birleşmäni emele getirýän iki komponentli sistemanyň hal diagrammasy

Gyzdyrylanda dargamaýan birleşmäniň emele gelmegine kongruent ereýän birleşmäniň emele gelmegi diýlip aňladylýar. Mysal üçin, Cu we Mg metallaryň garyndysy kongruent ereýän Cu_2Mg we CuMg_2 ýaly birleşmeleri emele getirýär. Gyzdyrylanda dargayän birleşmäniň emele gelmegi bolsa, inkongruent ereýän birleşmäniň emele gelmegi diýlip aňladylýar. Mysal üçin, $\text{NaCl-H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ we beýlekiler dürli düzümlü inkongruent ereýän birleşmeler bolan kristallogidratlary we akwakompleksleri emele getirýärler (2.11-nji surat).

Inkongruent ereýän birleşmeleri emele getirýän maddalardan ybarat bolan iki komponentli sistemalaryň hal diagrammasynda birleşmäniň dargama temperaturasyna gabat gelýän likwidusyň egrisiniň üstündäki c nokatdan ýokarda diňe şol kristallogidraty ýa-da akwakompleksi emele getiren maddanyň sap özi bolýar. Şol maddanyň dargamagyna gabat gelýän nokatda sistema bir wariantlydyr. Ýagny, bu nokatda sistemanyň erkinlik derejesi 1-e deň bolýar, sebäbi bu ýagdaýda sistema bir komponentlidir:

$$C = K - F + n = 1 - 3 + 1 = 1.$$



2.11-nji surat. Gyzdyrylanda dargayän birleşmäni emele getirýän iki komponentli sistemanyň hal diagrammasy

Şol c nokat geçiş nokady ýa-da başgaça peritektika nokady diýlip atlandyrylýar. Geçiş nokadyna gabat gelýän TC temperatura peritektik temperatura diýilýär. Peritektiki temperaturada deňagramlylyk ýagdaýynda emele gelen rasplawa peritektiki rasplaw diýilýär. Peritektika nokadynda, ewtektika nokadyndakydan tapawutlylykda, deňagramlylyk ýagdaýynda üç sany faza (iki sany gaty faza we rasplaw) bolup, gaty fazalaryň biri eräp ergine geçýär, beýlekisi bolsa, kristallaşýar.

Sowatmak egrisinde (2.11-nji a surat) peritektika nokady bb' göni çyzyga gabat gelýär. Sistema sowadylanda b_0 nokatda (2.11-nji b surat) ön kristal halda bolan b madda doly ergine geçýär. Şol nokatdan aşakda ab maddanyň kristallary we rasplawy bolup, sistemanyň erkinlik derejesi 1-e deňdir:

$$C = K - F + n = 1 - 2 + 2 = 1.$$

Temperatura mundan beýläk peseldilende alynýan sistemanyň hal diagrammasy iki komponentli ewtektikaly sistemanyň hal diagrammasyna gabat gelýär.

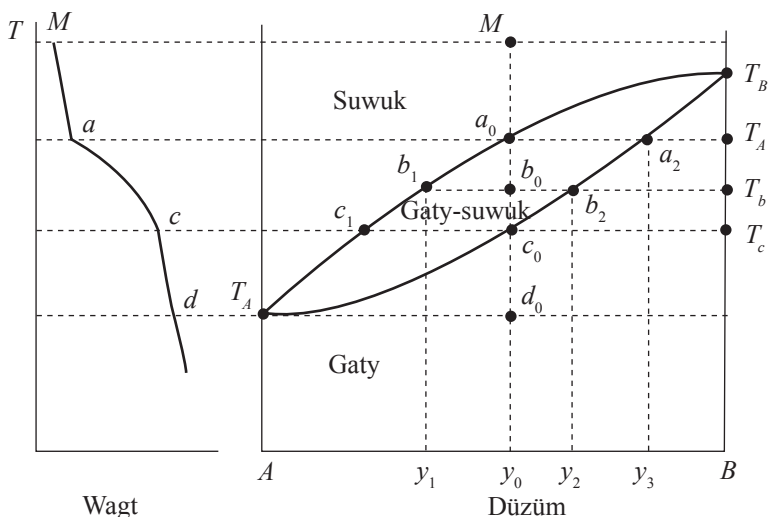
Suwuk we gaty fazalarda çäksiz we çäkli gatyşýan maddaly hal diagrammalary. Gaty erginlere bertollitler degişlidirler. Bertollitler sada we çylşyrymly maddalar tarapyndan emele getirilip bilner. Gaty erginleriň aşakdaky iki hili topary tapawutlandyrylýar:

- kristal gözenekleriň burçlaryndaky ionlaryň çalşylmagy bilen emele gelen gaty erginler (çalşylan gaty erginler);
- kristal gözeneklere keseki atomlaryň girizilmegi bilen emele gelen gaty erginler (girizilen gaty erginler).

Çalşylan gaty erginlere K_2SO_4 we Rb_2SO_4 , $KMnO_4$ we $KClO_4$ ýaly ion kristal gözenekli gaty maddalaryň emele getiren erginleri mysal bolup biler.

Girizilen gaty erginlere Cu we Au, Ag we Pt ýaly metal kristal gözenekli gaty maddalaryň emele getiren erginleri, metallarda erdilen metal däl maddalaryň emele getiren gaty erginleri (Fe+C) we beýlekiler (Grafit+Fe) mysal bolup bilerler.

Çäksiz gatyşýan gaty we suwuk halyndaky maddalaryň emele getiren erginleriniň hal diagrammalary birmeňzeşdir (2.12-nji surat). Solidusyň üstündäki $T_{A_0}T_{B_0}$ çyzykdan aşakda diňe gaty ergin bardyr.



2.12-nji surat. Çäksiz gatysýan komponentleri bolan gaty erginleriň hal diagrammasy

Likwidusyň üstündäki $T_A a_0 T_B$ çyzykdan ýokarda diňe suwuk ergin bardyr. Likwidus bilen solidusyň çyzyklarynyň arasynda bolsa, özara deňagramlylyk ýagdaýynda bolan gaty hem suwuk erginler bardyr. Şeýle işjeň m nokatda sistema suwuk iki komponentli bir fazaly halynda bolup, T_a temperaturada a_0 nokatda gaty erginiň kristallary emele gelip başlaýar.

Temperaturany T_B -den T_c -e çenli üýtgedilende likwidusyň $a_0 b_1 c_1$ çyzygynyň üstünde gaty ergin bilen düzüminde gaty hem suwuk ergini saklaýan fazalaryň arasynda deňagramlylyk bolup, ol çyzygyň üstünde erkinlik derejesi 1-e deňdir:

$$C = K - F + n = 2 - 2 + 1 = 1.$$

Şonda temperaturanyň her bir bahasyna suwuk we gaty erginleriň kesgitli düzümleri gabat gelýär. Mysal üçin, şeýle işjeň b_0 nokatda y_0 düzümlü sistema y_1 düzümlü suwuk erginden (b_1 nokat) we y_2 düzümlü gaty erginden (b_2 nokat) ybarat bolan iki sany fazadan ybaratdyr.

Suwuk fazalarda çäkli we çäksiz ereýän maddaly hal diagrammalary bilen «Erginler» temasynda has içgin tanyş bolarys.

Hal diagrammasy diňe bir sistemada bar bolan fazalaryň sany we olaryň arasyndaky deňagramlylygyny beýan etmän, eýsem

şol fazalaryň arasyndaky massa gatnaşyklaryny hem häsiýetlendirip bolýar. Eger-de iki komponentden ybarat bolan islendik sistemanyň düzümindäki komponentleriň umumy massasy belli bolsa, onda hal diagrammasynyň iki dürli fazadan ybarat bolan bölümünde saýlanylyp alnan islendik nokat boýunça şol nokada gabat gelýän maddalaryň massalaryny ryçag düzgüniniň deňlemesi boýunça hasaplap bolýar. Mysal üçin, 2.11-nji we 2.12-nji suratlar boýunça saýlanylyp alnan f_0 we b_0 şekil işeň nokatlarda, degişlilikde ab maddanyň ýa-da ergindäki haýsydyr bir fazany emele getirýän maddanyň massasyny şeýle hasaplamak bolar:

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{y_0 - y_1}{y_2 - y_0}$$

ýa-da

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{y_2 - y_0}{y_0 - y_1}.$$

Islendik ýagdaýda komponentleriň massalarynyň (m_1 we m_2) jemi erginiň massasyna (m_0) deňdir:

$$m_1 + m_2 = m_0.$$

1-nji mysal. 2.12-nji surat boýunça NaCl we H₂O ybarat bolan sistema üçin $y_0 = 30\%$; $y_1 = 24\%$; $y_2 = 62\%$ we $m_0 = 80$ g bolsa, onda:

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{y_0 - y_1}{y_2 - y_0};$$

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{30 - 24}{62 - 30};$$

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{6}{32};$$

$$\frac{m_2}{m_1} = 0,1875;$$

$$m_2 = 0,1835 m_1;$$

$$m_0 = m_1 + m_2;$$

$$80 = m_1 + 0,1835 m_1 = 1,1835 m_1;$$

$$m_1 = \frac{80}{1,1835} = 67,6 \text{ g};$$

$$m_2 = 0,1835 m_1 = 0,1835 \cdot 67,6 = 12,4 \text{ g}.$$

Jogaby: 67,6 g we 12,4 g.

2-nji mysal. Eger NaCl we H₂O ybarat bolan sistema üçin $y_0 = 50\%$; $y_1 = 24\%$; $y_2 = 62\%$ we $m_0 = 80$ g bolsa, onda:

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{y_0 - y_1}{y_2 - y_0};$$

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{50 - 24}{62 - 50};$$

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{26}{12};$$

$$\frac{m_2}{m_1} = 2,1666;$$

$$m_2 = 2,1666 m_1;$$

$$m_0 = m_1 + m_2;$$

$$80 = m_1 + 2,1666 m_1 = 3,1666 m_1;$$

$$m_1 = \frac{80}{3,1666} = 25,26 \text{ g};$$

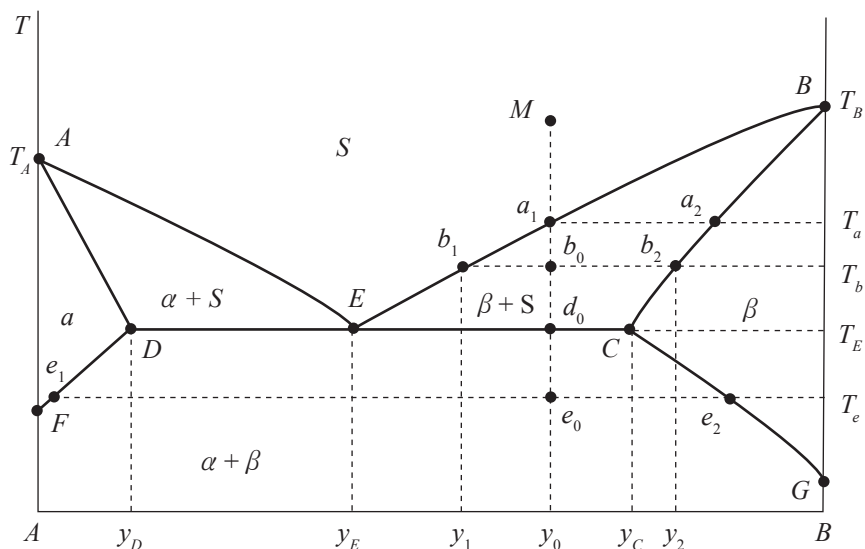
$$m_2 = 2,1666 m_1 = 2,1666 \cdot 25,26 = 54,74 \text{ g}.$$

Jogaby: 25,26 g we 54,74 g.

Çäkli gatysýan maddalaryň emele getiren erginleriniň hal diagrammasynyň iki görnüşi bolýar.

Temperaturanyň ähli çäklerinde durnukly bolan çäkli gatysýan maddalaryň emele getiren erginleriniň hal diagrammasynyň birinji görnüşi 2.13-nji suratda görkezilendir.

Likwidusyň egrileri bolan $T_A E$ we $T_B E$ çyzyklar suwuk halyndaky rasplaw bilen düzüminde kristal halyndaky α we β gaty erginlerini düzüminde saklaýan rasplawlaryň arasyndaky deňagramlylygy görkezýär. Solidusyň egrileri bolan $T_A D$ we $T_B C$ çyzyklar bolsa, α we β gaty erginler bilen deňagramlylyk ýagdaýynda bolan degişli gaty erginleri düzüminde saklaýan suwuk fazany görkezýär. $T_A D F$ we $T_B C G$



2.13-nji surat. Temperaturanyň ähli çäklerinde durnukly bolan çäkli gatyşýan maddalaryň emele getiren erginleriniň hal diagrammasy (birinji görnüş)

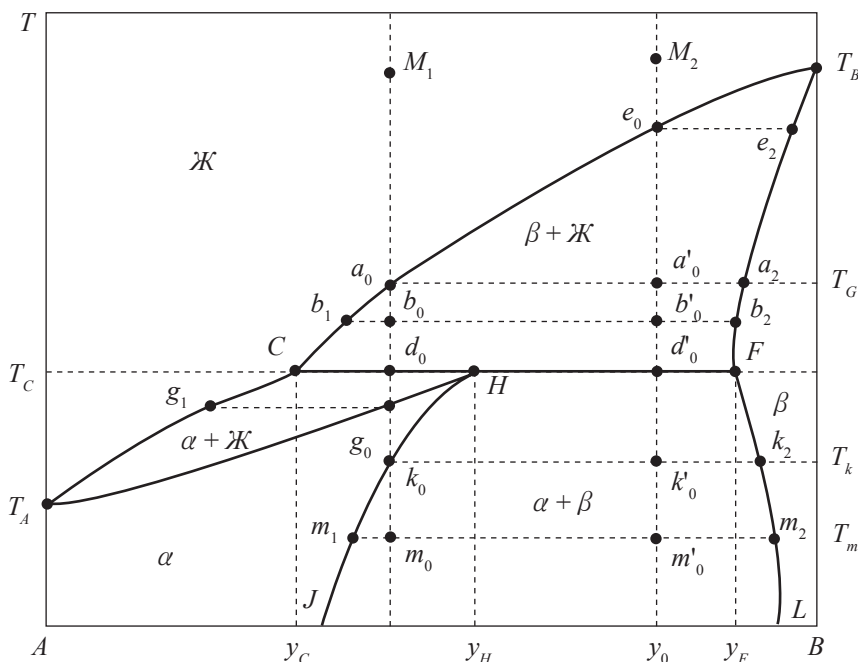
meýdançalarda degişlilikde α we β gaty erginlere gabat gelýär. DF we CG egriler bolsa, iki dürli gaty erginleriň arasyndaky deňagramlylygy görkezýär.

Sistemany şekil işjeň m nokatdan e nokada çenli sowadylanda, T_a nokat bilen T_E nokadyň aralygynda sistema iki fazaly we 1 wariantlydyr:

$$C = K - F + n = 2 - 2 + 1 = 1.$$

Sistema b_0 nokatda y_1 düzümlü rasplaw bilen (b_1 nokat) y_2 düzümlü gaty erginiň (b_2 nokat) arasynda deňagramlylyk ýagdaýynda bolup, sistema iki fazaly we iki komponentlidir. Bu ýagdaýda hem sistema iki fazaly we bir wariantlydyr.

T_E temperaturada d_0 şekil işjeň nokatda y_C düzümlü β gaty ergin bilen (c nokat), y_D düzümlü α gaty ergin (d nokat) we y_E düzümlü rasplaw (e nokat) deňagramlylyk ýagdaýyndadyrlar. e ewtektik nokatda α we β gaty erginleriň y_D we y_C düzümlü kristallary çököp başlaýar (d we c nokatlar).



2.14-njy surat. Gaty erginleriň biri temperaturanyň bellibir bahasyna çenli durnukly bolanda çäkli gatyşýan maddalaryň emele getiren erginleriniň hal diagrammasy (II görnüş)

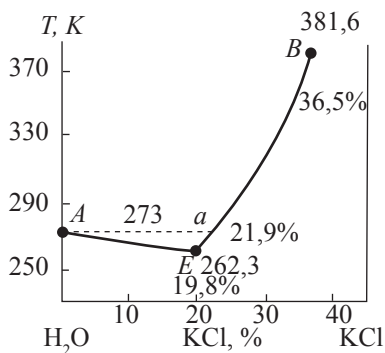
Şeýlelikde, E nokatda sistemanyň erkinlik derejesi 0-a deňdir:

$$C = K - F + n = 2 - 3 + 1 = 0.$$

Gaty erginleriň biri temperaturanyň bellibir bahasyna çenli durnukly bolanda çäkli gatyşýan maddalaryň emele getiren erginleriniň hal diagrammasy tapawutlanýar. Ol 14.6-njy suratda görkezilendir.

2.5. Iki komponentli sistemalar

Kaliý hloridiniň ergininiň hal diagrammasy we onuň termodinamiki häsiýetleri. Eger iki komponentli sistema gaty kristal maddanyň suwdaky ergini bolsa, onda kristal maddanyň eremek temperaturasynyň örän ýokary bolanlygy sebäpli tejribede alnan hal



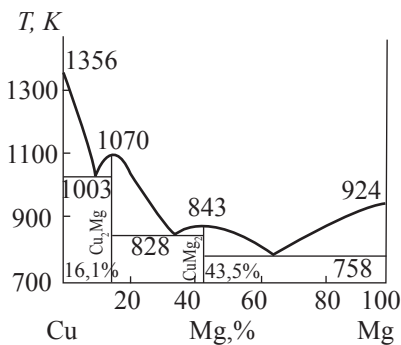
2.15-nji surat. Kaliý hloridiniň ergininiň hal diagrammasy

gelyär. Şol ewtektik garyndynyň emele gelen temperaturasynda we konsentrasiýasynda sistemanyň erkinlik derejesi 0-a deňdir:

$$C = K - F + n = 2 - 3 + 1 = 0.$$

Suwuň doňmak temperaturasy (273 K) garanda ergin has pes temperaturada doňýar. Erginiň doňmak temperaturasyň peselmegi erginiň konsentrasiýasyna proporsionaldyr.

Mis bilen magniý metalalaryndan ybarat bolan sistemanyň hal diagrammasy we onuň termodinamik häsiýetleri. Mis we magniý iki dürli kongruent ereýän birleşmeleri emele getirýär (2.16-njy surat). Likwidusyň egrisiniň üstünde 1070 K temperaturada ýüze çykan maksimum Cu_2Mg 843 K temperaturada ýüze çykan ikinji



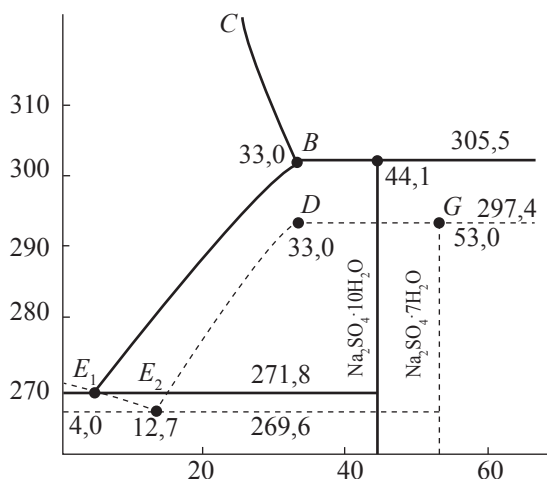
2.16-njy surat. Cu-Mg sistemasynyň hal diagrammasy

diagrammasynyň sag tarapy, ýagny sap gaty kristal madda gabat gelyän ýeriniň üzüldigi bilen tapawutlanýar (2.15-nji surat).

Buz bilen KCl garyşdyrylanda duzuň bellibir mukdary buzda ereýär. Şonda emele gelen sistema üç fazaly (buz, KCl kristallary we emele gelen ergin) sistemadyr. Bu sistemada 262,3 K temperatura-da erginiň konsentrasiýasy 19,8% bolanda ewtektik rasplaw emele

maksimum bolsa, CuMg_2 düzümlü maddalaryň emele gelmegi bilen baglanyşyklydyr. Ol diagrammany ewtektikaly üç sany $\text{Cu-Cu}_2\text{Mg}$, $\text{Cu}_2\text{Mg-CuMg}_2$ we $\text{CuMg}_2\text{-Mg}$ diagrammalar hökmünde hem göz önüne getirmek bolar.

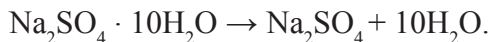
Natriý sulfatynyň, natriý hloridiniň we kükürt kislotasynyň erginleriniň hal diagrammasy we olaryň termodinamik häsiýetleri inkongruent ereýän birleşmeleri



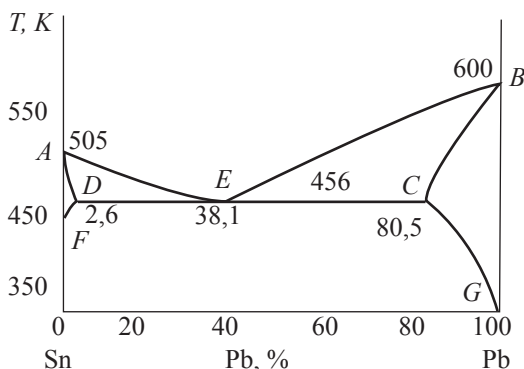
2.17-nji surat. Natriý sulfatynyň erginleriniň hal diagrammasy

emele getirýän maddalaryň iki komponentli sistemasynyň hal diagrammalaryna meňzeş bolup, olar aşakdaky suratlarda (2.17, 2.18 we 2.19-njy suratlar) görkezilendir.

Natriý sulfatynyň suw ergininiň hal diagrammasynda (2.17-nji surat) E₁B egri Na₂SO₄ · 10H₂O kristallogidratyň suwda ereýjiligiň temperatura baglylygyny görkezýär. Gyzdymaklygy peritektik temperatura (305,5 K) çenli dowam etdirilende natriý sulfatynyň suwda ereýjiligi artýar. Şol temperaturadan başlap, ol aşakdaky deňleme boýunça öz düzümindäki suwy ýitirýär:



Natriý sulfatynyň dekadraty dargandan soň natriý sulfaty onuň doýan ergini bilen deňagramlyk ýagdaýynda bolýar. Şol temperaturadan ýokarda natriý sulfatynyň ergindäki konsentrasiýasy BC egri boýunça azalýar. Bu egri natriý sulfatyny suwda eredilende ýylylygyň bölünip çykýandygyny görkezýär. Şonuň üçin bu aralykda temperaturanyň ýokarlanmagy bilen natriý sulfatynyň suwda ereýjiligi peselýär. E₂D aralykda 269,6 – 297,4 K temperatura aralygynda durnukly bolan natriý heptagidratynyň Na₂SO₄ · 7H₂O suwda ereýjiligiň temperatura görä üýtgemesini görkezýär. Pes temperaturada



2.19-njy surat. Galaýý – gurşun sistemasynyň hal diagrammasy

Arassa suwuň doňmak temperaturasy (273 K) gabat gelýän o nokatdan ewtektik *e* nokada (22,4%) çenli erginiň konsentrasiýasy artdyrylanda onuň doňmak temperaturasy 251,9 K çenli peselýär. Bu bolsa, nahar duzuny sowadyjy garyndylary taýýarlamakda ulanmaga mümkinçilik döredýär.

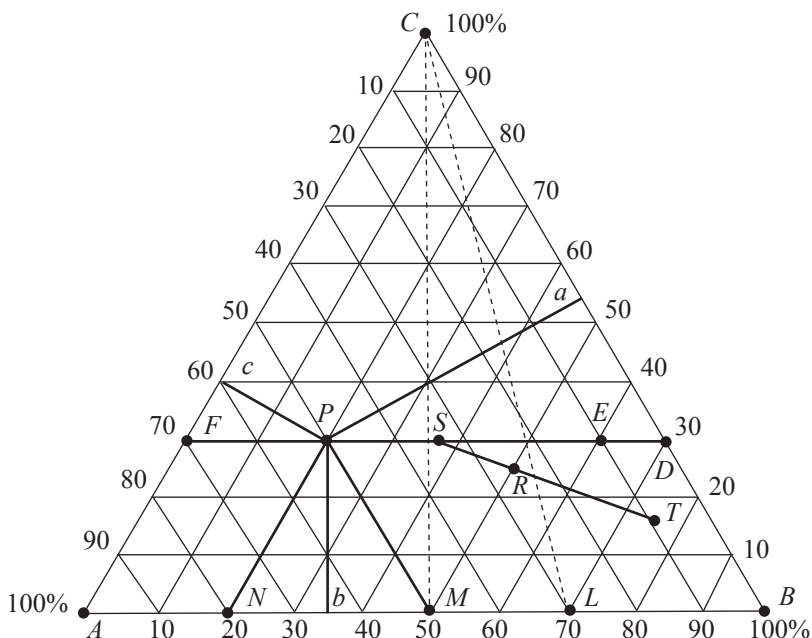
Galaýý – gurşun sistemasynyň hal diagrammasy. Likwidusyň egrileri bolan *be* we *ae* çyzyklar suwuk halyndaky ergin bilen düzüminde kristal halyndaky galaýynyň we gurşunyň gaty erginlerini düzüminde saklaýan erginleriň arasyndaky deňagramlylygy görkezýär. Solidusyň egrileri bolan *ad* we *ac* çyzyklar bolsa, galaýynyň we gurşunyň, gaty erginler bilen deňagramlylyk ýagdaýynda bolan deňişli gaty erginleri düzüminde saklaýan suwuk fazany görkezýär *a* *df* we *cg* meýdançalarda deňişlilikde galaýynyň we gurşunyň gaty erginlerine gabat gelýär. *df* we *cg* egriler bolsa, iki dürli gaty erginleriň arasyndaky deňagramlylygy görkezýär (2.19-njy surat).

2.6. Üç komponentli sistemalaryň hal diagrammalary

Üç komponentli sistemalarda basyş deňagramlylyga täsir etmeýär diýip hasap edilende hem üç sany güýji, ýagny temperaturany hem-de *a*, *b* we *c* maddalaryň ikisiniň konsentrasiýalaryny hasaba almaly. Şeýlelikde, ol ululyklaryň arasyndaky baglanyşygy görkezýän grafigi giňişlikde gurmaly. Üç komponentli sistemalaryň

üçburçluk görnüşli diagrammasy ilkinji gezek J. Gibbs tarapyndan hödürülenendir (2.20-nji surat). Bu diagrammada üçburçlugyň depesine gabat gelýän nokatda her bir komponentiň massa paýy 100% (sap a , b ýa-da c madda) we şol depä görä üçburçlugyň esasynda bolsa, olaryň massa paýy 0%-e deňdir (ýagny deňişli maddalar saklanmaýarlar). Beýleki ähli nokatlara şol üç komponentleriň her biriniň bellibir mukdaryny saklaýan sistema gabat gelýär.

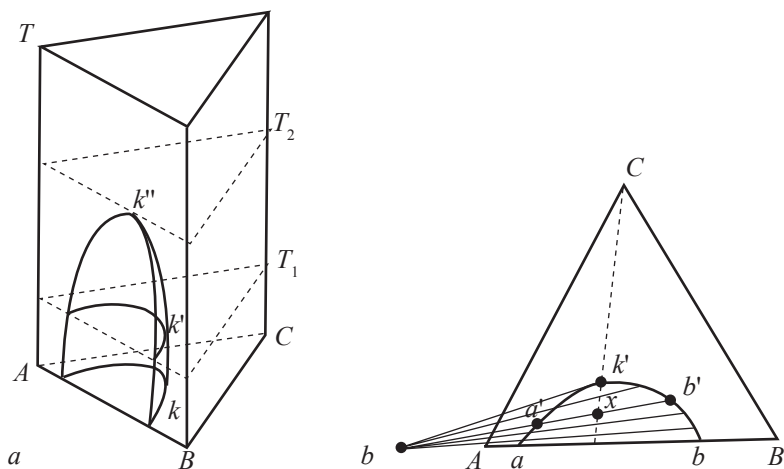
Sistemanyň düzümi bölekleriniň konsentrasiýasyny kesgitlemek üçin, berlen nokatdan üçburçlugyň her bir tarapyna perpendikulýar çyzyk geçirilýär. Şonda geçirilen perpendikulýar çyzyklaryň uzynlyklarynyň jemi 10%-e deň. Mysal üçin, p nokada a , b we c maddalaryň deňişlilikde 50%, 20% we 30% gabat gelýär. Depesi P nokatdan başlaýan, taraplary bolsa, üç burçlugyň taraplaryna parallel bolan hasaplama üçburçlugy gurulýar. Oňa Rozebumyň üçburçlugy diýilýär (Rozebumyň usuly). Şol üç burçlugyň esasy boýunça AM aralyga B maddanyň konsentrasiýasy (20%), MN aralyga c maddanyň konsentrasiýasy (30%) we MB aralyga bolsa, a maddanyň konsentrasiýasy (50%) gabat gelýär.



2.20-nji surat. Üç komponentli sistemalaryň düzüminiň kesgitlenişi

Ýöne diagrammanyň bu görnüşiniň ähmiýeti ýok diýen ýalydyr. Oňa derek ýerligi Gibbsiň deň taraply üçburçlugy bolan, giňişlikdäki prizma görnüşli diagrammalar has giňden peýdalanylýar. Bu prizmanyň granlary haýsydyr bir iki komponentden ybarat bolan binar sistema (ab , ac ýa-da bc), gapyrgalary sap a , b ýa-da c madda, esasy bolsa, şol üç düzüm bölekleriň her haýsysynyň bellibir düzümini saklaýan sistemalara gabat gelýär. Şol üç komponentlerden a we b maddalar bir-birlerinde çäkli ereýärler. b we c hem-de a we c maddalar bolsa bir-birleri bilen çäksiz gatyşýarlar. Eger-de a we b maddalaryň bellibir mukdarlary bir-birleri bilen garyşdyrylsa, onda suwuklyklaryň iki gatlagy alnar. Emele gelen sistemada gatlaklaryň düzümi T_1 temperaturada Rozebumyň üçburçlugynyň ab tarapynda a we b nokatlaryň proyeksiýasy boýunça kesgitlenýär (2.21-nji surat). Bu iki maddanyň garyndysynyň üstüne üçünji c komponent goşulsa, onda ol iki gatlagyň arasynda ýaýraýar we netijede üç komponentli sistema emele gelýär. Eger-de şol goşulýan üçünji c komponentiň dürli mukdarlary goşulsa, onda üç komponentli sistemada c maddanyň düzümi boýunça tapawutlanýan, deňagramlylyk ýagdaýynda özara baglanyşykly birnäçe üçleýin erginler alynýar.

Üçleýin sistemalaryň diagrammasynda üçleýin erginleriň düzümine gabat gelýän nokatlary baglanyşdyrýan çyzyk geçirmek bilen $ak'b$ egrini alarys (2.21-nji b surat). Bu egri Rozebumyň üçburçlu-



2.21-nji surat. Üç komponentli suwuk sistemanyň hal diagrammasy

gyny gomogen we geterogen düzümlü böleklere bölýär. Şol egriniň bölünen giňişligi üç komponentli geterogen sistemadyr.

Üç komponentli sistemadaky A , B we C komponentleriň düzümi x şekil işjeň nokat boýunça kesgitlenýär. Geterogen fazanyň çäklerinde saýlanylyp alnan islendik x nokat özara deňagramlylyk ýagdaýynda bolan iki geterogen sistemanyň aralygy bolýar. Şol geterogen sistemalaryň düzümi bolsa $a'b'$ nokatlara gabat gelýär.

Rozebumyň üçburçlugynyň AB esasy bilen $a'b'$ nokatlary baglanyşdyrýan çyzygyň kesişýän nokady (D nokat) $aa'b'b$ egriniň islendik nokatlary bilen baglanyşdyrylsa, 2.22-nji b suratdaky şekil alnar. Saýlanylyp alnan x şekil işjeň nokat üçburçlugyň C nokady bilen baglanyşdyrylanda alnan k' nokat kritiki nokat diýlip atlandyrylýar. Grafikden görnüşi ýaly, temperatura T_1 den T_2 -ä çenli artdyrylanda alynýan k'' kritiki nokat gomogen sistema bilen geterogen sistemanyň temperatura bilen baglanyşykly ýokarky araçäğine gabat gelýär.

Üç komponentli sistemalary düzýän maddalaryň tebigatyna baglylykda olaryň birnäçe dürli görnüşleri bolup biler. Ýagny olar ewtektik garyndylary, bir ýa-da birnäçe durnukly ýa-da durnuksyz birleşmeleri, gaty halynda doly ýa-da bölekleyin gatyşýan, suwuk halynda gatlaklara bölünýän sistemalary emele getirip bilerler.

2.7. Üç komponentli sistemalar

Gurşun-galaýy-wismut sistemasynyň hal diagrammasy. Üç komponentli sistemalarda erkinlik derejesi aşakdaky deňleme boýunça kesgitlenýär:

$$C = 3 - F + 1 = 4 - F.$$

Eger temperatura hemişelik bolsa ($T = \text{const}$), onda erkinlik derejesi aşakdaky deňleme boýunça kesgitlenýär:

$$C = 3 - F$$

Galaýy, gurşun we wismut suwuk we gaty fazaly, üçleýin ewtektikaly, üç komponentli sistemany emele getirýär (2.22-nji surat).

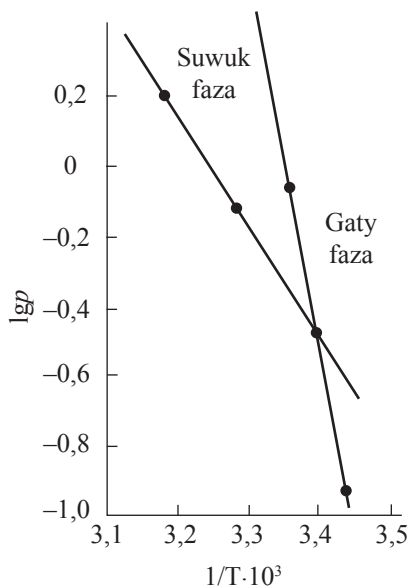
Algebraik we grafiki usullar bilen galaýy (IV) bromidi üçin: a) üçleýin nokady tapyň; b) onuň wozgonkasynyň molýar entalpiýasyny hasaplaň; c) ereme hadysasynyň molýar entalpiýasyny hasaplaň hem-de b) we c) hadysalaryň entalpiýasyny algebraik usul bilen hasaplaň.

Hasaplanylşy:

a) Ilki bilen gaty we suwuk fazalar üçin absolýut temperaturany we onuň ters ululygyny hem-de basyşyň logarifmini hasaplaýarys:

Şertler	Gaty faza		Suwuk faza	
$t^{\circ}\text{C}$	9,8	21,5	30,7	41,4
T	283,0	294,7	303,9	314,6
$1/T$	0,003534	0,003393	0,003291	0,003178
$P, \text{mm.sim.süt.}$	0,116	0,321	0,764	1,403
$\lg P$	-0,9355	-0,4935	-0,1169	+0,1471

Soňra gaty we suwuk fazalar üçin basyşyň logarifmi bilen temperaturanyň ters ululygynyň arasyndaky funksional baglanyşygyň garafigini gurýarys (2.23-nji surat). Şonda alnan göni çyzykly



2.23-nji surat. Üçleýin nokadyň tapylşy

baglanyşyklaryň çyzyklarynyň kesişýän ýeri üçleýin nokat 308 K temperaturada alynýar.

b) galaýy (IV) bromidiniň S_nBr_4 wozgonkasynyň we ereme hadysasynyň entalpiýasyny algebraik usul bilen tapmak üçin Klauzius-Klapeýronyň deňlemesini (12-5) çäkli integrirlemek bilen aşakdaky deňlemäni alarys:

$$\lg \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta_f H}{2,303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$283,0\text{ K}$ we $294,7\text{ K}$ temperaturalarda galaýy (IV) bromidiniň S_nBr_4 bugunyň basyşy bu deňlemede ýerinde galaýy (IV) bromidiniň S_nBr_4 bugunyň basyşy p hasaplaýarys:

$$\begin{aligned} \lg \frac{0,321}{0,116} &= \frac{\Delta_f H}{2,303 \cdot 8,314} \left(\frac{1}{283,0} - \frac{1}{294,7} \right); \\ \Delta_f H &= \frac{2,303R \lg \frac{P_2}{P_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} = \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot \lg \frac{0,321}{0,116}}{\left(\frac{1}{283,0} - \frac{1}{294,7} \right)} = \\ &= \frac{8,08}{0,00018} = 44889\text{ J} = 44,889\text{ kJ}. \end{aligned}$$

Jogaby: $44,889\text{ kJ}$.

III bölüm ERGINLER

3.1. Erginleriň termodinamiki taglymaty. Erginleriň häsiýetleriniň olaryň düzümine baglylygy

Iki ýa-da birnäçe maddalaryň emele getiren üst ýüz araçäksiz sistemasyna ergin diýilýär. Ýa-da başgaça, iki ýa-da birnäçe komponentden ybarat bolan gomogen sistema *ergin* diýilýär. Erginler gaz, suwuk we gaty hallarda bolup bilerler. Suwuk erginlerde erediji (dispersion gurşaw) we eredilen madda (dispers faza) tapawutlandyrylýar. Erginiň suwuk komponentine ýa-da erginiň ikinji komponenti hem suwuk bolsa, onda ol suwuklyklaryň haýsysynyň mukdary köp bolsa, şoňa erediji diýilýär. Erginiň beýleki komponentine ýa-da iki dürli suwuklygyň emele getiren erginine olaryň haýsysynyň mukdary az bolsa, şoňa eredilen madda diýilýär.

Molekulýar erginlerde dispersion gurşawyň hem dispers fazanyň hem molekulalardan ybaratdygyny bellemek gerek. Elektrolitleriň erginlerinde bolsa, dispersion gurşaw molekulalardan we dispers faza bolsa, ionlardan, ionlaryň agregatlaryndan we elektrolitiň dissorirlenmedik molekulalaryndan ybarat bolmagy mümkin. Suwuk erginlerde eredilýän maddanyň suwuk, gaz ýa-da gaty madda görnüşinde bolmagy mümkin. Suwuklykda eredilen maddanyň molekulalary (atomlary, ionlary), şonuň ýaly-da eredijiniň molekulalary dyngysyz we tertipsiz ýylylyk hereketini edýärler.

Ergindäki molekulalaryň, ionlaryň, atomlaryň arasynda molekulalara Wan-der-Waals hem-de himiki täsirleşme güýçleri bardyr. Erginleriň emele gelşiniň fiziki-himiki nazaryýetine görä, şol güýçler bilelikde erginiň emele gelmegine sebäp bolýarlar. Eredijiniň molekulalary bilen eredilen maddanyň bölejikleriniň (atomlaryň molekulalaryň ýa-da ionlaryň) arasyndaky özara täsirleşmesine solwatasiýa

diýilýär. Solwatasiýa netijesinde eredilen maddanyň bölejikleriniň daşyny gurşap alan eredijiniň molekulalarynyň gatlagyna solwat gatlagy diýilýär. Eger-de erediji suw bolsa, onda bu düşüňjeler degişlilikde gidratasiýa we gidrat gatlagy diýip aýdylýar.

Erginleriň möhüm hil we mukdar häsiýetnamasynyň biri onuň düzümidir. Erginiň düzümi (ýa-da konsentراسیasy) ondaky bar bolan komponentleriň mukdary boýunça kesgitlenýär ýa-da başgaça erginde erän maddanyň mukdaryna erginiň konsentراسیasy diýilýär. Erginiň konsentراسیasyny aňlatmagyň birnäçe usuly bardyr. Olaryň möhümleriniň biri erginiň mol paýyndaky konsentراسیasydyr. Erginiň komponentleriniň haýsydyr biriniň mukdarynyň (ölçeg birligi – mol) erginiň komponentleriniň mukdarlarynyň jemine bolan gatnaşyga erginiň şol komponentiniň mol paýy diýilýär. Mysal üçin, ergin *A* we *B* komponentlerden ybarat diýeliň. Şu ýagdaýda *A* we *B* komponentleriň mol paýlary degişlilikde aşakdaky formulalar boýunça hasaplanýar:

$$N_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \text{ we } N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}. \quad (3.1)$$

Erän maddanyň mukdarynyň (ölçeg birligi – mol) erginiň göwrümine bolan gatnaşygyna erginiň molýar konsentراسیasy diýilýär. Ony şeýle formula bilen aňlatmak bolar:

$$C_i = \frac{n_i}{V}. \quad (3.2)$$

Erginiň göwrüminiň temperatura görä üýtgeýänligi sebäpli onuň molýar konsentراسیasy hem temperatura baglydyr. Şonuň üçin ululygy temperatura bagly bolmadyk molýal konsentراسیadan giň peýdalanylýar.

Eredijiniň 1000 gramynda bar bolan eredilen maddanyň mukdaryna (ölçeg birligi – mol) molýal konsentراسیа diýilýär. Erginiň molýal konsentراسیasyny hasaplamak üçin aşakdaky formuladan peýdalanylýar:

$$m_i = \frac{n_i 1000}{g}. \quad (3.3)$$

Erginiň komponentleriniň himiki potentsiallarynyň hem-de onuň doýan bugundaky maddalaryň parsial basyşlarynyň özara baglanyşygy Gibbs-Dýugemiň we Gibbs-Dýugem-Margulesiň deňlemeleri bilen ýazylyp beýan edilýär.

Erginiň izobar we izohor potentsiallarynyň üýtgemesi şeýle deňlemeler bilen aňladylýar:

$$dG = -Vdp + SdT + \sum \mu_i dn_i; dF = -pdV + SdT + \sum \mu_i dn_i \quad (3.4)$$

Şu deňlemelerde μ_i – himiki potensial bolup, ol erginiň düzüm bölekleriniň mukdarynyň üýtgemesine görä izobar ýa-da izohor potentsialyň üýtgemesine deňdir:

$$\mu_i = \left(\frac{dG}{dn} \right)_{p,T}; \mu_i = \left(\frac{dF}{dn} \right)_{V,T}. \quad (3.5)$$

Himiki potentsialyň bahasy diňe bir izobar we izohor potentsiallaryň üýtgemesi boýunça däl-de, eýsem islendik beýleki hal funksiýalarynyň üýtgemeleri boýunça hem kesgitlenilip bilner. Bu deňlemelere görä, hemişelik temperaturada erginiň köp mukdarynyň üstüne onuň haýsydyr bir komponentiniň 1 moly goşulsa, ol hemişelik basyşda izobar potentsialyň üýtgemesine we hemişelik göwrümde izohor potentsialyň üýtgemesine getirip biler.

Ideal erginlerde, eger basyş we temperatura ýa-da göwrüm we temperatura hemişelik bolsa, onda (3.4) deňlemeleri şeýle ýazmak bolar:

$$dG = \sum \mu_i dn_i; dF = \sum \mu_i dn_i. \quad (3.6)$$

Bu ýagdaýda erginiň massasynyň üýtgemesine görä himiki potensial üýtgemeyär. Himiki potensial bu ýagdaýda diňe erginiň düzümine bagly bolýar (ýagny ol bu ýagdaýda intensiw parametre öwrülýär).

Binar ergin, ýagny iki komponentli ergin üçin izobar we izotermik şertlerde Gibbsiň potentsialyň üýtgemesi doly differensial görnüşde ýazylyar:

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2. \quad (3.7)$$

Bu kanunalaýyklyk erginiň islendik häsiýeti üçin adalatlydyr. Hemişelik temperaturada we hemişelik basyşda himiki potensialyň intensiw parametre öwrülýändigini ýa-da onuň erginiň massasyna görä hemişelik bolany üçin (3.7) deňlemäniň ikinji bölümi 0-a deňdir.

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0; \sum n_i d\mu_i = 0. \quad (3.8)$$

(3.8) deňlemeden himiki potensialyň üýtgemegini tapyp alarys:

$$d\mu_2 = -\frac{n_1}{n_2} d\mu_1 = -\frac{x_1}{x_2} d\mu_1, \quad (3.9)$$

bu ýerde x_1 we x_2 – degişlilikde eredijiniň we erän maddanyň mol üleşleri.

Soňky (3.9) deňleme Gibbs-Dýugemiň deňlemesi diýlip atlandyrylýar. Bu deňleme ideal erginler üçin çykarylan deňlemedir.

Real erginlerde erginiň doýan buguny ideal gazdyr diýip hasaplap, himiki potensial üçin $T = \text{const}$ şertlerde aşakdaky deňlemäni alarys:

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^0(T) + RT \ln p_i; \quad d\mu_i = RT \ln a_i; \\ \mu_2 &= \mu_2^0(T) + RT \ln p_2; \quad d\mu_2 = RT \ln a_2, \end{aligned} \quad (3.10)$$

bu ýerde $\mu_i^0(T)$ – integrirlemeginiň hemişeligidir. Şonuň üçin bu deňlemäni differensirläp we (3.8) deňlemede ýerinde goýup alarys:

$$\sum n_i d\mu_i = RT \sum n_i d \ln p_i = 0. \quad (3.11)$$

Onda gaz halyndaky binar erginler üçin şeýle deňlemäni alarys:

$$n_1 d \ln p_1 + n_2 d \ln p_2 = 0. \quad (3.12)$$

Bu (3.12) deňlemeden binar erginiň haýsydyr bir düzümi böleginiň erginiň üstündäki doýan bugunyň basyşyny tapyp alarys:

$$\begin{aligned} d \ln p_1 &= -\frac{n_1}{n_2} d \ln p_2; \quad d \ln p_2 = -\frac{x_1}{x_2} d \ln p_1; \\ d \ln a_1 &= -\frac{n_1}{n_2} d \ln a_2; \quad d \ln a_2 = -\frac{x_1}{x_2} d \ln a_1. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Soňky deňlemä Gibbs-Dýugem-Margulesiň deňlemesi diýilýär. Şol deňlemeleriň kömegi bilen erginleriň birnäçe nazaryýet meselelerini çözüp bolýar. Mysal üçin, erginiň düzümi böleginiň erginiň üstündäki doýan bugunyň basyşy üçin bu deňlemäniň peýdalanylyşy aşakdaky ýalydyr.

Erginiň üstündäki doýan bugy bilen erginiň arasynda deňagramlylyk bardyr. Ýagny şertler hemişelik bolanda erginiň üstüne uçup çykýan komponentiň molekulalarynyň sany, erginiň üstüne gaýdyp gelýän molekulalarynyň sanyna deňdir. Bu ýagdaýda erginiň i düzümi böleginiň ergindäki we erginiň bugundaky himiki potensiallary özara deňdirler:

$$\mu_i = \mu_i', \quad (3.14)$$

bu ýerde μ_i – erginiň i düzümi böleginiň ergindäki himiki potensialy; μ_i' – erginiň i düzümi böleginiň erginiň bugundaky himiki potensialy.

Eger i komponentiň bugunyň basyşy ideal gaz halynyň deňlemesine boýun egýän bolsa, onda erginiň düzümi böleginiň bugunyň basyşynyň himiki potensial bilen arabaglanyşygynyň deňlemesini alarys:

$$d \ln p_i = \frac{d\mu_i}{RT}; \quad d \ln p_2 = \frac{d\mu_2}{RT}, \quad (3.15)$$

bu ýerde p_1 – eredijiniň erginiň bugundaky parsial basyşy; p_2 – erän maddanyň erginiň bugundaky parsial basyşy.

1-nji mysal. Kükürt kislotasynyň erginiň düzümindäki kükürt kislotasynyň 288 K temperaturadaky molýar ýylylyk sygymy 61,7 we suwuň molýar ýylylyk sygymy 77,8 kJ/mol-a deň bolsa, onda kükürt kislotasynyň mol paýy 0,1-e deň bolan suw ergininiň udel ýylylyk sygymyny hasaplamaly.

Hasaplanylşy:

a. Erginiň massasyny hasaplaýarys. Erginiň düzüminde kükürt kislotasynyň 1 moluna (98 g) suwuň 9 moly ($9 \cdot 18 = 162$ g) gabat gelýär. Onda erginiň massasyny şeýle hasaplaýarys:

$$98 + 162 = 260 \text{ g.}$$

b. Erginiň umumy molýar ýylylyk sygymyny aşakdaky deňlemä görä hasaplaýarys, ýagny:

$$c_{\text{jemi}} = c_1 n_1 + c_2 n_2 = 61,7 \cdot 1 + 77,8 \cdot 9 = 61,7 + 700,2 = 761,9 \text{ J}.$$

ç. Udel ýylylyk sygymyny hasaplaýarys:

$$c_{\text{ud.}} = \frac{761,9}{260} = 2,93.$$

Jogaby: 2,93 J/g.

3.2. Gowşadylan molekulýar erginler. Ideal erginleriň doýan bugunyň basyşy

Ideal erginleriň doýan bugunyň basyşy fransiýaly alym Fransua-Mari Raul tarapyndan öwrenilýär. Ol sap eredijiniň doýan bugunyň basyşyna garanda, uçujy häsiýeti bolmadyk erän maddany saklaýan erginiň doýan bugunyň basyşynyň pesdigine we erginiň konsentراسیاسynyň artmagy bilen onuň doýan bugunyň basyşynyň peselýändigine tejribede gözegçilik edýär. Alnan tejribe maglumatlaryň esasynda ol erginiň doýan bugunyň basyşynyň (P) eredijiniň mol paýyndaky konsentراسیاسyna (N) proporsionaldygyny ýüze çykarýar. Şu ýüze çykarylan kanun Raulyň kanuny diýlip atlandyrylyp, onuň matematiki aňladylyşy aşakdaky görnüşde bolar:

$$P = kN_1, \quad (3.16)$$

bu ýerde k – proporsionallyk koeffisiýenti.

Eger $N_1 = 1$ bolsa, ýagny erginde eredijiden başga hiç zat bolmasa, onda $k = P_0$ bu sap eredijiniň doýan bugunyň basyşydyr. Onda, (3.16) deňlemäni şeýle ýazmak bolar:

$$P = P_0 N_1. \quad (3.17)$$

Ergindäki komponentleriň hemmesiniň mol paýlarynyň jemi 1-e deň bolmaly, ýagny:

$$N_1 + N_2 = 1, \quad (3.18)$$

bu ýerde N_2 – eredilen maddanyň mol paýydyr.

Eger (3.18) deňlemeden $N_1 = 1 - N_2$. Onuň bahasyny (3.17) deňlemede ornuna goýup, hem-de şol deňlemäni özgerdip alarys:

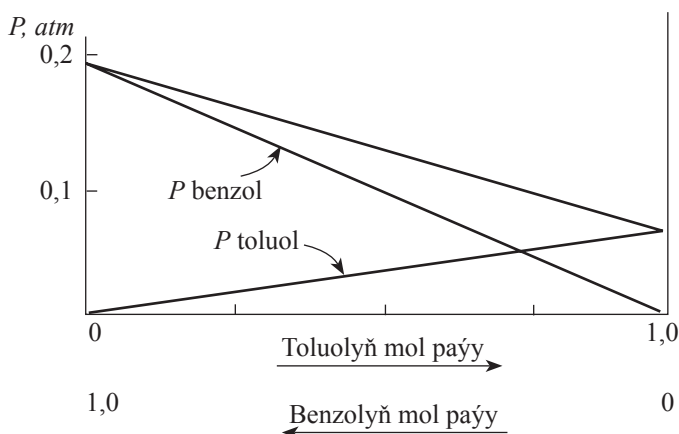
$$P = P_0(1 - N_2); P = P_0 - P_0N_2; P_0 - P = P_0N_2; \quad (3.19)$$

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}. \quad (3.20)$$

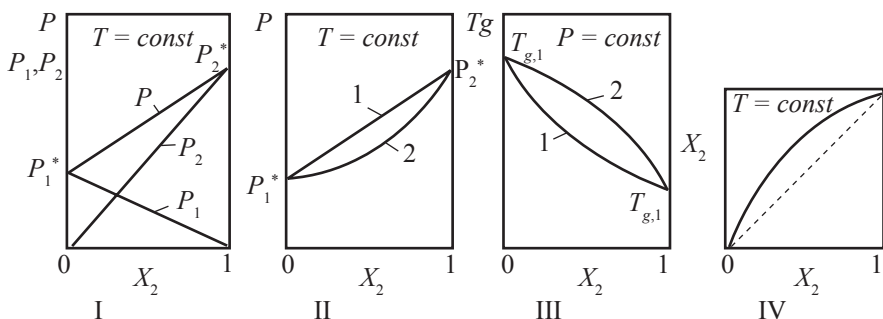
Soňky alnan (3.20) deňlemä görä, erginiň doýan bugunyň basyşynyň otnositel peselmesi erginde eredilen maddanyň mol paýyna deňdir. Bu kesgitleme hem Raulyň kanunynyň kesgitlemesiniň bir görnüşidir.

Raulyň kanuny ideal we gowşadylan erginler üçin adalatlydyr. Ideal binar erginler üçin erginiň komponentleriniň we doýan bugunyň umumy basyşynyň erginiň komponentleriniň mol paýynda aňladylan konsentراسیاسyna baglylygyny 3.1-nji suratdaky ýaly göz öňüne getirmek bolar.

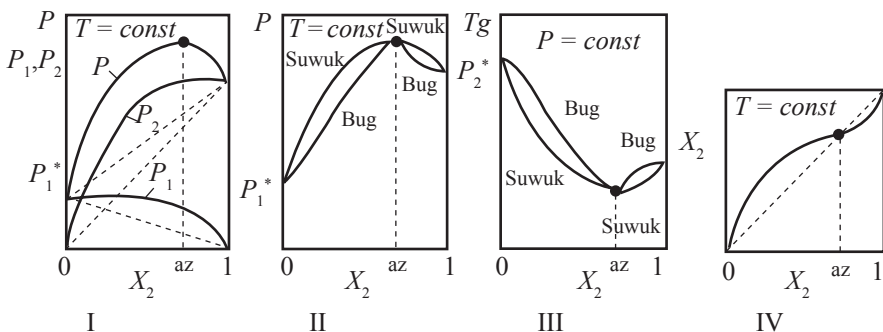
Realerginler Raulyň kanunyndand gýşarýar. Ol gýşarmalar položitel we otrisatel bolup biler. Eger ergindäki molekulalaryň ortaça potensial energiýasynyň absolýut bahasy sap komponentlerdäkiden kiçi bolsa, onda položitel we tersine uly bolsa – otrisatel gýşarma gözegçilik edilýär (ol ululyk ideal erginlerde birmeňzeş bolýar). Položitel we otrisatel gýşarmalar şol egrilerde baglanyşygyň



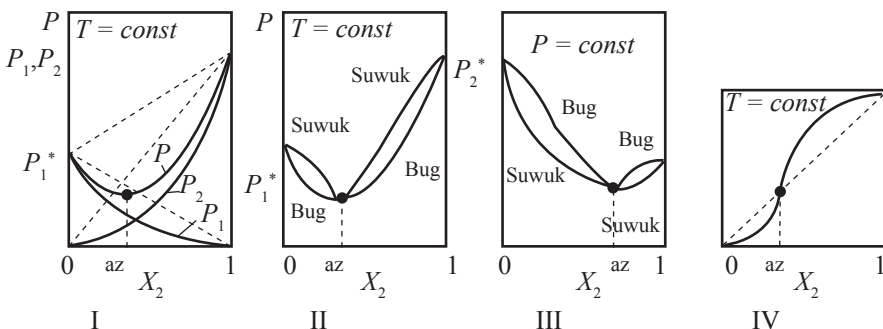
3.1-nji surat. Raulyň kanuny boýunça erginiň doly we komponentleriň parsial basyşlarynyň konsentراسیа baglylygy



3.2-nji surat. Ideal uçujy garyndynyň erginlerinde doňan bugunyň basyşynyň (I, II), gaýnama temperaturasynyň (III) we buguň düzüminiň ideal uçujy garyndynyň düzümine baglylygy



3.3-nji surat. Real uçujy garyndynyň erginlerinde doňan bugunyň basyşynyň (I, II), gaýnamak temperaturasynyň (III) we buguň düzüminiň ideal uçujy garyndynyň düzümine baglylygy



3.4-nji surat. Real erginlerde doňan bugunyň basyşynyň (I, II), gaýnamak temperaturasynyň (III) we buguň düzüminiň ideal uçujy garyndynyň düzümine baglylygy

değişlilikde güberçek we oýuk bolýanlygy bilen tapawutlanýar (3.2-nji we 3.4-nji suratlar).

Bu ýagdaýda položitel gyşarmalara gözegçilik edilýär. Güberçek maksimuma gabat gelyän nokatda azeotrop garyndy emele gelyär.

Bu ýagdaýda otrisatel gyşarmalara gözegçilik edilýär. Oýuk minimuma gabat gelyän nokatda azeotrop garyndy emele gelyär.

Ergindäki birmeňzeş molekulalaryň özara täsiri dürli molekulalaryňka garanda uly bolsa, onda položitel tersine bolsa, onda otrisatel gyşarma gözegçilik edilýär. Degişlilikde položitel gyşarmany ýüze çykarýan erginlerde birmeňzeş molekulalaryň, mysal üçin, spirt bilen suwuň emele getiren ergininde spirtiň molekulalarynyň arasynda dimerleriň emele gelmegine, otrisatel gyşarmany ýüze çykarýan erginlerde bolsa, mysal üçin, aseton bilen hloroformyň emele getiren ergininde şol dürli maddalaryň molekulalarynyň arasynda assosiatlaryň emele gelmegine, gözegçilik edilýär.

Erginiň bugunyň düzümi bilen (N_i^0) suwuk halyndaky erginiň düzüminiň (N_i) arasyndaky baglanyşyk Gibbs-Dýugem-Margulesiň deňlemesinden getirilip çykarylýar:

$$\begin{aligned} d\ln p_i &= -\frac{N_2}{N_1} d\ln p_2; \\ d\ln p_1 &= -\frac{N_2}{1 - N_2} \frac{p_1}{p_2} dp_2. \end{aligned} \quad (3.21)$$

(3.21) deňlemede $p_1 + p_2 = p$ bolany üçin, $dp_1 = dP - dp_2$. Şeýlelikde, (3.21) deňlemäni aşakdaky görnüşde ýazyp bolar:

$$dP = \left[\left(-\frac{N_1}{N_2} \right) \left(\frac{p_1}{p_2} \right) + 1 \right] dp_1 = \left[\left(-\frac{N_2}{1 - N_2} \right) \left(\frac{1 - N_2^0}{N_2^0} \right) + 1 \right] dp_2.$$

Şu ýerden aşakdaky deňlemäni alarys:

$$\frac{dP}{dN_2} = \left[\left(-\frac{N_2}{1 - N_2} \right) \left(\frac{1 - N_2^0}{N_2^0} \right) + 1 \right] \left(\frac{dp_2}{dN_2} \right).$$

Şu deňlemede $\frac{dp_2}{dN_2} > 0$. Şonuň üçin, eger $\frac{dP}{dN_2} > 0$ bolsa, ýagny

eredilen maddanyň mukdarynyň artmagy bilen umumy basyş artýan

bolsa, onda:

$$\left[\left(-\frac{N_2}{1-N_2} \right) \left(\frac{1-N_2^0}{N_2^0} \right) + 1 \right] > 0. \quad (3.22)$$

Soňky (3.22) deňsizlige görä, $N_2 < N_2^0$, ýagny deňagramlylyk ýagdaýyndaky erginiň doýan bugy suwuk ergine garanda ikinji komponente baýdyr. Tersine, eger $\frac{dP}{dN_2} < 0$ bolsa, onda $N_2 < N_2^0$.

Haçanda $\frac{dP}{dN_2} < 0$ bolsa, onda $N_2 < N_2^0$.

Erginleriň şeýle häsiýetlerini düşündirýän kanunlar Gibbs-Konowalowyň kanunlary diýlip atlandyrylýar.

Gibbs-Konowalowyň birinji kanunyna görä, ergine haýsy komponent goşulanda onuň doýan bugunyň umumy basyşy artýan bolsa, ol şol komponente baýdyr. Bu kanun şeýle deňleme bilen aňladylýar:

$$\frac{dP}{dN} > 0; N_i^0 > N_i. \quad (3.23)$$

Gibbs-Konowalowyň ikinji kanunyna görä, eger erginiň doýan bugunyň umumy basyşynyň erginde eredilen maddanyň mukdaryna (erginiň düzümine) görä baglanyşygyň grafiginde ekstremal nokatlar (maksimum ýa-da minimum) ýüze çyksa, onda şol nokatlarda ergin bilen onuň doýan bugunyň düzümi birmeňzeşdir. Bu kanun şeýle matematiki deňlemeler bilen aňladylýar:

$$\frac{dP}{dN} = 0; N_i^0 > N_i. \quad (3.24)$$

Raulyň kanunyndan položitel ýa-da otrisatel gyşarmasyna mahsus bolan real binar suwuk erginleriň häsiýetli alamatlarynyň biri olaryň azeotrop garyndylary emele getirip bilmekleridir. Azeotrop garyndylaryň emele getirýän bugunyň düzümi başlangyç erginiň düzümine meňzeşdir. Raulyň kanunyndan položitel gyşarýan ideal däl erginleriň emele getiren azeotrop garyndysynyň gaýnama temperaturasy minimaldyr (iň pesdir). Raulyň kanunyndan otrisatel gyşarýan ideal däl erginleriň emele getiren azeotrop garyndysynyň gaýnamak temperaturasy maksimaldyr (iň ýokarydyr). Azeotrop garyndylar berlen basyşda we hemişelik temperaturada arassa maddalar ýaly kesgitli temperaturada gaýnaýar.

Gaýnama diagrammalarynyň kömegi bilen diňe bir deňagramlylyk ýagdaýyndaky fazalaryň düzümini däl, eýsem olaryň mukdar gatnaşyklaryny hem kesgitleýip bolýar.

Bir-birleri bilen aňsat gatyşýan iki dürli suwuklygyň emele getiren real ergini üçin erginiň her bir komponentiniň parsial basyşy, şol komponentiň sap özüniň howa gurşawyndaky emele gelen bugunyň basyşynyň şol komponentiň ergindäki işjeňligine köpeltmek hasylyna deňdir. Bu kanunalaýyklyk şeýle deňleme görnüşinde ýazylyar:

$$\begin{aligned} p_1 &= p_1^* a_1; \quad p_2 = p_2^* a_2; \\ p_{\text{umumy}} &= p_1 + p_2; \\ p_{\text{umumy}} &= p_1^* a_1 + p_2^* a_2. \end{aligned} \quad (3.25)$$

Doýan buguň basyşynyň (p_1^0) daşky basyşa (p) baglylygy Poýintingiň deňlemesi bilen ýazylyp beýan edilýär:

$$\left(\frac{d \ln p_1^0}{dp} \right) = \frac{\Delta V_{m,i}}{RT}, \quad (3.26)$$

bu ýerde $\Delta V_{m,i}$ – i – komponentiň suwuk we bug ýagdaýyndaky görümleriniň tapawudy.

Gazlaryň suwda eremek hadysasy gaty maddalardan tapawutlylykda temperaturanyň artdyrylmagy bilen peselýär. Ondan başga-da gazlaryň suwda ereme hadysasy basyşa bagly bolup, adaty, basyşyň artmagy bilen olaryň ereýjiligi artýar.

Gazlaryň suwda ereme hadysasy Genriniň kanunyna boýun egýär. Bu kanuna görä, gazlaryň ereýjiligi basyşa göni proporsionaldyr:

$$S = kP, \quad (3.27)$$

bu ýerde k – proporsionallyk koeffisiýenti; P – basyş; S – ereýjilik.

2-nji mysal. 373 K temperaturada saharozanyň massa paýy 2%-e deň bolan ergininiň doýan bugunyň basyşyny hasaplamaly. Şonda ergin ideal erginleriň kanunlaryna boýun egýär diýip hasaplamaly.

Hasaplanylşy:

a. Ilki bilen ergindäki maddalaryň mukdarlaryny hasaplalyň:

$$n(\text{suw}) = 98:18 = 5,44444 \text{ mol};$$

$$n(\text{saharoza}) = 2:342 = 0,00585 \text{ mol}.$$

b. Gollanmada suwuň doýan bugunyň basyşyny tapalyň:

Berlen temperaturada ol $P(\text{H}_2\text{O}) = 101300 \text{ Pa}$.

ç. Hasaplamlary (3.19) ýa-da (3.20) deňlemeleriň haýsydyr biri boýunça geçirmek bolar.

$$P = P_0 - P_0 N_2 = p_{\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{H}_2\text{O}} \frac{n_{\text{saharoza}}}{n_{\text{saharoza}} + n_{\text{suw}}} =$$

$$= 101300 - 101300 \cdot \frac{0,00585}{0,00585 + 5,44444} = 101191 \text{ Pa} = 101,191 \text{ kPa}.$$

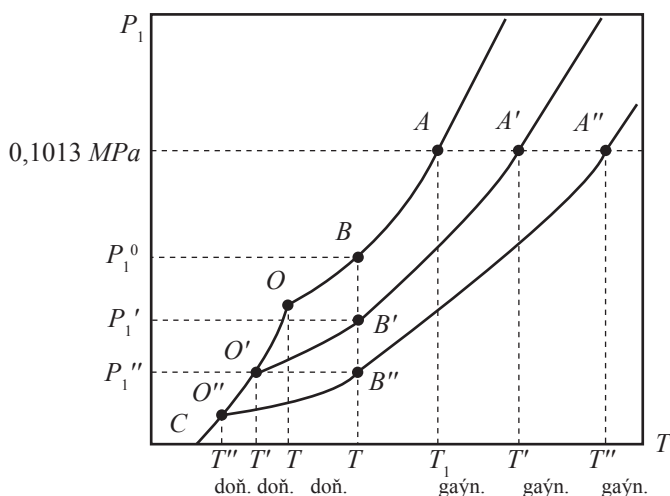
Jogaby: 101,191 kPa.

3.3. Erginleriň doňmak we gaýnamak temperaturalarynyň üýtgemesi

Erginleriň gaýnamak we doňmak temperaturalaryny öwrenmek üçin gözegçilik obýekti hökmünde uçujy eredijide eredilen uçujy däl maddanyň gowşadylan erginini alalyň. Şeýle erginleriň degişlilikde gaýnamak we doňmak temperaturalary, adatça, sap eredijiniň gaýnamak temperaturasyndan ýokary we doňmak temperaturasy sap eredijiniň doňmak temperaturasyndan pesdir. Erginleriň doňmak we gaýnamak temperaturalarynyň sap eredijiniň doňmak we gaýnamak temperaturasyna garanda üýtgemesi erginiň doýan bugunyň basyşynyň üýtgemesi bilen baglanyşyklydyr.

3.5-nji suratdan görnüşi ýaly, sap eredijiniň gaýnamak temperaturasy (T_{lgayn}) erginleriň gaýnamak temperaturalaryndan ($T'_{\text{gaýn}}$ we $T''_{\text{gaýn}}$) kiçidir. Erginiň konsentrasiýasynyň artmagy bilen onuň gaýnamak temperaturasy ýokarlanýar. Sap eredijiniň doňmak temperaturasy ($T_{\text{ldoň}}$) erginleriň doňmak temperaturalaryndan ($T'_{\text{doň}}$ we $T''_{\text{doň}}$) uludyr. Erginiň konsentrasiýasynyň artmagy bilen onuň doňmak temperaturasy peselýär.

Erginleriň gaýnamak temperaturasynyň sap eredijiniň gaýnamak temperaturasyndan ýokary we doňmak temperaturasynyň sap eredijiniň doňmak temperaturasyndan pes bolmagy ol erginleriň doýan bugunyň temperatura baglylygy bilen düşündirilýär.



3.5-nji surat. Erginleriň doňmak we gaýnamak temperaturalarynyň sap eredijiniň doňmak we gaýnamak temperaturasyna garanda üýtgemesiniň erginiň doňan bugunyň basyşyna baglylygy. (Şu ýerde: OA sap erediji üçin suwuklyk-gaz deňagramlylygynyň baglanyşygy. $O'A'$ we $O''A''$ deňişlilikde dürli konsentrasiýaly erginler üçin baglanyşyklar)

Ideal erginler üçin erginiň gaýnamak temperaturasynyň ýokary görterilmesi hem-de doňmak temperaturasynyň peselmegi erginiň mol paýyndaky konsentrasiýasyna ýa-da molýal konsentrasiýasyna proporsionaldyr:

$$\Delta T_{\text{gaýn}} = K_e m_2; \quad (3.28)$$

$$\Delta T_{\text{doň}} = K_k m_2. \quad (3.29)$$

(3.28) we (3.29) deňlemelerde hemişelikleriň, erän maddanyň molýal konsentrasiýasynyň (m_2) ýa-da mol paýyndaky konsentrasiýanyň bahalaryny ornuna goýup, alarys:

$$x_2 = \frac{M_1}{1000} m_2 = \frac{\Delta H_{1,\text{er}}^0 \Delta T_{\text{don}}}{RT^2};$$

$$\Delta T_{\text{gayn}} = \frac{RT_{0,\text{gayn}}^2 x_2}{\Delta H_{1,\text{bug}}^0};$$

$$\Delta T_{\text{don}} = \frac{RT_{0,\text{don}}^2 x_2}{\Delta H_{1,\text{er}}^0};$$

$$\Delta T_{\text{gaýn}} = \frac{K_e \cdot g \cdot 1000}{M \cdot G}; \quad (3.30)$$

$$\Delta T_{\text{doň}} = \frac{K_k \cdot g \cdot 1000}{M \cdot G}, \quad (3.31)$$

bu deňlemelerde K_k we K_e – degişlilikde krioskopik we ebulioskopik hemişelikler.

Ol ululyklaryň kesgitli fiziki manysy bardyr, ýagny bu hemişelikler degişlilikde bir molýal konsentrasiýaly erginleriň gaýnamak we doňmak temperaturalarynyň üýtgemesidir. Ol hemişelikler diňe eredijiniň tebigatyna baglydyr.

$$K_k = \frac{RT_{0,\text{don}}^2 M_l}{1000 \cdot \Delta H_{l,\text{er}}^0}; K_e = \frac{RT_{0,\text{day}}^2 M_l}{1000 \cdot \Delta H_{l,\text{bug}}}, \quad (3.32)$$

bu ýerde T – sap eredijiniň doňmak we gaýnamak temperaturalary; ΔH – sap eredijiniň suwukluga geçmek (eremek) ýa-da bugarmak ýylylygy; M_l – eredijiniň molýar massasy;

(3.32) deňlemeleri Want-Goffyň himiki reaksiýalaryň izobar we izohor deňlemelerinden getirip çykarmak bolýar. Ýagny, faza öwrülişik hadysasynyň konstantasynyň temperatura we basyşa baglylygy aşakdaky deňlemede görkezilen:

$$\left(\frac{d \ln K_f}{dT} \right)_P = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (3.33)$$

bu deňlemä (3.33) Şrederiň deňlemesi hem diýilýär.

Ol deňlemedäki faza öwrülişiginiň deňagramlylygynyň konstantasyny (K_f) eredilen maddanyň massa üleşi bilen çalşyp, deňlemäniň üýtgeýän ululyklaryny onuň iki tarapyna bölüp, onuň çep tarapyny 1-den n -e çenli, sag tarapyny bolsa, T_1 -den T_2 -ä çenli çäkli integrirlense, onda (III-29) ýa-da (III-30) deňlemäni alarys.

3-nji mysal. Eger buzuň ereme ýylylygy 6010 J/mol , ergindäki moçewinanyň mol paýy 0,0032-ä deň bolsa, onda ergini ideal ergindir diýip kabul edip, erginiň doňmak temperaturasyny hasaplamaly.

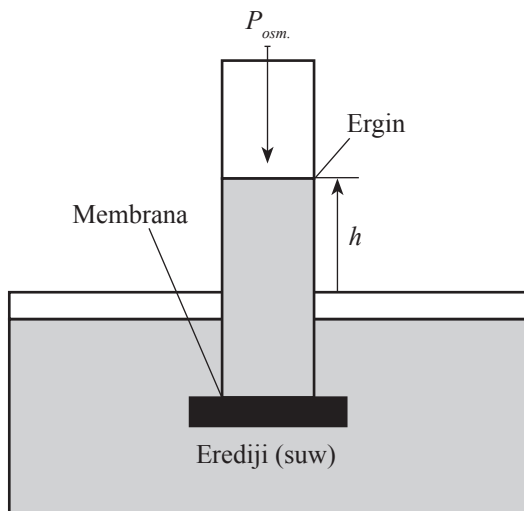
Hasaplanylyşy:

$$\Delta T_{\text{doň}} = \frac{RT_{0,\text{don}}^2 \cdot x_2}{\Delta H_{1,\text{er}}^0} = \frac{8,314 \cdot 273^2 \cdot 0,0032}{6010} = 0,33 \text{ K}.$$

Jogaby: 0,33 K.

3.4. Erginleriň osmos basyşy

Birnäçe gaty maddalardan ýasalan örtük ýa-da janly-jandarlaryň örtük şekilli dokumalary, şonuň ýaly-da öýjük diwary öz üstünden eredijini geçirip, onda eredilen maddalaryň molekulalaryny ýa-da ionlaryny geçirmeýärler. Şeýle hadysa osmos diýip at berilýär. Osmos hadysasy 1887-nji ýylda W. Pfeffer tarapyndan öwrenilendir. Eger ergini ýarymgeçiriji häsiýetli materialdan (membrana, sellofan örtügi) ýasalan gaba salyp, ol gaby hem eredijiniň içine goýberilse, onda eredijiniň molekulalarynyň ergine tarap birtaraplaýyn geçmegi netijesinde onuň göwrümi h beýiklige artar (3.6-njy surat). Erginiň göwrüminiň artmagy tükeniksiz dowam etmeýär. Haçanda ergin tarapyndan döredilýän gidrostatik basyş osmos hadysasyny togtatmak üçin ýeterli bolsa, şonda osmos deňagramlylygy ýüze çykýar we osmos hadysasy togtaýar. Şol deňagramlylyk wagtyndaky erginiň gid-



3.6-njy surat. Osmometr

rostatik basyşyna osmos basyşy diýilýär. Osmos basyşy osmometr diýlip atlandyrylýan abzalyň kömegi bilen ölçenilýär (3.6-njy surat).

Erginiň osmos basyşy onuň göwrüm birligindäki bölejikleriň sanyna we absolýut temperatura göni proporsionaldyr.

Şu kanunalaýyklyk Want-Goff tarapyndan açylandyr. Ol erginleriň osmos basyşyny gazlaryň basyşy bilen deňeşdirip, Want-Goffuň kanuny diýlip atlandyrylýan kanuny açýar. Bu kanuna görä, erginde eredilen maddanyň molekulalary gaz halyndadyr hem-de şol gaz erginiň göwrümi ýaly göwrümi eýeleýär diýip hasap edilse, onda şol gazyň basyşy erginiň osmos basyşyna deňdir.

Bu kanunyň matematiki aňladylyşy gaz halynyň deňlemesinden getirilip çykarylýar. Ideal gaz halynyň deňlemesindäki maddanyň mukdaryny onuň göwrümüne gatnaşdyryp, ol alnan gatnaşygy erginler üçin ulansak, onda erginiň molýar konsentrasiýasyny aňladýan ululygy alarys:

$$PV = nRT;$$
$$P = \frac{nRT}{V} = CRT$$

ýa-da Want-Goffuň kanuny boýunça osmos basyşy şeýle deňleme bilen aňladylýar:

$$P_{\text{osm}} = CRT. \quad (3.34)$$

Soňky alnan (3.34) deňlemä molekulýar erginleriň osmos basyşy üçin Want-Goffyň deňlemesi diýilýär. Want-Goff bu deňlemedäki kanuna laýyklygy tejribede subut edýär. Bu kanun ideal (gowşadylan) erginler üçin adalatlydyr.

Osmos hadysasynyň biologik ähmiýeti örän uludyr. Ösümlikleriň we haýwanlaryň bedeninde bolup geçýän madda çalşygy, metabolitleriň hereketi hem-de öýjükdäki we öýjükden daşardaky maddalaryň konsentrasiýasynyň sazlanmagy osmos hadysasynyň üsti bilen amala aşyrylýar. Osmos basyşy birmeňzeş bolan dürli maddalaryň erginlerine izotoniki erginler diýilýär. Şeýle erginleriň fiziologik barlag işlerinde ähmiýeti uludyr.

Erginleriň osmos basyşy belli bolsa, şol maglumat esasynda erginde erän maddanyň molekulýar massasyny hasaplap bolýar. Onuň üçin gowşadylan erginleriň göwrümi eredijiniň göwrümüne deňdir

diýen şerti kabul etmeli. Bu şerte görä eredilen maddanyň massasynyň (g) erginiň konsentrasiýasy bilen (C) eredilen maddanyň molýar massasynyň (M) köpeltmek hasylyna bolan gatnaşygy eredijiniň massasynyň (g) onuň bir litriniň massasyna bolan gatnaşygyna deňdir.

$$\frac{g_2}{CM_2} = \frac{g_1}{1000\rho_1} \quad (3.35)$$

bu ýerde ρ_1 – eredijiniň dykzlygy.

Onda (3.35) deňlemeden molýar konsentrasiýanyň bahasyny (3.34) deňlemede ornuna goýup alarys:

$$M_2 = \frac{RTg_2 1000\rho_1}{g_1 P} RT; \\ P_{\text{osm.}} = CRT = \frac{1000\rho_1 g_2}{M_2 g_1} RT. \quad (3.36)$$

Ýarymgeçiriji örtük edilýändiginiň drostatiki basyşy artdyryp, osmos hadysasyny tersine hem geçirip bolýar. Şol usul bilen durmuşda duzly suwdan arassa (duzsuzlandyrylan) suwy alýarlar.

4-nji mysal. 6,84 g saharozany 100 g suwda eredilip alnan erginiň 293 K temperaturadaky doýan bugunyň basyşyny we osmos basyşyny hasaplamaly. Berlen temperaturada sap suwuň doýan bugunyň basyşy 2338 Pa deň.

Hasaplanylşy:

a. Saharozanyň molýar massasyny hasaplaýarys:

$$M(C_{12}H_{22}O_{11}) = 342 \text{ g/mol.}$$

b. Ergindäki saharozanyň molýar we mol paýyndaky konsentrasiýalaryny hasaplaýarys:

$$C_M = \frac{m_{C_{12}H_{22}O_{11}} 1000}{M_{C_{12}H_{22}O_{11}} V_{\text{ergin}}} = \frac{6,84 \cdot 1000}{342 \cdot 00} = 0,2 \text{ mol/l} = 200 \text{ mol/m}^3;$$

$$N(C_{12}H_{22}O_{11}) = \frac{6,84/342}{6,84/342 + 100/18} = 0,00359.$$

ç. Erginiň osmos basyşyny we doýan bugunyň basyşyny hasaplaýarys:

$$P_{\text{osmos}} = CRT = 200 \cdot 8,314 \cdot 293 = 487200 \text{ Pa} = 487,2 \text{ kPa};$$

$$P = P_0 - P_0 N_2 = 2338 - 2338 \cdot 0,00359 = 2329 \text{ Pa} = 2,329 \text{ kPa}.$$

Jogaby: $P_{\text{osmos}} = 487,2 \text{ kPa}; P_{\text{doýan bug.}} = 2,329 \text{ kPa}.$

3.5. Gatyşmaýan iki dürli eredijiden ybarat bolan sistemada eredilen maddanyň ýaýradylýşy. Ekstraksiýa

Bir-biri bilen gatyşmaýan iki dürli eredijiden ybarat bolan sistemada eredilen madda olaryň arasynda kesgitli gatnaşyklarda ýaýradylýar. Ol eredijiler, örän ujypsyz mukdarda bolsa-da, bir-birinde ereýärler. Eredilen maddanyň iki fazanyň arasyndaky ýaýradylýşy onuň dürli fazalardaky himiki potensialynyň meňzeşligi bilen häsiýetlendirilýär. Eredilen maddanyň dürli fazalardaky himiki potensialyny onuň işjeňliginiň üsti bilen aňlatmak bolar:

$$\mu_2^{0(1)} + RT \ln a_2^{(1)} = \mu_2^{0(2)} + RT \ln a_2^{(2)}, \quad (3.37)$$

bu ýerde $a_2^{(1)}$ we $a_2^{(2)}$ – ikinji komponentiň (eredilen maddanyň) gatyşmaýan eredijilerdäki işjeňligi; $\mu_2^{0(1)}$ we $\mu_2^{0(2)}$ – degişlilikde onuň birinji we ikinji eredijilerdäki kesgitli himiki potensiallary.

Deňagramlylyk ýagdaýynda dürli fazalardaky eredilen maddanyň işjeňliginiň gatnaşygy hemişelik ululyk bolup, oňa ýaýradylýş koeffisiýenti diýilýär:

$$K = \frac{a_2^{(2)}}{a_2^{(1)}} \text{ ýa-da } K = \frac{f_2^{(2)} C_2^{(2)}}{f_2^{(1)} C_2^{(1)}}. \quad (3.38)$$

Hakyky we formal ýaýradylýş koeffisiýentleri özara baglanyşkly ululyklardyr:

$$K' = \frac{C_2^{(2)}}{C_2^{(1)}} \text{ ýa-da } K' = K \frac{f_2^{(2)}}{f_2^{(1)}}. \quad (3.39)$$

Formal ýaýradylýş koeffisiýenti eredilen maddanyň dürli fazalardaky konsentrasiýasyna hem-de assosiatlary emele getirmek we dissosirlenmek ýagdaýyna baglydyr.

Ergini gowşadylsa, eredilen maddanyň dürli fazalardaky işjeňlik koeffisiýentleri bire golaýlaşýar, hem-de olaryň gatnaşygy hemişelik baha eýe bolýar. Şeýle erginler üçin K we K' bahasy birmeňzeş diýen

ýalydyr. Haçanda eredilen maddanyň molekulalarynyň möçberi dürli fazalarda üýtgemese (birmeňzeş bolsa), ýagny assosiasiýa ýa-da dissosiasiýa ýaly hadysalar geçmese adalatlydyr. Eger assosiasiýa ýa-da dissosiasiýa hadysalary geçýän bolsa hem-de olaryň konstantalary bire golaýlaşýan bolsa, onda olaryň konstantasyny hasaba almaly bolýar. Eredilen madda eredijileriň birinde dissosirlenýän ýa-da assosirlenýän bolsa, onda formal ýaýradylýş koeffisiýenti degişlilikde şeýle formulalar boýunça hasaplanylýar:

$$K'' = \frac{(C_2^{(2)})^2}{C_2^{(1)}} \text{ we } K''' = \frac{(C_2^{(2)})^{1/2}}{C_2^{(1)}}. \quad (3.40)$$

Gatyşmaýan iki dürli eredijiniň arasynda eredilen maddanyň molekulalarynyň ýaýradylýşyna esaslanyp ekstraktsiýa hadysasy, ýagny bir eredijide erän maddany beýleki eredijiniň kömegi bilen saýlap almak amala aşyrylýar. Ekstraksiýa çylşyrymly düzümlü tebigy maddalary biri-birinden saýlamak üçin, şonuň ýaly-da analitik himiýanyň tejribesinde giňden peýdalanylýar. Haýsydyr bir maddany doly saýlamak maksady bilen ekstraktsiýany birnäçe gezek az mukdardaky eredijiniň kömegi bilen gaýtalap geçirilýär.

Geliň indi n gezek birmeňzeş mukdardaky eredijiniň kömegi bilen ekstragirlenende (1) erginde galýan maddanyň massasyny m_0 hasaplalyň. Aýdalyň eredilen maddanyň (1) ergindäki başlangyç mukdary m_0 , birinji ekstraktsiýadan soňkysy – m_1 bolsun. Haçanda iki erginiň arasynda deňagramlylyk ýüze çyksa, onda deňlemenden alarys:

$$K' = \frac{C_2^{(2)}}{C_2^{(1)}} = \frac{m_0 - m_1}{m_1} \cdot \frac{V_1}{V_2}, \quad (3.41)$$

bu ýerde V_1 – ekstragirlenýän erginiň V_2 bolsa, ekstragentiň (ekstraksiýa etmek üçin ulanylýan eredijiniň) göwrümi.

Amalyýetde formal ýaýradylýş koeffisiýentinden (K') giň peýdalanylýar. (3.41) deňlemenden eredilen maddanyň birinji gezek ekstraktsiýa edilenden soňky (1) erginde galan massasy aşakdaky deňleme boýunça hasaplanýar:

$$m_1 = m_0 \frac{V_1}{V_1 + KV_2}. \quad (3.42)$$

Ikinji we n gezek ekstraksiýa edilenden soň (1) eredijide galan eredilen maddanyň massasy degişlilikde m_2 we m_n şeýle deňlemeleriň kömegi bilen hasaplanýar:

$$m_2 = m_1 \frac{V_1}{V_1 + KV_2} = m_0 \left(\frac{V_1}{(V_1 + KV_2)} \right)^2;$$

$$m_n = m_0 \left(\frac{V_1}{(V_1 + KnV_2)} \right)^n. \quad (3.43)$$

Şeýlelikde, ekstraksiýa usuly bilen maddany onuň beýleki maddalar bilen garyndysynyň ergininden beýleki bir başky erediji bilen gatyşmaýan eredijiniň kömegi bilen gutarnykly saýlap alyp bolýar.

5-nji mysal. 298 K temperaturada iki dürli gatyşmaýan eredijilerde, ýagny suw we hloroformda fenol eredilende deňagramlylyk ýagdaýynda aşakdaky maglumatlar alyndy (mg/l):

Suwda (I gatlak)	163	247	436
Hloroformda (II gatlak)	761	1850	5430.

Suw ergininde fenolyň molekulary assosiatlary emele getir-meýär. Eger erginleriň ikisi hem ideal hasap edilse, onda hloroformda fenolyň molekularynyň ýagdaýyny kesgitlemeli.

Hasaplanylşy:

Eger fenolyň molekulary assosiatlary emele getirmeýär we disosirlenmeýär, ýagny aýry-aýry molekular görnüşindedirler, diýip hasap edilse, onda (3.39) deňlemeden peýdalanylýp, hasaplaýarys:

$$K'_1 = \frac{C_2^{(2)}}{C_2^{(1)}} = \frac{761}{163} = 4,67; K'_2 = \frac{C_2^{(2)}}{C_2^{(1)}} = \frac{1850}{247} = 7,48;$$

$$K'_3 = \frac{C_2^{(2)}}{C_2^{(1)}} = \frac{5430}{436} = 12,43.$$

Hasaplamlaryň netijesi biziň çaklamamyzy tassyklamaly. Sebäbi formal ýaýradylýş koeffisientiniň bahalary dürlüdür.

Eger hloroformda fenolyň molekulary assosiatlary emele getirýär, ýagny molekular dimer görnüşindedirler diýip hasap edilse, onda formal ýaýradylýş koeffisiýentini (3.40) deňlemeden peýdalanylýp, hasaplaýarys:

$$K'''_1 = \frac{(C_2^{(2)})^{1/2}}{C_2^{(1)}} = \frac{\sqrt{761}}{163} = 0,169;$$

$$K'''_2 = \frac{(C_2^{(2)})^{1/2}}{C_2^{(1)}} = \frac{\sqrt{1850}}{247} = 0,173;$$

$$K'''_3 = \frac{(C_2^{(2)})^{1/2}}{C_2^{(1)}} = \frac{\sqrt{5430}}{436} = 0,169.$$

Hasaplamalaryň netijesi biziň çaklamamyzy tassyklaýar. Diýmek, formal ýaýradylş koeffisiýenti üç ýagdaýda hem şol bir ululyga golaýdyr (deňdir).

Jogaby: Fenol hlороformda eredilende dimerleri emele getirýär.

6-njy mysal. 293 K temperaturada 1 g ýody 3,45 l suwda eredipdirler. Şol erginiň 1 litrini 100 ml kükürtli uglerodda çaykalanda suwda ýoduň näçe massasy galar? Şonda suw I gatlagy we kükürtli uglerod II gatlagy emele getirýär. Olaryň arasynda ýoduň ýaýradylş koeffisiýenti 590-a deň. Erginleriň ikisinde hem ýoduň molýar massasy şol bir ululyga deň.

Hasaplanylşy:

Suwuň 1 litrinde bar bolan ýoduň başky massasyny hasaplaýarys:

$$m(l_2)_{\text{başky}} = \frac{1}{3,45} = 0,29 \text{ g/l}.$$

Ýaýradylş koeffisiýentinden peýdalanyň başky erginiň 1 litrinde galan ýoduň massasyny hasaplalyň. Ýoduň suw erginiň 1 l-den 0,1 l CS_2 -ä geçen ýoduň massasyny x bilen belläliň. Şonda ýoduň suwda galan massasy $(0,29 - x)$ g/l bolar.

Onda kükürtli uglerodda ýoduň konsentrasiýasy:

$$\frac{x}{0,1} = 10x, \text{ g/l-e}$$

deň bolar. Onda (3.39) deňlemeden peýdalanyň:

$$K'_1 = \frac{C_2^{(2)}}{C_2^{(1)}} = \frac{10x}{0,29 - x} = 590;$$

$$\frac{10x}{0,29 - x} = 590;$$

$$10x = 590(0,29 - x);$$

$$10x = 171,1 - 590x;$$

$$590x + 10x = 171,1;$$

$$600x = 171,1;$$

$$x = 171,1/600 = 0,285 \text{ g } I_2 / 0,1 \text{ l CS}_{2\text{II}} \text{ gatlak.}$$

Ekstraksiýadan soň suwuň düzüminde galan ýoduň massasy:

$$0,29 - 0,285 = 0,005 \text{ g } I_2 / 1 \text{ l } I_{\text{gatlak}}$$

bolar.

Jogaby: $0,285 \text{ g } I_2 / 0,1 \text{ l CS}_{2\text{II}} \text{ gatlak}; 0,005 \text{ g } I_2 / 1 \text{ l } I_{\text{gatlak}}.$

Ýa-da suwda ýoduň konsentrasiýasy 58 esse azalýar.

7-nji mysal. Aseton we kükürtli uglerod bir-birlerinde oňat ereýär. Eger erginiň daşky gurşawynda asetonyň we hloroformyň doýan bugunyň basyşy deňişlilikde 28900 we 58600 Pa, sap asetonuň we hloroformyň doýan bugunyň basyşy bolsa deňişlilikde 45900 we 68300 Pa deň bolsa, onda emele gelen ergindäki komponentleriň işjeňligini hasaplamaly.

Hasaplanylýşy:

a. Olaryň bahasyny (III-26) deňlemeden alarys:

$$p_1 = p_1^* a_1; \quad p_2 = p_2^* a_2;$$

$$a_1 = \frac{p_1}{p_1^*} = \frac{289}{459} = 0,629;$$

$$a_2 = \frac{p_2}{p_2^*} = \frac{586}{683} = 0,858.$$

Jogaby: $a_1 = 0,629; a_2 = 0,858.$

8-nji mysal. Hlorbenzolyň (1) brombenzol (2) bilen garyndysy 101300 Pa basyşda 409,8 K temperaturada gaýnaýar. Şonda gaýnap duran garyndynyň düzümini hem-de izotermiki şertlerde kowgy edilende onuň düzüminiň üýtgemesiniň ugruny kesgitlemeli. 409,8 K temperaturada hlorbenzolyň we brombenzolyň doýan bugunyň basyşy deňişlilikde 115000 we 60600 Pa deň.

Hasaplanylýşy:

a. Raulýň kanunyna göre (III-26):

$$p_1 = p_1^0 a_1; \quad p_2 = p_2^0 a_2;$$

$$p_{\text{umumy}} = p_1 + p_2 = p_1^0 x_1 + p_2^0 (1 - x_1)$$

$$x_1 = \frac{p_{\text{umumy}} - p_2^0}{p_1^0 - p_2^0} = \frac{101300 - 60600}{115000 - 60600} = 0,748;$$

$$x_2 = 1 - x_1 = 1 - 0,748 = 0,252.$$

Diýmek, başda gaýnap duran garyndyda mol paýy boýunça 25,2% brombenzol we 74,8% hlorbenzol bardyr.

Garyndynyň daşky gurşawynda emele gelen buguň düzümi bölekleriniň mol paýy olaryň parsial basyşyna proporsionaldyr. Ona her bir düzümi bölegiň doýan buguň düzümindäki we distillýatdaky mol paýlaryny şeýle tapýarys:

$$x'_1 = \frac{p_1}{p};$$

$$p_1 = p_1^0 a_1 = 115000 \cdot 0,748 = 86200 \text{ Pa}.$$

Şu ýerden:

$$x'_1 = \frac{p_1}{p} = \frac{86200}{101300} = 0,850;$$

$$x'_2 = 1 - x'_1 = 1 - 0,850 = 0,150.$$

Diýmek, berlen şertlerde buguň düzüminde mukdary boýunça 15% brombenzol we 85% hlorbenzol bardyr, $x' > x$.

Ergini izotermiki şertlerde gaýnadylanda garyndydan hlorbenzol saýlanar.

Jogaby: Gaýnap duran garyndyda mol paýy boýunça 25,2% brombenzol we 74,8% hlorbenzol bardyr. Buguň düzüminde mukdary boýunça 15% brombenzol we 85% hlorbenzol bardyr. $x' > x$. Ergini izotermik şertlerde gaýnadylanda garyndydan hlorbenzol saýlanýar.

3.6. Elektrolitleriň erginleri

Raulyň we Want-Goffuň kanunlary elektrolit däl maddalaryň gowşadylan erginleri üçin tejribe arkaly çykarlandyr. Haçanda bu kanunlary elektrolitleriň erginleri üçin ulanmaga synanyşyk edilende olaryň kanundan gyşarýandygy ýüze çykarylýar. Ýagny, elektrolitleriň erginleriniň doýan bugunyň basyşynyň peselmesi, gaýnamak temperaturasynyň ýokary görterilmesi, doňmak temperaturasynyň peselmesi hem-de osmos basyşy, molekulýar erginleriňkä garanda ýokarydyr. Elektrolitleriň erginleri meňzeş konsentrasiýaly molekulýar erginlere garanda has ýokary temperaturada gaýnaýar, has pes temperaturada doňýar. Osmos basyşy bolsa, Want-Goffuň kanuny boýunça hasaplanan ululykdan has ýokarydyr. Şol gyşarmalaryň sebäbini düşündirip bilmän Want-Goff öz deňlemesine düzediş (izotonik) koeffisiýentini girizýär. Düzediş koeffisiýenti i Want-Goffuň şonuň ýaly-da Raulyň, ebulioskopik we krioskopik üýtgemeleriň deňlemelerine köpeldiji hökmünde girizilende ol deňlemeler elektrolitleriň erginleri üçin hem adalatly bolýar.

$$P_{\text{osm.}} = iCRT;$$

$$\Delta P = ikC;$$

$$\Delta T_{\text{gaýn.}} = iK_e m;$$

$$\Delta T_{\text{doň.}} = iK_k m.$$

Elektrolitleriň erginleri üçin izotonik koeffisiýentiň bahasy hemişe birden uludyr. Izotonik koeffisiýenti tapmak üçin tejribe arkaly tapylan elektrolitiň ergininiň osmos basyşyny, doýan bugunyň basyşynyň peselmelerini, gaýnama temperaturasynyň ýokary görterilmesini ýa-da doňma temperaturasynyň peselmelerini degişli ululyklaryň Raulyň we Want-Goffuň deňlemeleri boýunça hasaplanyp tapylan bahasyna paýlamaly:

$$i = \frac{\Delta P'}{\Delta P} = \frac{\Delta P'_{\text{osm}}}{\Delta P_{\text{osm}}} = \frac{\Delta T'_{\text{gaýn.}}}{\Delta T_{\text{gaýn}}} = \frac{\Delta T'_{\text{don.}}}{\Delta T_{\text{don}}}. \quad (3.44)$$

Elektrolitleriň erginleriniň bu kanunlardan gyşarmasynyň sebäbi olar suwda eredilende ionlara dissosirlenýär (Arreniusyň taglymaty). Şeýlelikde, elektrolitleriň dissosirlenýändiginiň sebäpli erginiň görürüm

birliğindäki bölejikleriň sany artýar. Ýokarda agzalan ululyklaryň her biri göwrüm birliğindäki bölejikleriň sanyna proporsionaldyr.

Izotonik koeffisiýent dissosiasıya derejesi bilen bagly bolan ululykdyr. Ilkinji gezek 1805-nji ýylda F. I. Grotgusel elektrolitleriň erginlerinde elektrik togy erkin ionlar tarapyndan geçirilýär diýen pikiri öňe sürýär. Şonda ionlar elektrik togunyň täsirinde emele gelýändir diýip çaklaýar. Emma bu çaklamany Arrenius tejribede barlap, ony ýalana çykaryar. Arreniusyň geçiren tejribe işlerine görä, elektrolitler diýlip atlandyrylýan maddalaryň erginleri gowşadylanda olaryň izotonik koeffisiýenti edil ekwiwalent elektrik geçirijiliginiň üýtgeýşi ýaly üýtgeýär. Şeýlelikde, elektrolitleriň erginleriniň izotonik koeffisiýenti erginiň gowşadylmagy bilen artýar. Şu maglumatlar esasynda Arrenius elektrolitleriň erginleriniň toguň täsiriniň bar we ýok ýerlerinde özüni alyp barşynyň üýtgemeyändigine göz ýetirýär. Diýmek, elektrolitiň molekulasyň ionlara dissosirlenmegi üçin toguň zerurlygy ýok, olar suwda eredilende ionlara dargaýar.

Eredijiniň molekularynyň täsirinde elektrolitleriň molekularynyň ionlara dargamagyna elektrolitleriň dissosiasıyasy diýilýär. Elektrolitik dissosiasıya taglymatynyň düýp mazmunyna görä, elektrolitleri suwda eredilende olaryň molekulary položitel we otrisatel zaryadlanan ionlara dissosirlenýär. Şol sebäpli, elektrolitleriň erginleriniň osmos basyşy, doýan bugunyň basyşy ýaly ululyklary molekulýar erginleriňkiden uludyr.

Gowşak elektrolitleriň molekularynyň ionlara dissosirlenmegi dielektrik geçirijiligi ýokary bolan eredijileriň täsirinde bolup geçýär. Güýçli elektrolitler bolsa, entek eredijide eredilmänkä hem, ionlardan ybaratdyr. Ergindäki ionlar eredijiniň molekulary bilen gurşalandyr. Arreniusyň taglymaty N. A. Kablukowyň, Nernstiň, Jonsyň, W. A. Kistýakowskiniň, L. W. Piszarżewskiniň we beýlekileriň işlerinde ösdürilendir.

Elektrolitleri dissosiasıya derejesi boýunça güýçli we gowşak elektrolitlere bölýärler. Dissosirlenen molekularyň sanynyň erginde eredilen molekularyň umumy sanyna bolan gatnaşyga elektrolitleriň dissosiasıya derejesi diýilýär.

Elektrolitleriň erginleriniň izotonik koeffisiýenti $i > 1$, molekulýar erginlerde bolsa bire deňdir. Elektrolitleriň erginlerinden bol-

sa, olaryň molekulalarynyň dissosiasiýasy netijesinde näçe ion emele gelýän bolsa, şonça bahasy bolmaly. Emma, adatça, elektrolitleriň erginleriniň izotonik koeffisiýenti bitin sana deň dälär we bolmaly bahasyndan kiçidir. Onuň sebäbi gowşak elektrolitlerde eredilen molekulalaryň ählisi ionlara dissosirlenmeýärler. Güýçli elektrolitlerde bolsa, emele gelen ionlar uly agregatlary emele getirmek bilen assosirlenýärler.

Izotonik koeffisiýent bilen dissosiasiýa derejesiniň arasyndaky baglanyşyk aşakdaky ýaly çykarylýar. Aýdalyň dissosiasiýa çenli elektrolitiň ergininde bar bolan bölejikleriň sany N -e deň. Berlen şertlerde elektrolitiň ergininiň dissosiasiýa derejesi α deň bolsa, onda dissosirlenen molekulalaryň sany αN bolar. Şonda dissosirlenmedik molekulalaryň sany $N - \alpha N = N(1 - \alpha)$ bolar. Eger, elektrolitiň her bir molekulasy dissosirlenende m sany ion emele gelýän bolsa, onda erginde bar bolan bölejikleriň umumy sanyny aşakdaky deňleme bilen aňlatmak bolar:

$$N(1 - \alpha) + mn = N(1 - \alpha + m). \quad (3.45)$$

Elektrolitleriň tejribede gözegçilik edilýän osmos basyşy ergindäki bar bolan bölejikleriň (molekulalaryň we ionlaryň) umumy sanyna göni proporsionaldyr. Kanun boýunça hasaplanan osmos basyşy bolsa, dissosiasiýa çenli bar bolan bölejikleriň (molekulalaryň) sanyna göni proporsionaldyr:

$$i = \frac{\Delta P'}{\Delta P} = \frac{N(1 - \alpha + m)}{N} = 1 + \alpha(m - 1); \quad (3.46)$$

$$\alpha = \frac{i - 1}{m - 1}. \quad (3.47)$$

Eger, elektrolitiň dissosiasiýasy netijesinde iki sany ion emele gelýän bolsa, onda (3.47) formula has sadalaşýar:

$$\alpha = i - 1. \quad (3.48)$$

Dissosiasiýa derejesi elektrolitiň we eredijiniň tebigatyna, temperatura we erginiň konsentrasiýasyna baglydyr. Adatça, temperaturanyň artmagy we erginiň konsentrasiýasynyň peselmegi bilen dissosiasiýa derejesi artýar.

Gowşak elektrolitleriň dissosiasıyasy öwrülişikli hadysa bolany sebäpli, bu hadysany ýazyp beýan etmek üçin, massalaryň özara täsirleşme kanunyny peýdalanyň bolýar. Mysal üçin, uksus kislotasynyň dissosiasıyasy aşakdaky ýaly geçýär:



Bu dissosiasıya hadysasynyň konstantasy aşakdaky deňleme bilen aňladylýar:

$$K_{\text{diss.}} = \frac{C_{K^+} C_{A^-}}{C_{KA}}. \quad (3.49)$$

Elektrolitleriň erginleriniň dissosiasıya derejesi bilen dissosiasıya konstantasynyň hem-de elektrolitiň konsentrasıyasynyň arasynda baglanyşyk bardyr. Bu baglanyşygy şeýle ýüze çykarmak bolar. Aýdalyň elektrolit iki sany bir zaryadly iondan ybarat (1-1 elektrolit). Şol elektrolitiň dissosiasıyasy aşakdaky ýaly geçýär:



Şonda emele gelen ionlaryň konsentrasıalary özara deň bolup, ol hem αC deňdir. Dissosirlenmedik molekulalaryň konsentrasıasy bolsa, $C(1 - \alpha)$ deňdir. Onda olaryň bahasyny massalaryň özara täsir kanunynyň deňlemesinde ýerine goýup alarys:

$$K = \frac{\alpha C \alpha C}{C(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot \frac{1}{V}, \quad (3.50)$$

bu ýerde C – elektrolitiň molýar konsentrasıasy; V – erginiň göwrümi.

(3.50) deňleme Ostwaldyň gowşatmak kanunynyň deňlemesidir. Bu deňleme şol sanalan üç ululyklaryň özara baglanyşygyny görkezýär. Elektrolitiň dissosiasıya derejesi näçe kiçi bolsa, dissosiasıya konstantasy hem şonça kiçidir. Şol ululyklaryň san bahasy näçe kiçi bolsa, elektrolit şonçada gowşakdyr.

3.7. Suw erginlerinde ion deňagramlylygy

Suw gowşak elektrolitdir. Suwuň aşakdaky mehanizm boýunça dissosirlenýändigini elektrik geçirijilik usuly bilen subut edilendir:



Suwuň dissosiasıya hemişeligi 22°C temperaturada $1,8 \cdot 10^{-16}$ deňdir:

$$K_{\text{diss}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1 \cdot 10^{-16}.$$

Şu formuladaky suwuň konsentrasiýasy $[\text{H}_2\text{O}] = 1000:18 = 55,56 \text{ mol/l-e}$ deňdir. Bu san hemişelik ululyk bolany üçin, ony dissosiasıya hemişeligi bilen birikdirsek, suwuň ion köpeltmek hasyly diýen ululygy alarys:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = K_{\text{diss}} \cdot [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}.$$

Arassa suwda (şonuň ýaly-da, bitarap tebigaty bolan erginlerde) wodorod we gidroksid ionlarynyň konsentrasiýalary deňdirler. Onda bu deňlemenden wodorod ionlarynyň konsentrasiýasyny tapyp alarys:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{1 \cdot 10^{-14}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}.$$

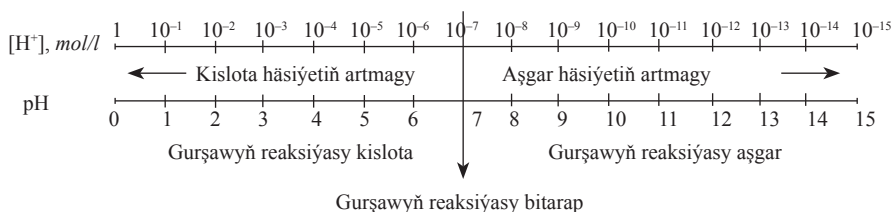
Kislotalaryň we esaslaryň erginlerinde bolsa, ol ionlaryň konsentrasiýalary, erginiň tebigatyna we dissosiasıya derejesine görä, $1 \cdot 10^{-14} =$ = den $1 \cdot 10^{-1}$ -e çenli dürli san bahalara eýe bolýar. Şol kiçi sanlar bilen işlemek kyn bolany üçin, wodorod görkezijisi diýen ululyk ylma girizilendir. Wodorod görkezijisi (belligi pH) wodorod ionlarynyň konsentrasiýasynyň otrisatel onluk logarifmine deňdir:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]. \quad (3.51)$$

Haçanda, şol sanlaryň otrisatel onluk logarifmini tapsak, kislotalaryň we esaslaryň erginleriniň wodorod görkezijisiniň 1-den 14-e çenli bolýandygyny taparys. Has takygy kislotalaryň erginlerinde $\text{pH} < 7$, esaslaryň erginlerinde $\text{pH} > 7$ we bitarap erginde bolsa, $\text{pH} = 7$ bolar (*3.1-nji tablisa*).

Fiziologik hadysalaryň ählisi diýen ýaly wodorod ionlarynyň konsentrasiýasynyň hemişelik bahasynda bolup geçýär ($\text{pH} = \text{konst}$). pH-yň üýtgemegi (kemelmegi ýa-da artmagy) fiziologik hadysalaryň bozulmagyna ýa-da saklanmagyna getirýär. Mysal üçin, kadaly şertlerde adam ganynyň $\text{pH} = 7,3$ -e deňdir. pH-yň bahasy üýtgeşe beden ýaşap bilmeýär. pH-y bahasyny üýtgetmän saklaýan erginlere bufer erginleri diýilýär.

Wodorod ionlarynyň konsentrasiýasynyň dürli bahalarynda gurşawyň reaksiýasy



pH-yň bahasyna laýyklykda kislota-esas indikatorlary özleriniň reňkini üýtgedip bilýärler (3.2-nji tablisa).

Gurşawyň reaksiýasyna görä indikatorlaryň reňkiniň üýtgeýşi

Indikator	Kislota	Suw	Esas
Lakmus	gyzyl	melewşe	gök
Fenolftalein	reňksiz	reňksiz	gülgüne
Metil mämişi	gyzyl	mämişi	sary
Wodorod görkezijisi	$pH < 7$	$pH = 7$	$pH > 7$

Madda çalşygy netijesinde gana hemişe uglerod (IV) oksidi gelip durýar. Onuň emele getiren bufer garyndysynyň $NaHCO_3 + H_2CO_3$ täsirinde pH-yň bahasy hemişelik saklanýar. Bu bolsa, edil adam bedeniniň beýleki öýjüklerinde bolşy ýaly, wodorod ionlarynyň konsentrasiýasyny hemişelik saklaýan sazlaýjylaryň bolmagy bilen düşündirilýär.

Bufer erginleri bu gowşak kislota we onuň güýçli esas bilen emele getiren duzunyň ýa-da gowşak esas bilen onuň güýçli kislota emele getiren duzunyň garyndysydyr. Mysal üçin, uksus kislota bilen natriý asetatynyň ýa-da ammoniý gidroksidi we ammoniý hloridiniň garyndysy.

Bufer erginleri wodorod ionlarynyň konsentrasiýasyny belli bir çäklerde hemişelik saklap bilýärler, ýagny, olaryň üstüne güýçli

kislotanyň we aşgaryň az mukdary goşulanda, şeýle hem, ergin gowşadylanda pH-nyň bahasy üýtgemeyär.

Bufer ergininiň täsir mehanizmini uksus kislotasynyň we natriý asetatynyň mysalynda seredip geçeliň.

Uksus kislotasynyň ergininde aşakdaky deňagramlylyk saklanýar:



Massalaryň özara täsir kanuny boýunça:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}, \quad (3.52)$$

bu ýerde K – gowşak kislota bolan uksus kislotasynyň elektrolitik dissosiasiasynyň konstantasy.

Eger (3.51) deňlemeden, wodorod ionlarynyň konsentrasiýasyny tapyp, ony aşakdaky görnüşde ýazarys:

$$[\text{H}^+] = K \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}. \quad (3.53)$$

Uksus kislotasynyň dissosiasiya derejesi örän ujypsyzdyr. Şonuň üçin erginde dissosirlenmedik molekulalar agdyklyk edýär. Uksus kislotasynyň suwdaky erginine onuň suwda doly dissosirlenýän natriý duzyny, ýagny CH_3COONa goşanlarynda uksus kislotasynyň elektrolitik dissosiasiasy örän azalýar we analitik usul bilen kislotanyň konsentrasiýasyny kesgitleändäki baha ýakynlaşýar. Onda bu formuladaky $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ ýöne [kislota] diýip belgilesek bolýar. Edil şonuň ýaly $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ hem [duz] bilen çalyşýars, sebäbi asetat ionlary CH_3COO^- natriý asetatynyň CH_3COONa elektrolitik dissosiasiasy netijesinde emele gelýär. Onda bu formulany aşakdaky görnüşde ýazmak bolar:

$$[\text{H}^+] = K \frac{[\text{kislota}]}{[\text{duz}]}, \quad (3.54)$$

bu ýerde K – (kislotanyň elektrolitik dissosiasiasynyň konstantasy) berlen şertlerde hemişelik ululykdyr.

Şeýlelikde, wodorod ionlarynyň konsentrasiýasy bufer erginini taýýarlamak üçin alnan kislotanyň we duzuň konstantasiýalarynyň

gatnaşygyna baglydyr. Edil şonuň ýaly deňlemäni gowşak esasyň we gowşak esasyň güýçli kislota bilen emele getiren duzunyň ergini üçin, aşakdaky görnüşde ýazmak bolar:

$$[\text{OH}^-] = K \cdot \frac{[\text{esas}]}{[\text{duz}]} \quad (3.55)$$

(3.54) formuladan görnüşi ýaly, wodorod ionlarynyň konsentrasıyasy kislotaňyň we duzuň konsentrasıýalarynyň absolýut bahasyna bagly bolman, eýsem, olaryň gatnaşygyna baglydyr. Şu sebäpli hem, bufer erginleri gowşadylanda wodorod ionlarynyň konsentrasıyasy üýtgemeyär.

Ýokarda çykarylan (3.54) deňlemäni logarifmirlesek hem-de kislota bilen duzuň konsentrasıýalaryny deňleme boýunça özgerdip alarys:

$$\lg C_{\text{H}^+} = \lg K + \lg \frac{C_{\text{kislota}} \cdot V_{\text{kislota}}}{C_{\text{duz}} \cdot V_{\text{duz}}} \quad (3.56)$$

Eger, erginleriň konsentrasıýalary özara deň bolsa, onda şeýle deňlemäni alarys:

$$-\lg C_{\text{H}^+} = -\lg K - \lg \frac{V_{\text{kislota}}}{V_{\text{duz}}} \quad (3.57)$$

Sebäbi: $C_{\text{kislota}} = C_{\text{duz}}$

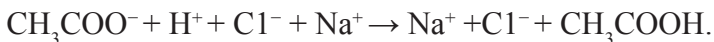
Bu ýerden, wodorod görkezijisini we konstantanyň görkezijisini ni ýerinde goýup, hasaplama işlerini geçirmekde giňden ulanylýan deňlemäni alarys:

$$\text{pH} = \text{p}K - \lg \frac{V_{\text{kislota}}}{V_{\text{duz}}} \quad (3.58)$$

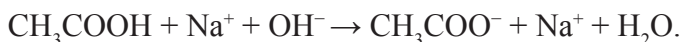
Bufer garyndyny emele getiren maddalaryň konsentrasıýalaryny kesgitlemek ekwiwalentler kanunynyň esasynda geçirilýär. Ýagny A maddanyň bir ekwiwalenti bilen, B maddanyň bir ekwiwalenti galyndysyz täsirleşýär. Şonda täsirleşýän maddalaryň $n(1)$ we $n(2)$ ekwiwalent sany öz aralarynda deňdirler. Ekwiwalentler kanunyna görä, islendik maddanyň bir ekwiwalenti islendik beýleki maddanyň bir ekwiwalenti bilen galyndysyz täsirleşýär. Onda bu kanuny şeýle deňleme bilen aňlatmak bolar:

$$V_1 \cdot N_1 = V_2 \cdot N_2. \quad (3.59)$$

Diňe kislotanyň ýa-da duzuň erginlerinden tapawutlanyp, bufer erginleri wodorod ionlarynyň konsentrasiýasynyň üýtgemek mümkinçiligini örän güýçli peseldýär. Hakykatdan-da, eger uksus kislotasynyň we natriý asetatynyň garyndysyna duz kislotasyny goşanymyzda duz kislotasy bilen natriý asetatynyň arasynda ion çalyşma reaksiýasy geçýär we natriý hloridi hem-de uksus kislotasy emele gelýär, ýagny:



Eger bufer ergininiň üstüne aşgar goşulsa, onda aşakdaky ýaly reaksiýa geçýär:



Netijede, pH üýtgemän galýar.

Şeýlelikde, bufer erginleri aşakdaky häsiýetlere eýedir:

1. Bufer ergini gowşadylanda wodorod ionlarynyň konsentrasiýasy üýtgemeýär. Ol kislotanyň we duzuň konsentrasiýasynyň absolýut bahalaryna bagly däl-de, eýsem, olaryň gatnaşygyna baglydyr.

2. Bufer erginlerine güýçli kislotanyň we güýçli esasyň az mukdary goşulanda, wodorod ionlarynyň konsentrasiýasy bufer sygymynyň çäklerinde üýtgemän galýar.

Bufer sygymy diýlip erginiň öz pH-ny üýtgetmän saklamak çäklerine düşünilýär we B harpy bilen belgilenýär. Bufer sygymyny mukdar taýdan häsiýetlendirmek üçin, ýagny bufer sygymynyň san bahasy hökmünde bufer ergininiň bir litriniň pH-ny bir birlik üýtgetmek üçin gerek bolan güýçli kislotanyň ýa-da esasyň gram-ekwiwalentiniň (ekwiwalentiniň molunyň) sanyna düşünilýär:

$$B = \frac{g - ekw(kislota, esas)}{pH_1 - pH_2}, \quad (3.60)$$

bu ýerde B – bufer sygymy; g – ekw – kislotanyň ýa-da esasyň gram-ekwiwalenti (ekwiwalentiniň moly); $pH_1 - pH_2 = 1$. Bufer erginde kislotanyň we duzuň konsentrasiýasy näçe ýokary bolsa, onda onuň bufer sygymy hem şonça ýokarydyr. Aşgaryň ýa-da kislotanyň ekwiwalentiniň mukdary, mol hasabynda ýokarky deňleme boýunça hasaplanýar.

3.8. Elektrolitleriň erginleriniň elektrik geçirijiligi. Konduktometriýa

Elektrik toguny geçirijileri, toguň geçen wagtynda maddanyň bir ýerden beýleki ýere geçirilmegi (göçürilmegi) bilen bagly ýa-da bagly däl-digine seredip, iki sany topara bölýärlər:

1. Birinji jynsly geçirijiler (metallar);
2. Ikinji jynsly geçirijiler (elektrolitleriň erginleri).

Metallaryň geçirijiligi elektronlaryň üsti bilen amala aşyrylýar we ol hadysa maddanyň göçürilmegi bilen bagly däl-dir. Elektrolitleriň erginleriniň elektrik geçirijiligi bolsa, ionlaryň hereketi (maddanyň göçürilmegi) bilen baglydyr. Şonda elektrodlaryň üstüne golaý gelen ionlar zaryadsyzlanýarlar. Elektrolitleriň erginleriniň elektrik geçirijiligi eredijiniň we eredilen maddanyň tebigatyna, erginiň konsentrasýasyna, temperatura we beýleki birnäçe güýçlere baglydyr.

Elektrolitleriň erginleriniň udel we ekwiwalent elektrik geçirijilikleri tapawutlandyrylýar.

Elektrolitleriň ergininiň 1 m^3 geçirijiligine udel elektrik geçirijiligi diýilýär ýa-da başgaça, bir metr aradaşlykda ýerleşdirilen, üst meýdany 1 m^2 -e deň bolan iki sany elektrodyň arasynda bar bolan elektrolitiň ergininiň elektrik geçirijiligine ululykdyr. Udel elektrik geçirijiligi aşakdaky deňleme boýunça tapylýar:

$$\chi = \frac{1}{\rho}. \quad (3.61)$$

Udel garşylyk geçirijiniň umumy garşylygy bilen baglanyşyklydyr:

$$R = \frac{\rho l}{S}, \quad (3.62)$$

bu ýerde R – geçirijiniň umumy garşylygy, Om ; l – geçirijiniň uzynlygy, m ; S – geçirijiniň kese kesiginiň meýdany, m^2 .

(III-57) deňlemeden udel garşylygy tapyp alarys:

$$\rho = \frac{R \cdot S}{l} = \frac{\text{Om} \cdot \text{m}^2}{m} = \text{Om} \cdot m. \quad (3.63)$$

Diýmek, udel elektrik geçirijiliginiň ölçeg birligi $\text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ýa-da $\text{Sm} \cdot \text{m}^{-1}$ bolar.

Udel elektrik geçirijiligi temperaturanyň her 1 K artmagy bilen 2–2,5% çemesi artýar. Onuň temperatura görä artyşy aşakdaky empiriki formula boýunça aňladylýar:

$$\chi_T = \chi_{298}(1 + \alpha(T - 298) + \beta(T - 298)^2);$$

$$\beta = 0,0163(\alpha - 0,0174),$$

bu ýerde χ_{298} – elektrolitiň ergininiň 298 K (25°C) temperaturadaky udel elektrik geçirijiligi; α we β – udel elektrik geçirijiliginiň temperatura koeffisiýenti.

Ol ululyklar elektrolitiň tebigatyna bagly bolup, güýçli kislotalar üçin $\alpha = 0,0164$, güýçli esaslar üçin $\alpha = 0,0190$ we duzlar üçin $\alpha = 0,0220$ -ä deňdir.

Udel elektrik geçirijiligi bilen elektrolitleriň erginleriniň konsentrasiýasynyň arasyndaky baglanyşykda bellibir kanunalaýyklyk ýokdur (3.7-nji surat). Adatça, erginiň konsentrasiýasynyň peselmegi bilen, ilki udel geçirijilik artýar we bellibir maksimal ululyga ýetenden soň ýene-de peselýär.

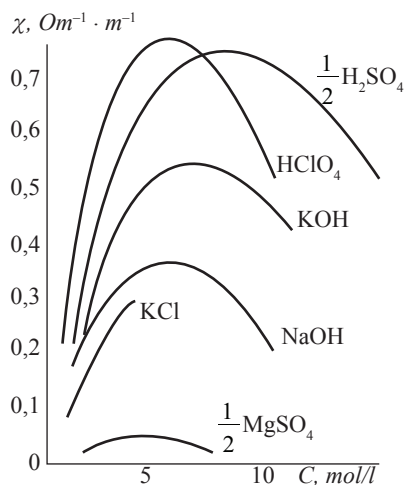
Elektrolitleriň erginleriniň elektrik geçirijiligi öwrenilende olaryň ekwiwalent ýa-da molýar elektrik geçirijiliginden peýdalanmak maksada laýykdyr. Üst meýdany 1 m^2 -e deň bolan 1 m aradaşlykda ýerleşdirilen iki sany elektrodyň arasynda bar bolan, düzüminde 1 g-ekw (1 mol) erän madda saklaýan erginiň elektrik geçirijiligine ekwiwalent (molýar) elektrik geçirijilik diýilýär. Ekwiwalent, şonuň ýaly-da molýar elektrik geçirijiligi, udel geçirijilik bilen özara baglanyşyklydyr. Ol baglanyşyk Lensiň deňlemeleriniň kömegi bilen aňladylýar:

$$\lambda_v = \frac{\chi 1000}{C} = Om^{-1} \cdot m^2 \cdot g - ekw^{-1} \quad (3.64)$$

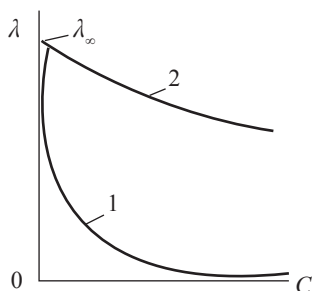
$$\lambda_v = \chi 1000 V, \quad (3.65)$$

bu ýerde C – erginiň normal (ýa-da molýar) konsentrasiýasy; V – erginiň göwrümi.

Elektrolitiň ergininiň ekwiwalent (molýar) elektrik geçirijiligi bilen erginiň konsentrasiýasynyň arasynda kesgitli arabaglanyşyk bardyr.



3.7-nji surat. Elektrolitleriň erginleriniň udel elektrik geçirijiligiň erginiň konsentrasiýasyna baglylygy



3.8-nji surat. Elektrolitleriň erginleriniň ekwiwalent elektrik geçirijiligiň erginiň konsentrasiýasyna baglylygy:

1 – gowşak elektrolitiň ergini üçin; 2 – güýçli elektrolitiň ergini üçin

3.8-nji suratdan görnüş i ýaly, haýsy elektrolitiň dissosiasiya derejesi 100%-e golaý bolsa, ol elektrolitiň ekwiwalent elektrik geçirijiligi erginiň gowşadylmagy bilen bellibir maksimal ululyga çenli artyp, mundan beýläk üýtgemeyär. Şol egrä galtaşma çyzyk geçirilende onuň ordinatalar okuny kesýän bölegine erginiň tükeniksiz gowşadylandaky ekwiwalent elektrik geçirijiligi diýip at berilýär. Kolrauşyň kanuny-na görä, güýçli elektrolitleriň tükeniksiz gowşadylandaky ekwiwalent elektrik geçirijiligi, ony düzýän ionlaryň ion geçirijilikleriniň ýa-da ionlaryň hereketleriniň jemine deň bolmaly.

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{K^{+}} + \lambda_{A^{-}}. \quad (3.66)$$

Ýöne ol real şertlerde kanundan gysarýar (Debaý-Gýukkel-Onzageriň taglymaty).

Elektrik geçirijiligi ölçemek bilen bagly bolan gözegçilik usullaryna konduktometriýa diýlip atlandyrylýar. Bu usulyň kömegi bilen elektrolitleriň erginleriniň dissosiasıya derejesini konstantasyny kyn ereýän birleşmeleriň ereýjiliginı ergindäki kislotanyň ýa-da esasyň konsentrasiýasyny we beýleki möhüm ululyklary kesgitläp bolýar. Gowşak elektrolitleriň dissosiasıya derejesi we konstantasy aşadaky ýaly tapylýar.

Gowşak elektrolitler üçin çykarylan aşadaky deňlemäni

$$\lambda = F(U_{K^{+}} + U_{A^{-}}).$$

(3.61) deňlemäni (3.66) deňlemä gatnaşdyrmak bilen, şeýle deňlemäni alarys:

$$\frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = \alpha \frac{F(U_{K^{+}} + U_{A^{-}})}{F(U_{K^{+}}^0 + U_{A^{-}}^0)}. \quad (3.67)$$

Gowşak elektrolitleriň gowşadylan erginlerinde ionlaryň arasynda elektrostatik täsirleşme güýji ujypsyz bolanlygy sebäpli

$$U_{K^{+}} + U_{A^{-}} \approx U_{K^{+}}^0 + U_{A^{-}}^0. \quad (3.68)$$

Şonuň üçin, (3.67) deňlemäni şeýle ýazyp bileris:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}. \quad (3.69)$$

Soňky (3.69) deňlemäniň kömegi bilen gowşak elektrolitleriň dissosiasıya derejesini tapyp bolýar. Onuň bahasyny Ostwaldyň gowşatmak kanunynyň deňlemesinde ýerinde goýup, alarys:

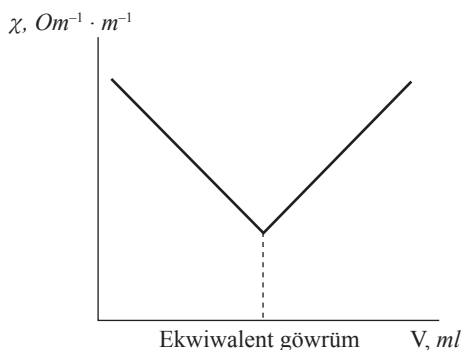
$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \frac{(\lambda/\lambda_{\infty})^2 C}{1 - \lambda/\lambda_{\infty}}. \quad (3.70)$$

(3.70) deňlemäniň kömegi bilen gowşak elektrolitleriň dissosiasıya konstantasyny tapyp bolýar. Elektrik geçirijiligi ölçemek bilen, kyn ereýän duzlaryň ereýjiliginı (*mol/l*) aşadaky deňleme boýunça hasaplap bolýar:

$$A = \frac{1000(\chi - \chi_{H_2O})}{\lambda_{K^+}^{\infty} + \lambda_{A^-}^{\infty}}, \quad (3.71)$$

bu ýerde χ_{H_2O} – suwuň udel elektrik geçirijiligi ($Sm \cdot sm^{-1}$); $\lambda_{K^+}^{\infty}$ we $\lambda_{A^-}^{\infty}$ – ionlaryň ion geçirijilikleri. Olaryň jemi elektrolitiň tükeniksiz gowşadylandaky ekwiwalent elektrik geçirijiligine deňdir. Ölçeg birligi: $Sm \cdot sm^2 \cdot mol^{-1}$.

Konduktometrik titrlemek udel elektrik geçirijiligi (ýa-da erginiň garşylygy) bilen titrlemek üçin ulanylýan kislotanyň ýa-da esasyň harçlanan göwrüminiň arasyndaky baglanyşygyň grafiki boýunça (3.9-njy surat) amala aşyrylýar.



3.9-njy surat. Konduktometrik titrlemek usuly bilen ergindäki kislotanyň konsentrasiýasyny tapmak

Bu grafik H^+ we OH^- ionlaryň anomal geçirijiligi bilen düşündirilýär. Ekwiwalent göwrüm tapylandan soňra hasaplama işleri ekwiwalentler kanunynyň esasynda amala aşyrylýar. Konduktometrik titrlemek usuly çalt we takyk usul hökmünde mukdar seljermesiniň tejribesinde giňden peýdalanylýar.

6-njy mysal. Eger sirke kislotasynyň 298 K temperaturadaky ekwiwalent elektrik geçirijiliginiň erginiň konsentrasiýasyna baglylygy berlen bolsa, onda onuň dissosiasiýa derejesini we dissosiasiýa konstantasyny hasaplamaly:

$CM, mol/l:$	0,00103	0,01283	0,100
$\lambda V, Sm \cdot sm^2 \cdot mol^{-1}$	48,13	14,37	5,2z

Uksus kislotasynyň ergininiň tükeniksiz gowşadylandaky ekwiwalent elektrik geçirijiligi $387,9 \text{ Sm}\cdot\text{sm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ deň.

Hasaplanylşy:

a. Dissosiasiýa derejesini hasaplamak üçin (3.69) deňlemiden peýdalanýarys:

$$\alpha_1 = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \frac{48,13}{387,9} = 0,124; \alpha_2 = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \frac{14,37}{387,9} = 0,037;$$

$$\alpha_3 = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \frac{5,2}{387,9} = 0,013.$$

b. Dissosiasiýa konstantasyny hasaplamaly (25-10) deňleme boýunça hasaplaýarys:

$$K_1 = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \frac{(\lambda/\lambda_\infty)^2 C}{1 - \lambda/\lambda_\infty} = \frac{0,124^2 \cdot 0,00103}{1 - 0,124} = \frac{0,0001583}{0,876} = 1,808 \cdot 10^{-5};$$

$$K_2 = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \frac{(\lambda/\lambda_\infty)^2 C}{1 - \lambda/\lambda_\infty} = \frac{0,037^2 \cdot 0,01283}{1 - 0,037} = \frac{0,00001756}{0,963} = 1,823 \cdot 10^{-5};$$

$$K_3 = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \frac{(\lambda/\lambda_\infty)^2 C}{1 - \lambda/\lambda_\infty} = \frac{0,013^2 \cdot 0,100}{1 - 0,013} = \frac{0,0000169}{0,987} = 1,712 \cdot 10^{-5}.$$

Jogaby: $\alpha_1 = 0,124; \alpha_2 = 0,037; \alpha_3 = 0,013;$

$K_1 = 1,808 \cdot 10^{-5}; K_2 = 1,823 \cdot 10^{-5}; K_3 = 1,712 \cdot 10^{-5}.$

3.9. Güýçli elektrolitler taglymaty.

Kislota-esas taglymatlary

Güýçli elektrolitler taglymaty 1923-nji ýylda nemes alymlary P. Debaý we E. Gýukkel tarapyndan esaslandyryldy. Bu taglymata görä güýçli elektrolitler suwda eredilende däl-de, eýsem kristal ýagdaýynda hem ionlardan ybaratdyr. Olary suwda eredilende ionlar gidratirlenip biri-birinden daşlaşýarlar.

Hakykatdan-da güýçli elektrolitleriň erginlerinde molekulalaryň ýokdugy rentgen seljerişiň kömegi bilen subut edilendir. Şeýle hakykata garamazdan, güýçli elektrolitleriň dissosiasiýa derejesi 100%-e deň däl. Şonuň ýaly-da olaryň erginleriniň izotonik koeffisiýenti bolmaly bitin sanyndan kiçidir. Mysal üçin, NaCl dissosiasiýa hadysasynda iki sany ionuň emele gelýändigini üçin, onuň izotonik koeffisiýenti $i = 2$ bolmaly. Emma ol, adatça, ikiden kiçidir. Güýçli elektrolitleriň häsiýetleriniň şeýle aýratynlyklary olaryň erginlerinde ionlaryň assosiatlarynyň bardygyny bilen düşündirilýär. Mysal üçin, NaCl ergininde NaCl^- , Na_2Cl^+ ýaly ionlaryň assosiatlary bardyr. Şonuň üçin güýçli elektrolitler tutuşlygyna ionlardan durýan bolsalar-da, olaryň dissosiasiýa derejesi 100% kiçidir we erginiň gowşadylmagy bilen ol san ýüze golaýlaşýar. Şonuň ýaly-da erginiň gowşadylmagy bilen izotonik koeffisiýent hem bolmaly bitin sanyna golaýlaşýar. Şu ýagdaý, ýagny güýçli elektrolitler gowşadylanda dissosiasiýa derejesiniň artýan ýaly netijäniň ýüze çykmagy, elektrolitiň işjeň konsentrasiasynyň artýandygyny bilen düşündirilýär. Elektrolitleriň erginleriniň işjeň konsentrasiasy ýa-da işjeňlik (a) baradaky düşünje amerikan alymy Lýuis tarapyndan ylma girizilendir. İşjeňlik elektrolitiň konsentrasiasy bilen baglanyşykly ululykdyr:

$$a = fC, \quad (3.72)$$

bu ýerde f – işjeňlik koeffisiýentidir.

İşjeňlik düşüňjesini ionlaryň işjeň konsentrasiasyny aňlatmak üçin hem peýdalanylýar, ýagny:

$$a_+ = f_+ C_+;$$

$$a_- = f_- C_-.$$

İşjeňlik düşüňjesinden peýdalanylsa, güýçli elektrolitleriň erginleri hem massalaryň özara täsir kanunyna boýun egýärler.

Güýçli elektrolitler taglymaty esaslandyrylanda aşakdaky düzgünlerden ugur alynýar.

Elektrolitleriň ionlarynyň arasynda elektrostatik täsirleşme güýçleri bardyr we ol güýçleri elektrostatikanyň kanunlarynyň esasynda hasaplap bolýar.

Ionlaryň özara täsirleşmesi eredijiniň dielektrik hemişeligine hem baglydyr. Şonuň üçin ol hemişelik hasaba alynýar.

Ionlaryň arasyndaky elektrostatik özara täsirleşme ion (merkezi ion) bilen onuň daşky gurşawyň özara täsirleşmesi görnüşinde göz önüne getirilýär.

Merkezi ionuň hususy möçberini hasaba alynmasa-da bolýar we ol material nokat hökmünde seredilýär.

Güýçli elektrolitler taglymatynyň esasy düşüňjeleriniň biri ion daşky gurşawy baradaky düşüňjedir. Her biri onuň töwereginde garşydaş zarýadlanan ionlaryň daşky gurşawy meňzeş zarýadly ionlaryň itekleşmegi we dürli zarýadly ionlaryň çekişmegi netijesinde emele gelýär. Şol güýçleriň täsirinde ionlar edil kristal gözenekdäki ýerleşşi ýaly ýerleşmäge ymtylýar. Ýöne, ýylylyk hereketi ionlary tertipsiz ýerleşdirmäge ymtylýar. Şol iki güýjüň täsirinde her biri onuň töwereginde garşydaş zarýadlanan ionlaryň statistik ýaýradylmagy netijesinde ion daşky gurşawy emele gelýär.

Güýçli elektrolitleriň erginleri gowşadylanda, adatça, ion daşky gurşawynyň radiusy artýar. Ion daşky gurşawynyň jemleýji zarýady merkezi ionuň zarýadyna deňdir we tutuşlygyna alnanda elektrolitiň ergini zarýadsyzdyr.

Ion daşky gurşawyň emele gelşini hasaplap, güýçli elektrolitleriň erginleriniň ideal erginlerden tapawudyny görkezýän işjeňlik koeffisiýentini tapyp bolýar. Şol tapylan deňleme Debaýyň we Gýukkeliň predel kanuny diýlip atlandyrylýar.

$$\lg f_{\pm} = -Az_+z_- \sqrt{I}; \quad (3.73)$$

$$A = 1,825 \cdot 10^6 \cdot (\epsilon T)^{-3/2};$$

$$\lg f_{\pm} = \frac{-Az_+z_- \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}},$$

bu ýerde A – koeffisiýent (ol temperatura we eredijiniň dielektrik geçirijiligine bagly bolup, suw erginleri üçin $T = 298^\circ K$ temperaturada $A = 0,509$); I – ion güýji; $\epsilon = 78,3$; z – ionuň zarýady, a – ionuň diametri; B – koeffisiýent ($B = 0,33 \cdot 10^8$).

Bu deňleme güýçli elektrolitleriň gowşadylan erginleri üçin adalatlydyr. Berlen ion güýjünde güýçli elektrolitiň ortaça işjeňlik koeffi-

siýenti hemişelik ululyk bolup, ol erginde bar bolan beýleki ionlaryň tebigatyna bagly dälir.

Ion güýji (I) elektrolitiň erginindäki bar bolan ionlaryň konsentrasiasyny zarýadynyň kwadratyna köpeltmek hasylynyň jeminiň ýarysyna deňdir:

$$I = \frac{1}{2}(c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + c_3 z_3^2 + \dots + c_n z_n^2). \quad (3.74)$$

Güýçli elektrolitler üçin çykarylan kanunlaryň hemmesi erginiň konsentrasiasynyň bellibir çäklerinde, ýagny 0,02 M we ondan pes bolanda adalatlydyr.

Elektroforetik effekt bu gidratlaşan ionlaryň garşydaş zarýadlanan elektrodlara tarap hereketiniň bir-birine garşy ugrukdyrylandygy sebäpli ýüze çykýar. Ýagny, her biri onuň hereketi gapma-garşy tarapa hereketlenýän beýleki ionlaryň arasynda bolup geçýär.

Ekwiwalent elektrik geçirijiliginiň elektroforetik sürtülme güýjüne proporsionaldyr.

Relaksasiýa effekti ionlaryň elektrik meýdanyndaky hereketine ion daşky gurşawyň täsiri bilen düşündirilýär. Ýagny, ionlaryň hereketindäki elektroforetik effekt olaryň elektrik meýdanyndaky hereketine ion daşky gurşawyň täsiri bilen düşündirilýär. Ýagny, elektrik meýdanynda ionlar bir ýerden beýleki ýere süýşende bozulan öňki ion daşky gurşawyna derek täzesi emele gelýär. Şonda hereketlenýän ionuň ion daşky gurşawy deformirlenip, merkezi ionuň önündäkä garanda yzyndaky ionuň daşky gurşawynyň zarýady uly bolýar. Şonuň üçin ion daşky gurşawynyň her haýsysy bozulyp, täzesi emele gelýänçä ionlar sähinýärler we şeýlelikde olaryň hereketi haýallaýar. Güýçli elektrolitleriň erginleriniň ekwiwalent elektrik geçirijiliginiň elektroforetik effekt netijesinde peselmesini $\Delta\lambda_1$ we relaksasiýa effekti netijesinde peselmesini $\Delta\lambda_2$ bilen bellesek, onda elektrolitiň tükeniksiz gowşadylandaky ekwiwalent elektrik geçirijiligi (λ) onuň predel bahasyndan (λ_∞) kiçi bolmaly:

$$\lambda = \lambda_\infty - (\Delta\lambda_1 + \Delta\lambda_2). \quad (3.75)$$

Bu deňlemedäki $\Delta\lambda_1$ we $\Delta\lambda_2$ bahalaryny hasaplamak üçin deňlemeler Debaý, Gýukkel we Onzager tarapyndan düzüldi. Ol 1-1 elektrolitler üçin aşakdaky ýalydyr.

$$\lambda = \lambda_{\infty} - (A + B\lambda_{\infty})\sqrt{C}, \quad (3.76)$$

bu ýerde A we B – hemişelik sanlar bolup, olar eredijiniň tebigatyna we temperatura baglydyrlar; C – konsentrasiýa.

298°K temperaturada suw erginleri üçin $A = 60,4 \cdot 10^{-4}$ we $B = 0,23$ bolanda 1-1-elektrolitleriň suwdaky erginleri üçin Debaý-Gýukkel-Onzageriň deňlemesini aşakdaky görnüşde ýazmak bolar

$$\lambda = \lambda_{\infty} - (60,4 \cdot 10^{-4} + 0,23\lambda_{\infty})\sqrt{C}. \quad (3.77)$$

Soňky (26.5) we (26.6) deňlemeler Kolrauşyň tejribe deňlemesiniň (kwadrat kök kanuny) nazaryýet subutnamasydyr:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - h\sqrt{C} \quad (3.78)$$

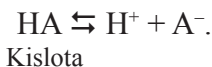
bu ýerde h – hemişelik san.

Kislotalar we esaslar diýlip atlandyrylýan maddalaryň toparlary birnäçe taglymatlar tarapyndan kesgitlenilýär:

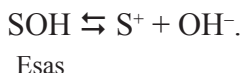
- Elektrolitleriň dissosiasiiýasy baradaky taglymat;
- Protolitik taglymat;
- Elektron taglymat.

Elektrolitleriň dissosiasiiýasy baradaky taglymata görä, elektrolitleri polýar eredijide eredilende položitel we otrisatel zaryadlanan ionlary emele getirmek bilen ionlaşýarlar (S. Arrenius, 1887 ý.).

Kislotalar – bu düzüminde wodorod saklaýan maddalar (elektrolitler) bolup, polýar eredijide emele getiren ergininde kationlardan diňe wodorod kationyny we kislota galyndysynyň anionyny emele getirip dissosirlenýän maddalardyr:



Esaslar – bu düzüminde wodorod we kislorod saklaýan maddalar (elektrolitler) bolup, olar polýar eredijide emele getiren ergininde anionlardan diňe gidroksid toparynyň anionyny we metal ýa-da metala meňzeş položitel zaryadly kationy emele getirip dissosirlenýän maddalardyr:



Elektrolitleriň dissosiasıyasy baradaky taglymat diňe bitarap (zarýadsyz) molekulasy bolan kislotalaryň we esaslaryň bardygyny tassyklaýar.

Protolitik taglymata görä (Ý. Brensted we T. M. Lauri, 1923 ý.) kislotalar – düzüminde wodorod saklaýan çylşyrymly maddalar bolup, olar düzüminde wodorod saklaýan beýleki birleşmeler bilen täsirleşenlerinde, şonuň ýaly-da erginde dissosirlenende, wodorodyň donory bolup hyzmat edýärler:

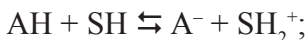


Kislota

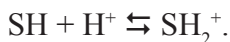


Liat-ion

Protolitik taglymata görä esaslar – düzüminde wodorod saklaýan çylşyrymly maddalar bolup, olar düzüminde wodorod saklaýan beýleki birleşmeler bilen täsirleşenlerinde, şonuň ýaly-da erginde dissosirlenende, wodorodyň akseptory bolup hyzmat edýärler:



Esas



Liat-ion

Bu taglymat kislotalaryň we esaslaryň bitarap (zarýadsyz) görnüşleri bilen bir hatarda, kation we anion görnüşli kislotalaryň we esaslaryň bardygyny tassyklaýar.

Mysallar

1. Kislotalar: bitarap (zarýadsyz) molekula görnüşindäki kislotalar (HNO_3 , CH_3COOH we beýl.);

Zarýadly kislotalar: anion görnüşindäki kislotalar (HSO_4^- , $H_2PO_4^-$ we beýl.); kation görnüşindäki kislotalar (H_3O^+ , NH_4^+ we beýl.).

2. Esaslar: bitarap (zarýadsyz) molekula görnüşindäki esaslar (H_2O , NH_3 , $C_6H_5NH_2$ we beýl.).

Zarýadly esaslar: anion görnüşindäki esaslar (OH^- , NH_2^- , $H_2PO_4^-$, CH_3COO^- we beýl.); kation görnüşindäki esaslar ($H_2N - NH_3^+$, $H_2N - (CH_2)_2 - NH_3^+$ we beýl.).

Elektron taglymaty boýunça (J. Lýuis, 1923), kislota – bu himiki reaksiýalarda özüne elektron jübütini birleşdirip bilýän islendik molekula ýa-da iondyr.

Elektron taglymatyna görä esas – bu himiki reaksiýalarda özünden elektron jübütini berip bilýän islendik molekula ýa-da iondyr.

Lýuisiň elektron taglymaty boýunça kislotalara we esaslara mysallar (3.3-nji tablisa).

3.3-nji tablisa

Lýuisiň elektron taglymaty boýunça kislotalar we esaslar

Kislota		Esas		Reaksiýanyň önümleri
Al_3^{+}	+	$6\text{H}_2\text{O}$	\rightarrow	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
HCl	+	NH_3	\rightarrow	NH_4Cl
BF_3	+	NH_3	\rightarrow	F_3BNH_3
BF_3	+	F^-	\rightarrow	BF_4^-
S	+	SO_3^{2-}	\rightarrow	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
AuCl_3	+	Cl^-	\rightarrow	AuCl_4^-

9-njy mysal. Aşakdaky elektrolitleriň molýar konsentrasiýasy berlen bolsa, onda olaryň ergininiň ion güýjüni hasaplamaly:

Ergin: MgCl_2 CuSO_4 AlCl_3 $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $\text{CuSO}_4 + \text{AlCl}_3$
 CM, mol/l: 0,1 0,2 0,01 0,02 0,3 0,3.

Hasaplanylşy:

(3.74) deňlemeden peýdalanyp hasaplaýarys:

$$I_1 = \frac{1}{2}(C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots + C_n z_n^2) =$$

$$= 0,5(0,1 \cdot 2^2 + 0,2 \cdot 1^2) = 0,5(0,4 + 0,2) = 0,3;$$

$$I_2 = \frac{1}{2}(C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots + C_n z_n^2) =$$

$$= 0,5(0,2 \cdot 2^2 + 0,2 \cdot 2^2) = 0,5(0,8 + 0,8) = 0,8;$$

$$I_3 = \frac{1}{2}(C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + + C_n z_n^2) = 0,5(0,01 \cdot 3^2 + 0,03 \cdot 1^2) =$$

$$= 0,5(0,09 + 0,03) = 0,06;$$

$$I_4 = \frac{1}{2}(C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + + C_n z_n^2) = 0,5(0,06 \cdot 3^2 + 0,02 \cdot 3^2) =$$

$$= 0,5(0,54 + 0,12) = 0,33;$$

$$I_5 = \frac{1}{2}(C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + + C_n z_n^2) = ,$$

$$= 0,5(0,3 \cdot 2^2 + 0,3 \cdot 2^2 + 0,3 \cdot 3^2 + 0,9 \cdot 1^2) =$$

$$= 0,5(1,2 + 1,2 + 2,7 + 0,9) = 3.$$

$$Jogaby: I_1 = 0,3; I_2 = 0,8; I_3 = 0,06; I_4 = 0,33; I_5 = 3.$$

IV bölüm HİMİKİ KINETİKA

4.1. Himiki reaksiýalaryň tizligi

Himiki kinetika – bu himiki hadysalaryň mehanizmi hem-de wagt içinde geçişiniň kanunalaýyklyklary baradaky ylymdyr.

Himiki reaksiýalaryň tizligi baradaky ylym XIX asyryň 70-nji ýyllarynda alym Menşutkin, XIX asyryň 80-nji ýyllarynda alymlar S. Arrhenius we Want-Goff sada himiki reaksiýalaryň geçişini ugrukdyrmak barada himiki kinetikanyň esasy kanunlaryny açdylar. S. Arrheniusyň we Want-Goffuň ýerine ýetiren ylmy işlerini ulanyp, Eýring we Polýani XX asyryň 30-njy ýyllarynda kwant mehanikasynyň we statistik fizikanyň esasynda himiki reaksiýalaryň absolýut tizlik taglymatyny esaslandyrdylar. Bu bolsa täsirleşýän maddalaryň häsiýetlerine baglylykda sada reaksiýalaryň tizligini kesgitlemäge mümkinçilikleri döretdi. Şol ýyllarda, sada reaksiýalar bilen bir hatarda çylşyrymly reaksiýalaryň tizligini kesgitlemekde A. I. Bahimiň we N. A. Şilowyň öwrenen okislenme-gaýtarylma reaksiýalarynyň ähmiýeti uly boldy.

Himiki reaksiýalaryň tizligi dürli-dürlüdür. Mysal üçin, maddalaryň partlamagy bilen geçýän reaksiýalar örän çalt we uly tizlik bilen bolup geçýär. Elektrolitleriň erginlerinde ionlaryň arasynda geçýän reaksiýalaryň tizligi örän ýokarydyr. Emma mineral we organiki maddalaryň arasynda geçýän reaksiýalaryň birnäçesi örän haýaldyr. Mysal üçin, metallaryň korroziýasy birnäçe ýyllaryň, otag temperaturasynda saharozanyň gidrolizi birnäçe gije-gündiziň dowamynda geçýär.

Geçiş şertlerine baglylykda, şol bir reaksiýa dürli tizlik bilen geçip biler.

Himiki kinetikadan we onuň kanunalaýyklyklaryndan gelip çykýan netijeleriň himiýada, himiki tehnologiýada, metallurgiýada,

daşky gurşawy goramakda ähmiýeti örän uludyr. Reaksiýalaryň kinetik aýratynlyklary olary gerekli ugra gönükdirmekde hem-de önümçilikde önümiň çykymyny artdyrmakda uly mümkinçilikleri döredýär.

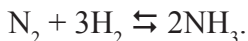
Önümçilikde geçýän himiki hadysalar, köplenç, himiki termodinamikanyň we himiki kinetikanyň usullary bilen öwrenilýär. Himiki termodinamika reaksiýanyň ýylylyk effektini, onuň özakymlaýyn geçip bilmek mümkinçiligini, ýagny olaryň ugruny we çägin kesgitlemäge mümkinçilik berýär. Onuň üçin reaksiýa gatnaşýan maddalaryň başlangyç we ahyrky ýagdaýlardaky termodinamik parametrlerini bilmek ýeterlikdir, önümçilikde himiki reaksiýany amala aşyrmak üçin olaryň geçmeginiň mümkinligini bilmek ýeterlik däl. Köplenç halatlarda himiki reaksiýanyň nähili tizlikde geçýänligini bilmek has zerurdyr. Bu soraga bolsa, diňe himiki kinetika jogap berýär. Kinetik kanunalaýyklyklary ýüze çykarmak üçin reaksiýa gatnaşýan maddalaryň başlangyç we ahyrky ýagdaýlaryny bilmek ýeterlik däl. Onuň üçin şol maddalaryň başlangyç ýagdaýdan ahyrky ýagdaýa nähili ýol bilen (mehanizmini) we näçe wagt aralygynda (tizligini) geçýändigini bilmek zerur bolup, olar bolsa, öňden belli däl. Şeýlelikde, kinetik kanunalaýyklyklary ýüze çykarmak, ýagny öwrenilýän reaksiýanyň geçişiniň kinetik parametrleriniň matematiki modelini işläp düzmek has agyr bolup, olar belli bolan ýagdaýynda reaksiýanyň tizligini we onuň önümçilik reaktorynda geçirilişiniň amatly şertlerini hasaplamak aňsatdyr.

Himiki hadysalaryň tizligine olaryň geçýän şertleriniň ählisi: özara täsirleşýän maddalaryň tebigaty, olaryň agregat haly, reaksiýa gatnaşýan maddalardan başga maddalaryň bolmagy we olaryň konsentrasiýasy, täsirleşýän maddalaryň konsentrasiýasy, temperatura, katalizator, basyş, radiasiýa, ýagtylyk we beýlekiler täsir edip bilerler. Himiki hadysalaryň tizligi öwrenilende şol güýçleriň hemmesiniň täsiri we olaryň wagta görä täsiriniň üýtgeýşi hasaba alynýar.

Himiki hadysalar, adatça, çylşyrymly bolup, olar birnäçe sada basgançaklardan ybaratdyr. Himiki hadysany düzýän sada basgançaklaryň jemine (olaryň hemmesine bilelikde) onuň mehanizmi diýilýär. Himiki hadysa basgançakly geçende aralyk maddalaryň emele gelmegine we olaryň harçlanmagyna gözegçilik edilýär. Aralyk maddalar, köplenç, jübütleşmedik elektronlary bolan işjeň radikalldyr, mysal üçin: $\text{HO}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ we beýl.

Eger, himiki reaksiýa diňe bir basgançakda geçýän bolsa, şeýle reaksiýalara sada reaksiýalar diýilýär. Sada reaksiýalar öz gezeginde reaksiýa gatnaşýan bölejikleriň (atom, molekula, ion, işjeň radikal we beýlekiler bolup bilerler) sany boýunça bir molekulaly, iki molekulaly we üç molekulaly reaksiýalara bölünýär.

Çylşyrymly täsirleşmeler iki ýa-da birnäçe basgançakda geçýär. Olar öwrülişikli, yzygider, parallel, öz-özünü tizleşdirýän (awtokatalitik), öz-özünü togtadyjy we utgaşykly bolup bilerler. Çylşyrymly reaksiýalaryň her bir sada basgançagy ikitaraplaýyn (öwrülişikli) geçýän, bir-birine gapma-garşy bolan iki sany sada reaksiýalardan ybaratdyr. Şeýle hadysalaryň deňagramlylyk ýagdaýynda reaksiýa şol bir wagtda hem öňe, hem yza tarap geçip, olaryň dürli ugurlar boýunça tizlikleri birmeňzeşdir. Ýagny şertler hemişelik bolanda, öwrülişikli reaksiýalar şol bir wagtda hem öňe, hem yza tarap deň tizlik bilen geçýärler. Mysal üçin:



Parallel himiki reaksiýalarda başlangyç madda şol bir wagtda birnäçe maddalaryň emele gelmegine harçlanýar hem-de şol dürli maddalaryň emele gelmegi dürli ýollar bilen amala aşyrylýar.

Mysal üçin, gidroksilamin şol bir wagtda iki ugur boýunça dar-gaýar:

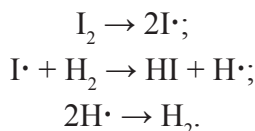


Yzygider himiki reaksiýalarda her bir başlangyç elementar basgançakda emele gelen aralyk madda indiki elementar basgançagyň geçmegine harçlanýar. Himiki reaksiýalaryň köpüsiniň mehanizmi anyk belli däl. Diňe olaryň has ähtimal mehanizmi ýa-da güman edilýän mehanizmi bellidir. Şol esasyda himiki reaksiýanyň geçişiniň real alamatlaryny aňladýan matematiki modeli düzüp bolýar.

Mysal üçin, aşakdaky reaksiýanyň



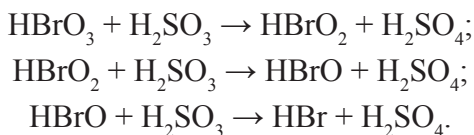
daşky görnüşi sada himiki reaksiýa meňzeş bolsa-da, bu reaksiýa çylşyrymlydyr. Ol yzygider geçýän üç sany sada basgançakdan ybaratdyr:



Şeýlelikde, çylşyrymly himiki reaksiýalaryň deňlemesi olaryň mehanizmini aňlatmaýar.

Utgaşykly reaksiýalaryň geçişi has-da çylşyrymlydyr. Mysal üçin, kükürtli kislota H_2SO_3 bromly kislota HBrO_3 tarapyndan okislendirilýär. Ýöne ol myşşakly kislota H_3AsO_3 okislendirmeyär. Eger bu maddalaryň üçüsi hem bilelikde täsirleşdirilse, onda bromly kislota HBrO_3 şol bir wagtda ol kislotalaryň ikisini hem okislendirýär. Bu hadysada HBrO_3 – aktor, H_2SO_3 – induktor we H_3AsO_3 – akseptor diýlip atlandyrylýar.

Bu ýagdaýda kükürtli kislota H_2SO_3 bromly kislota bilen okislenmegi üç basgançakda bolup geçýär:



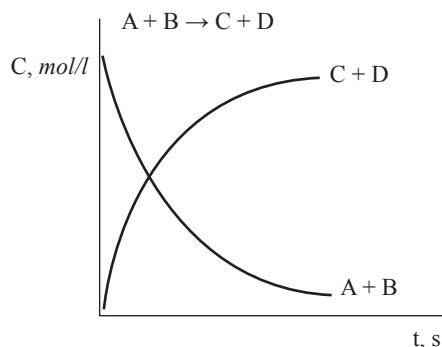
Şonda emele gelyän HBrO_2 we HBrO ýaly aralyk maddalar bolsa, myşşakly kislota H_2SO_3 okislendirýär.

Himiki reaksiýalaryň mehanizmini aýyl-saýyl etmek üçin, onuň tizligini kesgitläliň.

Islendik himiki reaksiýa gatnaşýan maddalaryň bölejikleriniň sany wagt içinde üýtgeýär. Reaksiýa gatnaşýan maddalaryň haýsydyr biriniň reaksiýanyň geçýän giňişligindäki mukdarynyň (*mol*) üýtgemesiniň degişli wagtyň üýtgemesine bolan gatnaşygyna himiki reaksiýanyň tizligi diýilýär:

$$\vartheta = \pm \frac{1}{R_i} \frac{dn_i}{dt}. \quad (4.1)$$

Reaksiýanyň tizliginiň diňe položitel bahasy bardyr. Bu deňleme başlangyç maddalar üçin otrisatel alamaty bilen, önümler üçin bolsa, položitel alamaty bilen ýazylýar. Şeýle edilende tizligiň bahasy hemişe položitel bolýar. Şu deňleme (4.1) umumy deňlemedir (*4.1-nji surat*).



**4.1-nji surat. Gomogen reaksiýanyň gidişinde
maddalaryň konsentrasiýasynyň üýtgeýşi**

Gomogen reaksiýalarda reaksiýanyň geçýän giňişligini (R) göwrüme (V) deň diýip kabul etsek, onda reaksiýa gatnaşýan maddalaryň haýsydyr biriniň göwrüm birligindäki mukdarynyň wagt birliginde üýtgemesi reaksiýanyň tizligine deňdir (ölçeg birligi, $\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}$)

$$\vartheta = \pm \frac{1}{V_i} \frac{dn_i}{dt}, \quad (4.2)$$

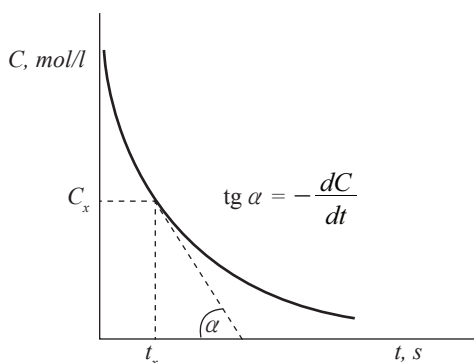
bu ýerde $\frac{dn}{V} = dC$; dC – konsentrasiýanyň üýtgemesi, ölçeg birligi, mol/l .

Onda gomogen reaksiýalar üçin tizligiň deňlemesini şeýle görnüşde ýazmak bolar:

$$\vartheta = \pm \frac{dC_i}{dt}.$$

Reaksiýa gatnaşýan maddalaryň konsentrasiýasynyň wagta görä üýtgemesi boýunça gurlan kinetik egriniň dürli nokatlary boýunça geçirilen galtaşma çyzyklaryň absissalar okuna görä emele getiren burçunyň tangensi boýunça reaksiýanyň haýsydyr bir madda boýunça berlen wagtdaky tizligini kesgitläp bolýar (4.2-nji surat).

Geterogen reaksiýalarda bolsa, reaksiýanyň geçýän giňişligini (R) suwuk ýa-da gaty maddanyň üst meýdanyna (S) çalşyp ýazyp bileris:



4.2-nji surat. Reaksiýanyň tizligini grafiki usul bilen tapmak

$$\vartheta = \pm \frac{1}{S_i} \frac{dn_i}{dt}. \quad (4.3)$$

Eger himiki reaksiýa şeýle çyzgy boýunça geçýän bolsa,



onda bu öwrülişikli reaksiýa üçin reaksiýanyň tizligini şeýle deňlemeler bilen aňlatmak bolar:

$$\vartheta = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = +\frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt} \quad (4.4)$$

ýa-da

$$\vartheta = -\frac{dC_A}{dt} = +\frac{dC_B}{dt}. \quad (4.5)$$

Wagt aralygynda (Δt) reaksiýa gatnaşýan maddalaryň haýsydyr biriniň konsentrasiýasynyň üýtgemesine ΔC orta tizlik diýilýär we ol ululyk amalyýetde has takyk maglumatlaryň gerek bolmadyk halatynda peýdalanylýar:

$$\vartheta = -\frac{\Delta C}{\Delta t}. \quad (4.6)$$

Himiki reaksiýanyň tizligine konsentrasiýanyň täsiri massalaryň özara täsir kanuny bilen kesgitlenýär, ýagny reaksiýanyň tizligi täsirleşýän maddalaryň, stehiometrik koeffisiýentlerini hasaba almak bilen, konsentrasiýalarynyň köpeltmek hasylyna göni proporsionaldyr (Guldberg we Waage, 1864–1867 ý.). Aşakdaky öwrülişikli reaksiýa üçin massalaryň özara täsir kanunyňy şeýle aňlatmak bolar:

$$aA + bB = cC + \dots$$

$$\vartheta = kC_A^a C_B^b, \quad (4.7)$$

bu ýerde C_A, C_B – degişlilikde A we B maddalaryň konsentrasiýalary; a, b – degişlilikde A we B maddalaryň stehiometrik koeffisiýentleri; k – reaksiýanyň tizliginiň hemişeligi.

Tizligiň hemişeliginiň kesgitli fiziki manysy bardyr, ýagny $CA = CB = 1$ bolan şertlerde:

$$\vartheta = k. \quad (4.8)$$

Şeýlelikde, himiki reaksiýanyň tizliginiň hemişeligi täsirleşýän maddalaryň konsentrasiýalary bire deň bolandaky reaksiýanyň tizligine deňdir. Himiki reaksiýanyň tizliginiň hemişeligi täsirleşýän maddalaryň konsentrasiýalaryna we wagta bagly bolmadyk ululykdyr. Himiki reaksiýanyň tizligine täsir edýän güýçleriň hemmesi tizligiň hemişeligine-de täsir edýär.

4.2. Himiki reaksiýalaryň tizligine konsentrasiýanyň täsiri

Himiki reaksiýalaryň tizligini we mehanizmini öwrenmek üçin olary kinetik toparlara bölmek gerek bolýar. Himiki reaksiýalar geçiş mehanizmi boýunça sada we çylşyrymly bolup bilerler.

Bir basgançakda geçýän himiki reaksiýalara sada reaksiýalar diýilýär. Iki ýa-da birnäçe basgançakda geçýän himiki reaksiýalara çylşyrymly reaksiýalar diýilýär.

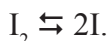
Sada himiki reaksiýalaryň tizligini we mehanizmini öwrenmek maksady bilen, olary molekulýarlylygy we tertibi boýunça toparlara bölýärler.

Himiki kinetika haçanda himiki reaksiýalaryň mehanizmi belli bolan halatynda olaryň nähili tizlik bilen geçjekdigini öňünden aýdyp bilýär. Reaksiýalaryň köpüsiniň birnäçe basgançakly geçýändigini sebäpli, olaryň geçişiniň bir molekulaly ýa-da iki molekulaly reaksiýalaryň geçiş kanunyna tötänleýin dogry gelmegi reaksiýanyň ol ýa-da beýleki mehanizm bilen geçýändigini tassyklap bilmeýär.

Reaksiýanyň elementar aktyna gatnaşýan bölejikleriň sanyna reaksiýanyň molekulýarlylygy diýilýär. Molekulýarlylygy boýunça sada himiki reaksiýalar bir, iki we üç molekulaly bolup bilerler.

Köp molekulaly reaksiýalar barada aýdylsa hem, olaryň sany örän azdyr. Üç molekulaly reaksiýalar örän seýrek duş gelýärler. Üç-den köp molekulaly reaksiýalar bolup bilmeyärler.

Bir molekulaly (monomolekulýar) reaksiýalara maddanyň molekulasynyň dargamagy, içki molekulýar özgertmeler bilen baglanyşykly geçýän reaksiýalar degişlidir. Mysal üçin:

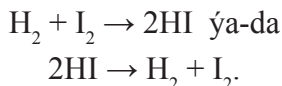


Sada bir molekulaly reaksiýalaryň tizliginiň täsirleşýän maddanyň konsentrasiýa baglylygyny aşakdaky deňleme bilen aňladyp bolar:

$$\vartheta = kC \text{ ýa-da } -\frac{dC}{dt} = kC \quad (4.9)$$

bu ýerde C – başky maddanyň konsentrasiýasy.

Meňzeş ýa-da dürli iki molekulanyň arasynda geçýän reaksiýalara iki molekulaly (bimolekulýar) reaksiýalar diýilýär. Mysal üçin:



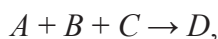
Bu reaksiýalar üçin reaksiýanyň tizligi şeýle deňleme bilen aňladylýar:

$$\vartheta = kC_1C_2 \text{ ýa-da } -\frac{dC}{dt} = kC_1C_2. \quad (4.10)$$

Eger şu reaksiýada wodorodyň we ýoduň konsentrasiýalary bir-birine meňzeş bolsa ($C_1 = C_2$), onda:

$$\vartheta = kC_2 \text{ ýa-da } -\frac{dC}{dt} = kC^2. \quad (4.11)$$

Üç molekulaly (trimolekulýar) reaksiýalar aşakdaky çyzgy boýunça geçýän bolsa:



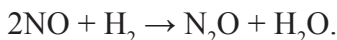
onda bu reaksiýalar üçin reaksiýanyň tizligini şeýle deňleme bilen aňladylýar:

$$\vartheta = kC_1C_2C_3 \text{ ýa-da } -\frac{dC}{dt} = kC_1C_2C_3. \quad (4.12)$$

Eger başky maddalaryň biriniň iki moly reaksiýa gatnaşýan bolsa, onda:

$$\begin{aligned} \vartheta &= kC_1^2C_2 \text{ ýa-da } \vartheta = kC_1C_2^2; \\ -\frac{dC}{dt} &= kC_1^2C_2 \text{ ýa-da } -\frac{dC}{dt} = kC_1C_2^2. \end{aligned} \quad (4.13)$$

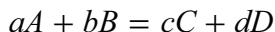
Üç molekulaly reaksiýalara aşakdaky reaksiýany mysal getirmek bolar:



Eger şu reaksiýada azot (II) oksidiniň we wodorodyň konsentrasiýalary bir-birine meňzeş bolsa ($C_1 = C_2 = C_3$), onda:

$$\vartheta = kC_3 \text{ ýa-da } -\frac{dC}{dt} = kC^3 \quad (4.14)$$

Himiki reaksiýanyň tizligini tejribe arkaly öwrenilende ony häsiýetlendirmek üçin reaksiýanyň tertibi diýen düşünje girizilendir. Aşakdaky çyzgy boýunça geçýän:



reaksiýa üçin reaksiýanyň tizligini aňladýan deňleme şeýle ýazylýar:

$$\vartheta = kC_A^a C_B^b. \quad (4.15)$$

Tizligi aňladýan (4.15) deňlemede a we b – degişlilikde reaksiýanyň A we B maddalara görä tertibidir. Kinetik deňlemede konsentrasiýanyň dereje görkezijileriniň jemi: $a + b$ – reaksiýanyň umumy tertibidir.

Reaksion akta gatnaşýan bölejikleriň üçden köp bolup bilmeýänligi sebäpli, reaksiýanyň umumy tertibi üçden uly bolup bilmeýär. Käbir himiki reaksiýalaryň tizligi konsentrasiýa bagly däl, şeýle reaksiýalar üçin reaksiýanyň tertibi nola deňdir. Şonuň ýaly-da, reaksiýanyň umumy tertibi 0–3 aralygyndaky islendik drob san baha hem eýe bolup biler.

Şeýlelikde, reaksiýanyň tertibi köp basgançakly reaksiýanyň umumy tizliginiň täsirleşýän maddalaryň konsentrasiýasyna bagly-

lygyny görkezýär. Reaksiýanyň molekulýarlylygy bolsa, çylşyrymly reaksiýalaryň elementar basgançaklarynyň mehanizmini düşündirýär. Şonuň üçin, bu iki düşünjäniň san bahalary diňe sada reaksiýalarda bir-birlerine gabat gelýär.

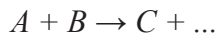
Himiki kinetikanyň esasy deňlemesi (4.2) himiki reaksiýalaryň tebigatyny we mehanizmini hasaba almazdan olaryň tizligini matematiki taýdan ýazyp beýan etmäge mümkinçilik berýär. Himiki reaksiýalara şeýle çemeleşýän kinetikanyň bölümüne formal kinetika diýilýär. Käbir çylşyrymly himiki reaksiýalaryň deňlemeleri daşky görnüşi boýunça formal taýdan sada reaksiýalara meňzeşdirler. Formal kinetika, köplenç halatlarda şeýle formal sada himiki reaksiýalary öwrenýär. Şonuň üçin, aşakdaky sada himiki reaksiýalaryň kinetik deňlemeleri käbir formal sada reaksiýalar üçin hem adalatlydyr. Himiki reaksiýalaryň geçiş şertleriniň dürlüdigine baglylykda olaryň tizliginiň dürlüdiği üçin, öwreniljek birinji, ikinji we üçünji tertibi bolan reaksiýalaryň geçýän şertlerini şeýle çäklendireliň:

– reaksiýa gatnaşýan maddalar birmeňzeş fazadadyrlar (gomo-gendirler);

– ýapyk sistemada, hemişelik temperaturada we göwrümde bir-taraplaýyn geçýärler.

4.3. Reaksiýalaryň kinetik deňlemeleri

Birinji tertibi bolan himiki reaksiýalaryň kinetik deňlemeleri sada bir molekulaly reaksiýalaryň deňlemelerine formal taýdan meňzeşdirler:



Soňky çylşyrymly himiki reaksiýada eger-de reaksiýanyň A madda görä tertibi bire, B madda görä bolsa, nola deň bolsa, onda şol reaksiýalaryň ikisi üçin hem adalatly bolan şeýle kinetik deňlemäni ýazyp bileris:

$$\vartheta = -\frac{dC}{dt} = kC, \quad (4.16)$$

bu deňlemäniň iki tarapyny hem dt köpeltsek deňlemäniň manysy üýtgemeyär:

$$-\frac{dC}{dt}dt = kCdt \text{ ýa-da } -dC = kCdt \quad (4.17)$$

(4.17) deňlemäniň iki tarapyny hem C paýlasak deňlemäniň manysy üýtgemeyär:

$$-\frac{dC}{C} = \frac{kCdt}{C} \text{ ýa-da } -\frac{dC}{C} = kdt. \quad (4.18)$$

Soňky alnan deňlemäniň (4.18) çep tarapyny C_0 -dan C çenli, sag tarapyny bolsa, t_0 -dan t -e çenli integrirleseň, alarys:

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = \int_{t_0}^t kdt; \ln \frac{C_0}{C} = kt; \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}, \quad (4.19)$$

bu ýerde C_0 – başlangyç A maddanyň başky konsentrasiýasy; C – şol maddanyň t wagtdaky konsentrasiýasy.

Birinji tertibi bolan himiki reaksiýalaryň tizliginiň hemişeligi wagtyň ters ululygy bilen ölçenilýär, mysal üçin, s^{-1} , \min^{-1} , sag^{-1} we ş.m. Birinji tertibi bolan himiki reaksiýalaryň tizliginiň konstantasyna ters bolan ululyga aýratyn bir bölejigiň ýaşagyş ömri diýilýär.

Birinji tertibi bolan himiki reaksiýalaryň tizligini häsiýetlendirmek üçin reaksiýanyň tizliginiň hemişeligi bilen birlikde ýarym dargamak döwri ýa-da ýarym öwrülişik döwri $t_{0,5}$ diýen ululykdan hem peýdalanylýar. Ýarym dargamak döwründe başlangyç alnan maddanyň mukdarynyň (ýa-da konsentrasiýanyň) ýarpysy önümiň emele gelmegine harçlanýar. Ýarym dargamak döwründe: $C = 0,5C_0$ bolup, onuň bahasyny (4.19) deňlemede ýerinde goýup alarys:

$$kt_{0,5} = \ln \frac{C_0}{0,5C_0} = \ln 2; \quad t_{0,5} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}. \quad (4.20)$$

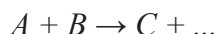
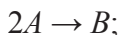
Soňky deňlemeden görnüşi ýaly, ýarym dargamak döwri başlangyç maddanyň mukdaryna ýa-da konsentrasiýasyna bagly däl we reaksiýanyň tizliginiň hemişeligine ters proporsionaldyr.

Himiki reaksiýanyň kinetikasy öwrenilende (V-19) deňlemedäki konsentrasiýa derek konsentrasiýa görä proporsional üýtgeýän islen-dik ululygy peýdalanyň bolar. Eger konsentrasiýa derek başlangyç maddanyň sistemadaky mukdaryny ulanyň alarys:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}, \quad (4.21)$$

bu ýerde $a = C_0 \cdot V$ – maddanyň başlangyç mukdary, *mol*; $a - x = C \cdot V$ – berlen t wagtda V göwrümde maddanyň galan mukdary, *mol*; x – maddanyň täsirleşen mukdary, *mol*.

Ikinji tertibi bolan himiki reaksiýanyň kinetik deňlemeleri sada bimolekulýar reaksiýalaryň deňlemelerine meňzeşdir:



Eger soňky çylşyrymly himiki reaksiýada reaksiýanyň A madda görä tertibi ikä, B madda görä tertibi nola deň bolsa, onda şol reaksiýalaryň ikisi üçin hem adalatly bolan şeýle kinetik deňlemäni ýazyp bileris:

$$\vartheta = -\frac{dC}{dt} = kC^2. \quad (4.22)$$

(4.22) deňlemäniň iki tarapyny hem şol bir sana köpeltsek, onuň manysy üýtgemeyär:

$$-\frac{dC}{dt} dt = kC^2 dt; \quad -dC = kC^2 dt. \quad (4.23)$$

(4.23) deňlemäniň iki tarapyny hem şol bir sana bölsek, onuň manysy üýtgemeyär:

$$-\frac{dC}{C^2} = \frac{kC^2 dt}{C^2}; \quad -\frac{dC}{C^2} = k dt. \quad (4.24)$$

Soňky alnan (4.24) differensial deňlemäniň çep tarapyny C_0 -dan C çenli we sag tarapyny 0-dan t -e çenli çäkli integrirlesek şeýle deňlemäni alarys:

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C^2} = \int_0^t k dt;$$

$$\frac{C_0 - C}{C_0 C} = kt; \quad k = \frac{1}{t} \frac{C_0 - C}{C_0 C}; \quad (4.25)$$

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt. \quad (4.26)$$

Onuň ölçeg birliginden görnüşi ýaly, konsentrasiýanyň we wagtyň ölçeg birligine baglylykda san bahasy dürli bolup biler $\frac{1}{mol \cdot s}$.

Eger konsentrasiýa derek sistemadaky başlangyç maddanyň mukdary alynsa, onda deňlemäni şeýle ýazyp bileris:

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}. \quad (4.27)$$

Ikinji tertibi bolan himiki reaksiýa üçin ýarym dargamak döwri (4.25) deňlemede $C = C_0 - C = 0,5C_0$ bahasyny ýerinde goýup alarys:

$$kt_{0,5} = \frac{C_0 - C}{CC_0} = \frac{C_0 - C}{(C_0 - C)C_0} = \frac{1}{C_0}; \quad t_{0,5} = \frac{1}{kC_0}. \quad (4.28)$$

Soňky (4.28) deňlemeden görnüşi ýaly, ikinji tertipli reaksiýalaryň ýarym dargamak döwri täsirleşýän maddanyň başlangyç konsentrasiýasyna we reaksiýanyň tizliginiň konstantasyna ters proporsionaldyr.

Ikinji tertibi bolan himiki reaksiýalaryň ýokarda getirilen deňlemeleri, haçanda täsirleşme akta gatnaşýan iki bölejigiň ikisi hem bir-birine meňzeş ýa-da ol bölejikleriň tebigaty dürli, ýöne konsentrasiýalary meňzeş bolan halatynda hem adalatlydyrlar.

Ikinji tertibi bolan himiki reaksiýalaryň sada aktyna iki sany dürli bölejik gatnaşan halatynda hem-de şol bölejikleriň konsentrasiýasy hem dürli bolan ýagdaýynda, olaryň kinetik deňlemelerini şeýle ýazmak bolar:

$$A + B = C + \dots$$

$$\vartheta = kC_A C_B.$$

Şeýle reaksiýalaryň tizligi A we B maddalaryň önümiň emele gelmegine harçlanyşyna bagly bolup, aşakdaky ýaly ýazyp bolar:

$$\vartheta = \frac{1}{(-1)} \frac{dC_A}{dt} = \frac{1}{(-1)} \frac{dC_B}{dt}. \quad (4.29)$$

Tizligiň bahasyny (4.29) deňlemede ýerine goýup alarys:

$$-\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = kC_A C_B. \quad (4.30)$$

Bu deňlemede A maddanyň başky mukdary a we x mukdary harçlanandan soňky mukdary $a-x$; B maddanyň başky mukdary b we x mukdary harçlanandan soňky mukdary $b-x$ deňligini hasaba alyp, soňky deňlemäni şeýle ýazyp bileris:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

bu deňlemäniň çep we sag taraplaryny şol bir sana köpeldip ýa-da bölenimizde onuň manysy üýtgemeyär:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} dt &= k(a-x)(b-x) dt; \\ \frac{dx}{(a-x)(b-x)} &= \frac{k(a-x)(b-x) dt}{(a-x)(b-x)}, \\ \frac{dx}{(a-x)(b-x)} &= k dt; \\ \frac{dx}{a-b} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-x} \right) &= k dt. \end{aligned} \quad (4.31)$$

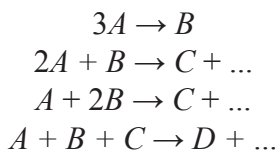
Soňky alnan (4.31) deňlemäniň çep tarapyny 0-dan x -e çenli we sag tarapyny 0-dan t -e çenli çäkli integrirläp alarys:

$$\int_0^x \frac{dx}{a-b} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-x} \right) = \int_0^t k dt, \quad (4.32)$$

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = kt, \quad (4.33)$$

$$k = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}. \quad (4.34)$$

Üçünji tertibi bolan himiki reaksiýalaryň kinetik deňlemeleri sada üç molekulýar reaksiýalaryň deňlemelerine meňzeşdir:



Eger, başlangyç maddalaryň üçüsiniň hem konsentrasýalary meňzeş bolsa, onda bu ýagdaýda kinetik deňlemeler şeýle ýazylýar:

$$-\frac{dC}{dt} = kC_1^3; \quad (4.35)$$

$$-\frac{dC}{dt} dt = kC_1^3 dt; \quad (4.36)$$

$$-dC = kC_1^3 dt; \quad (4.37)$$

$$-\frac{dC}{C_1^3} = \frac{kC_1^3 dt}{C_1^3}; \quad (4.38)$$

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C_1^3} = \int_0^t k dt; \quad (4.39)$$

$$k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right) = \frac{1}{2t} \frac{C_0^2 - C^2}{C^2 C_0^2}. \quad (4.40)$$

(4.40) deňlemede $C = C_0 - C = 0,5C_0$ ululygy ýerinde goýup, üçünji tertipli reaksiýalar üçin ýarym dargama döwrümi aňladýan deňlemäni alarys:

$$t_{1/2} = \frac{3}{2kC_0^2}. \quad (4.41)$$

(4.41) deňlemeden görnüşi ýaly, başlangyç maddalaryň konsentrasiýalary birmeňzeş bolsa, onda ýarym dargama döwri himiki reaksiýanyň tizliginiň konstantasyna we başlangyç maddalaryň başky konsentrasiýasynyň kwadratyna ters proporsionaldyr. Üçünji tertipli reaksiýalaryň tizliginiň konstantasynyň ölçeg birligi $(\text{wagt})^{-1} (\text{koncentrasiýa})^{-2}$, mysal üçin, $\text{l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Üçünji tertipli reaksiýalaryň geçişiniň ikinji ýagdaýynda, ýagny iki dürli maddalaryň konsentrasiýalary meňzeş bolanda, onuň tizligini aňladýan deňlemäniň üýtgeýän sanlarynyň ornuny çalşyryp, hem-de onuň çep tarapyny sada droba dargadyp, alarys:

$$\vartheta = \frac{dx}{dt} = kC_1^2 C_2 \frac{dx}{dt} = k(a - 2x)^2 (b - x);$$

ýa-da

$$\vartheta = \frac{dx}{dt} = kC_1 C_2^2 \frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - 2x)^3; \quad (4.42)$$

$$k = \frac{1}{t(b-a)^2} \left(\left(\frac{(b-a)x}{(a-x)a} \right) + \ln \left(\frac{(a-x)b}{(b-x)a} \right) \right). \quad (4.43)$$

Nolunjy we drob tertipli reaksiýalaryň kinetik deňlemeleri. Reaksiýanyň tizligi täsirleşýän maddalaryň konsentrasiýasyna bagly bolmasa, şeýle reaksiýalar nolunjy tertipli reaksiýalara degişlidir. Nolunjy tertipli reaksiýalaryň tizligi täsirleşýän maddalaryň konsentrasiýasyna bagly däldir hem-de olaryň tizligi hemişelikdir:

$$\begin{aligned}\vartheta &= \frac{dx}{dt} = kC^0 = k; \\ k &= \frac{x}{t}; \\ t_{1/2} &= \frac{a}{k}.\end{aligned}\quad (4.44)$$

Diýmek, nolunjy tertipli reaksiýalaryň ýarym dargama döwri täsirleşýän maddanyň başlangyç konsentrasiýasyna göni proporsionaldyr we reaksiýanyň tizliginiň konstantasyna bolsa, ters proporsionaldyr.

Şonuň ýaly-da n -nji tertibi bolan reaksiýalar üçin şeýle kinetiki deňlemäni ýazmak bolar:

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n, \quad (4.45)$$

bu ýerde n 0-dan 3-e çenli islendik sandyr.

Soňky alnan (4.45) deňlemeden, integrirlemek usuly bilen, n -nji tertibi bolan reaksiýalar üçin, himiki reaksiýanyň tizligini we ýarym dargamak döwrüni aňladýan deňlemeleri alarys:

$$k = \frac{1}{(n-1)t} \left(\frac{1}{C_0^{n-1}} - \frac{1}{C^{n-1}} \right); \quad t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)C_0^{n-1}}$$

ýa-da

$$k = \frac{1}{(n-1)t} \left(\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right); \quad t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)a^{n-1}}. \quad (4.46)$$

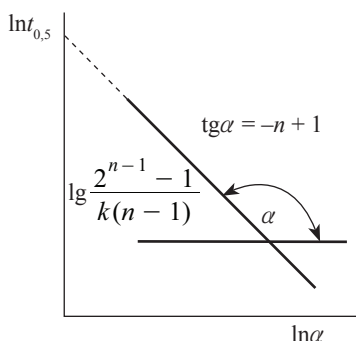
(4.46) deňlemeden görnüşi ýaly, birden uly tertipli reaksiýalar üçin başlangyç maddanyň önüme doly öwrülmegi üçin gerek bolan wagt tükeniksizlige deňdir.

(4.46) deňleme boýunça, n -nji tertibi bolan reaksiýanyň ýarym dargamak döwri başlangyç maddanyň mukdaryna ters proporsionaldyr we reaksiýanyň tertibinden bir birlik kiçidir.

Şeýlelikde, reaksiýanyň ýarym dargamak döwrüniň başlangyç maddanyň mukdaryna baglylygyny tejribe usuly bilen öwrenip, reaksiýanyň tertibini kesgitläp bolýar. Onuň üçin (4.46) deňlemäni logarifmirlenen görnüşde ýazylýar:

$$\lg t = \lg \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)} - (n-1) \lg a. \quad (4.47)$$

Bu deňleme gönüçyzykly deňleme bolup, tejribe maglumatlary boýunça gurlan grafikde (4.3-nji surat) şol gönüniň absissalar okuna görä emele getiren burçunyň tangensi ($\operatorname{tg} \alpha = -n + 1$) boýunça reaksiýanyň tertibi kesgitlenilýär.

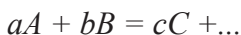


4.3-nji surat. Reaksiýanyň tertibini
grafiki usul bilen tapmak

4.4. Reaksiýanyň tizliginiň konstantasyny we reaksiýanyň tertibini kesgitlemegiň usullary

Reaksiýanyň tizliginiň konstantasyny we tertibini kesgitlemegiň birnäçe usullary bar.

Reaksiýanyň tizliginiň hemişeligini we tertibini kesgitlemek üçin, A madda boýunça tertibi n_1 -e, B madda boýunça bolsa, n_2 -ä deň bolan aşakdaky ýaly formal sada reaksiýanyň kinetik deňlemelerini öwreneliň:



Bu reaksiýanyň umumy tertibi aýry-aýry başlangyç maddalar boýunça tertipleriň jemine deňdir:

$$n = n_1 + n_2. \quad (4.48)$$

Eger ýokarda getirilen çyzgyda reaksiýamyz sada ýa-da formal sada reaksiýa bolup, sada reaksiýalaryň kinetik deňlemelerine boýun egýän bolsa, onda şeýle reaksiýanyň A we B maddalar boýunça tertibi degişli maddalaryň stehiometrik koeffisiýentlerine hem-de reaksiýanyň umumy tertibi şol koeffisiýentleriň jemine deňdir:

$$a + b = n. \quad (4.49)$$

Ilki bilen reaksiýanyň aýry-aýry täsirleşýän maddalar boýunça tertibini, soňra bolsa, (4.48) deňleme boýunça reaksiýanyň umumy tertibini kesgitlemek amatlydyr.

Eger reaksiýanyň tertibini we tizliginiň konstantasyny aýry-aýrylykda tapmak gerek bolsa, onda aşadaky usullardan peýdalanylýar.

Reaksiýa gatnaşýan maddalaryň haýsydyr biriniň artykmaç konsentrasiýasyny almak bilen reaksiýanyň tertibini kesgitlemek usuly. Bu usulda reaksiýanyň tizliginiň diňe bir maddanyň konsentrasiýasyna bagly bolmagy üçin, başlangyç maddalaryň haýsydyr biriniň konsentrasiýasyny artykmaç mukdarda alýarlar.

Mysal üçin, A maddanyň konsentrasiýasyny B madda görä has artykmaç alynsa, onda reaksiýanyň tizligi diňe B maddanyň konsentrasiýasyna bagly bolýar. Sebäbi reaksiýanyň geçmegi netijesinde B maddanyň konsentrasiýasy üýtgeýär, A maddanyň konsentrasiýasy bolsa, üýtgemeyär. Sonuň üçin A maddanyň konsentrasiýasyna görä reaksiýanyň tizliginiň üýtgemesini hemişelik sana degişli edip bolýar. Ýokarda getirilen çyzgyda reaksiýanyň başlangyç maddalarynyň konsentrasiýasyna görä tizligini şeýle aňlatmak bolar:

$$\vartheta = -\frac{dC}{dt} = kC_A^{n_1}C_B^{n_2}; \quad (4.50)$$

$$\vartheta = -\frac{dC_B}{dt} = k_2C_B^{n_2}, \quad (4.51)$$

bu ýerde $k_2 = kC_A^{n_1}$.

Eger B maddanyň konsentrasiýasyny A madda görä artykmaç alynsa, onda reaksiýanyň tizligi diňe A maddanyň konsentrasiýasyna bagly bolýar:

$$\vartheta = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A^{n_1}, \quad (4.52)$$

bu ýerde $k_1 = kC_B^{n_2}$.

Şonda kesgitlenen n_1 we n_2 jemi reaksiýanyň umumy tertibine deňdir.

Reaksiýanyň tizliginiň hemişeligini aşakdaky deňleme boýunça hasaplap bolýar:

$$k = \frac{k_1}{C_B^{n_2}} = \frac{k_2}{C_A^{n_1}}. \quad (4.53)$$

Şeýlelikde, berlen madda boýunça reaksiýanyň tertibi kesgitlenýär we soňra olaryň jemi boýunça reaksiýanyň umumy tertibi kesgitlenýär.

Eger reaksiýanyň tizliginiň konstantasyny has takyk kesgitlemek gerek bolsa, onda grafiki usul bilen reaksiýanyň hususy tertibi tapylandan soň onuň umumy tertibi hasaplanýar, soňra bolsa, deňlemeler boýunça reaksiýanyň tizliginiň hemişeligini hasaplap, onuň takyklygyny has ýokarlandyryp bolýar.

Reaksiýanyň tizliginiň hemişeligini we tertibini kesgitlemegiň differensial usullarynyň amatlydygyna garamazdan takyklygynyň pes bolany üçin, amalyýetde olary kesgitlemegiň integral usullaryndan has giň peýdalanylýar.

Kinetik deňlemeleri saýlamak usuly. Bu usulda (4.23) deňlemäni integrirlemek ýoly bilen alnan kinetik deňlemelerden peýdalanylýar:

$$kt = \ln \frac{C_0}{C}; \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}; \quad (4.54)$$

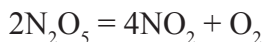
$$kt = \frac{C_0 - C}{C_0 C}; \quad k = \frac{1}{t} \frac{C_0 - C}{C_0 C}; \quad (4.55)$$

$$kt = \frac{C_0^2 - C^2}{2C_0^2 C^2}; \quad k = \frac{1}{2t} \frac{C_0^2 - C^2}{C_0^2 C^2}. \quad (4.56)$$

Bu (4.54), (4.55) we (4.56) deňlemeler degişlilikde birinji, ikinji we üçünji tertipli sada reaksiýalar üçin adalatlydyr. Gözegçilik edýän

maddamyzyň dürli wagtlardaky konsentrasiýasyny şu deňlemelerde ornun goýup, reaksiýanyň tizliginiň hemişeligini hasaplamaly. Şonda haýsy deňleme boýunça hasaplananda tizligiň konstantasynyň hemişelik bahasy alynsa, şol deňleme boýunça reaksiýanyň tertibi kesgitlenilýär.

1-nji mysal. Azotyň (V) oksidiniň dargama reaksiýasynyň



CCl_4 gurşawynda 45°C temperaturada geçirilendäki tejribe maglumatlary 4.1-nji tablisada ýerleşdirilendir.

4.1-nji tablisa

45°C temperaturada CCl_4 gurşawynda N_2O_5 dargagyşy

Tejribäniň başlanan wagtyndan başlap harçlanan <i>wagt, sag</i>	Degişli wagtda N_2O_5 konsentrasiýasy, <i>mol/l</i>
0	2,08
0,28	1,11
0,47	0,72
0,59	0,55
0,82	0,34

Şu maglumatlardan peýdalanyň, reaksiýanyň tertibini kesgitlemeli.

Hasaplanylşy:

Ilki bilen reaksiýanyň deňlemesinden ugur alyp, onuň tizligini şeýle aňladyp bileris:

$$\vartheta = k C_{\text{N}_2\text{O}_5}^n.$$

Reaksiýanyň stehiometrik koeffisiýentiniň 2-ä deň bolandygyna garamazdan, konsentrasiýanyň dereje görkezijisini n näbelli san bilen belledik. Reaksiýanyň tertibini kesgitlemek şol n sany tapmakdan ybaratdyr. Onuň üçin ilki bilen tejribe maglumatlaryny birinji tertipli reaksiýalaryň deňlemesine goýup alarys:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C},$$

bu ýerde C_0 – başlangyç konsentrasiýa bolup, ol N_2O_5 üçin $2,08 \text{ mol/l}$ deňdir; t – wagt, sagatda.

Olaryň san bahalaryny şeýle hasaplaýarys:

$$k = \frac{1}{0,28} \ln \frac{2,08}{1,11} = 2,18 \text{ s}^{-1};$$

$$k = \frac{1}{0,47} \ln \frac{2,08}{0,72} = 2,25 \text{ s}^{-1};$$

$$k = \frac{1}{0,59} \ln \frac{2,08}{0,55} = 2,24 \text{ s}^{-1};$$

$$k = \frac{1}{0,82} \ln \frac{2,08}{0,34} = 2,20 \text{ s}^{-1}.$$

Diýmek, reaksiýanyň tertibi bire deňdir, sebäbi tejribe ýalňyşlyklarynyň çäklerinde, himiki reaksiýanyň tizliginiň hemişelik bahalary alyndy.

Jogaby: reaksiýanyň tertibi bire deňdir.

2-nji mysal. Radiișjeň nusgany öwrenilende onuň işjeňliginiň 20 günde 8,5% azalýandygy belli bolupdyr. Radiișjeň dargama hadysasynyň tizligini, ýarym dargamak döwrüni we näçe wagtda onuň 95% dargajakdygyny hasaplamaly.

Hasaplanylşy:

Radiișjeň dargama reaksiýalary birinji tertibi bolan reaksiýalara degişli bolup, olar monomolekulýar reaksiýalaryň kinetik deňlemelerine boýun egýärler. Onda onuň tizliginiň hemişeligini: $k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$ we ýarym dargama döwrüni $t_{0,5} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$ deňlemeler boýunça hasaplamak bolar.

a. Ýadro dargama reaksiýasynyň tizliginiň konstantasyny hasaplaýarys:

Eger-de radiișjeň maddanyň başlangyç mukdaryny $a = 100\%$ -e deň diýip hasaplasak, onda onuň t wagtdan soňky mukdaryny $a-x = 8,5\%$ -e deň diýip hasap etmek bolar. Onda:

$$\begin{aligned} k &= \frac{1}{20} \cdot \ln \frac{100}{100-8,5} = \frac{1}{20} \cdot \ln \frac{100}{91,5} = \\ &= \frac{1}{20} \cdot \ln 1,029 = \frac{1}{20} \cdot 0,0888 = 0,00444 \text{ gün}^{-1}. \end{aligned}$$

b. Ýarym dargamak döwrüni hasaplaýarys:

$$t_{0,5} = \frac{0,693}{0,00444} = 156 \text{ gün};$$

Radiiſjeň maddanyň 95%-iniň näçe wagtda dargajakdygyny hasaplaýarys:

$$\begin{aligned} 0,00444 &= \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{100}{100 - 8,5}; \\ t &= \frac{1}{0,00444} \cdot \ln \frac{100}{100 - 95} = \frac{1}{0,00444} \cdot \ln 20 = \\ &= \frac{1}{0,00444} \cdot 2,9957 = 674,7 \text{ gün}. \end{aligned}$$

Jogaby: $k = 0,00444 \text{ gün}^{-1}$; $t_{0,5} = 156 \text{ gün}$; $t = 674,7 \text{ gün}$.

Grafiki usul. (4.54), (4.55) we (4.56) deňlemeler degişlilikde birinji, ikinji we üçünji tertipli reaksiýalaryň tizligini aňladýan deňlemelerdir:

$$1. n = 1; \quad -\frac{dC}{dt} = kC; \quad \ln c = \ln C_0 - kt;$$

$$2. n = 2; \quad -\frac{dC}{dt} = kC^2; \quad \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt;$$

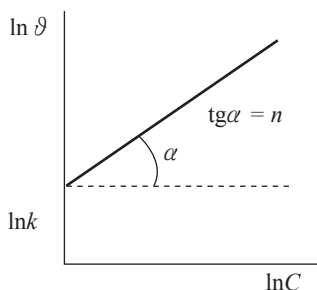
$$3. n = 3; \quad -\frac{dC}{dt} = kC^3; \quad \frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} = kt.$$

Ol deňlemeler boýunça tejribede alnan maglumatlardan $\ln C$, $1/C$ we $1/C^2$ ululyklaryň bahalaryny ordinatalar okunda we konsentrasíýany abssissalar okunda ýerleşdirip grafik gurmaly. Şonda alnan grafikleriň haýsysy göni çyzyk bolsa, reaksiýanyň tertibi degişli deňlemä görä kesgitlenýär.

Want-Goffuň usuly. Eger şol bir wagtda reaksiýanyň tertibi we tizliginiň konstantasyny tapmak gerek bolsa, onda (4.45) deňlemäni logarifmirlemek ýoly bilen alnan deňlemäniň grafigini gurup, ol ululyklary tapyp bolýar:

$$\ln \vartheta = \ln k + n \ln C. \quad (4.57)$$

Bu deňleme gönüçyzykly deňleme bolup, onuň grafigi aşadaky ýalydyr (4.4-nji surat).



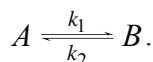
**4.4-nji surat. Reaksiýanyň tizliginiň konstantasyny
we tertibini kesgitlemek**

Suratdan görnüşe ýaly, şol gönüniň ordinatalar okuny kesýän bölegi reaksiýanyň tizliginiň konstantasynyň natural logarifmine, hem-de onuň absissalar okuna görä emele getiren burçunyň tangensi bolsa, reaksiýanyň haýsydyr bir berlen madda boýunça tertibine deňdir. Şu usul boýunça reaksiýanyň haýsydyr bir madda görä hususy tertibini takyk kesgitlep bolýar, ýöne reaksiýanyň tizliginiň konstantasynyň kesgitlenişi onçakly takyk däl.

4.5. Çylşyrymly reaksiýalaryň kinetikasi

Öwrülişikli reaksiýalar. Öwrülişikli birinji tertipli reaksiýalara alifatik terpenleriň izomer öwrülişmeleri, çepe we saga aýlanýan mentonyň, ýagny D-menton bilen L-mentonyň özara öwrülişigi, ammoniý tiosianatynyň NH_4NCS tiomoçewina $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ öwrülmesi we başgalar mysal bolup bilerler.

Umumy görnüşde öwrülişikli reaksiýalary aşakdaky görnüşde ýazmak bolar:



Onuň kinetik deňlemesini şeýle ýazmak bolar:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B. \quad (4.58)$$

Başda diňe A madda bar diýip hasap etsek, onda onuň başky konsentrasiýasy C_A^0 bolar. Eger reaksiýa entek geçip başlanok diýip hasap etsek, onda $C_B^0 = 0$ bolar. Reaksiýa ýaňy başlan wagty A maddanyň

käbir x mukdary täsirleşdi diýip hasaplaýyň. Onda onuň konsentrasiýasy aşakdaky ýaly aňladylar:

$$C_A = C_A^0 - x.$$

Şu deňlemeden x ululygy tapyp alarys:

$$x = C_A^0 - C_A.$$

Reaksiýa netijesinde x mukdarda B madda emele geldi. Onda:

$$C_B = C_A^0 - C_A.$$

B maddanyň konsentrasiýasynyň CB bahasyny (4.58) deňlemde ornuna goýup alarys:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A - k_2 (C_A^0 - C_A). \quad (4.59)$$

Bu deňlemäniň iki tarapyny hem -1 -e köpeldip we algebraik amallaryny ýerine ýetirip alarys:

$$\begin{aligned} \frac{dC_A}{dt} &= -k_1 C_A + k_2 (C_A^0 - C_A) = k_2 (C_A^0 - C_A) - k_1 C_A; \\ \frac{dC_A}{dt} &= k_2 (C_A^0 - C_A) - k_1 C_A = k_2 C_A^0 - k_2 C_A - k_1 C_A = k_2 C_A^0 - (k_2 + k_1) C_A; \\ \frac{dC_A}{dt} &= (k_2 + k_1) \left(\frac{k_2 C_A^0}{k_2 + k_1} - C_A \right), \end{aligned} \quad (4.60)$$

bu ýerde $\frac{k_2 C_A^0}{k_2 + k_1}$ – deňagramlylyk ýüze çykmanka A maddanyň konsentrasiýasy.

Deňagramlylyk ýüze çykanda bolsa, onuň konsentrasiýasy C_A^∞ -deň. Şonuň üçin (4.60) deňlemäni şeýle ýazys:

$$\frac{dC_A}{dt} = (k_2 + k_1) (C_A^\infty - C_A). \quad (4.61)$$

Bu deňlemäniň üýtgeýän ululyklaryny deňlemäniň iki tarapyna bölüp, çep tarapyny C_A^0 -dan C_A^∞ -e, sag tarapyny bolsa, 0 -dan t -ne çenli çäkli integrirläp, alarys:

$$\int_{C_A^0}^{C_A^\infty} \frac{dC_A}{C_A^\infty - C_A} = \int_0^t (k_2 + k_1) dt;$$

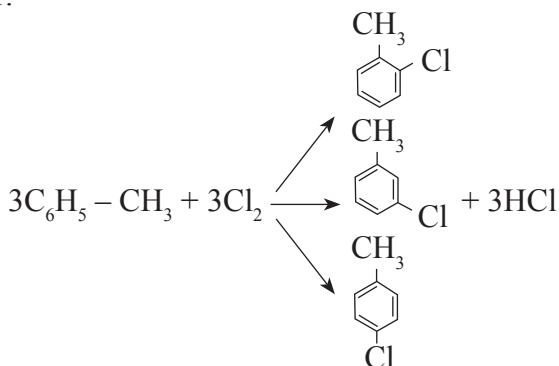
$$\ln \frac{C_A^0}{C_A^\infty - C_A} = (k_2 + k_1)t;$$

$$k_2 + k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_A^0}{C_A^\infty - C_A}. \quad (4.62)$$

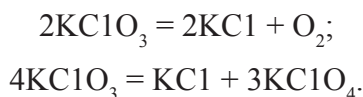
Ikinji tertipli öwrülišikli reaksiýalar üçin has çylşyrymly kinetiki deňlemeler çözmek gerek bolýar.

Parallel reaksiýalar. Bu reaksiýalarda başky madda şol bir wagtyň özünde birnäçe ugurlar boýunça täsirleşip bilýär.

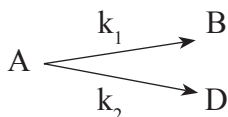
Mysal üçin, toluol hlortolanda orto-, meta- we para-hlortoluol emele gelýär:



Adaty şertlerde kaliý hloraty iki ugur boýunça dargaýar:



Parallel reaksiýalary aşakdaky ýaly umumy görnüşde ýazmak bolar:



Bu çyzgy boýunça A maddanyň başky konsentrasiýasyny C_0 we t wagtdaky konsentrasiýasyny x bilen belgiläliň. Onda A maddanyň öwrülişiginiň umumy tizligi aşakdaky deňleme bilen anladylýar:

$$\frac{dx}{dt} = k(C_0 - x), \quad (4.63)$$

(4.63) deňlemäni 0-dan t we C_0 -dan C çenli integrirläp we ony reaksiýanyň tizliginiň konstantasy üçin çözssek, onda iki ugur boýunça-da ony aşakdaky deňleme boýunça aňladyp bolar:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_0 - x}. \quad (4.64)$$

Berlen t wagtda B maddanyň konsentrasiýasyny y we D maddanyň konsentrasiýasyny z bilen bellesek, onda:

$$x = y + z. \quad (4.65)$$

(4.63) deňlemäniň aşakdaky ýaly görnüşde hem ýazmak bolar:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dy}{dt} + \frac{dz}{dt}. \quad (4.66)$$

A maddanyň B madda öwrülmeginiň tizligi aşakdaky deňleme bilen aňladylýar:

$$\frac{dy}{dt} = k_1(C_0 - x) \quad . \quad (4.67)$$

A maddanyň D madda öwrülmegi bolsa, aşakdaky deňleme bilen aňladylýar:

$$\frac{dz}{dt} = k_2(C_0 - x). \quad (4.68)$$

Iki dürli ugur boýunça geçýän reaksiýalaryň tizlikleriniň hemişelikleriniň jemi: $k = k_1 + k_2$, bolany üçin ýokardaky deňlemeleri birleşdirip, şeýle deňlemäni alarys:

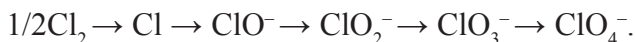
$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_0 - x}. \quad (4.69)$$

Bu deňlemeden peýdalanyň, üç ugur boýunça geçýän reaksiýalaryň tizligini kesgitlemek bolýar.

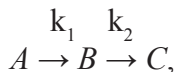
Yzygiderli reaksiýalar. Yzygiderli reaksiýalar aralyk maddalary emele getirmek bilen geçýärler.

Yzygiderli reaksiýalaryň kinetikasyny kesgitlemek çylşyrymly bolup, ony birnäçe differensial deňlemeler arkaly tapmak bolar.

Yzygiderli reaksiýalara radiişjeň dargama reaksiýalaryny ýa-da hloruň perhlorat ionuna çenli öwrüliş reaksiýalaryny mysal getirmek bolar:



Ol reaksiýalary aşadaky umumy çyzgy boýunça aňladyp bolar:



bu ýerde B madda aralyk maddadyr.

A maddanyň $t = 0$ wagtda a moly bar we t wagta çenli onuň $a - x$ moly galýan bolsa, hem-de reaksiýa netijesinde B maddanyň $x - y$ moly we C maddanyň y moly emele gelýän bolsa, onda yzygider reaksiýalaryň tizligini aňlatmak üçin aşadaky deňlemenden ugur alynýar:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x). \quad (4.70)$$

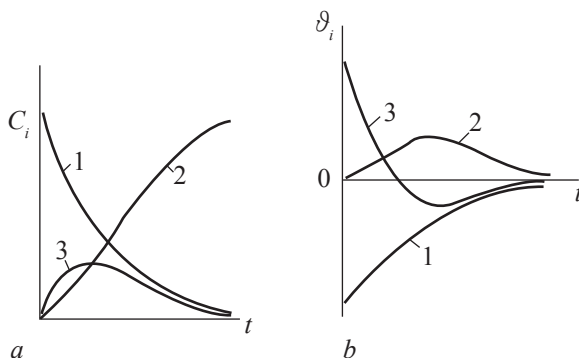
B we C maddalaryň emele gelýän mukdarlary üçin şeýle deňlemäni ýazyp bileris:

$$\begin{aligned} x &= a(1 - e^{-k_1 t}); \\ y &= a \left[1 - \frac{k_2 a}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right]; \\ x - y &= \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}). \end{aligned} \quad (4.71)$$

Bu deňlemelerin çylşyrymly çözülişi bar. Olary çözmek netijesinde yzygiderli reaksiýalaryň kinetik egrilerini gurup bolýar (*4.5-nji surat*).

Gaz akymynda geçýän reaksiýalar. Häzirki döwürde köp himiki reaksiýalar temperaturanyň we basyşyň hemişeliginde reaktorlarda gaz akymynda geçirilýär. Bu reaksiýalara nebitiň termiki krekingi, ammiagyň alnyşy, kükürt kislotasynyň kontakt usul bilen öndürilişi we başgalar mysal bolup biler.

Gaz akymynda geçýän reaksiýalaryň önümçilikde ähmiýeti uludyr.



4.5-nji surat. Birinji tertipli yzygiderli reaksiýalaryň kinetik egrileri

(a – reaksiýa gatnaşýan maddalaryň konsentrasiýasynyň wagta görä üýtgemesi;
b – başky maddanyň (1) harçlanyş, önümiň (2) emele geliş we aralyk maddanyň
(3) emele geliş we harçlanyş tizlikleriniň wagta görä üýtgemesi

Önümçilikde ulanylýan reaktoryň silindr şekilli bolsa, onda onuň göwrümini aşakdaky formula boýunça tapmak bolar:

$$V = sl, \quad (4.72)$$

bu ýerde s – reaktoryň kese kesiginiň meýdany; l – silindriň uzynlygy.

Ideal gaz akymynda geçýän reaksiýalar üçin:

$$V = \frac{\sum n_i RT}{p}. \quad (4.73)$$

Gündelik ýagdaýda gaz akymynda geçýän reaksiýalaryň tizliginiň hemişeligini $a \rightarrow b$ çyzgy boýunça geçýän reaksiýalar üçin, aşakdaky deňleme boýunça hasaplamak bolar:

$$k = n_{0,A} \frac{RT}{pV} \ln \frac{1}{1-x}, \quad (4.74)$$

bu ýerde $n_{0,A}$ – A maddanyň reaksiyon zona gelen mukdary; x – A maddanyň täsirleşen mukdary.

Bu deňlemäni (4.74) birinji tertipli reaksiýalaryň kinetik deňlemesi bilen (4.21) deňeşdirilende:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

olaryň birmeňzeşdigine göz ýetirmek kyn däl. Gaz akymynda geçýän reaksiýalar üçin aşakdaky deňlemeden ugur alynýar:

$$n_{0,A} \frac{RT}{pV} = \frac{1}{t}. \quad (4.74)$$

(4.73) we (4.74) deňlemelerden peýdalanyň, gaz akymynda geçýän reaksiýalar üçin şeýle deňlemäni ýazyp biliris:

$$t = n_{0,A} \frac{pV}{RT}, \quad (4.75)$$

bu ýerde t – maddanyň reaksiýa zonada saklanýan ýa-da kontaktirlenme wagtydyr.

Olardan başga-da reaksiýa netijesinde gaz garyndysynyň göwrümi üýtgeýän bolsa, onda şol üýtgemäni hem hasaba alyp düzedişleri girizmek gerek bolýar. Sebäbi statiki şertlerde tizlige göwrümiň täsiri bilen dinamiki şertlerde tizlige göwrümiň täsiri aşakdaky ýaly tapawutlanýar:

– statiki şertlerde:

$$\vartheta = V \frac{dC}{dt} \quad (4.76)$$

– akymdaky reaksiýalarda (dinamiki şertlerde):

$$\vartheta = \frac{d(VC)}{dt}. \quad (4.77)$$

4.6. Himiki reaksiýalaryň tizligine temperaturanyň täsiri

Köplenç halatlarda, temperaturanyň täsirinde himiki reaksiýanyň tizligi artýar. Adaty temperaturada (273–373 K) geçýän himiki reaksiýalar üçin Want-Goff tarapyndan tejribe maglumatlary esasynda şeýle düzgün hödürülenendir: temperatura her 10 K artanda himiki reaksiýalaryň tizligi 2–4 esse artýar.

Bu düzgün aşakdaky deňleme bilen aňladylyp bilner:

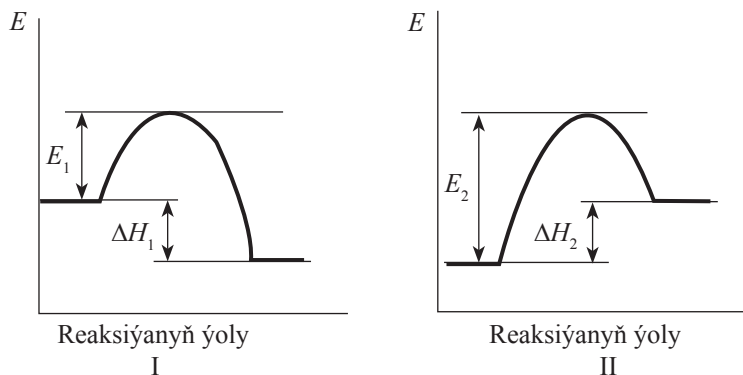
$$k_{t_2} = k_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} \quad \text{ýa-da} \quad \vartheta_{t_2} = \vartheta_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \quad (4.78)$$

bu ýerde k_{t_1} , ϑ_{t_1} – reaksiýanyň t_1 – temperaturadaky tizliginiň hemişeligi ýa-da tizligi; k_{t_2} , ϑ_{t_2} – reaksiýanyň t_2 temperaturadaky tizliginiň hemişeligi ýa-da tizligi; γ – reaksiýanyň tizliginiň temperatura koeffisiýenti.

Reaksiýanyň tizliginiň temperatura koeffisiýenti $t + 10$ we t temperaturalaryndaky reaksiýanyň tizliginiň konstantalarynyň gatnaşygyna deňdir hem-de bu ululyk bellibir çäklerde hemişelik bolup, temperaturanyň artmagy bilen kiçelýär:

$$\gamma = \frac{k_t + 10}{k_t} = 2 \div 4. \quad (4.79)$$

Massalaryň özara täsir kanunyna görä, molekulalaryň arasynda reaksiýanyň geçmegi üçin olaryň özara çaknyşmagy zerurdyr. Ýöne her bir çaknyşma netijesinde himiki reaksiýa bolup geçmeýär. Eger-de her bir çaknyşma himiki reaksiýanyň geçmegine getirse, onda islendik reaksiýa şol bada, göz açyp-ýumasy salymda geçip gutarardy. Temperaturanyň artmagy netijesinde himiki reaksiýanyň tizliginiň üýtgemegini kinetik taglymat düşündirip bilmeýär. Şonuň üçin işjeňleşme taglymatyny ulanmak bilen kinetik taglymatyň üsti ýetirilendir. S. Arreniusyň garaýyşlaryna görä, diňe işjeň molekulalar täsirleşip bilýärler. İşjeň molekulalar her bir reaksiýa üçin mahsus bolan, işjeňleşme energiýasy diýip at berilýän, ýagny molekulalary kadaly ýagdaýyndan işjeň ýagdaýa geçirip bilýän, goşmaça energiýany kabul eden molekulalarydyr. Täsirleşýän maddalaryň energiýasynyň üýtgeýşini aşakdaky ýaly göz önüne getirmek bolar (4.6-njy surat).



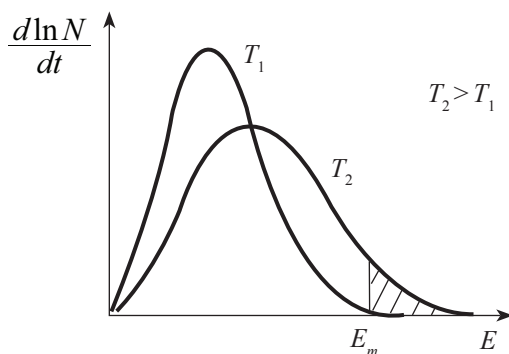
4.6-njy surat. Göni (I) we ters (II) reaksiýanyň işjeňleşme energiýalary (E_1 we E_2) hem-de ýylylyk effektləri (ΔH_1 we ΔH_2)

Bu suratda E_1 we E_2 degişlilikde başlangyç we ahyrky maddalaryň energetik derejesine gabat gelýär. Eger-de himiki reaksiýanyň ýoluny yzarlasak, onda başlangyç maddanyň önüme öwrülmeği

üçin olar öz energiýasyny E_1 ululyga çenli artdyrmaly. Şol artykmaç energiýa kabul edilenden soň tä önüm emele gelýänçä reaksiýa özakymlaýyn geçýär. Himiki reaksiýanyň haýsy şertlerde geçýändigine baglylykda, reaksiýanyň geçmegi netijesinde sistemanyň içki energiýasy ýa-da entalpiýasy (ΔH_1) azalýar (ýa-da başgaça ýylylyk görnüşinde energiýa bölünip çykýar). Energetiki päsgelçiligi ýeňip geçmek üçin gerek bolan goşmaça E_1 energiýa işjeňleşme energiýasy diýilýär. Önümleriň başlangyç maddalara öwrülmeği üçin gerek bolan işjeňleşme energiýasy E_2 başlangyç maddalaryň işjeňleşme energiýasyna garanyňda has ýokarydyr ($E_2 > E_1$).

Himiki reaksiýalaryň tizlikleriniň dürli bolmagy olar üçin energetik päsgelçiligiň dürlüligi bilen düşündirilýär. Eger-de regirleşýän maddalaryň işjeňleşme energiýasy has uly bolsa, onda energetik päsgelçiligi ýeňip geçip biljek molekulalaryň sany hem ujypsyz, şeýle hem reaksiýanyň tizligi haýal bolýar.

Temperaturanyň täsirinde reaksiýanyň tizliginiň çürt-kesik ýokarlanmagy täsirleşýän maddalara işjeňleşme energiýasynyň berilýändigini bilen düşündirilýär. Haçanda şeýle täsiri molekulalaryň arasyndaky çaknyşmalaryň sanynyň artmagy bilen düşündürilmäge synanyşyk edilende şol çaknyşmalaryň temperaturanyň artmagy bilen ujypsyz artýandygyna göz ýetirilýär. Gazlaryň molekulýar-kinetik taglymatyna görä, temperaturanyň artmagy bilen gazlaryň molekulalarynyň hereketiniň tizligi artýar. Gazlaryň molekulalarynyň hereketiniň tizligi boýunça ýaýradylş kanunyna (Makswelliň-Bolsmanyň kanuny) görä temperaturanyň artmagy bilen has ähtimal tizlik ýa-da ýokary tizlik bilen hereket edýän molekulalaryň sany artýar. Ähtimal tizligiň artmagy bilen işjeň molekulalaryň ýa-da işjeňleşme energiýasyny kabul eden molekulalaryň sany artýar. Göterim hasabynda, berlen tizlik bilen hereket edýän molekulalaryň ülsi (sany) bilen olaryň tizliginiň arasyndaky baglanyşygyň grafiginde maksimum aýdyň görünýär. Şol maksimuma gabat gelýän tizlige has ähtimal tizlik diýilýär. Temperatura ýokarlandyrylanda şol maksimum saga tarap, has ýokary tizlige tarap süýşýär, şol bir wagtda has ýokary tizlik bilen hereket edýän molekulalaryň sany artýar. Şu çyzygyda n_1 we n_2 , T_1 we T_2 temperaturalarda has ähtimal tizlik bilen hereketlenýän molekulalaryň ülsüdir (4.7-nji surat).



4.7-nji surat. Temperatura görä molekulalaryň hereketiniň tizliginiň artyşy (ştrihlenen bölegi has ähtimal tizlik bilen hereket edýän molekulalaryň üleşüne gabat gelýär; E_m – işjeňleşme energiýasy)

Işjeňleşme energiýasyny Arreniusyň deňlemesiniň kömegi bilen hasaplap bolýar. Himiki reaksiýanyň tizliginiň konstantasy işjeň molekulalaryň üleşüne göni proporsionaldyr (ýa-da işjeň çaknyşmalaryň sanynyň çaknyşmalaryň umumy sanyna bolan gatnaşygyna göni proporsionaldyr)

$$k = A \frac{N_{\text{aktiw}}}{N_0}, \quad (4.80)$$

bu ýerde A – tejribe arkaly kesgitlenip bilinýän hemişelik san.

Makswell-Bolsmanyň kanunyna görä berlen temperaturadaky işjeň molekulalaryň sany aşakdaky deňleme bilen kesgitlenilýär:

$$N_{\text{aktiw}} = N_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (4.81)$$

bu ýerde E – işjeňleşme energiýasy.

Soňky (4.81) deňlemeden işjeň molekulalaryň sanyny (4.80) deňlemede ornuna goýup Arreniusyň deňlemesini alarys:

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (4.82)$$

Bu deňlemäni logarifmik görnüşde şeýle ýazyp bileris:

$$\ln k = \ln N_0 - \frac{E}{RT}. \quad (4.83)$$

Temperatura tükeniksizlige ymytlanda hemme çaknyşmalar reaksiyon effektiň ýüze çykmagyna getirýär. Şonuň üçin (4.82) deňlemäni şertlerde şeýle ýazyp bileris:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}. \quad (4.84)$$

Arreniusyň deňlemesiniň soňky görnüşi (4.84) deňlemede giňden peýdalanylýar.

Arreniusyň deňlemesini himiki reaksiýanyň izobar ýa-da izohor deňlemelerinden (1.131 we 1.132) hem getirip çykaryp bolýar:

$$\frac{d \ln k_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2};$$

$$\frac{d \ln k_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2},$$

bu ýerde $E_1 - E_2 = DH = DU$.

Olaryň bahalaryny ýerinde goýup alarys:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln \frac{k_1}{k_2}}{dT} = \frac{E_1 - E_2}{RT^2} = \frac{\Delta E}{RT^2}.$$

ýa-da

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (4.85)$$

Soňky (4.85) deňlemäni çäkli integrirleseň, aşakdaky deňlemäni alarys:

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln k_0$$

ýa-da

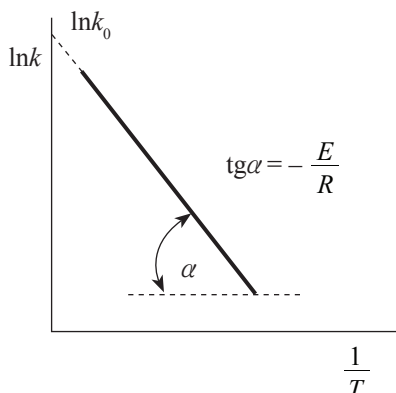
$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}. \quad (4.86)$$

Bu deňlemeden görnüşi ýaly, himiki reaksiýanyň tizliginiň konstantasy bilen absolýut temperaturanyň ters ululygynyň arasynda gönüçyzykly baglanyşyk bardyr (4.8-nji surat).

Işjeňleşme energiýasyny kesgitlemek üçin ilki bilen dürli temperaturalarda reaksiýanyň tizligini kesgitleýärler. Eger kesgitli bir temperaturada reaksiýanyň tizliginiň konsentrasiýa baglylygy belli bolsa, onda beýleki temperaturalar üçin onuň bahasyny, temperatura täsirleşýän maddalaryň konsentrasiýasyna täsir etmeýär, diýip kabul edip, aşakdaky deňlemäniň kömegi bilen hasaplanýar:

$$k = \frac{\vartheta}{C_1^{n_1} C_2^{n_2} C_3^{n_3}}. \quad (4.87)$$

Himiki reaksiýanyň tizliginiň konstantasy belli bolsa, onda onuň temperaturanyň ters ululygyndan baglylygynyň grafiki düzülýär we grafiki ýol bilen işjeňleşme energiýasy we hemişelik san tapylýar.



4.8-nji surat. Arreniusyň deňlemesindeki hemişelik ululyklaryň grafiki usul bilen tapylýşy

Grafik düzülende tizligiň hemişeliginiň natural logarifmine derek onluk logarifmi ulanylsa, onda hasaplamalar aşakdaky deňlemeler boýunça geçirilýär

$$\lg k = \lg k_0 - \frac{E}{2,303RT};$$

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E}{2,303R};$$

$$E = -2,303R \operatorname{tg} \alpha.$$

Işjeňleşme energiýasyny analitik ýol bilen hem hasaplap bolýar. Onuň üçin ilki bilen iki dürli temperaturada reaksiýanyň tizliginiň konstantasy tejribe ýoly bilen tapylýar. Soňra hasaplamalary geçirmek üçin aşakdaky deňlemelerden peýdalanylýar.

$$\ln k_1 = \ln k_0 - \frac{E}{RT_1};$$

$$\ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E}{RT_2};$$

$$\ln k_1 - \ln k_2 = \left(\ln k_0 - \frac{E}{RT_1} \right) - \left(\ln k_0 - \frac{E}{RT_2} \right) = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

bu ýerden

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{E}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \quad (4.88)$$

ýa-da

$$E = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{R(T_1 T_2)}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (4.89)$$

$$\ln k_0 = \ln k + \frac{E}{RT}$$

(4.88) deňlemäni integrirlemek ýoly arkaly (4.84) deňlemeden hem alyp bolýar:

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2};$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}. \quad (4.90)$$

Çylşyrymly reaksiýalar hem temperaturanyň täsirinde tizleşýär. Temperaturanyň täsirinde yzygider we parallel reaksiýalaryň saýlawjylygynyň üýtgemegi mümkin. Parallel reaksiýalaryň saýlawjylygy hususy reaksiýalaryň tizliginiň konstantalarynyň gatnaşygyna baglydyr. Şol hususy reaksiýalaryň işjeňleşme energiýasynyň dürlüligi sebäpli olaryň tizliginiň hemişeligine temperaturanyň täsiri dürli-dürlüdür. Temperaturanyň artmagy bilen haýsy hususy reaksiýanyň işjeňleşme energiýasy ýokary bolsa, şol reaksiýanyň önüminiň artmagyna we tersine, haýsy reaksiýanyň işjeňleşme energiýasy kiçi bolsa, şol reaksiýanyň önüminiň paýynyň azalmagyna gözegçilik edilýär.

Yzygiderli reaksiýalaryň ikinji basgançagyň işjeňleşme energiýasy birinji basgançagyňyňka garanda ýokary bolsa, onda reaksiýanyň saýlawjylygy temperaturanyň peseldilmegi bilen artýar. Ýöne temperaturanyň peseldilmegi reaksiýanyň tizligini haýalladýandygy sebäpli, önümiň çykymyny kadalaşdyrmak üçin amatly temperaturany saýlap almaly bolýar.

Ýylylygyň bölünip çykmagy bilen geçýän reaksiýalar ýapyk sistemada geçende tutuş sistemanyň temperaturasynyň ýokarlanmagyna hem-de şol bir wagtda reaksiýanyň tizliginiň öňkünden-de artmagyna gözegçilik edilýär.

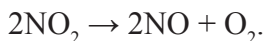
Şeýlelikde, tutuş sistemanyň öz-özünden otlanmagy ýa-da partlamagy ýaly hadysalara gözegçilik edilýär. Şeýle hadysalara ýylylyk partlamasy hem diýilýär. Öz-özünden otlanmak üçin gerek bolan temperatura reaktoryň diwarynyň temperaturasyna bagly bolup, aşakdaky deňleme boýunça hasaplanyp bilner:

$$T_{\text{otlan}} - T_0 = \Delta T_{kr} = \frac{RT_{\text{otlan}}^2}{E}, \quad (4.91)$$

bu ýerde T_{otlan} – otlanma temperaturasy; T_0 – reaktoryň diwarynyň temperaturasy; E – reaksiýanyň işjeňleşme energiýasy.

Şol iki temperaturanyň tapawudy otlanmagyň kritik temperaturasyna deň bolup, onuň ululygy 10°C çemesidir.

3-nji mysal. NO_2 -ň NO we O_2 maddalara dargamagy bimolekulýar mehanizm bilen bolup geçýär.



327°C temperaturada reaksiýanyň tizliginiň konstantasy $83,9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 367°C temperaturada bolsa, $407,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ -e deň. Azot (IV) oksidiniň işjeňleşme energiýasyny hasaplamaly.

Hasaplanylşy:

a. İşjeňleşme energiýasyny tapmak üçin (4.89) deňlemeden peýdalanýarys:

$$\begin{aligned} E &= \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{R(T_1 T_2)}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{8,314(600 \cdot 640)}{640 - 600} \cdot \ln \frac{407,0}{83,9} = \\ &= \frac{3192576}{40} \cdot 1,579 = 126042 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{grad}}. \end{aligned}$$

$$\text{Jogaby: } E = 126042 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{grad}}.$$

4-nji mysal. Aşakdaky reaksiýa üçin, 893 K temperaturada deňagramlylygyň konstantasy:



$K_{893} = 7,3 \cdot 10^6$ -a deň, 973 K temperaturada bolsa, $K_{973} = 2,16 \cdot 10^6$ -a deň onda şol temperaturalaryň aralygynda reaksiýanyň ýylylyk effektini hem-de 933 K temperaturada deňagramlylygyň konstantasyny hasaplalyň.

Hasaplanylyşy:

$$\ln K_{pT_2} = \ln K_{pT_1} + \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right);$$

$$\Delta H = R \ln \frac{K_{pT_2}}{K_{pT_1}} \left(\frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \right);$$

$$\Delta H = 2,303 R \lg \frac{K_{pT_2}}{K_{pT_1}} \left(\frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \right) =$$

$$= 2,303 \cdot 8,3141 = -109900 \text{ J/mol}.$$

Deňagramlylygyň konstantasyny şeýle hasaplaýarys:

$$\begin{aligned} \lg K_{pT_2} &= \lg K_{pT_1} + \frac{\Delta H}{2,303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) = \\ &= \lg 7,3 \cdot 10^6 + \lg \frac{2,16 \cdot 10^6}{7,3 \cdot 10^6} \cdot \frac{893 \cdot 973}{973 - 893} = 6,588; \end{aligned}$$

$$\lg K_{pT_2} = 6,588;$$

$$K_p^{933} = 3,87 \cdot 10^6.$$

4.7. Zynjyr reaksiýalar

Köp himiki reaksiýalar işjeň bölejikleriň emele gelmegi bilen bolup geçýärler. İşjeň bölejikler bolup doýdurylmadyk walentligi bolan erkin atomlar we radikallar hyzmat edýärler. Bu bölejikleriň sany az bolsa-da, olar köp maddanyň önüme öwürlmeklerine mümkinçilik döredip, olaryň emele gelmegi sikl ýagdaýda bolup geçýär. Şeýle himiki hadysalara zynjyr reaksiýalary diýilýär. Bu reaksiýalara ýagtylykda bolup geçýän hlör bilen wodorodyň birleşme reaksiýasyny mysal getirmek bolar:

I. $\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{Cl}^*$ işjeň bölejikleriň emele gelmegi
zynjyryň döremegi;

II. $\text{Cl}^* + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}^*$
 $\text{H}^* + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}^*$ zynjyryň ösmegi;

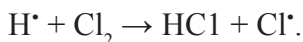
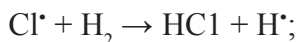
III. $2\text{Cl}^* + \text{M} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{M}$
 $2\text{H}^* + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$ zynjyryň üzülmegi,

bu ýerde M – reaktoryň diwary ýa-da üst gatlagy.

Bu çyzgy Nernst tarapyndan hödürilenendir. Ýokarky çyzgyda geçýän zynjyr reaksiýalaryň toparlarynyň birnäçe görnüşleri bolup, olaryň birinjisi ýagtylygyň täsiri netijesinde işjeň bölejik emele gelýär (şu mysalymyzda hloruň işjeň atomy emele gelýär).

Zynjyr reaksiýalarynyň beýleki görnüşlerinde bolsa, işjeň bölejik hökmünde dürli beýleki güýçleriň täsirinde emele gelýän işjeň atom, radikal ýa-da artykmaç içki energiýasy bolan işjeň molekulalar hyzmat edip bilerler.

Birinji tipli oýandyrylma reaksiýanyň täsiri netijesinde emele gelen işjeň bölejikleriň gatnaşmagynda ikinji tipli reaksiýa zynjyryň ösmegi bolup geçýär:



Üçünji tipli reaksiýa – ýagny, zynjyryň üzülmegi erkin atomlaryň (radikallaryň) bir-biri bilen birleşmekleri, olaryň üýtgeýän walentligi bolan metallaryň birleşmeleriniň molekulasy bilen çaknyşmagy ýa-da reaksiýa geçirilýän enjamyň diwarynda adsorbirlenip alnyp galynmagy netijesinde bolup geçýär. Mysal üçin:



bu ýerde M – reaktoryň diwary.

Atomlar birleşende energiýa bölünip çykýar. Ol energiýa bolsa emele gelen baglanyşygy üzmäge ukyply bolýar. Şonuň üçin, reaksiýa gazyň göwrümünde geçende zynjyryň üzülmegine gözegçilik edilmeyär.

Zynjyr reaksiýalary bilen bagly önümçilikde ulanylýan reaktoryň görnüşiniň uly ähmiýeti bardyr. Ýagny reaktor turba şekilli bolsa, onda onuň tizligi haýal bolýar. Eger-de reaktor uly göwrümlü şar

görnüşinde bolsa, zynjyr reaksiýasynyň tizligi ýokary bolýar. Sebäbi, reaksiýanyň köp bölegi gazyn göwrümünde geçýär.

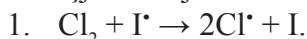
Zynjyr reaksiýalar ýokary basyşda partlama görnüşinde geçip bilýär. Zynjyr reaksiýalar katalitik we awtokatalitik reaksiýalardan tapawutlydyr. Sebäbi katalitik reaksiýalarda zynjyryň emele gelmek we onuň üzülmegi ýaly basgançaklar ýokdur.

Zynjyr reaksiýalarynyň iki dürli topary tapawutlandyrylýar:

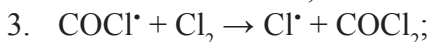
1. Şahalanmaýan zynjyry bolan reaksiýalar;
2. Şahalanýan zynjyry bolan reaksiýalar.

Zynjyr reaksiýalarynyň birinji basgançagynda emele gelen işjeň bölejikleriň beýleki molekulalar bilen täsirleşmegi netijesinde bir sany täze işjeň bölejik emele gelýän bolsa, onda şeýle zynjyr reaksiýalary şahalanmaýan zynjyr reaksiýalaryna degişlidir. Olara mysal edip fosgeniň alnyşynda geçýän şeýle zynjyr reaksiýasyny mysal getirmek bolar:

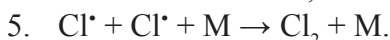
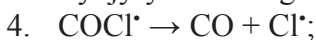
I. İşjeň bölejikleriň emele gelmegi:



II. Zynjyryň ösmegi:



III. Zynjyryň üzülmegi:



Şu reaksiýanyň tizligini aňladýan empirik deňlemäni şeýle ýazmak bolar:

$$\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = k[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{3/2}. \quad (4.92)$$

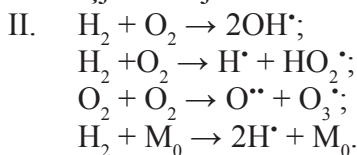
Eger şol 5 reaksiýanyň tizliginiň hemişeligini degişlilikde k_1 , k_2 , k_3 , k_4 we k_5 bilen aňlatsak, onda bu reaksiýanyň tizligini aşakdaky deňleme boýunça aňlatmak bolar:

$$\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = \frac{k_2 k_3 [\text{CO}] \sqrt{\frac{k_1}{k_2} [\text{Cl}]^3}}{k_4 + k_5 [\text{Cl}_2]}. \quad (4.93)$$

Eger zynjyr reaksiýalarynyň birinji basgançagynda emele gelen işjeň bölejikleriň beýleki molekulalar bilen täsirleşmegi netijesinde iki ýa-da birnäçe sany täze işjeň bölejikler emele gelýän bolsa, onda şeýle zynjyr reaksiýalaryň şahalanýan zynjyr reaksiýalaryna degişlidir. Şeýle reaksiýalarda doýdurulmadyk walentligi ikä deň bolan kislorod atomy hem emele gelýär.

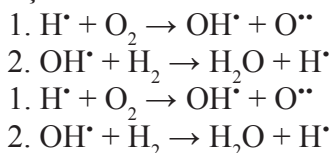
Şahalanýan zynjyr reaksiýalarynyň tizligi başky wagtda ýokary bolup, täsirleşýän maddalaryň mukdary azalanda bolsa, peselýär. Beýle reaksiýalara wodorodyň kislorodda ýanmagy mysal bolup biler.

I. İşjeň bölejikleriň emele gelmegi:

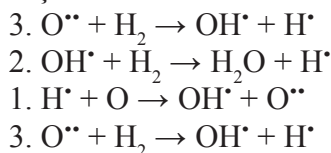


III. Zynjyryň ösmegi:

I şaha



II şaha



III. Zynjyryň üzülmegi:



bu ýerde M^0 – üçünji bir maddanyň bitarap molekulasy.

Şahalanan zynjyr reaksiýalar diňe işjeň atomlaryň we radikallaryň emele gelmegi bilen bolman, eýsem olar tolgunan molekulanyň gatnaşmasynda hem emele gelip bilerler.

Zynjyr reaksiýalary häsiýetlendirmek üçin zynjyryň uzynlygy we şahanyň uzynlygy diýen düşüňjeleriň ähmiýeti uludyr.

Birinji aktda işjeň bölejikleriň emele gelmeginden başlap, tä zynjyryň üzülmegine çenli bolup geçýän reaksiýalaryň sanyna zynjyryň uzynlygy diýilýär.

Zynjyr reaksiýalarynyň ähtimallyk taglymatyna görä, zynjyr şahalanmaýan bolsa, onda reaksiýanyň tizligi şeýle deňleme bilen aňladylýar:

$$\vartheta = \frac{n}{\tau}, \quad (4.94)$$

bu ýerde n – işjeň bölejikleriň konsentrasiýasy; τ – wagt.

Diýmek, şahalanmaýan zynjyr reaksiýasynda wagta görä işjeň bölejikleriň sanynyň üýtgemesi belli bolsa, onda zynjyr reaksiýasynyň berlen wagtdaky (wagtlaryn) tizligini tapyp bileris. Onuň üçin işjeň bölejikleriň konsentrasiýasynyň wagta görä üýtgemesini $\frac{dn}{dt}$ bilen aňladalyň. Reaksiyon garyndynyň berlen göwrümünde işjeň bölejikleriň emele geliş tizligini m_0 -a deň diýip kabul edeliň (ýagny ol daşky güýjüň, mysal üçin şöhlelenmäniň, täsirinde göwrüm birliğinde we wagt birliğinde emele geliş bölejikleriň sanyna deňdir). Eger-de reaksiýa hemişelik temperaturada geçýän bolsa, hem-de başky maddalaryň konsentrasiýasy hemişelik saklanýan hem-de emele geliş önümler reaktordan (ideal gysyp çykaryş reaktorlaryndan) çykarylyp alnyp gidilýän bolsa, onda işjeň bölejikleriň emele geliş tizligi hemişelik bolar ($m_0 = \text{const}$).

Işjeň bölejikleriň ýitme tizligi aşakdaky deňleme bilen aňladylýar:

$$\vartheta = \frac{n}{\nu\tau}, \quad (4.95)$$

bu ýerde ν – zynjyryň basgançaklarynyň (halkalarynyň) sanydyr.

Onda zynjyryň ýaşayyş ömri ν deňdir, ýagny τ wagtda her bir emele gelen işjeň bölejik özüniň ýaşamagyny bes edýär. Sebäbi işjeň bölejikler zynjyryň ösmegi netijesinde her bir basgançakda gaýtdan emele gelip durandyr. Diýmek, berlen t wagtda n sany işjeň bölejik bar bolsa, onda ν wagtda ol bölejikleriň ählisi ýitip giderler, hem-de olaryň ýitmek tizligi $\frac{n}{\nu\tau}$ -e deň bolar. Şu ýerden, işjeň bölejikleriň konsentrasiýasynyň üýtgemesiniň tizligini, şeýle deňleme bilen aňladyp bileris:

$$\frac{dn}{dt} = m_0 - \frac{n}{\nu\tau}. \quad (4.96)$$

Wagt birliğinde emele geliş önümiň molekulalarynyň sany $\frac{1}{\nu\tau} = a$ kabul edilse, onda:

$$\frac{dn}{dt} + an = m_0. \quad (4.97)$$

Üýtgeýän sanlaryny bölüp bolmaýan bu deňlemäni integrirlemek üçin onuň iki tarapyny hem şol bir ululyklara, ýagny e^{at} ululyga köpeldilse, onda şeýle deňlemäni alarys:

$$\frac{d}{dt}(ne^{at}) = m_0 ne^{at}. \quad (4.98)$$

Bu deňlemäniň çep tarapyny 0-dan ne^{at} -e çenli, sag tarapyny bol-sa, 0-dan t -e çenli integrirläp alarys:

$$ne^{at} = \frac{m_0}{a}(e^{at} - 1). \quad (4.99)$$

(4.99) deňlemeden işjeň bölejikleriň sanyny tapyp alarys:

$$n = \frac{m_0}{a}(1 - e^{at}). \quad (4.100)$$

Onuň bahasyny şahalanmaýan zynjyr reaksiýalarynyň tizliginiň deňlemesinde (4.94) ornuna goýup alarys:

$$\vartheta = \frac{n}{\tau} = m_0 \nu (1 - e^{-\frac{t}{\nu\tau}}). \quad (4.101).$$

Soňky (4.101) deňleme şahalanmaýan zynjyr reaksiýalarynyň esasy kinetik deňlemesidir. Şu deňlemeden görnüşi ýaly, uzak wagtyň dowamlylygynda bu deňlemäniň eksponensial bölegi nola ymtylýar we reaksiýanyň tizligi hemişelike deň bolýar:

$$\vartheta = \frac{n}{\tau} = m_0 \nu. \quad (4.102)$$

(4.101) deňlemeden peýdalanyň, zynjyryň üzülme ähtimallygy (β) diýen düşüňjani girizeliň ($\beta = \frac{1}{\nu}$). Ony şol deňlemede ornuna goýup aşakdaky deňlemäni alarys:

$$\vartheta = \frac{m_0}{\beta}(1 - e^{-\frac{\beta \cdot t}{\tau}}). \quad (4.103)$$

Şahalanýan zynjyr reaksiýalary üçin zynjyryň üzülme ähtimallygy kiçidir. Ony şeýle deňleme bilen aňladyp bolýar:

$$\beta - \delta = \frac{1}{\nu}, \quad (4.104)$$

bu ýerde $\beta - \delta$ – şahalanýan zynjyr reaksiýalary üçin zynjyryň üzülme ähtimallygy.

Şahalanýan zynjyr reaksiýalary üçin reaksiýanyň tizligi şeýle deňleme bilen aňladylýar:

$$\vartheta = \frac{m_0}{\beta - \delta} (1 - e^{-\frac{(\beta - \delta)t}{\tau}}). \quad (4.105)$$

(4.105) deňlemeden görnüşi ýaly, uzak wagtyň dowamlylygynda şeýle reaksiýanyň tizligi eksponensial kanun boýunça artýar we reaksiýa adaty temperaturada partlama bilen gutarýar.

4.8. Fotohimiki reaksiýalar

Fiziki himiýanyň ýagtylygyň täsirinde bolup geçýän himiki reaksiýalaryň kanunalaýyklyklaryny öwrenýän bölümi fotohimiýa diýlip atlandyrylýar.

Fotohimiki reaksiýalaryň iki basgançagy tapawutlandyrylýar:

1. Birinji fotohimiki reaksiýalar (ýagtylyk basgançagy)- hususy fotohimiki reaksiýa – ýagtylyk şöhlesiniň täsirinde geçýän fotohimiki dissosiasiiýa ýa-da molekulalaryň oýandyrylmagy. Bu ýagdaýda, adaty, oýandyrylan atomlar ýa-da oýandyrylan bitarap atomlar topary emele gelýär. Käbir halatlarda hususy fotohimiki reaksiýa netijesinde molekulanyň ionlaşmagy hem mümkindir;

2. Ikinji fotohimiki reaksiýalar – garaňkyda geçýän basgançagy, ýagny reaksiýanyň bu tapgyrynyň geçmegi üçin mundan beýläk ýagtylygyň geregi ýok. Ikinji reaksiýa netijesinde reaksiýanyň önümleri emele gelýär.

Fotohimiki reaksiýalar F. H. Grotgus, Draper, Want-Goff, Eýnşteýn we beýleki alymlar tarapyndan öwrenilendir.

Grotgus-Draperiň kanunyna görä, reaksiýa garyndy tarapyndan diňe ýuwduylan şöhleleriň täsirinde himiki reaksiýalar geçip bilerler.

Want-Goffuň fotohimiki kanunyna görä, fotohimiki özgermelere sezewar edilen maddanyň mukdary ýuwduylan ýagtylyk energiýasynyň mukdaryna proporsionaldyr.

$$-\frac{dn}{dt} = KI_0(1 - e^{-knl}), \quad (4.106)$$

bu ýerde I_0 – ýagtylyk akymynyň intensiwligi; K – kwant çykymyna proporsional bolan koeffisiýent; $1 - e^{-knl}$ – proporsionallyk koeffisiýenti; $n - 1 \text{ sm}^3$ göwrümde ýagtylygy ýuwudýan molekulalaryň sany.

Eýnşteýn-Ştarkyň kanunyna görä, her bir ýagtylyk kwantynyň ýuwdulmagy bilen bir sany molekula fotohimiki özgermä sezewar bolýar (şu ýerde fotohimiki özgerme – energetiki we himiki bolup biler).

Wagt birliginde ýuwdulan ýagtylyk kwantlarynyň sany şeýle formula boýunça hasaplanylýar:

$$n_a = \frac{Q}{h\nu}. \quad (4.107)$$

Fotohimiki özgertmelere sezewar edilen molekulalaryň sany aşakdaky deňleme boýunça hasaplanylýar:

$$n_p = \frac{Q}{h\nu}. \quad (4.108)$$

Fotohimiki öwrülişige sezewar bolan molekulalaryň sanynyň ýuwdulan ýagtylyk kwantlarynyň sanyna bolan gatnaşyga kwant çykymy diýilýär, ýagny ol şeýle deňleme bilen aňladylýar:

$$\gamma = \frac{n_p}{n_a} = \frac{n_p}{\frac{Q}{h\nu}}. \quad (4.109)$$

Adatça, fotohimiki özgermä sezewar bolan molekulalaryň sany ýuwdulan ýagtylyk kwantlarynyň sanyna deň däl. Şonuň üçin fotohimiki reaksiýalary häsiýetlendirmek üçin kwant çykymy diýen düşünjeden peýdalanylýar.

Fotohimiýanyň ähli kanunlaryny birleşdirýän deňleme şeýle ýazylýar:

$$-\frac{dn}{dt} = \gamma \frac{I_0}{h\nu} (1 - e^{-knl}), \quad (4.110)$$

bu ýerde γ – kwant çykymy; $h\nu$ – ýuwdulan ýagtylyk kwantlary.

Kwant çykymy boýunça fotohimiki reaksiýalary 4 topara bölmek bolar:

- 1) kwant çykymy birden kiçi bolan fotohimiki reaksiýalar ($\gamma < 1$);
- 2) kwant çykymy bire deň bolan fotohimiki reaksiýalar ($\gamma = 1$);
- 3) kwant çykymy birden uly bolan fotohimiki reaksiýalar ($\gamma > 1$);
- 4) kwant çykymy birden örän uly bolan fotohimiki reaksiýalar ($\gamma \gg 1$).

Kwant çykymynyň birden üýtgemegi fotohimiki ekwiwalentler kanunynyň bozulýandygyny aňlatmaýar. Sebäbi fotohimiki reaksiýalaryň birinji basgançagynda emele gelen işjeň bölejikler we radikallar öz gezeginde ikinji fotohimiki reaksiýalara gatnaşýarlar. Şonda, adatça, ýene-de işjeň bölejikleri emele getirýärler.

Pes basyşda we erginlerde geçýän fotohimiki reaksiýalaryň kwant çykymy, adatça, birden kiçi bolýar. Sebäbi berlen energiýanyň bellibir bölegi işjeň bölejikleriň gaýtadan kombinirlenmegi ýa-da erediji tarapyndan siňdirilmegi bolup geçýär.

4.9. Himiki reaksiýanyň kinetikasy baradaky nazaryýet garaýyşlar

Himiki reaksiýanyň kinetikasy barada birnäçe taglymatlar bardyr. Olara:

1. İşjeň çaknyşmalar taglymaty;
2. İşjeň kompleksler taglymaty;
3. Absolýut tizlikler taglymaty we beýl. degişlidir.

İşjeň çaknyşmalar taglymaty. İşjeň çaknyşmalar taglymaty Arrenius tarapyndan esaslandyrylyp, bu taglymata görä reaksiýanyň ýolundaky energetiki päsgelçiligi ýeňip geçmäge ýeterlik energiýasy bolan molekulalaryň (ýa-da işjeň bölejikleriň) çaknyşmagy netijesinde himiki reaksiýa bolup geçýär. Çaknyşma wagtynda reaksiýanyň bolup geçmegi üçin molekulalar işjeňleşme energiýasy diýip at berilýän energiýanyň artykmaç mukdaryny kabul eden bolmalydyrlar. Bu taglymata görä, işjeň bölejikleriň edil çaknyşan badyna, gysga wagtyň içinde, başlangyç maddalaryň önüme öwrülmeği bolup geçýär. İşjeňleşme energiýasy näçe uly bolsa, reaksiýa şonça ýokary temperaturada bolup geçýär. İşjeňleşme energiýasy täsirleşýän molekulalaryň dissosiasıýa energiýasyndan kiçidir. Onuň şeýle bahasynda, ähli molekulalar dissosirlenmedik ýagdaýynda-da, täze baglanyşyklary emele getirip önüme öwrülmeğe ukyplydyrlar. Molekulalaryň işjeňleşmeginiň sebäbi dürli-dürlüdür, ýagny ol temperaturanyň, ýagtylyk şöhlesiniň, elektrik togunyň, elektronlaryň, neýtronlaryň, radioişjeň şöhleleriň we beýlekileriň täsirinde bolýar.

Mysal hökmünde gaz fazada geçýän aşakdaky bimolekulýar reaksiýany getireliň:



Bu çyzgydaky A we B maddalaryň konsentراسiýalaryny özara deň diýip hasaplap, ony n – göwrüm birligindäki molekulalaryň sany bilen aňladalyň. Reaksiýanyň tizligini bolsa, berlen wagtda göwrüm birligindäk täsirleşen molekulalaryň sany bilen aňladalyň. Molekulalaryň n sanysynyň bir sekundaky çaknyşmalarynyň sany, gazlaryň molekulýar-kinetik taglymaty boýunça aşakdaky deňleme boýunça hasaplanýar:

$$Z = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi D^2 n^2 u, \quad (4.111)$$

bu ýerde D – molekulanyň effektiwi diametri; u – molekulalaryň orta arifmetiki tizligi; Z – çaknyşmalaryň umumy sany.

(4.111) formulada orta arifmetik tizligiň bahasyny ýerinde goýup, alarys:

$$u = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}, \quad (4.112)$$

Bu ýerde M – molekulýar massa.

Soňky alnan (4.112) deňlemeden tizligiň bahasyny (4.111) deňlemede ornuna goýup, alarys:

$$Z = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi D^2 n^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 2D^2 n^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{\pi M}}. \quad (4.113)$$

Bolsmanyň kanuny boýunça işjeň çaknyşmalaryň sany aşakdaky deňleme bilen hasaplanýlar:

$$Z_{\text{aktiw}} = Z e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (4.114)$$

Şol maglumatlardan peýdalanyň, bimolekulýar reaksiýanyň tizligini aňlatmak üçin, şeýle deňlemäni alarys:

$$\vartheta = 2Z_{\text{işjeň}}. \quad (4.115)$$

Soňky alnan (4.115) deňlemede işjeň çaknyşmalaryň bahasyny (4.114) deňlemede ornuna goýup, reaksiýanyň tizligini aňlatmak üçin şeýle deňlemäni alarys:

$$\vartheta = 2Ze^{-\frac{E}{RT}} \quad (4.116)$$

ýa-da:

$$\vartheta = 4D^2 n^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M}} e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (4.117)$$

Soňky alnan (4.117) deňlemeden görnüşi ýaly, reaksiýanyň tizligi göwrüm birligindäki molekulalaryň sany bilen aňladylan konsentrasiýanyň kwadratyna göni proporsionaldyr:

$$\vartheta = kn^2, \quad (4.118)$$

bu ýerde k – hemişelik san, reaksiýanyň tizliginiň hemişeligi. Onuň bahasyny aşakdaky deňleme bilen tapyp bolýar:

$$k = 4D^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M}} e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (4.119)$$

(4.116) we (4.118) deňlemeleriň sag taraplaryny deňläp, şeýle deňlemäni ýazyp bileris:

$$2Ze^{-\frac{E}{RT}} = kn^2; \quad (4.120)$$

$$k = \frac{2Z}{n^2} e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (4.121)$$

(4.115) deňleme bilen (4.121) deňlemäni deňeşdirip, Arreniusyň deňlemesindeki A hemişeligiň ($\ln k_0$) fiziki manysyny getirip çykaryp bolýar. Ýagny şol wagt we göwrüm birliklerinde bölejikleriň çaknyşmalarynyň umumy sanyna proporsional bolan ululykdyr. Haçanda bimolekulýar reaksiýalaryň täsirleşýän maddalarynyň konsentrasiýasy bire deň bolanda, onuň manysy has-da aýdyňlaşýar:

$$k = 2Ze^{-\frac{E}{RT}} = Ae^{-\frac{E}{RT}}. \quad (4.122)$$

Soňky (4.122) deňleme Arreniusyň taglymatynyň esasy deňlemesidir.

Ýöne işjeň çaknyşmalar taglymatynyň kömegi bilen işjeňleşme energiýasy hasaplanmaýar. Ol dürli temperaturalarda reaksiýanyň tizligi boýunça tejribe arkaly kesgittenilýär. Bimolekulýar sada reaksiýalar üçin A ululygyň bahasy (4.111) deňleme boýunça hasaplanýlar. Tapylan ululyk bilen şol deňleme boýunça hasaplanan ululyklar deňeşdirilende ol ikisi bir-birine, köplenç, gabat gelmeýär

we hasaplanan ululygyň san bahasynyň has artykdygyny bellemek gerek. Şonuň üçin (4.121) deňlemä sterik ýa-da entropiýa güýji (p) diýip at berilýän koeffisiýenti girizilýär:

$$k = p \frac{2Z}{n^2} e^{-\frac{E}{RT}} = \frac{k_{\text{eksp}}}{k_{\text{hasapl}}} p \frac{2Z}{n^2} e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (4.123)$$

Şonda P – sterik koeffisiýentiniň bahasy birden uly ýa-da kiçi bolmagy mümkindir.

Işjeň çaknyşmalar taglymatynyň kömegi bilen bimolekulýar reaksiýalaryň geçişini düşündirmek monomolekulýar reaksiýalaryň geçişini düşündirmekten has aňsatdyr. Sebäbi monomolekulýar reaksiýalaryň reaksiyon aktynda bir sany bölejigiň nähili ýol bilen we nähili bölejikler bilen çaknyşýandygyny göz önüne getirmek kyndyr. Bu taglymata görä, islendik reaksiýanyň geçmegi üçin bölejikleriň çaknyşmagy zerurdyr. Eger täsirleşýän bölejikleriň işjeňleşmegi olaryň özara binar çaknyşmagy netijesinde bolup geçýär diýip hasaplasak, onda reaksiýanyň tizligi aşakdaky deňleme bilen aňladylyp bilner:

$$\vartheta_1 = k_1 C^2, \quad (4.124)$$

bu ýerde C – täsirleşýän maddanyň (entek işjeňleşmedik) konsentrasiýasy ýa-da ol umumy konsentrasiýa barabar ululykdyr.

Işjeňleşen molekula çaltlyk bilen önüme öwrülüp bilýär. Ýöne käbir şertlerde beýleki molekulalara öz energiýasyny berip işjeňligini ýitirýän molekulalar hem bardyr. Işjeň molekulanyň öwrülüşiğiniň şu iki ýoly üçin reaksiýanyň degişlilikde ϑ_1 we ϑ_2 bilen bellesek, ol ululyklaryň täsirleşýän maddalaryň konsentrasiýasyna baglylygyny aşakdaky deňlemeler bilen aňlatmak bolar:

$$\vartheta_1 = k_2 C C_a; \quad (4.125)$$

$$\vartheta_2 = k_3 C_a, \quad (4.126)$$

bu ýerde C_a – işjeň molekulalaryň konsentrasiýasy.

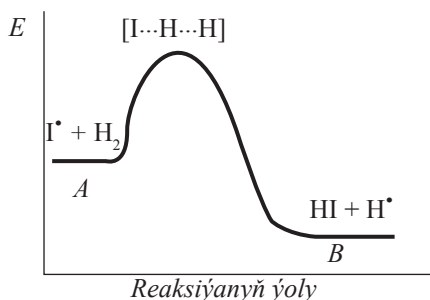
Işjeň kompleksler taglymaty. Reaksiýanyň geçişinde her bir reaksiyon aktda iki ýa-da birnäçe bölejikler bir-birlerine ýakynlaşýar we olaryň arasyndaky himiki baglanyşyklar gaýtadan gurlup başlanýar. Şonda himiki baglanyşyklaryň käbirleri üzülýär we oňa derek beýle-

kileri emele gelýär hem-de netijede başky maddalardan reaksiýanyň önümleri emele gelýär. Başky maddalaryň içki energiýasynyň ätiýaçlyklary bilen önümleriň içki energiýasynyň ätiýaçlyklary tapawutlanýar.

Himiki öwrülişiň gidişinde entek bar bolan baglanyşyklaryň çekilip doly üzülmedik hem-de täze baglanyşyklaryň ýaňy emele gelýän aralyk ýagdaýy ýüze çykýar. Şol ýagdaýa geçiş ýagdaýy hem diýilýär. Geçiş ýagdaýynda emele gelen komplekse işjeň kompleks diýilýär. İşjeň kompleks reaksiýanyň ýolunda potensial päsgelçiligiň depesinde ýerleşýär. Şonuň üçin ol durnuksyzdyr. Aralyk kompleksiň emele gelýändigini hasaba almak bilen, elementar aktyň çyzgysyny HI emele geliş reaksiýasynyň mysalynda şeýle ýazmak bolar:

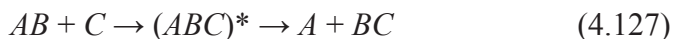


Bu reaksiýanyň ýoluny bolsa, aşakdaky suratdaky (4.9-njy surat) ýaly göz önüne getirmek bolar.



4.9-njy surat.Ýoduň wodorod bilen reaksiýasynyň elementar akty

Işjeň kompleksler taglymatyna göre, islendik himiki reaksiýada ilki işjeň kompleks emele gelýär, soňra ol kompleks reaksiýanyň önümlerini emele getirmek bilen dargaýar. Mysal üçin:

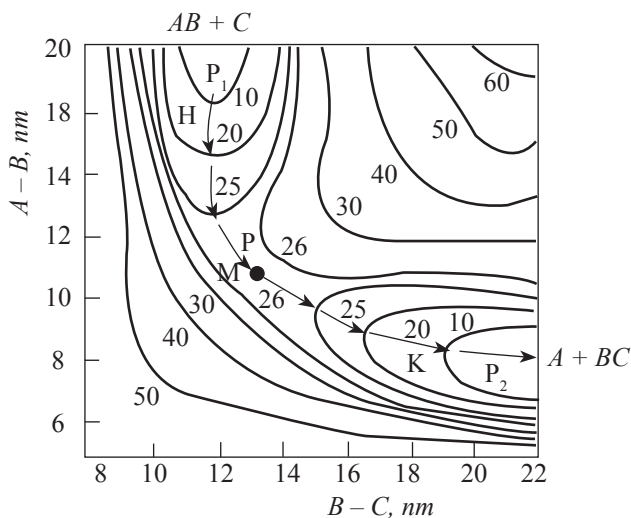


Bu çyzgylardan görnüşi ýaly, dürli molekulalar bir-birine ýeterlik aradaşlyga golaýlaşanda olaryň düzümindäki atomlaryň arasynda himiki baglanyşyk ýüze çykyp başlaýar, öňki baglanyşyklar bolsa, gowşap başlaýar hem-de ahyrsoňy üzülýär. Netijede, başlangyç maddalaryň düzümindäki atomlaryň özara ornuny çalyşmagy netijesinde önümler emele gelýär. Reaksiýanyň gidişinde başlangyç maddalaryň molekulalary olaryň düzümindäki atomlardan ybarat bolan durnuksyz kompleksi emele getirýärler. Soňra şol kompleksler dargap önüme öwürülýärler. Entek öňki baglanyşyklary doly üzülip ýetişmedik, täzeleri bolsa, doly düzülmekde komplekse işjeň kompleks diýilýär. İşjeň kompleksiň emele gelmegi üçin başlangyç maddalar işjeňleşme energiýasyny kabul etmelidir. İşjeňleşme energiýasynyň san bahasy molekulany dissosirlemek üçin gerek bolan energiýadan ep-esli azdyr. Bu fakt reaksiýanyň gidişinde köne baglanyşyklaryň doly üzülmeyändigini subut edýär.

Şeýlelikde, reaksiýa netijesinde (4.127) AB we BC maddalaryň düzümindäki atomlaryň aradaşlygy hem-de sistemanyň potensial energiýasy üýtgeýär. Şeýle üýtgemeleri üç ölçegli diagrammanyň kömegi bilen görkezilip bilner. Has çylşyrymly sistemalar üçin (4.128) köp ölçegli diagramalary düzmeli bolýar. Üç ölçegli diagramalary iki ölçegli diagrammalar bilen hem çalyşmak bolýar. Munuň üçin, koordinatalarda $A - B$ we $B - C$ atomlaryň aradaşlygy, olaryň arasyndaky gorizontall tekizlikde bolsa, energetik (izoenergetik) çyzyklary ýerleşdirmeli. Şeýle grafik täsirleşýän bölejikleriň energiýasy bilen olaryň aradaşlygynyň arasyndaky baglanyşygy görkezýän diagrammadyr.

(4.129) reaksiýada täsirleşýän maddalaryň AB we C molekulalarynyň ilki başda golaýlaşmagyna hem-de B we C atomlaryň aradaşlygynyň kem-kemden azalyp $B - C$ baglanyşygyň üzülmegine gözegçilik edilýär. Şonda AB maddanyň düzümindäki A we B atomlaryň arasyndaky baglanyşyk kem-kemden gowşap olaryň aradaşlygy uzalýar. İşjeň kompleksde $A - B$ we $B - C$ baglanyşyklaryň ikisi hem bardyr.

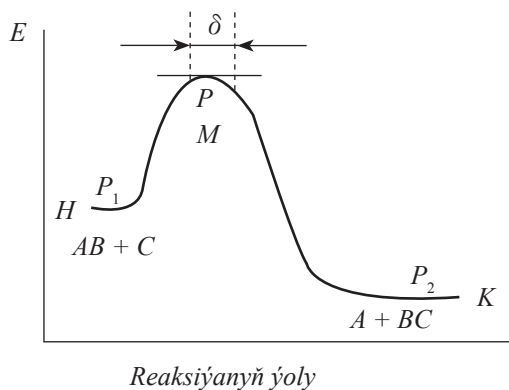
4.10-njy suratdan görnüşi ýaly, çyzgyda AB we BC maddalaryň okunda AB we BC maddalaryň düzümindäki atomlaryň aradaşlygy ýerleşdirilendir. Punktir çyzyk reaksiýanyň ýoluna gabat gelýär.



4.10-njy surat. $AB + C$ reaksiýa üçin energetik daigramma
(sanlar energiýanyň şertli ululyklaryny aňladýar)

Şonda başlangyç ýagdaýa gabat gelýän H nokatda $r_{AB} \ll r_{BC}$, ahyrky ýagdaýa gabat gelýän K nokatda bolsa, $r_{BC} \ll r_{AB}$, M nokat işjeň kompleksleýse gabat gelýär.

Eger-de çyzygynyň gorizontalki tekizligi boýunça reaksiýanyň geçýän $H - K$ ýoly boýunça kese kesik alsak, hem-de şol alnan kesigi bir tekizlikde ýerleşdirsek, onda reaksiýanyň ýolunyň profilini alarys (4.11-nji surat).



4.11-nji surat. Reaksiýanyň ýolunyň profili

Reaksiýanyň energetik diagrammasyny gurmak üçin spektroskopik we beýleki tejribe maglumatlardan peýdalanylýar.

Absolýut tizlikler taglymaty. Bu taglymatyň başlangyjy 1935-nji ýylda G. Eýring we M. Polýani tarapyndan goýlandyr.

Işjeň kompleks taglymaty birnäçe matematiki kynçylyklaryň bardygy zerarly takyk hasaplamalary geçirmäge mümkinçilik bermeyär. Bu taglymat Arreniusyň deňlemesindeki ululyklaryň ýakynlaşdyrylan takmyny bahasyny tapmaga mümkinçilik berýär. Işjeň kompleksler taglymaty boýunça işjeňleşme energiýasy hasaplanmaýar-da, eýsem oňa tejribe esasynda tapylan hemişelik san hökmünde sere-dilýär.

Absolýut tizlikler taglymaty boýunça reaksiýanyň ýolundaky M maksimuma gabat gelýän kesgitli aralygy δ bilen belläliň. Sistemanyň şol aralygy geçendäki wagtyna işjeňleşen kompleksiniň ýaşaaýyş ömri diýilýär.

Aralyk önümiň päsgelçiligi ýeňip geçişiniň ortaça tizligi aralyk maddanyň konsentrasıyasyna bagly bolandygy üçin, wagıt (işjeňleşen kompleksiniň ýaşaaýyş ömri) aşakdaky ýaly aňladylp bilner:

$$\tau = \frac{\delta}{u^{\#}}, \quad (4.129)$$

bu ýerde $u^{\#} - (ABC)^{*}$ aralyk önümiň päsgelçiligi ýeňip geçmeginiň ortaça tizligi.

Gazyň 1 sm^3 göwrümünde bar bolan işjeň bölejikleriň konsentrasıyasyny $C^{\#}$ bilen bellesek, onda reaksiýanyň tizligini şeýle deňleme bilen aňladyp bileris:

$$\vartheta = \frac{!^{\#}}{\tau} = \frac{!^{\#} u^{\#}}{\delta}. \quad (4.130)$$

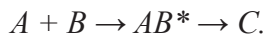
Şeýlelikde, himiki reaksiýanyň tizligi wagıt we göwrüm birliginde himiki reaksiýanyň ýolundaky potensial päsgelçiligi ýeňip geçýän işjeň kompleksleriň sanyna deňdir.

Käbir halatlarda işjeň bölejikleriň käbiri potensial päsgelçiligi ýeňip geçip bilmeýärler. Şu deňlemä goşmaça χ – transmissiýa koeffisiýentini (ýa-da geçiş koeffisiýenti diýip atlandyrylmagy hem mümkin, sebäbi ol potensial päsgelçiligi ýeňip geçen işjeň bölejikleriň sanyny aňladýar) girizilse, ol şeýle ýazylýar:

$$\vartheta = \frac{C^\ddagger}{\tau} = \frac{\chi C^\ddagger u^\ddagger}{\delta}. \quad (4.131)$$

Soňky alnan deňleme reaksiýanyň elementar aktynyň tizligini aňlatmak üçin peýdalanylýar.

Gazlaryň arasynda yzyna gaýtmaýan bimolekulýar reaksiýalaryň mysalynda absolýut tizlikler taglymaty boýunça himiki reaksiýanyň tizligini aňladýan deňlemäni şeýle ýazyp bileris:



Massalaryň özara täsir kanunyna görä reaksiýanyň tizligi şeýle deňleme bilen aňladylýar:

$$\vartheta = k C_A C_B. \quad (4.132)$$

(4.131) we (4.132) deňlemeleriň çep tarapy deň bolany üçin, sag tarapyny hem deňläp, ol deňlemeden hem tizligiň hemişeligini tapyp, alarys:

$$k = \frac{\chi u^\ddagger}{\delta} \frac{C^\ddagger}{C_A C_B}. \quad (4.133)$$

Soňky alnan (4.133) deňlemedäki konsentrasiýalaryň gatnaşygy deňagramlylygyň konstantasyna deňdir:

$$\frac{C^\ddagger}{C_A C_B} = K_c^\ddagger. \quad (4.134)$$

Eger işjeň bölejikleriň ortaça ýaşayyş ömri üçin onuň temperatura baglylygyny aňladýan deňlemäni ulanyp alarys:

$$\frac{\delta}{u^\ddagger} = \frac{kT}{h} \quad (4.135)$$

bu ýerde K_c^\ddagger –deňagramlylygyň konstantasy; k – Bolsmanyň hemişeligi; h – Plankyň hemişeligi.

Onuň bahasyny (4.133) deňlemede ýerinde goýup alarys:

$$k = \chi \frac{kT}{h} \frac{C^\ddagger}{C_A C_B}$$

ýa-da

$$k = \chi \frac{kT}{h} K_c^\ddagger. \quad (4.136)$$

Soňky alnan (4.136) deňlemede himiki reaksiýanyň konstantasyny işjeň kompleksiniň emele gelmeginde gözegçilik edilyän termodinamiki potensialyň üýtgemesiniň üsti bilen aňladyp bolýar. İşjeň kompleksiniň emele gelmek reaksiýasy üçin himiki reaksiýanyň izotermiki deňlemesini şeýle ýazmak bolar:

$$\Delta G_0^\ddagger = -RT \ln K_0^\ddagger, \quad (4.137)$$

bu ýerde ΔG_0^\ddagger – kesgitli şertlerde işjeň kompleksiniň emele gelmeginde bolup geçýän izobar potensialyň üýtgemesidir.

Şu deňlemeden K_0^\ddagger tapyp alarys:

$$K_0^\ddagger = e^{-\frac{\Delta G_0^\ddagger}{RT}}. \quad (4.138)$$

Gibbsiň deňlemesine görä:

$$\Delta G_0^\ddagger = \Delta H_0^\ddagger - T \Delta S_0^\ddagger.$$

Onda (4.1389) deňlemä derek şeýle deňlemäni ýazyp bileris:

$$K_0^\ddagger = e^{-\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H_0^\ddagger}{RT}}. \quad (4.139)$$

$K_c^\ddagger = K_0^\ddagger \left(\frac{p_i^0}{RT} \right)^{\Delta \nu^\ddagger}$ deňlemeden ugur alyp, (4.137) deňlemede K_c^\ddagger bahasyny ýerinde goýup, absolyút tizlikler taglymatynyň esasy deňlemelerini alarys:

$$k = \chi \frac{kT}{h} \left(\frac{p_i^0}{RT} \right)^{\Delta \nu^\ddagger} e^{-\frac{\Delta G_0^\ddagger}{RT}};$$

$$k = \chi \frac{kT}{h} \left(\frac{p_i^0}{RT} \right)^{\Delta \nu^\ddagger} e^{-\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H_0^\ddagger}{RT}}. \quad (4.140)$$

Molekulýar-kinetik taglymatynyň esasy deňlemesinden ugur alynsa, onda absolyút tizlikler taglymatynyň esasy deňlemeleriniň ýene-de bir görnüşi alnar:

$$k = \chi \frac{kT}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} e^{-\frac{\Delta H_{00}^\ddagger}{RT}} \left(\frac{p_i^0}{RT} \right)^{\Delta \nu^\ddagger}, \quad (4.141)$$

bu deňlemede ΔH_{00}^\ddagger – absolyút nol temperaturada işjeň kompleksiniň emele gelmegi üçin işjeňleşme entalpiýasy ýa-da ol işjeňleşme

energiýasyna golaý bolan ululykdyr; $\Delta v^\#$ – işjeňleşme basgança-gynda maddanyň mukdarynyň üýtgemesi, ýagny biziň mysalymyzda

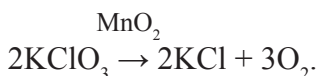
$\Delta v^\# = 1 - 2 = -1$; $\frac{Q^\#}{Q_A Q_B}$ – işjeň kompleksiniň we başlangyç maddalaryň bölejikleriniň statistik jemleriniň gatnaşygy.

Nazaryýet deňlemeler bolan (4.140) we (4.141) deňlemelere Eýringiň deňlemeleri hem diýilýär.

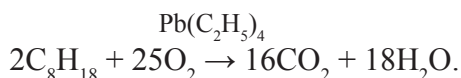
4.10. Himiki reaksiýalaryň tizligine katalizatoryň täsiri

Himiki reaksiýa gatnaşyp, işjeňleşen kompleksiniň emele gelmesini ýeňilleşdirip, reaksiýanyň tizligini üýtgedýän hem-de reaksiýanyň ahyrynda düzümi we mukdary üýtgemän galýan maddalara katalizatorlar diýilýär. Ýagny katalizatorlar önümiň emele gelmegine harçlanmaýarlar.

Katalizatorlaryň birnäçesi reaksiýanyň tizligini artdyrýar. Şeýle katalizatorlara položitel katalizatorlar diýilýär. Mysal üçin:



Katalizatorlaryň birnäçesi reaksiýanyň tizligini peseldýär. Şeýle katalizatorlara otrisatel katalizatorlar diýilýär. Mysal üçin:

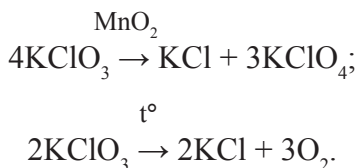


Katalizatoryň üstüne katalitik häsiýeti bolmadyk beýleki maddalary goşulanda katalizatoryň katalitik häsiýeti güýçlenýän bolsa, şol goşulan maddalara promotorlar, peselýän bolsa (ýa-da ýitýän bolsa) – katalitik zäherler diýilýär.

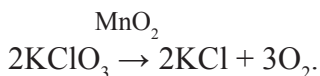
Katalizatoryň täsiriniň esasy aýratynlyklary aşakdakylardan ybaratdyr:

1. Katalizator reaksiýa gatnaşýar, reaksiýanyň tizligini üýtgedýär, ýöne özi önümiň emele gelmegine harçlanmaýar.
2. Katalizator himiki deňagramlylyga täsir etmeýär.

3. Katalizatorlar reaksiýany kesgitli bir ugur boýunça ugrukdyrýar. Oňa katalizatoryň täsiriniň mahsuslygy diýilýär. Mysal üçin, katalizator gatnaşmasa reaksiýa iki ugur boýunça geçýär:



Katalizator gatnaşan halatynda bolsa, reaksiýa diňe bir ugur boýunça geçýär:



4. Katalitik täsiriň ýüze çykmagy üçin, adatça, katalizatoryň, ujypsyzja mukdary ýeterlikdir. Katalizatoryň her bir molekulasy täsirleşýän maddanyň sekuntda millionlarça molekulasyny täsirleşmäge sezewar edýär.

5. Gomogen kataliziň tizligi katalizatoryň konsentrasiýasyna proporsionaldyr.

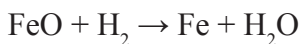
6. Katalizatoryň täsiri onuň fiziki ýagdaýyna we keseki maddalaryň bardygyna ýa-da ýokdugyna hem baglydyr.

7. Katalizatoryň garyndysynyň täsiri olaryň aýry-áýrylykdaky täsirinden has hem güýçlüdir.

8. Katalizatora mahsus bolan häsiýetleriň biri onuň termolabilligidir, ýagny katalizator bellibir temperatura aralygynda öz täsirini ýüze çykarýar. Mysal üçin, adamyň bedeninde fermentler 36–37°C temperaturada öz işjeňligini ýüze çykarýar.

Katalizatorlar önümçilikde giňden ulanylýar. Himiýa we nebitden himiýa senagatynda öndürilýän önümleriň 90%-i katalizatorlaryň gatnaşmagynda öndürilýär.

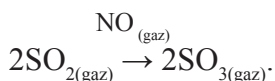
Katalizatorlaryň gatnaşmagynda geçýän himiki reaksiýalara kataliz diýilýär. Katalizatoryň gatnaşmagynda reaksiýanyň tizligi artýan bolsa, şeýle himiki hadysalara položitel kataliz we tersine haýallaýan bolsa – otrisatel kataliz diýilýär. Käbir himiki reaksiýalaryň önümleriniň biri katalizatoryň ornuny ýerine ýetirýär. Şeýle reaksiýalara awtokatalitik reaksiýalar diýilýär. Mysal üçin, aşakdaky täsirleşmede:



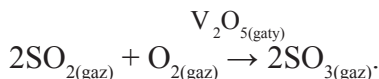
reaksiýanyň önümi bolan demir bu reaksiýanyň katalizatorydyr.

Katalitik reaksiýalar tebigatda örän giň ýaýrandyr. Ösümlikleriň we haýwanlaryň bedeninde geçýän hadysalaryň köpüsi, fermentler (ýa-da enzimler) diýlip at berilýän, biologik katalizatorlaryň gatnaşmagynda bolup geçýär.

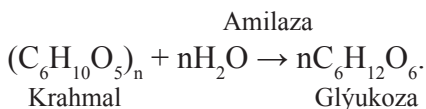
Katalizatoryň gatnaşmagynda geçýän reaksiýalary, sistemada üst araçäginiň bardygyna ýa-da ýokdugyna garap, üç sany uly topara: gomogen, geterogen we fermentişjeň katalize bölýärler. Eger reaksiýa gatnaşýan maddalaryň hemmesi we katalizator şol bir fazada saklanýan bolsalar (ýa-da şol bir fazany emele getirýän bolsalar) şeýle katalize gomogen kataliz diýilýär. Mysal üçin:



Eger täsirleşýän maddalar we katalizator dürli fazalarda saklanýan bolsalar we kataliz fazalaryň galtaşma araçäginde geçýän bolsa, şeýle katalize geterogen kataliz diýilýär. Mysal üçin:



Fermentatiw (ýa-da mikrogeterogen) katalizde katalizator hökmünde çylşyrymly gurluşly, uly molekulalary bolan belok tebigatly maddalar çykyş edýärler. Mysal üçin:



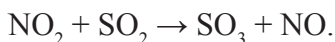
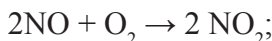
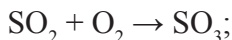
Olardan başga-da täsirleşýän maddalar bilen katalizatoryň özara täsiriniň ýagdaýy boýunça katalizi: kislota-esas, okislenme-gaýtarylma we kompleks emele geliş hadysasynyň üsti bilen geçýän katalize bölýärler.

4.11. Kataliz. Gomogen kataliz

Islendik katalitik reaksiýada başlangyç maddalaryň molekulalary bilen katalizatoryň molekulalarynyň täsirleşmegi netijesinde aralyk

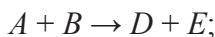
maddalar emele gelyärler. Şeýlelikde, emele gelen aralyk maddanyň işjeňleşme energiýasy has kiçi bolýar we ol aňsatlyk bilen önüme öwrülip bilýär.

Gomogen katalizde täsirleşýän maddalar bilen katalizator şol bir gaz ýa-da ergin fazada bolýarlar. Gaz fazada geçýän gomogen reaksiýanyň mysalynda gomogen kataliziň mehanizmine seredip geçeliň:



Kataliazatoryň gatnaşmagynda geçýän reaksiýanyň mehanizmi iki dürli: bitik we aýry görnüşde bolup biler.

Bitik mehanizmi şeýle göz önüne getirmek bolar:



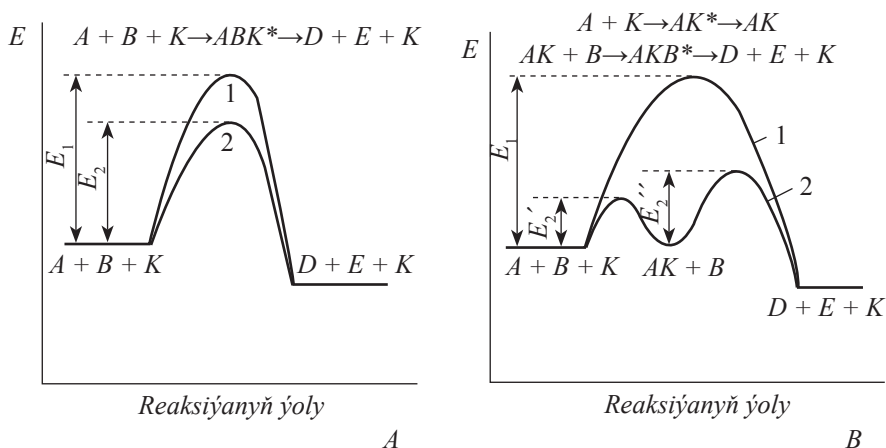
bu ýerde k_1 we k_2 – degişlilikde aralyk maddanyň emele geliş we önümiň emele geliş reaksiýalarynyň tizliginiň konstantasy.

Kähalatlarda gomogen kataliz aýry mehanizm bilen geçýär:



bu ýerde k_1 we k_2 – degişlilikde aralyk maddanyň emele geliş we dargama reaksiýalarynyň tizliginiň konstantasy; k_3 – önümleriň emele geliş reaksiýasynyň tizliginiň konstantasy.

Şol mehanizmleri aşakdaky çyzgylar görnüşinde göz önüne getirmek bolar (4.12-nji surat).

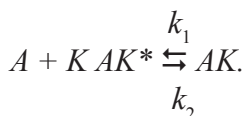


4.12-nji surat. Katalizatoryň gatnaşmagynda geçýän reaksiýalaryň bitik (A) we aýry (B) mehanizmleri

Aýry mehanizm bilen geçýän gomogen katalizde aralyk AK maddanyň emele gelmegi öwrülişikli we öwrülişiksiz ýagdaýda bolup biler.

Aralyk AK öwrülişikli emele gelýän ýagdaýyna garap geçeliň.

Öwrülişikli geçýän reaksiýalarda deňagramlylyk wagtynda öňe we yza gidýän reaksiýalaryň tizlikleri deň bolup, deňagramlylyk ýagdaýynda aralyk maddanyň emele gelşini şeýle görkezmek bolar:



Şol şert üçin aşakdaky deňleme adalatlydyr:

$$k_1 C_A (C_K - C_{AK}) = k_2 C_{AK}, \quad (4.142)$$

bu ýerde CK – katalizatoryň analitik konsentrasiýasy.

(4.142) deňlemeden aralyk maddanyň konsentrasiýasyny tapyp we ony reaksiýanyň soňky basgançagyň tizligini aňladýan deňlemede ýerinde goýup, alarys:

$$C_{AK} = \frac{k_1 C_A (C_K - C_{AK})}{k_2} = \frac{k_1 C_A C_K}{k_2 + k_1 C_A}. \quad (4.143)$$

$$\vartheta = k_3 C_{AK} C_B = \frac{k_1 k_3 C_A C_B C_K}{k_2 + k_1 C_A}. \quad (4.144)$$

Soňky alnan (4.144) deňleme boýunça k_1 , k_2 we C_A ululyklaryň özara gatnaşygy boýunça iki sany möhüm netije alyp bolýar:

1) eger $k_1 C_A \ll k_2$ bolsa:

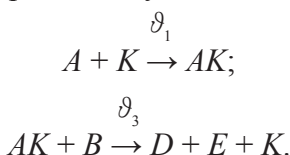
$$\vartheta = \frac{k_1 k_3}{k_2} C_A C_B C_K; \quad (4.145)$$

2) eger $k_1 C_A \gg k_2$ bolsa, onda:

$$\vartheta = k_3 C_B C_K. \quad (4.146)$$

Bu deňlemelerden görnüşi ýaly, iki ýagdaýda hem gomogen kataliziň tizligi katalizatoryň konsentrasiýasyna göni proporsionaldyr.

Aralyk maddanyň emele gelmegini öwrülişikli däl diýip hasap edilse hem, gomogen katalitik reaksiýanyň tizligi katalizatoryň konsentrasiýasyna göni proporsionaldyr:



Eger $\vartheta_1 = \vartheta_3$ tizlikler özara deňdir diýip kabul etsek, onda şeýle deňlemeleri alarys:

$$\begin{aligned} \vartheta_1 &= k_1 C_A (C_K - C_{AK}); \\ \vartheta_3 &= k_3 C_{AK} C_B; \\ k_1 C_A (C_K - C_{AK}) &= k_3 C_{AK} C_B; \\ C_{AK} &= \frac{k_1 C_A (C_K - C_{AK})}{k_2 C_B} = \frac{k_1 C_A C_K}{k_3 C_B + k_1 C_A}; \\ \vartheta &= k_3 C_{AK} C_B = \frac{k_1 k_3 C_A C_B C_K}{k_3 C_B + k_1 C_A}. \end{aligned} \quad (4.147)$$

1) eger $k_1 C_A \ll k_3 C_B$ bolsa, onda:

$$\vartheta = k_1 C_A C_K. \quad (4.148)$$

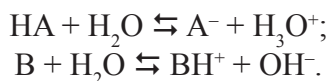
2) eger $k_3 C_B \ll k_1 C_A$ bolsa, onda:

$$\vartheta = k_3 C_B C_K \quad (4.149)$$

Suwuk fazada we erginlerde geçýän kataliz has ähmiýetli gomo-gen kataliziň görnüşleridir. Reaksiýanyň katalizatory hökmünde kis-lota, esas ýa-da olaryň dissosiasiýasy netijesinde emele gelen ionlar, eredijiniň molekulasy (suw) ýa-da olaryň hemmesi bilelikde çykyş edende geçýän katalitik reaksiýa kislota-esas katalizi diýilýär. Reak-siýa gatnaşýan katalizatoryň tebigatyna baglylykda, kislota – esas ka-talizini umumy we aýratyn (spesifik) görnüşlere bölýärler. Umumy kislota – esas katalizinde kislota, esas, olaryň dissosiasiýasy netijesin-de emele gelen ionlar, suw ýa-da olaryň hemmesi bilelikde katalizator hökmünde çykyş edýärler. Aýratyn (spesifik) kislota-esas katalizinde bolsa, diňe H_3O^+ ýa-da diňe OH^- ionlary katalizator hökmünde çykyş edýärler.

Brenstediň protolitik taglymatyna görä, özünden protony aýryp bilýän maddalara kislota, protony birleşdirip bilýän maddalara bolsa, esas diýilýär.

Suw erginlerinde kislota we esasyň dissosirlenişini şeýle göz önüne getirmek bolar:



Eger protonyň geçişi haýal basgançak bolup, şol kesgitleýji bas-gançaga katalizator (kislota ýa-da esas) gatnaşýan bolsa, şeýle kata-liz umumy gomogen kislota ýa-da umumy gomogen esas katalizine degişlidir. Onda kesgitleýji basgançagyň tizligi degişlilikde şeýle aňladylyp bilner:

1) kislota katalizinde:

$$\vartheta = k_{eff} C_s, \quad (4.150)$$

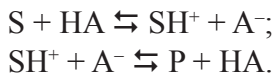
bu ýerde C_s – başlangyç maddanyň konsentrasiýasy; $k_{eff} = k_{H_2O} C_{H_2O} + k_{HA} C_{HA} + k_{H_3O^+} C_{H_3O^+}$ – kislota we esasyň katalitik täsiri bilen baglanyşykly effektiw konstanta.

2) esas katalizinde:

$$\vartheta = k_{eff} C_s, \quad (4.151)$$

bu ýerde C_s – başlangyç maddanyň konsentrasiýasy; $k_{eff} = k_{H_2O} C_{H_2O} + k_B C_B + k_{OH^-} C_{OH^-}$ – esasyň katalitik täsiri bilen baglanyşykly effek-tiw konstanta.

Iki basgançakly gomogen kislota kataliziniň mysalynda, katalitik reaksiýanyň tizligini aşakdaky çyzgylar boýunça öwreneliň:



Reaksiýanyň ikinji basgançagy haýal geçýän bolsa, onuň tizligini şeýle deňleme bilen aňladyp bileris:

$$\vartheta = k_2 C_{SH^+} C_{A^-}. \quad (4.152)$$

Birinji basgançak deňagramlylyk ýagdaýynda bolup, şol deňagramlylygyň konstantasyny şeýle deňleme bilen aňladyp bileris:

$$K = \frac{C_{SH^+} C_{A^-}}{C_S C_{HA}} \quad (4.153)$$

bu ýerden

$$C_{SH} + C_{A^-} = K C_S C_{HA}. \quad (4.154)$$

(4.154) deňlemeden getirilip çykarylýan ululyklary hasaba alyp, (4.155) deňlemäni şeýle ýazyp bileris:

$$\vartheta = k_2 K C_{HA} C_S = K_{HA} C_{HA} C_S = k_{eff} C_S, \quad (4.155)$$

bu ýerde $K_{HA} = k_2 K$; $k_{eff} = K_{HA} C_{HA}$.

Diýmek, umumy kislota katalizinde reaksiýanyň tizligine diňe gurşawyň pH däl-de, eýsem, kislotanyň tebigaty hem täsir edýär.

Reaksiýanyň tizliginiň konstantasy bilen katalizator hökmünde çykyş edýän kislotanyň (ýa-da esasyň) dissosiasiya konstantasynyň arasynda gönüçyzykly baglanyşyk bolup, ol baglanyşyk Brenstediň korrelýasion gatnaşygy diýlip atlandyrylýar. Ol baglanyşyk aşakdaky deňlemeler bilen ýazylyp beýan edilýär:

$$k = G_a K_a^\alpha; k = G_b K_b^\beta. \quad (4.156)$$

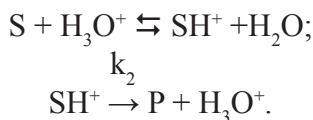
Bu deňlemeler logarifmik görnüşinde şeýle ýazylýar:

$$\ln k = \ln G_a + \alpha \ln K_a; \ln k = \ln G_b + \beta \ln K_b, \quad (4.157)$$

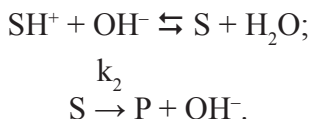
bu ýerde G_a , G_b , α , β – hemişelik ululyklardyr.

Aýratyn (spesifik) kislota – esas katalizini çyzykly ýagdaýda aşakdaky ýaly aňlatmak bolar.

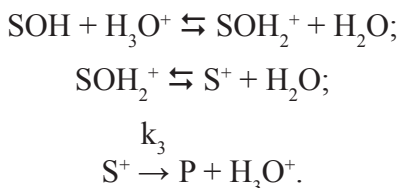
Aýratyn kislota katalizi:



Aýratyn esas katalizi:



Aýratyn kislota – esas katalizi käbir ýagdaýlarda birnäçe basgançakly geçýär. Mysal üçin:



Aýratyn kislota kataliziniň mysalynda reaksiýanyň tizligini öwreneliň. Eger reaksiýanyň ikinji basgançagy haýal geçýän bolsa, onda reaksiýanyň tizligi şeýle deňleme bilen aňladylýar.

$$\mathcal{J} = k_2 C_{SH}^+. \quad (4.158)$$

Substratyň protonlaşan görnüşi SH^+ -yň erginindäki başlangyç maddanyň umumy konsentrasiýasynyň bellibir bölegini düzýär.

Eger birinji tapgyrynyň deňagramlylygy tiz ýüze çykýan bolsa, onda ol deňagramlylygyň konstantasyny şeýle deňleme bilen aňladyp bolar:

$$K_b = \frac{a_{SH^+} a_{H_2O}}{a_s a_{H_3O^+}}. \quad (4.159)$$

Eger-de ergin örän gowşadylan bolsa, onda a_{SH^+} we a_s ululyklary konsentrasiýa bilen çalşyryp bolýar. Suwuň işjeňligini hem bire deň diýip kabul edeliň. Katalizatoryň (H_3O^+) konsentrasiýasyna garanda başlangyç maddanyň ýa-da substratyň (S) konsentrasiýasy has uly bolsa, onda başlangyç maddanyň konsentrasiýasyny onuň umumy konsentrasiýasyna deň diýip kabul etmek bolar.

Onda suwuň işjeňligini bire deň diýip hasaplap, (4.159) deňlemäni sadalaşdyryp şeýle ýazyp bileris:

$$K_b = \frac{a_{\text{SH}^+} a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_s a_{\text{H}_3\text{O}^+}}.$$

Sebäbi suwuň işjeňligi bire deň. Onda, bu ýerden:

$$C_{\text{SH}^+} = K_b C_s a_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad (4.160)$$

Soňky alnan (4.160) deňlemäni hasaba alyp, (4.158) deňlemäni şeýle özgerdip bileris:

$$\vartheta = k_{\text{eff}} C_s, \quad (4.161)$$

bu ýerde $k_{\text{eff}} = k_2 K_b a_{\text{H}_3\text{O}^+}$ – aýratyn (spesifik) kislota kataliziniň effektiv konstantasy.

Ýa-da bu deňleme logarifmik görnüşde şeýle ýazylyar:

$$\lg k_{\text{eff}} = \lg k_2 K_b - \text{pH} \quad (4.162)$$

Edil şeýle usul bilen aýratyn (spesifik) esas katalizi üçin aşakdaky deňlemeleri alyp bolýar:

$$\vartheta = k_{\text{eff}} C_s \quad (4.163)$$

bu ýerde $k_{\text{eff}} = k_2 K_i a_{\text{OH}^-}$ – aýratyn (spesifik) esas kataliziniň effektiv hemişeligi.

Ýa-da bu deňleme logarifmik görnüşde şeýle ýazylyar:

$$\lg k_{\text{eff}} = \lg k_2 K_i K_w + \text{pH}, \quad (4.164)$$

bu ýerde $K_i = \frac{C_s}{C_{\text{SH}^+} C_{\text{OH}^-}}$ – birinji basgançak boýunça ionlaşma konstantasy.

(4.162) we (4.164) deňlemelerden görnüşi ýaly aýratyn (spesifik) kislota we esas kataliziniň tizliginiň konstantasynyň logarifmi gurşawyň reaksiýasyna bagly bolup, pH-nyň bahasynyň artmagy bilen birinji ýagdaýda gönüçyzykly kemelýär, ikinji ýagdaýda bolsa, gönüçyzykly artýar.

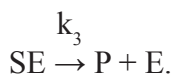
Eger-de aýratyn kislota katalizi kislotanyň konsentrlenen ergininde geçýän bolsa, onda aşakdaky deňleme boýunça ionlaryň işjeňligi hasaba alynýar:

$$C = fa \quad (4.165)$$

4.12. Mikrogeterogen kataliz

Ösümlikleriň we haýwanlaryň bedeninde geçýän madda çalşyk hadysasyny düzýän himiki reaksiýalar biologik katalizatorlaryň – fermentleriň gatnaşmagynda adaty temperaturada geçýärler. Ol reaksiýalary bedenden daşarda, fermentleriň gatnaşmaýan ýagdaýynda geçirmäge synanyşyk edilende örän uly kynçylyklara duş gelinýär.

Fermentler düzümi boýunça sada we çylşyrymly beloklar bolup bilerler. Olaryň katalitik täsiri substrat (S) bilen fermentiň (enzimiň) (E) arasynda aralyk kompleksiň (SE) emele gelýändigini we onuň öz gezeginde önüme (P) we fermente (E) dargaýandygy bilen düşündirilýär. Eger reaksiýa bir molekulaly mehanizm bilen geçýän bolsa, onda:



Önümiň emele geliş tizligi aşakdaky deňleme bilen aňladylýar:

$$\vartheta = k_3 C_{SE} \quad (4.166)$$

Reaksiýanyň stasionar şertlerde geçýändigini sebäpli bu deňlemäni şeýle hem ýazmak bolar:

$$v_p = -\frac{dC_{SE}}{dt} = k_1 C_S C_E - k_2 C_{SE} - k_3 C_{SE} = k_1 C_S C_E - (k_2 + k_3) C_{SE}$$

ýa-da bu deňlemäni şeýle hem ýazmak bolar:

$$k_1 C_S C_E - (k_2 + k_3) C_{SE} = 0. \quad (4.167)$$

Enzimiň umumy konsentراسiýasyny aşakdaky ýaly aňladyp, ondan hem enzimumň konsentراسiýasyny tapyp (4.167) deňlemede ýerinde goýup, birnäçe özgertmelerden soň alarys:

$$C_E^o = C_E + C_{SE};$$

$$C_E = C_E^o - C_{SE};$$

$$k_1 C_S (C_E^o - C_{SE}) = (k_2 + k_3) C_{SE};$$

$$k_1 C_S C_E^o - k_1 C_S C_{SE} = k_2 C_{SE} + k_3 C_{SE};$$

$$k_1 C_S C_E^o = k_2 C_{SE} + k_3 C_{SE} + k_1 C_S C_{SE};$$

$$k_1 C_S C_E^o = (k_2 + k_3) C_{SE} + k_1 C_S C_{SE};$$

$$\begin{aligned}
k_1 C_S C_E^o &= [(k_2 + k_3) + k_1 C_S]; \\
k_1 C_S C_E^o &= (k_2 + k_3 + k_1 C_S); \\
C_{SE} &= \frac{k_1 C_S C_E^o}{k_2 + k_3 + k_1 C_S}.
\end{aligned} \tag{4.169}$$

(4.169) deňlemäniň sanawjysyny we maýdalawjysyny k_1 -e böle-nimiz bilen onuň manysy üýgemeýär:

$$C_{SE} = \frac{\frac{k_1 C_S C_E^o}{k_1}}{\frac{k_2 + k_3}{k_1} + \frac{k_1 C_S}{k_1}} = \frac{C_S C_E^o}{K_M + C_S}. \tag{4.170}$$

Bu ýerde $\frac{k_2 + k_3}{k_1} = K_M$ (Mihaelis-Menteniň hemişeligi).

(4.170) deňlemeden enzimiň konsentراسیاسyny C_{SE} (4.166) deňlemede ornuna goýup alarys:

$$\vartheta = k_3 C_{SE} = \frac{k_3 C_S C_E^o}{K_M + C_S}. \tag{4.171}$$

Bu deňlemede: $k_3 C_E^o = \vartheta_{\max}$. Ony (4.166) deňlemede ornuna goýup alarys:

$$\vartheta = \frac{\vartheta_{\max} C_S}{K_M + C_S}. \tag{4.172}$$

Soňky alnan (4.172) deňlemä Mihaelis-Menteniň deňlemesi diýilýär. Mihaelis-Menteniň deňlemesini gönüçyzykly görnüşe geçi-rip, aşakdaky ýaly ýazyp bolýar:

$$\begin{aligned}
\vartheta(K_M + C_S) &= \vartheta_{\max} C_S; \\
\vartheta K_M + \vartheta C_S &= \vartheta_{\max} C_S; \\
C_S &= \vartheta_{\max} C_S - \vartheta K_M; \\
\vartheta &= \frac{\vartheta_{\max} C_S}{C_S} - \frac{\vartheta K_M}{C_S}; \\
\vartheta &= \vartheta_{\max} - K_M \frac{\vartheta}{C_{subst}}.
\end{aligned} \tag{4.173}$$

ϑ_{\max} we K_M hemişelik ululyklaryň bahasyny (4.173) deňlemeden peýdalanyň, grafiki usul bilen kesgitleýip bolýar (4.13-nji surat).

Biologik katalizatorlaryň udel işjeňligi mineral katalizatorlaryňka garanda münlerçe esse ýokarydyr hem-de mahsuslygy (spesifikligi) örän ýokarydyr.

5-nji mysal. (4.13-nji surat). Tejribede alnan aşakdaky maglumatlardan peýdalanyň, mioziniň katalizator bolup gatnaşmagynda adenoziňtrifosfatyň gidroliziniň maksimal tizligini K_M we ϑ_{\max} Mihaelisiň hemişeligini kesgitläň:

Çözülişi: Şonda alnan grafik boýunça göni çyzygyň ordinatalar okuny kesýän nokady maksimal tizlige, ýagny $2,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ -e deň. Şol gönüniň absissalar okuny kesýän nokady maksimal tizligiň Mihaelisiň hemişeligine bölünmegine deňdir. Bu maglumatlardan peýdalanyň, Mihaelisiň hemişeligini şeýle tapyp bolýar:

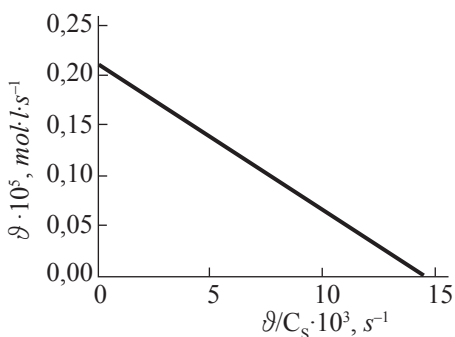
$$\frac{\vartheta_{\max}}{K_M} = \frac{2,1 \cdot 10^{-6}}{K_M} = 14,6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

bu ýerden, Mihaelisiň konstantasyny tapyp alarys:

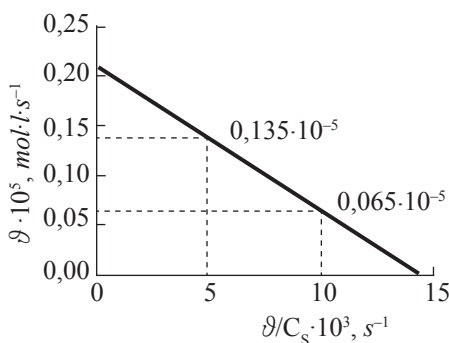
$$K_M = \frac{2,1 \cdot 10^{-6}}{14,6 \cdot 10^{-1}} = 1,44 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

ýa-da şol gönüniň ýapgytlygy boýunça hem tapmak bolar:

$$\begin{aligned} K_M &= \frac{\Delta \vartheta}{\Delta (\vartheta / C_S)} = \\ &= \frac{(0,135 - 0,065) \cdot 10^{-5}}{(10 - 5) \cdot 10^{-3}} = \\ &= 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}. \end{aligned}$$



4.13-nji surat. Grafiki usul bilen Mihaelis-Mentenň deňlemesindeki K_M we ϑ_{\max} hemişelik ululyklaryň tapylyşy



4.13. Geterogen kataliz

Geterogen katalizde täsirleşýän maddalar, köplenç, suwuk ýa-da gaz şekilli maddalar bolup, katalizator gaty halyndaky maddadyr. Gomogen katalize garanda geterogen kataliziň mehanizmi has çylşyrymlydyr. Geterogen kataliziň basgançaklaýyn çyzgysyny şeýle göz öňüne getirmek bolar:

1. Diffuziýanyň üsti bilen täsirleşýän maddalaryň molekulalarynyň katalizatoryň işjeň üst ýüzüne eltilmegi;
2. Täsirleşýän maddalaryň molekulalarynyň katalizatoryň üst ýüzüne adsorbsiýasy;
3. Adsorbsion gatlakda geçýän hususy himiki reaksiýa;
4. Reaksiýanyň önümleriniň desorbsiýasy;
5. Diffuziýanyň üsti bilen reaksiýanyň önümleriniň katalizatoryň üstünden äkidilmegi.

Düzgün boýunça katalizator täsirleşýän maddalaryň işjeňleşme energiýasyny peseldýär we reaksiýany täze ýol boýunça ugrukdyrýar.

Katalizatorlaryň katalitik işjeňligi olaryň täsirleşýän maddalaryň birine ýa-da birnäçesine bolan ýakynlygy, ölçegi we üst ýüzüniň ýagdaýy bilen kesgitlenilýär. Gaty katalizatorlaryň katalitik işjeňligi, olaryň gatnaşýan reaksiýasynyň tizliginiň katalizatoryň göwrümine ýa-da massasyna bolan gatnaşygyna deňdir. Katalizatoryň udel işjeňligi bolsa, onuň üst meýdanynyň birliginiň işjeňligidir.

Geterogen kataliziň basgançaklaýyn geçişi bilen baglanyşyklylykda, onuň haýsy stadiýasynyň haýal geçýändigine garap, katalitiki reaksiýanyň aşakdaky geçiş çäkleri tapawutlandyrylýar:

1. Daşky kinetik çäkke geçýän katalitik reaksiýalar. Olaryň tizligi, katalizatoryň üst ýüzünde geçýän reaksiýanyň tizligi haýal bolany üçin şol reaksiýa bilen limitirlenýär;
2. Adsorbsion çäkke geçýän katalitik reaksiýalar. Olaryň tizligi täsirleşýän maddanyň katalizatoryň dänejikleriniň üstüne adsorbsiýasy ýa-da emele gelen önümleriň desorbsiýasy tarapyndan limitirlenýär;
3. Daşky diffuzion çäkke geçýän katalitik reaksiýalar. Olaryň tizligi täsirleşýän maddalaryň molekulalarynyň katalizatoryň üst ýüzüne tarap ýa-da reaksiýanyň önümleriniň katalizatoryň üst ýüzünden diffuziýasynyň tizligi bilelikde limitirlenýär;

4. Içki diffuzion çäkde geçýän katalitik reaksiýalar. Olaryň tizligi täsirleşýän maddalaryň molekulalarynyň katalizatoryň daşky üst ýüzünden içki üst ýüzüne tarap, ýa-da reaksiýanyň önümleriniň yzyna tarap diffuziýasynyň tizligi bilen limitirlenýär;
5. Içki kinetik çäkde geçýän katalitik reaksiýalar. Reaksiýanyň tizligi katalizatoryň porlarynyň içinde (ýa-da iç ýüzünde) geçýän himiki reaksiýanyň tizligi bilen limitirlenýär.

Şu sanalan çäkleriň arasynda çürt-kesik araçäk ýokdur. Eger geterogen katalitik hadysa aralyk çäkde geçýän bolsa, onda limitirleýji hadysalaryň ikisiniň hem täsiri hasaba alynýar. Köp geterogen kataliziň möhüm başgançagy adsorbsiýa bilen baglanyşyklydyr.

Adsorbsiýa gaty katalizatoryň üst ýüzüniň doldurylyş derejesi bilen, ýagny täsirleşýän maddalaryň molekulalary tarapyndan eýelenen işjeň merkezleriň (adsorbsion merkezleriň) sanynyň işjeň merkezleriň umumy sanyna bolan gatnaşygy bilen häsiýetlendirilýär. Adsorbsiýanyň tizligi adsorbirlenýän gaz şekilli maddanyň konsentrasiýasyna we katalizatoryň üst ýüzündäki eýelenmedik işjeň merkezleriň sanyna göni proporsionaldyr:

$$\vartheta_{ads} = k_1 C(1 - \theta). \quad (4.174)$$

Desorbsiýanyň tizligi bolsa, katalizatoryň üst ýüzüniň doldurylyş derejesine göni proporsionaldyr.

$$\vartheta_{des} = k_2 \theta, \quad (4.175)$$

bu ýerde k_1 we k_2 – proporsionallyk koeffisiýentleri.

Eger adsorbsiýa bilen desorbsiýanyň tizlikleri deň bolsa, onda (4.174) we (4.175) deňlemelerden aşakdaky deňlemäni alarys:

$$k_1 C(1 - \theta) = k_2 \theta. \quad (4.176)$$

Şu ýerden, üst ýüzüniň doldurylyş derejesini tapyp, alarys:

$$\theta = \frac{k_1 C(1 - \theta)}{k_2} = \frac{k_1 C}{k_2 + k_1 C}. \quad (4.177)$$

(4.177) deňlemäniň sanawjysyny we maýdalawjysyny şol bir sana bölenimiz bilen onuň manysy üýtgemeyär:

$$\theta = \frac{\frac{k_1 C}{k_2}}{\frac{k_2}{k_2} + \frac{k_1 C}{k_2}} = \frac{bC}{1 + bC}, \quad (4.178)$$

bu ýerde $k_1/k_2 = b$ – adsorbsion koeffisiýent.

Katalizatoryň üst ýüzüniň doldurylyş derejesi täsirleşýän maddanyň katalizatoryň üstündäki konsentراسیاسyna deňdir. Şonuň üçin, eger-de geçýän katalitik reaksiýa monomolekulýar reaksiýa bolsa, reaksiýanyň tizligini şeýle deňleme bilen aňlatmak bolar:

$$\vartheta = k\theta. \quad (4.179)$$

Onda (4.178) deňlemeden üst ýüzüniň doldurylyş derejesiniň bahasyny ýerinde goýup alarys:

$$\theta = \frac{kbC}{1 + bC}. \quad (4.180)$$

Soňky (4.180) deňleme boýunça, gazyň konsentراسیاسy ujypsyz bolsa, onda $bC \ll 1$ şert üçin aşakdaky deňlemäni alarys:

$$\vartheta_{des} = k_2 bC. \quad (4.181)$$

Eger gazyň konsentراسیاسy uly bolsa, onda $bC \gg 1$ şert üçin (4.180) deňleme şeýle görnüşli alar:

$$\vartheta_{des} = k = const. \quad (4.182)$$

Geterogen katalitik reaksiýa (V-169) kinetik deňlemä boýun egýän bolsa, birinji tertiplidir, (V-170) deňlemä boýun egýän bolsa, onda nolunjy tertiplidir. Eger gazyň konsentراسیاسynyň ortaça bahasy bar bolsa, onda reaksiýanyň bir bilen noluň arasynda drob tertibi bardyr.

Eger geterogen katalitik reaksiýa iki hili gaz gatnaşýan bolsa, onda gaty katalizatoryň üstünde adsorbsion hadysa gazlaryň ikisiniň hem adsorbsiýasyny öz içine alýar. Reaksiýany aşakdaky çyzgy boýunça geçýär diýip hasap etsek A we B maddalar bilen katalizatoryň üst ýüzüniň doldurylyş derejesini şunuň ýaly deňleme bilen ýazyp bileris:



$$\theta_A = \frac{b_A C_A}{1 + b_A C_A + b_B C_B}. \quad (4.183)$$

$$\theta_B = \frac{b_B C_B}{1 + b_A C_A + b_B C_B}. \quad (4.184)$$

Katalitik reaksiýany bimolekulýar mehanizm bilen geçýär diýip hasap etsek, onuň tizligi aşakdaky deňleme bilen aňladylýar:

$$\vartheta = k\theta_A\theta_B. \quad (4.185)$$

(4.184) deňlemelerden A we B maddalaryň konsentrasiýasyny ornuna goýup alarys:

$$\vartheta = \frac{kb_A b_B C_A C_B}{(1 + b_A C_A + b_B C_B)^2}. \quad (4.186)$$

4.14. Geterogen hadysalaryň kinetikasy

Iki dürli fazalaryň galtaşýan araçäginde geçýän hadysalara geterogen hadysalar diýilýär. Geterogen hadysalara eremek, kristallaşmak, bugarmak, kondensirmek, iki dürli fazalaryň galtaşýan araçäginde geçýän himiki reaksiýalar, elektrod-ergin araçäginde geçýän elektro himiki hadysalar we geterogen kataliz degişlidir. Geterogen hadysalar gaty-gaty, gaty-suwuk, gaty-gaz, suwuk-suwuk, suwuk-gaz fazalaryň galtaşýan araçäginde geçýärler.

Geterogen himiki hadysalar yzygider geçýän birnäçe basgançaklardan ybaratdyr: täsirleşýän maddanyň molekulalarynyň galtaşma araçägine eltilmegi, hususy himiki reaksiýa, himiki reaksiýanyň önümleriniň reaksiýa zonadan (galtaşma araçäginden) äkidilmegi. Galtaşma araçägine täsirleşýän maddanyň molekulalarynyň eltilmegi we reaksiýanyň önümleriniň şol ýerden äkidilmegi diffuziýanyň tizligine baglydyr. Täsirleşýän maddalaryň önüme öwürilmegi bolsa, reaksiýanyň tizligine baglydyr. Şol hadysalaryň yzygider geçýänligi üçin, umumy geterogen hadysanyň tizligi iň haýal geçýän basgançagyň tizligi bilen kesgitlenilýär. Eger-de haýal geçýän basgançak hususy himiki reaksiýa bolsa, onda reaksiýa kinetik çäkke geçýär. Täsirleşýän maddanyň molekulalarynyň galtaşma araçägine

eltilmegi ýa-da emele gelen önümleriň şol ýerden äkidilmegi haýal geçýän bolsa, onda reaksiýa diffuzion çäkke geçýär. Şeýlelikde, haýsy hadysanyň tizliginiň konstantasy kiçi bolsa, şol hadysa limitirleýjidir.

Himiki reaksiýanyň tizliginiň konstantasy bilen deňeşdirmek üçin diffuziýanyň tizliginiň konstantasy diýen düşünjeden peýdalanylýar. Diffuziýanyň tizliginiň konstantasy (β) diffuziýanyň koeffisiýentiniň (D) diffuzion gatlagyň galyňlygyna (δ) paýlanmagyna deňdir:

$$\beta = \frac{D}{\delta}. \quad (4.187)$$

Eger $\beta < k$ bolsa, limitirleýji başgançak diffuziýadyr we tersine $k < \beta$ bolsa, onda limitirleýji tapgyra himiki reaksiýa bolup, umumy hadysanyň tizligi reaksiýanyň hakyky tertibine we işjeňleşme energiýasyna gabat gelýän kinetik deňlemeler bilen ýazylyp beýan edilýär. Haçanda $k \approx \beta$ bolsa, onda hadysa gatyşyk çäkke geçýär.

Kinetik çäkke geçýän hadysalaryň kanuna laýyklyklary belli bolany üçin, diffuzion çäkke geçýän hadysanyň kinetikasyny öwreneliň. Temperaturanyň artdyrylmagy diffuziýanyň tizliginiň konstantasyna garanda himiki reaksiýanyň tizliginiň konstantasyna has güýçli täsir edýänligi sebäpli, köp geterogen hadysalar ýokary temperaturada diffuzion çäkke geçýärler. Şeýlelikde, hadysanyň geçişini kinetik çäkke süýşürmek üçin temperaturany peseltmek, hadysanyň geçýän üst ýüz araçäğine täsirleşýän maddanyň molekulalarynyň eltilişiniň we reaksiýanyň önümleriniň şol ýerden äkidilişiniň tizligini, ýagny massa geçiş hadysasyny tizleşdirmek zerurdyr. Massa geçiş hadysasyny tizleşdirmek üçin gaty maddanyň üst ýüzi boýunça suwuklyklaryň we gazlaryň otnositel hereketiniň intensiwligini garyşdyrmak, gazlaryň gönüçyzykly hereketiniň tizligini artdyrmak ýaly çäreleri geçirmek bilen ýokarlandyrmaly.

Diffuzion çäkke geçýän hadysalaryň tizligini ýazyp beýan etmek üçin Fikiň kanunlaryndan peýdalanylýar. Fikiň birinji kanunyna görä diffundirlenýän maddanyň mukdary diffuziýanyň geçýän kese kesiginiň meýdanyna (S), konsentراسiýanyň gradiýentine (dc/dx) we wagta (t) göni proporsionaldyr:

$$dm = -DS \frac{dC}{dx} dt, \quad (4.188)$$

bu ýerde D – diffuziýanyň koeffisiýenti.

Deňlemäniň sag tarapyndaky minus alamaty konsentراسیýanyň gradiýentiniň minus alamatynyň bardygy üçin goýulýar, sebäbi diffundirlenýän maddanyň mukdarynyň položitel alamaty bardyr. Şu deňlemäniň esasynda diffuziýanyň tizligi üçin şeýle deňlemäni ýazyp bileris:

$$\vartheta_D = \frac{dm}{dt} = -DS \frac{dC}{dx}. \quad (4.189)$$

Diffuziýanyň geçýän kese kesiginiň meýdany bire deň bolanda diffundirlenýän maddanyň konsentراسیýasynyň wagta görä üýtgemesi Fikiň ikinji kanunyna görä şeýle aňladylýar:

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2 C}{dx^2}. \quad (4.190)$$

Eger diffundirlenýän maddanyň konsentراسیýasy wagta görä üýtgemän diňe aradaşlyga görä üýtgeýän bolsa, onda diffuziýanyň stasionar häsiýeti bolýar:

$$dC/dt = 0; \quad dC/dx = a = \text{const}. \quad (4.191)$$

Bu (4.191) deňlemeden konsentراسیýanyň we aradaşlygyň ululygynyň üýtgemesini kesgitli gutarnykly ululyklar bilen aňladyp bolýar:

$$a = \frac{dC}{dx} = \frac{C_0 - C}{\delta}, \quad (4.192)$$

bu ýerde C we C_0 – degişlilikde maddanyň üst ýüzdäki we göwrümdäki konsentراسیýasy.

Soňky (4.192) deňlemäni hasaba alyp (4.189) deňlemäni täzedan şeýle görnüşde ýazyp bileris:

$$\vartheta_D = DS \frac{C_0 - C}{\delta} = \beta(C_0 - C), \quad (4.193)$$

bu ýerde $DS/\delta = \beta$ – massa geçiş koeffisiýenti.

Diffuziýanyň we himiki reaksiýanyň tizlikleri bir-birine deň bolup, stasionar hadysa geçýän bolsa, onda şol hadysa üçin aşakdaky deňlemeler adalatlydyr:

$$kC = \beta(C_0 - C). \quad (4.194)$$

bu ýerden

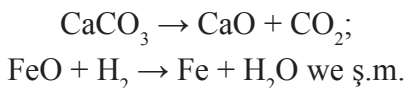
$$C = \frac{\beta(C_0 - C)}{k} = \frac{\beta C_0}{k + \beta}. \quad (4.195)$$

Monomolekulýar reaksiýalar üçin reaksiýanyň tizligini aňladýan deňlemede konsentrasiýanyň bahasyny (4.195) deňlemeden ornuna goýup alarys:

$$\vartheta = kC = \frac{k\beta C_0}{k + \beta} = \frac{C_0}{\frac{1}{k} + \frac{1}{\beta}}, \quad (4.196)$$

bu ýerde k – tejribede kesgitlenen himiki reaksiýanyň konstantasy, $1/k$ – himiki garşylyk; $1/\beta$ – diffuzion garşylyk.

Geterogen hadysalaryň aýratyn görnüşleriniň biri topohimiki hadysalar bolup, ol reaksiýalara iň bolmanda başlangyç maddalaryň biri gaty madda bolup, bir sany gaty madda bolsa, reaksiýa netijesinde emele gelýän reaksiýalar degişlidir. Mysal üçin:



Topohimiki hadysalar, köplenç, faza öwrülişigi, diffuziýa, ýokary temperaturada tutluşyp gatamak ýaly fiziki hadysalar bilen ugurdaş bolup geçýärler. Şol hadysalaryň kinetikasy we kanuna laýyklyklary öwrenilende agzalan hadysalaryň geçiş aýratynlyklary hasaba alynýar.

Topohimiki reaksiýalaryň tizligi başlangyç gaty maddanyň masasynyň wagta görä üýtgeýşi boýunça tapylýar:

$$\vartheta = -\frac{dm}{dt} = k\rho V, \quad (4.197)$$

bu ýerde ρ – täsirleşýän gaty maddanyň dykzlygy; V – reaksiion zonanyň göwrümi, ýagny gaty maddanyň täsirleşen böleginiň göwrümi bolup, ol wagta görä üýtgeýän ululykdyr.

Reaksiion zonanyň göwrümi täsirleşýän we reaksiýa netijesinde emele gelýän gaty maddalaryň aralyk gatlagynyň galyňlygynyň reaksiion zonanyň meýdanyna köpeldilmegine deňdir:

$$V = \delta S. \quad (4.198)$$

(4.198) deňlemeden V -niň bahasyny (4.195) deňlemede ornuna goýup alarys:

$$\vartheta = k\rho\delta S. \quad (4.199)$$

Eger $S = 1$ bolsa, onda aşakdaky aňlatma reaksiýanyň udel tizligi diýilýär:

$$\vartheta_{ud} = k\rho\delta, \quad (4.200)$$

bu ýerde S – ululygyň tejribede kesgitleniş usuly ýok. Şonuň üçin, ol ululygy hasaplamak maksady bilen, her bir hususy reaksiýa üçin morfologik model saýlap almaly bolýar. Şol modelleriň hem köpdürlüdigini hem-de olaryň haýsy birine ähmiýet berilmelidigi nätakyk bolany üçin, tophimiki reaksiýalaryň kinetikasy kyn çözülýän meseleleriň biridir.

4.15. Geterogen kataliziň taglymatlary

Geterogen kataliziň mehanizmi barada ilkinji nazaryýet garaýyşlar M. Faradeý, P. Sabatýe, W. N. Ipatýew, N. D. Zelinskiý, D. I. Mendeleyew, M. Bodenşteýn, S. Z. Roginskiý we beýlekiler tarapyndan öňe sürülendir. Ýöne ol nazaryýet garaýyşlaryň häzirki wagtda diňe taryhy ähmiýeti bardyr. Häzirki wagtda giňden ulanylýan üç sany taglymat bardyr: multipler taglymaty, işjeň ansamblar taglymaty we elektron taglymaty.

A. A. Balandin tarapyndan esaslandyrylan multipler taglymatyna görä, gaty katalizatoryň üst ýüzündäki atomlaryň ýa-da ionlaryň birnäçesi üst birleşmesini emele getirmäge gatnaşýarlar. Şol atomlaryň ýa-da ionlaryň sany dürli bolup, olara umumy multiplerler diýip at berilýär. İşjeň bölejikleriň sanyna görä multiplerleriň duplet, triplet, kwadruplet we ş. m. bolmagy mümkin. Şonda işjeň bölejikleriň sany deňşililikde 2, 3, 4 we ş. m. deňdir. Multipleri emele getirýän atomlar ýa-da ionlar adsorbsiýanyň merkezini emele getirip, şol merkeze täsirleşýän maddanyň molekulasy adsobirlenýär.

Multipler taglymaty boýunça, aralyk maddanyň multipler kompleksi emele gelmegi üçin täsirleşýän maddanyň molekulasy bilen multipleriň geometrik gurluşy boýunça we energetik taýdan bir-birine laýyk gelmegi zerurdyr.

Geometrik düzgünine görä, gaty maddanyň üstündäki işjeň atomlaryň ýa-da ionlaryň ýerleşen ýeri täsirleşýän maddanyň molekulasyndaky atomlaryň ýerleşişine geometrik gabat gelen halatynda ol katalizatoryň ornuny tutup bilýär. Şu düzgün berjaý edilen halatynda multipler kompleksini emele getiren başlangyç maddanyň molekulasy himiki özgerişe sezewar bolýar.

Energetik düzgünine görä, täsirleşýän maddanyň işjeň merkezler bilen emele getiren baglanyşyklarynyň energiýasy başlangyç maddalar bilen ahyrky önümleriň energiýasynyň aralyk ýagdaýynda bolmalydyr hem-de multipler kompleksini emele geliş we dargama hadysalarynyň aktiwleşme energiýasy ujypsyz bolmalydyr. Energetik laýyk gelme ýörelgesi islendik geterogen katalitik hadysada berjaý edilýär. Ýöne geometrik gabat gelme ýörelgesi käbir katalizatorlar üçin berjaý edilmezligi mümkindir.

Mysal üçin, siklogeksany degidrirlemek üçin gerek bolan katalizatoryň multipleri sekstet bolmaly. Onuň üçin geksegonal ýa-da granlary boýunça merkezleşen kub şekilli kristal gözenegi bolan hem-de atomlaryň aradaşlygy $2,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ çemesi bolan metallary saýlap almak gerekdir. Şu talaplara laýyk gelýän 11 sany metaly saýlanyp alnanda, ýagny:

Ni, Co, Zn, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, Os, Re, Cu.

Olaryň diňe misden başgalary şol reaksiýanyň katalizatory bolup hyzmat edip bilýär.

Multipler taglymaty okislenme – gaýtarylma katalitik reaksiýalaryň geçiş mehanizmini oňat düşündirýär.

N.I.Kobozýew tarapyndan esaslandyrylan işjeň ansamblar taglymatyna görä, kristal gaty maddanyň üstüne çalnan metal katalizatoryň atomlary tertipsiz ýerleşen bolup, olar işjeň merkezleriň ornuny tutýar. Bu taglymat adsorbirlenen katalizatorlaryň täsir mehanizmini düşündirmek üçin ýaramlydyr. Şonda katalizatory saklaýan gaty kristal maddanyň üstündäki katalizatoryň mukdary onçakly köp bolmaly däl. Ýagny katalizatory saklaýan maddanyň üst ýüzüni katalizatoryň monomolekulýar gatlagy bilen örtmek üçin gerek bolan mukdarynyň bir göterim çemesi bolmalydyr. Häzirki zaman garaýyşlara görä, katalizatory saklaýan maddanyň üst ýüzi

geometrik we energetik päsgeleşlikler bilen çäklenen mikroskopik bölek ýerler bloklara (ýa-da migrasion çäklere) bölünendir ýa-da şolardan ybaratdyr. Katalizatory saklaýan maddanyň üst ýüzüne metal katalizatoryň atomlaryndan çalynsa, şol migrasion çäge metal atomlarynyň bir ýa-da birnäçesi düşýär. Migrasion çägiň içindäki katalizatoryň – metal atomlarynyň toplumyna (ýa-da onuň ýeke-täk atom hem bolmagy mümkin) ansambllar diýilýär.

Işjeň ansambllar taglymatyna görä, migrasion çägiň içindäki metal atomlarynyň kesgitli sany katalitik täsiri ýüze çykarýar. Katalitik täsiri bolan ansambllara bolsa, işjeň ansambllar diýilýär.

Bu taglymat katalizatoryň we täsirleşýän maddalaryň himiki tebigatyny hasaba almaýar. Şonuň üçin, himiki tebigatyndan garaşsyzlykda dürli metallaryň atomlarynyň deň sanyndan ybarat bolan ansambllaryň täsiri deň ähmiýetlidir.

Mysal üçin, okislenme reaksiýasy üçin bir atomly, gidridleme reaksiýalary üçin iki atomly ansambllar işjeňdirler.

F. F. Wolkenşteýn tarapyndan esaslandyrylan elektron taglymatyna görä, kataliz elektron çalşygyň täsirinde bolup geçip, netijede katalizatoryň üst ýüzünde doýdurylmadyk walentlikleri we reaksiýa ukyply atomlar, radikallar we beýlekiler ýüze çykýarlar. Elektron taglymaty boýunça, gaty maddalaryň katalitik işjeňligi düşündirilende metallar, ýarym geçirijiler we izolýatorlar ýaly gaty maddalaryň kwant-mehaniki zona taglymatyna esaslanýlar. Zona taglymatyna görä, gaty maddalaryň arasyndaky esasy tapawut elektronlaryň energetik derejeleriniň ýaýradylşyndadyr. Şol energetik derejeler özüniň energiýasynyň bahasy boýunça walent we geçiriji zolaklara bölünýärler. Metallarda şol iki zolagyň arasynda başga hiç hili zolagyň ýokdugy sebäpli, elektronlar aňsatlyk bilen geçiriş zolagyna geçip bilýär.

Ýarymgeçirijilerde walent we geçiriji zolaklaryň arasynda giňligi 0,3–0,5 *ew* deň bolan gadagan edilen zolak bardyr. Izolýatorlarda bolsa, şol gadagan edilen zolagyň giňligi 3 *ew*-dan uludyr. Ýarym geçirijilerde elektronlary walent zolakdan geçiriji zolaga geçirmek üçin, olara gadagan edilen zolagyň giňligine deň bolan işjeňleşme energiýasyny bermelidir. Şeýlelikde, ýarymgeçirijileri gyzdyrylanda, temperaturanyň artmagy bilen olaryň geçirijiligi (elektrik toguny geçirijiligi) artýar. Izolýatorlarda elektronlaryň geçiriji zolak geçmegi

işjeňleşme energiýasynyň örän uly bolany üçin amaly tarapdan mümkin däl.

Metallaryň düzüminde garyndylaryň bolmagy olaryň geçirijiligine az täsir edýär, ýöne şeýle garyndylar ýarymgeçirijileriň düzüminde bolsa, onda olaryň geçirijiligi üýtgeýär. Ýarymgeçirijilere elektronlaryň geçiriji zolaga geçmegi üçin zerur bolan işjeňleşme energiýasy berlende elektron jübüti tarapyndan emele getirilen himiki baglanyşyk üzülýär we elektronlaryň biri geçiriji zolaga geçýär, walent zolakda bolsa, iki elektrona derek bir sany elektron ýa-da položitel zarýadly deşik galýar. Şeýle ýagdaýdaky ýarymgeçirijilere elektrik meýdany täsir etdirilse geçiriji zolakdaky elektronlar anoda tarap hereketlenerler (elektron geçirijiligi ýa-da n – geçirijilik), walent zolagynda bolsa, galan bir sany elektron gapdalyndaky boş ýere – deşige tarap süýşýär we öňki oturan ýerinde deşik galdyrýar, ol ýere bolsa, indiki elektron süýşüp, ol hem özünden soň deşik galdyrýar we ş.m. Şeýlelikde, katoda tarap deşigiň hereketlenmegine gözegçilik edilýär. Ol geçirijilige deşik geçirijiligi ýa-da p geçirijilik diýilýär.

Ýarymgeçiriji düzüminde hiç hili garyndy saklamasa, onuň garyşyk n we p geçirijiligi bardyr. Ýarymgeçirijiniň düzümine donor ýa-da akseptor garyndynyň aralaşandygy bilen baglanyşyklykda geçiriji zolakda artykmaç elektronlaryň ýa-da walent zolakda artykmaç deşikleriň peýda bolmagy mümkin. Zolak taglymatynda elektronlaryň we deşikleriň otnositel mukdary Ferminiň derejesi diýen ululyk bilen häsiýetlendirilýär. Arassa ýarym geçirijide Ferminiň derejesi walent we geçiriji zolaklaryň arasynda ýerleşýär we ýarym geçirijiniň garyşyk geçirijiligi bardyr. Ýarym geçirijiniň düzüminde donor garyndy bar bolsa, onda Ferminiň derejesi ýokary göterilýär we degişlilikde ýarymgeçirijiniň artykmaç elektron geçirijiligi bolýar. Eger ýarymgeçirijiniň düzüminde akseptor garyndy (düzüminde elektron ýetmezçiligi bolan garyndy) bar bolsa, onda Ferminiň derejesi pese düşýär we ýarymgeçirijiniň deşik geçirijiligi artykmaçlyk edýär. Ýarymgeçirijileriň elektronlary artykmaç ýa-da elektronlary kem bolan meýdançasý täsirleşýän maddalaryň molekulalary bilen donor-akseptor täsirleşmesine girip, üst ýüz radikallaryny we atomlaryny emele getirýärler. Izolýatorlar şeýle häsiýetleri ýüze çykaryp bilmeýär we şonuň üçin olaryň katalitik işjeňligi pesdir.

Elektron taglymatyna görä, katalizatoryň üstünde hem adsorbirlenen molekulalar bilen katalizatoryň molekulalarynyň arasynda gowşak bir elektronly ýa-da berk iki elektronly (kowalent ýa-da ion) baglanyşyklaryň emele gelmegi mümkin. Katalizatoryň erkin walentlikleri (elektronlar ýa-da deşikler) katalizatoryň üst ýüzünde erkin hereketlenýärler. Şonuň üçin gowşak we berk baglanyşyklar öz ornuny çalyşmagy mümkin. Katalizatoryň geçirijiliginiň görnüşine baglylykda onuň mahsuslygy dürlüdür.

Häzirki wagtda geterogen kataliziň taglymaty onçakly kämilleşen däl. Gazanylan üstünliklere garamazdan getirilen taglymatlaryň ählumy häsiýeti ýokdur.

Soňky wagtlarda gelejegi has uly bolan, kataliziň kwant-mehaniği taglymaty düzülýär. Eger bu taglymat doly işlenilip düzülse, onda maddalaryň katalitik işjeňligini öňünden aýtmak mümkinçiligi dörär.

4.16. Erginlerdäki reaksiýalaryň tizligi

Reaksiýalaryň kinetikasy haýsy fazada geçýändigine hem baglydyr. Erginlerdäki geçýän reaksiýalary düşündirmek has agyrdyr. Sebäbi erginde (suwuk halyndaky erginlerde) molekulalar has ýakyn aradaşlykda ýerleşdirler. Ýakyn aradaşlykda eredijiniň molekulalary bilen eredilen maddanyň, eredilen madda bilen reaksiýa bütinleý gatnaşmaýan (täsirleşmeýän) garyndynyň molekulalarynyň (ionlarynyň) arasynda täsirleşme güýçleriniň barlygy sebäpli, eredijiniň tebigatyna we goşmaça maddalaryň tebigatyna görä reaksiýanyň tizligi dürlüdür.

Eredijiniň molekulalary täsirleşýän maddalaryň we işjeň kompleksin bölejikleri bilen täsirleşip, solwatlary emele getirýärler. Solwatlaşmak hadysasynyň özakymlaýyn bolup geçýändigini üçin, solwatlaryň energiýasy başlangyç bölejikleriň energiýasyndan kiçidir. Eger başlangyç maddalaryň solwatlaşmagy işjeň kompleksin solwatlaşmagyna garanda güýçli bolsa, onda işjeňleşme energiýasy kiçelýär. İşjeňleşme energiýasynyň üýtgemegi bilen baglanyşyklykda reaksiýanyň tizligi hem üýtgeýär. Eger şol bir reaksiýa hem gaz fazada, hem erginde geçýän bolsa, onda, adaty, ol iki reaksiýanyň tizligi

bir-birine golaýdyr. Şeýle reaksiýalar üçin Arreniusyň deňlemesi iki ýagdaýda-da adalatlydyr.

Monomolekulýar reaksiýalaryň tizligine gurşawyň tebigaty täsir etmeýär diýen ýalydyr. Bimolekulýar reaksiýalar bolsa, gaz fazadaky reaksiýalara garanda erginde has tiz geçýärler.

Kataliziň kinetik taglymatlary boýunça aşakdaky bimolekulýar reaksiýalaryň tizligi şeýle aňladylýar:

$$A + B \rightleftharpoons (AB)^* \rightarrow P;$$

$$k = \chi \frac{RT}{N_A h} K^* = \chi \frac{RT}{N_A h} \frac{C_{(AB)}^*}{C_A C_B}, \quad (4.201)$$

bu ýerde K^* – işjeň kompleksin emele gelmek reaksiýasynyň deňagramlylygynyň konstantasy.

Işjeň kompleksin emele gelme reaksiýasynyň deňagramlylygynyň konstantasy erginde geçýän reaksiýalar üçin şeýle ýazylýar:

$$K_a^* = \frac{a_{(AB)}^*}{a_A a_B} = \frac{C_{(AB)}^*}{C_A C_B} \frac{\gamma_{(AB)}^*}{\gamma_A \gamma_B}, \quad (4.202)$$

bu ýerde $\gamma_{(AB)}^*, \gamma_A, \gamma_B$ – işjeň kompleksin emele gelme reaksiýasyna gatnaşýan maddalaryň işjeňlik koeffisiýentleri.

Onda (4.202) deňlemäni $\frac{C_{(AB)}^*}{C_A C_B}$ gatnaşygy şeýle aňladyp bileris:

$$\frac{C_{(AB)}^*}{C_A C_B} = K_a^* \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{(AB)}^*}. \quad (4.203)$$

Şonuň üçin, (4.203) deňlemäni hasaba alyp, (4.201) deňlemäni şeýle görnüşde ýazyp bileris:

$$k = \chi \frac{RT}{N_A h} K_a^* \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{(AB)}^*}. \quad (4.204)$$

Ideal erginlerde işjeň kompleksin emele gelme reaksiýasyna gatnaşýan maddalaryň işjeňlik koeffisiýentleri özara deňdirler we olaryň bahasy bire deňdir, ýagny:

$$\gamma_{(AB)}^* = \gamma_A = \gamma_B = 1.$$

Şonuň üçin (4.204) deňlemäni sadalaşdyryp, şeýle görnüşde ýazyp bileris:

$$k_0 = \chi \frac{RT}{N_A h} K_a^*, \quad (4.205)$$

bu ýerde k_0 – ideal erginlerde reaksiýanyň tizliginiň konstantasy.

Soňky alnan (4.205) deňlemäni (4.204) deňleme bilen deňeşdirip, şeýle deňlemäni ýazyp bileris:

$$k = k_0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{(AB)}^*}. \quad (4.206)$$

Bu deňlemä Brensted-Býerrumyň deňlemesi diýilýär. Ol deňleme ideal we real erginlerde geçýän reaksiýalaryň tizliginiň hemişeligini baglanyşdyrýar.

Güýçli elektrolitleriň erginlerinde geçýän reaksiýalarda ionlaryň işjeňlik koeffisiýenti Debaýyň we Gýukkeliň predel kanuny boýunça kesgitlenilýär we ol $298^\circ K$ temperaturada ýeterlik derejede gowşadylan erginler üçin adalatlydyr:

$$\lg \gamma_i = \frac{-0,51 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}. \quad (4.207)$$

bu ýerde z – 1-1 elektrolitler üçin ionlaryň zarýady; I – elktrolitiň ion güýji.

(4.207) deňlemäni hasaba alyp (4.206) deňlemäni dürli zarýadly ionlardan emele gelen elektrolitleriň erginleri üçin logarifmiräp alarys:

$$\lg k = \lg k_0 + \lg \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{(AB)}^*} = \lg k_0 - 0,51 z_i^2 \sqrt{I} (z_A^2 + z_B^2 + z_{(AB)}^2), \quad (4.208)$$

bu ýerde $Z_{(AB)}^* = (Z_A + Z_B)$.

Soňky (4.208) deňlemäni sadalaşdyryp, şeýle ýazyp bileris:

$$\lg k = \lg k_0 + \lg \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{(AB)}^*} = \lg k_0 + 1,018 z_A z_B \sqrt{I}$$

ýa-da

$$\frac{\lg k}{\lg k_0} = 1,018 z_A z_B \sqrt{I} \quad (4.209)$$

Soňky (4.209) deňlemeden görnüşi ýaly, ion güýjüniň artmagy birmeneňeş zarýadly bölejikleriň täsirleşme tizligini artdyrýar, dür-

li atly zarýadly bölejikleriň täsirleşme tizligini haýalladýar hem-de täsirleşýän bölejikleriň biri zarýadsyz bolanda täsir etmeýär.

Şeýlelikde, erginiň ion güýji erginde bar bolan hemme ionlaryň konsentrasiýasyna baglydyr. Şonuň üçin, keseki elektrolit goşulanda elektrolitleriň erginlerinde geçýän reaksiýalaryň tizligi üýtgeýär. Şol hadysa, ýagny ion güýjüniň üýtgemegi bilen baglanyşyklylykda reaksiýanyň tizliginiň üýtgemegine, duz effekti diýilýär.

V bölüm ELEKTROHİMİYA

5.1. Elektrohimiği hadysalaryň umumy häsiýetnamasy

Elektrohimiya – elektrik energiýasy bilen himiki energiýanyň özara öwrülişiginiň kanuna laýyklyklaryny öwrenýär.

Okisleme-gaýtarylma reaksiýalary geçende elektronlar gaýtaryjy maddadan okislendiriji madda tarap geçýärler. Şeýle hadysanyň energiýasy ýylylyk görnüşinde bölünip çykýar. Eger okislendiriji madda bilen gaýtaryjy maddanyň arasyny üçünji bir elektrolitiň ergini bilen bölüp, ol elektrodлары metal geçiriji bilen birikdirsek, onda metal geçirijiniň bir ujunda okislenme, beýleki ujunda bolsa, gaýtarylma reaksiýasy geçýär. Şeýlelikde, galwaniki elementde himiki energiya elektrik energiýasyna öwrülýär. Şonda okislenme reaksiýasy netijesinde boşadylan elektronlar gaýtaryjydan okislendirijä tarap birtaraplaýyn akyp geçýärler. Elektronlaryň geçirijiniň üsti bilen bir taraplaýyn akymyna bolsa elektrik togy diýilýär.

Himiki energiýanyň elektrik energiýasyna özakymlaýyn öwrülmesini amala aşyran gurala himiki tok çeşmesi (ýa-da galwanik element) diýilýär.

Hemişelik elektrik toguny elektrolitleriň suwly erginleriniň ýa-da gyzdyrylyp eredilen suwsuz erginleriniň (rasplawlarynyň) üstünden goýberilse, onda elektrodларыň üstünde okislenme-gaýtarylma reaksiýalary geçýärler. Şeýle hadysanyň geçirilýän guralyna elektrolizýor, şonda geçýän hadysa bolsa, elektroliz diýilýär. Elektroliz elektrik energiýasynyň himiki energiya öwürlmegi bilen bolup geçýär.

Galwanik elementde we elektrolizýorda haýsy elektrodyň üstünde okislenme reaksiýasy geçýän bolsa, şol elektroda anod, haýsy

elektrodyň üstünde gaýtarylma reaksiýasy geçýän bolsa, oňa katod diýilýär.

Katodyň we anodyň üstünde bolup geçýän reaksiýalara elektrohimiýa reaksiýalar diýilýär.

Galwanik elementlerde katodyň elektrod potensialy anodyň elektrod potensialyndan uludyr. Şonuň üçin, onuň potensialy položitel, anodyň potensialy bolsa, otrisatel alamat bilen şertli bellendir. Elektrod potensialy elektrodyň üstünde bolup geçýän reaksiýanyň tebigatyna, elektrod reaksiýasyna gatnaşýan maddalaryň okislenen we gaýtarylýan görnüşleriniň konsentrasiýasyna we temperatura baglydyr (*Seret: Nernstiň deňlemesi*).

Galwanik elementi düzýän elektrodalaryň potensiallarynyň tapawudy galwanik elementiň elektrik hereketlendiriji güýjüne deňdir.

Galwanik elementlerde elektrodalaryň üstünde geçýän okislenme we gaýtarylma reaksiýalary öwrülişikli geçýärler. Eger şol reaksiýalar $P, T = const$ şertlerde geçýärler diýip hasaplasak, onda deňagramlyk ýagdaýynda onuň ýerine ýetirip biljek işi maksimal işe deňdir. Bu şertlerde galwanik elementiň ýerine ýetirip biljek maksimal işi onuň elektrik hereketlendiriji güýjüniň akyp geçen toguň mukdaryna köpeldilmegine deňdir:

$$W_{\max} = -\Delta G = nFE, \quad (5.1)$$

bu ýerde n – ionuň zaryady ýa-da elektrod reaksiýasyna gatnaşan elektronlaryň sany; F – Faradeýiň sany; E – elektrik hereketlendiriji güýç.

Şeýlelikde, galwanik elementiň elektrik hereketlendiriji güýji ol elementde degişli himiki reaksiýa geçende ýerine ýetirilip bilinjek maksimal işe deňdir hem-de şol iş elementiň elektrik hereketlendiriji güýjüne kesgitleýär. (5.1) deňlemeden görnüşi ýaly, maksimal iş reaksiýanyň izobar potensialynyň üýtgemesi we elektrik hereketlendiriji güýji bilen kesgitlenýär. Elektrod reaksiýasynyň öwrülişikli geçýändigini üçin olaryň özara göni proporsionallygy reaksiýa gatnaşýan maddalaryň tebigatyna, konsentrasiýasyna we temperatura garaşsyzdyr. Şu deňlemäni Gibbsiň deňlemesi bilen deňeşdirip elektrik hereketlendiriji güýji bilen reaksiýanyň ýylylyk effektiniň hem-de temperaturanyň arabaglanyşygyny ýüze çykaryp bileris:

$$W_{\max} = -\Delta G = -\Delta H - \Delta T \left(\frac{dG}{dT} \right)_p. \quad (5.2)$$

Eger (5.1) deňlemäni absolýut temperatura görä differensirläp alarys:

$$\left(\frac{dG}{dT} \right)_p = nF \frac{dE}{dT}. \quad (5.3)$$

(5.1) we (5.3) deňlemelerden peýdalanyňp, elektrik hereketlendiriji güýji we dE/dT gatnaşyk belli bolsa, elektrodalaryň üstünde bolup geçýän elektrohimiki reaksiýanyň ýylylyk effektini hasaplamaga mümkinçilik berýän deňlemäni getirip çykaryp bileris:

$$W_{\max} = nFE = -\Delta H + nFT \frac{dE}{dT}. \quad (5.4)$$

$$E = -\frac{\Delta H}{nF} + T \frac{dE}{dT}. \quad (5.5)$$

Elektrik hereketlendiriji güýjüniň temperatura koeffisiýenti (dE/dT) položitel we otrisatel baha eýe bolup biler. Eger $dE/dT > 0$ bolsa, onda galwanik elementiň işi netijesinde onuň temperaturasy peseler we tersine $dE/dT < 0$ bolsa, onda onuň temperaturasy artar. Aýdalyň galwanik elementde deňagramlylyk ýagdaýynda aşakdaky reaksiýa geçýär:



Onda maddalaryň işjeňligi boýunça şol reaksiýanyň izobar potensialynyň üýtgemesini (1.119) deňleme boýunça kesgitlep bolýar:

$$W = RT \left(\ln K_a - \ln \frac{a_D^d a_E^e}{a_A^a a_B^b} \right)$$

ýa-da

$$\Delta G = -RT \ln K_a + RT \ln \frac{a_D^d a_E^e}{a_A^a a_B^b}, \quad (5.6)$$

bu ýerde K_a – reaksiýanyň deňagramlylygynyň konstantasy; a – reaksiýa gatnaşýan maddalaryň işjeňligi.

(IV-1) we (5.6) deňlemelerden peýdalanyňp, galwaniki elementiň elektrik hereketlendiriji güýji üçin aşakdaky deňlemäni alarys:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln K_a - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_D^d a_E^e}{a_A^a a_B^b}. \quad (5.7)$$

Taýýarlanan galwanik element işledilende geçýän elektrohimiiki reaksiýa gatnaşýan maddalaryň işjeňligi 1-e deň bolsa, onda:

$$\frac{RT}{nF} \ln K_a = E^0, \quad (5.8)$$

bu ýerde E^0 – galwanik elementiň kesgitli elektrik hereketlendiriji güýji.

(5.8) aňlatmanyň bahasyny (5.7) deňlemede ornuna goýup alarys:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_D^d a_E^e}{a_A^a a_B^b}. \quad (5.9)$$

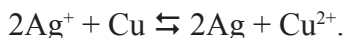
Bu deňleme galwanik elementleriň elektrik hereketlendiriji güýjüni elektrohimiiki reaksiýa gatnaşýan maddalaryň işjeňligi we temperatura bilen baglanyşdyrýan Nernstiň deňlemesi diýlip atlandyrylýar. 298,5 K temperaturada $R = 8,314 \text{ J/(mol K)}$ $F = 96485 \text{ Kl/mol}$ hemişelikleri ýerinde goýup hem-de natural logarifmden onluk logarifme geçsek, onda (5.9) deňleme şeýle görnüşli alar:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_D^d a_E^e}{a_A^a a_B^b}. \quad (5.10)$$

Kümüş we mis elektrodларыndan düzülen aşakdaky galwanik elementde



elektrodларыň üstünde geçýän reaksiýalary jemläp ýazyp bileris:



Bu elektrod reaksiýasynyň geçmegi bilen mis-kümüş galwanik elementinde (5.1-nji surat) ýüze çykýan elektrik hereketlendiriji güýji üçin Nernstiň deňlemesi şeýle ýazylýar:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Ag}}^2 a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}} a_{\text{Ag}^+}^2}.$$

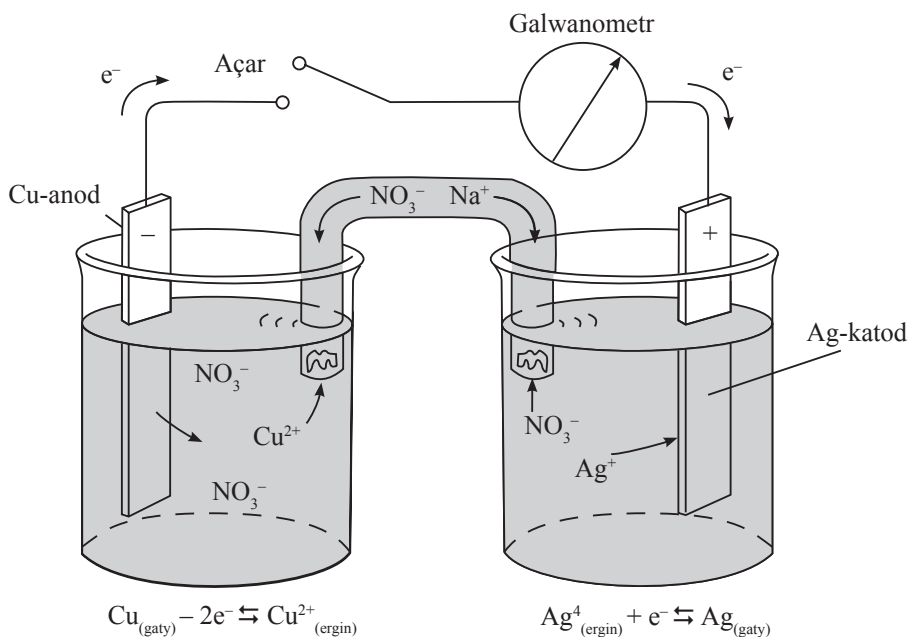
Arassa gaty maddalaryň işjeňligi 1-e deňdir. Şonuň üçin (5.10) deňlemäni sadalaşdyryp ýazmak bolar:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Ag^+}^2} \quad (5.11)$$

ýa-da:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{Ag^+}^2}{a_{Cu^{2+}}}. \quad (5.12)$$

Diýmek, galwanik elementiň elektrik hereketlendiriji güýji (şonuň ýaly-da elektrod potensiallary) üçin Nernstiň deňlemesi ýazylanda elementde (elektrodyň üstünde) geçýän reaksiýalardan ugur almaly.



Kationlaryň hereketiniň ugry
Anionlaryň hereketiniň ugry

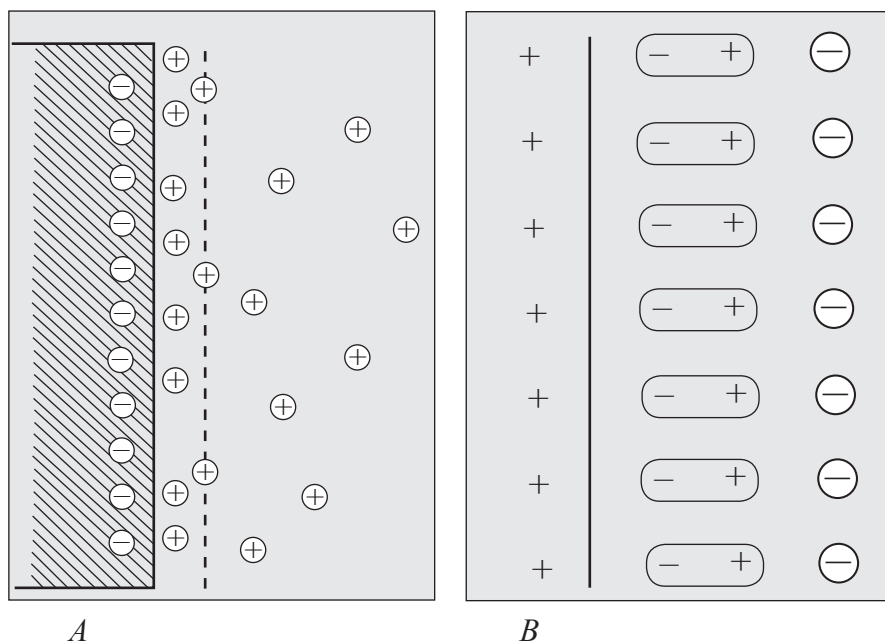
5.1-nji surat. Galwanik elementiň çyzygysy

5.2. Elektrod potensiallarynyň we elektrik hereketlendiriji güýjüň ýüze çykyşy

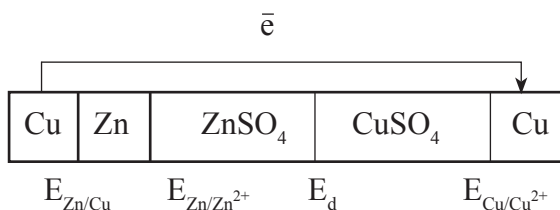
Iki dürli fazalar bir-birleri bilen galtaşdyrylanda olaryň bölejikleri özara täsirleşýärler. Şonda galtaşma üst araçäginde položitel we otrisatel zarýadly bölejikleriň (ionlaryň, elektronlaryň, dipollaryň) tertipli ýaýradylmagyna gözegçilik edilýär. Şeýlelikde fazalaryň biri položitel, beýlekisi bolsa otrisatel zarýadlanyp, olaryň galtaşýan ýerinde bellibir potensiallaryň tapawudyna eýe bolan ikileýin elektrik gatlagy emele gelýär. Ikileýin elektrik gatlagy iki hili mehanizm bilen emele gelýär:

- 1) Zarýadlanan bölejikleriň: elektronlaryň, kationlaryň ýa-da anionlaryň bir fazadan beýleki faza geçmegi (5.2-nji A surat);
- 2) Dipol molekulalaryň, kationlaryň ýa-da anionlaryň bir fazadan beýleki faza adsorbirlenmegi (5.2-nji B surat).

Daniel-Ýakobiniň elementinde potensiallaryň tapawudynyň ýüze çykması mümkin bolan galtaşma araçäkleri 5.3-nji suratda görkezilendir.



5.2-nji surat. Ikileýin elektrik gatlagynyň gurluşy



**5.3-nji surat. Daniel-Ýakobiniň elementiniň
mysalynda elektrohimiki sistemada potensiallaryň
tapawudynyň ýüze çykyşynyň çyzgysy**

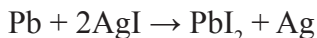
Galwanik elementlerde diffuzion potensialyň (E_d) kationlarynyň we anionlarynyň ion geçirijilikleri birmeňzeş bolan elektrolitleriň konsentirlenen erginleriniň kömegi bilen ýok edilýändigini hem-de iki metalyň arasyndaky kontakt potensialynyň elektrod potensialynyň düzüm bölegidigi üçin, şu elementiň kadaly şertlerdäki elektrik hereketlendiriji güýjüni (E°) aşakdaky deňleme boýunça hasaplap bolar:

$$\begin{aligned}
 E^0 &= E_{Cu/Cu^{2+}}^0 - E_{Zn/Zn^{2+}}^0 \\
 E^0 &= E_{(+)}^0 - E_{(-)}^0 \\
 E^0 &= E^0(\text{sag}) - E^0(\text{çep}).
 \end{aligned}
 \tag{5.13}$$

Diňe galwanik elementleriň elektrik hereketlendiriji güýjüni kesgitläp bolýar. Aýry-áýry elektrodlaryň elektrod potensialyny kesgitlemek üçin haýsydyr bir, elektrod potensialy berlen şertlerde hemişelik baha eýe bolan deňeşdirme elektrodyndan peýdalanylýar. Häzirki wagtda şeýle elektrod hökmünde kadaly wodorod elektrodyndan peýdalanylýar. Kadaly wodorod elektrodyň elektrod potensialy nola deň diýlip kabul edilendir. Kadaly wodorod elektrody bilen islendik beýleki elektroddan düzülen elektrohimiki zynjyryň elektrik hereketlendiriji güýji şol elektrodyň elektrod potensialyna deňdir. Şonda beýleki elektrod wodorod elektrodyňa garanda gaýtaryjy bolsa, onda zynjyryň elektrik hereketlendiriji güýji degişli elektrodyň elektrod potensialyna deň bolup, oňa otrisatel alamat berilýär we tersine, alnan elektrod okislendiriji bolsa, onda – položitel alamat berilýär. Elektrod potensiallarynyň şu agzalan alamatlary şertlidir. Eger galwaniki element elektrodyň zaryadyna garaman şeýle islendik iki dürli metal elektrodyndan düzülen bolsa, onda olaryň zaryadlarynyň alamaty

zarýadlarynyň otnositel bahasy boýunça kesgitlenýär. Mysal üçin, galwanik element demir we sink elektrodларыndan düzülen bolsa, onda olaryň ikisiniň hem kadaly elektrod potensiallarynyň bahasynyň otnrisatel alamatynyň bardygyna garamazdan sink elektrodynyň potensialynyň otnositel kiçidigi sebäpli oňa otritsatel alamat berilýär, demir elektrodynyň potensialyna bolsa, položitel alamat berilýär.

5.1-nji mysal. Aşakdaky öwrülişikli reaksiýanyň geçmegi bilen işleýän:



galwanik elementiň 298 K temperaturadaky elektrik hereketlendiriji güýji $E = 0,2107 \text{ W}$. Elektrik hereketlendiriji güýjüň temperatura koef-fisiýenti $\frac{dE}{dT} = 1,38 \cdot 10^{-4} \text{ W/K}$ deň. Galwanik element tarapyndan öndürilýän elektrik togunyň mukdaryny we şol geçýän reaksiýanyň ýylylyk effektini hasaplamaly. Şonuň netijesinde galwanik element sowarmy ýa-da gyzar?

Çözülişi:

a) Galwanik elementiň işinde ýüze çykýan ýylylyk effekti hasap-lamak üçin (5.5) deňlemeden peýdalanýarys:

$$b) E = -\frac{\Delta H}{nF} + T \frac{dE}{dT}.$$

Şu ýerden:

$$\Delta H = -nF(E - T \frac{dE}{dT}) = -2 \cdot 96500(0,2107 + \\ + 298 \cdot 1,38 \cdot 10^{-4}) = -48602 \text{ J} = -48,6 \text{ kJ}.$$

ç) (IV-1) deňleme boýunça galwanik elementiň işi netijesinde öndürilýän elektrik energiýasynyň mukdaryny hasaplaýarys:

$$W_{\max} = -\Delta G = nFE = 2 \cdot 96500 \cdot 0,2107 = 40665 \text{ J} = 40,7 \text{ kJ}.$$

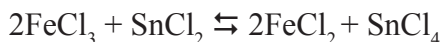
Diýmek, galwanik element işlände gyzar.

d) Şeýlelikde, galwanik elementiň öwrülişikli işi netijesinde ýüze çykýan ýylylyk effektini termodinamikanyň I kanuny boýunça şeýle hasaplaýarys:

$$Q = \Delta H + W_{\max} = -48,6 + 40,7 = -7,9 \text{ kJ}.$$

Jogaby: a) Öndürýän togunyň mukday 40,7 kJ. Bölünip çykýan ýylylyk 7,9 kJ. Galwanik element gyzar.

5.2-nji mysal. 298 K temperaturada aşakdaky deňagramlylyk ýagdaýynda erginde geçýän reaksiýanyň deňagramlylygynyň kons-tantasyny hasaplamaly.



Okislenme-gaýtarylma elektrodларыnyň elektrod potensiallary:

$$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} (\text{Pt}) \dots\dots\dots 0,771 \text{ W}$$

$$\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+} (\text{Pt}) \dots\dots\dots 0,150 \text{ W}.$$

a) Aşakdaky deňlemeden peýdalanyp galwanik elementiň elek-trik hereketlendiriji güýjüni hasaplaýarys:

$$E^0 = \varepsilon^0_{(+)} - \varepsilon^0_{(-)} = 0,771 - 0,150 = 0,621 \text{ W}.$$

$$\text{b) } \frac{RT}{nF} \ln K_a = E^0.$$

$$\ln K_a = \frac{E^0 n F}{RT} = \frac{0,621 \cdot 2 \cdot 96500}{8,314 \cdot 298} = 48,36;$$

$$K_a = 1 \cdot 10^{21}.$$

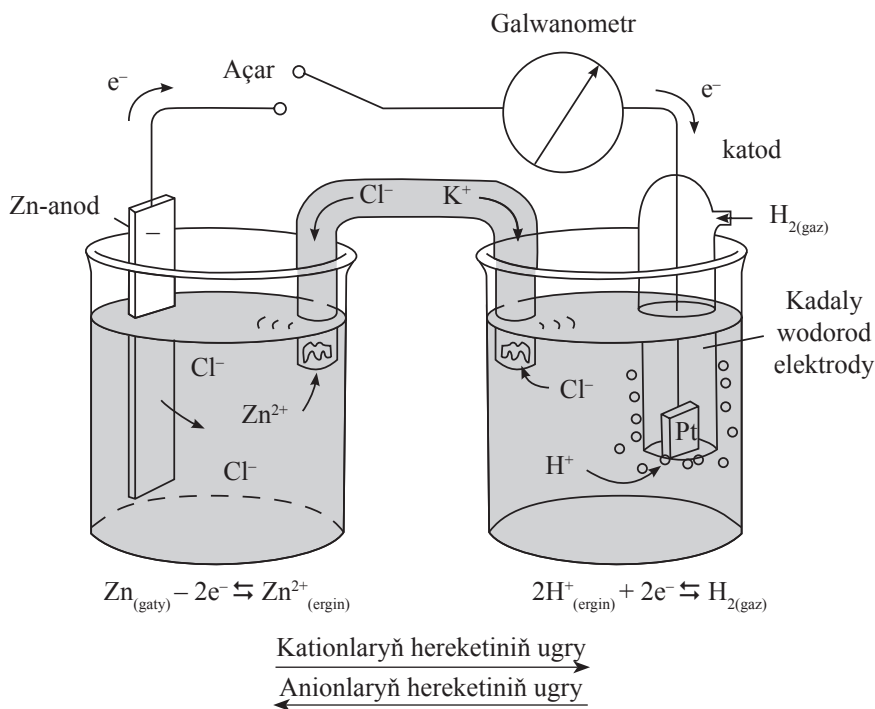
$$\text{Jogaby: } K_a = 1 \cdot 10^{21}.$$

5.3. Kesgitli elektrod potensiallary

Metal we wodorod elektrodларыndan ybarat bolan galwanik elementiň (45.1-nji surat) elektrik hereketlendiriji güýji üçin (5.9) deňlemeden peýdalanyp şonda gaz şekilli wodorodyň akymynyň basyşy $1,01 \times 10^5 \text{ Pa}$ ergindäki wodorod ionларыnyň işjeňligi bire deň hem-de sinkiň işjeňligi bire deň diýip kabul etsek, onda şol zynjyryň elektrik hereketlendiriji güýjüni aňladýan deňleme aşakdaky ýaly ýazylyp, ol deňlemä elektrod potensialy üçin Nernstiň deňlemesi diýilýär:

$$E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = E^0_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}, \quad (5.14)$$

bu ýerde $E^0_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}$ – sink elektrodynyň kesgitli elektrod potensialydyr.



5.4-nji surat. Kadaly elektrod potensialynyň ölçenilişi

Aýry-aýry elektrodларыň elektrod potensialy ergindäki degişli ionlaryň işjeňligine baglydyr. Şol ionuň işjeňligi bire deň bolandaky elektrod potensialyna *kadaly elektrod potensialy* diýilýär. Kadaly elektrod potensialy her bir elektrod üçin mahsus bolan hemişelik ululykdyr. Ýeterlik derejede gowşadylan erginler üçin (5.14) deňleşmedäki işjeňligi konsentrasiýa bilen çalşyrmak bolar.

Metallary kadaly elektrod potensiallarynyň artyş tertibinde yzygider ýerleşdirsek, onda metallaryň elektrohimiki güýjenme hatary diýlip atlandyrylýan hatar alynýar (5.1-nji tablisa). Güýjenme hatarynyň durmuşda örän uly ähmiýeti bardyr. Şol hatardan peýdalanyňyň erginde geçýän reaksiýalaryň ugruny, haýsydyr bir reaksiýanyň geçmeginiň mümkindigini ýa-da mümkin dälidigini, galwanik element ýasalmazdan önürti onuň elektrik hereketlendiriji güýjüniň näçä deň boljakdygyny we beýleki birnäçe möhüm maglumatlary alyp bolýar.

Metallaryň elektrohimiği güýjenme hatarynyň metallaryň fiziki we himiki häsiýetlerini hem-de tebigatda ýaýraýşyny öwrenmekde ähmiýeti uludyr. Geliň, şol hataryň ähmiýeti barada jikme-jik durup geçeliň:

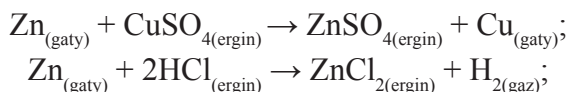
5.1-nji tablisa

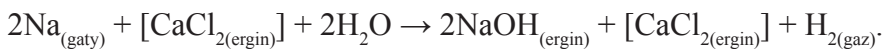
**25°C temperaturada kadaly okislenme –
gaýtarylma potensiallary**

Ýarym reaksiýalar		E°, V	Li Rb K Ba Sr Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb H Sb Bi Cu Ag Hg Pd Pt Au
$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$		2,87	
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$		1,52	
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$		1,46	
$ClO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightarrow Cl^- + 3H_2O$		1,45	
	$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$	1,42	
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$		1,36	
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$		1,35	
$2NO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightarrow N_2 + 6H_2O$		1,24	
	$Pt^{2+} + 2e^- \rightarrow Pt$	1,20	
$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$		1,07	
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$		0,96	
$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$		0,87	
	$Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg$	0,86	
	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	0,80	
$NO_3^- + 2H^+ + e^- \rightarrow NO_2 + H_2O$		0,78	
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$		0,77	
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$		0,57	
$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$		0,54	
$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$		0,54	
	$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	0,52	
	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	0,34	
	$Bi^{3+} + 3e^- \rightarrow Bi$	0,23	
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow SO_2 + 2H_2O$		0,20	
$SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^- \rightarrow S^{2-} + 4H_2O$		0,15	

$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$		0,0	
	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-0,13	
	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	-0,14	
	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0,25	
	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$	-0,28	
	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	-0,40	
	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0,44	
$\text{S} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}^{2-}$		-0,45	
	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0,71	
	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0,76	
	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$	-1,05	
	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1,67	
	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2,34	
	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2,71	
	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	-2,87	
	$\text{Sr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sr}$	-2,89	
	$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ba}$	-2,90	
	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2,92	
	$\text{Rb}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Rb}$	-2,99	
	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3,02	

1. Güýjenme hatarynda her bir öňde duran metal özünden yzda ýerleşen islendik metaly birleşmeleriniň ergininden gysyp çykaryp bilýär. Şu düzgün diňe suw erginlerinde geçýän reaksiýalar üçin adalatlydyr. Şonuň ýaly-da, şu hatarda wodoroddan öňde ýerleşen elementleriň islendigi wodorody ion birleşmelerden gysyp çykaryp bilýär (Şu düzgün azot kislotasyna degişli däl). Has öňde ýerleşen aşgar we aşgar-ýer metallary wodorody suwuň düzüminden hem gysyp çykaryp bilýär. Şonuň üçin, bu düzgün hataryň başyndaky elementler üçin birneme bulaşmagy hem mümkin, ýagny bu elementler, suw erginlerinde, düzgün boýunça gysylyp çykarylmalı bolan elemente derek wodorody gysyp çykarýarlar. Mysal üçin:





Soňky reaksiýada kalsiý hloridi reaksiýa girmeyär. Şu düzgüniň hataryň ahyryndaky elementler üçin hem bozulýan ýerleri bar. Şonuň üçin ony durmuşda magniý elementinden başlap altyna çenli ýerleşen elementler üçin ulanmak bolar.

2. Güýjenme hatarynda ýerleşen metallaryň islendik ikisinden galwanik element düzüp bolýar. Şonda alynjak galwanik elementiň elektrik hereketlendiriji güýji degişli metal elektrodларыnyň kadaly elektrod potensialларыnyň algebraik jemine deňdir. Mysal üçin, galwanik element mis we sink elektrodларыndan ybarat bolsa, onda onuň elektrik hereketlendiriji güýjüni aşakdaky ýaly hasaplamak bolar (şonda haýsy elektrodyň kadaly elektrod potensialy uly bolsa, şol ilki ýazylýar):

$$\text{EHG (Zn-Cu)} = 0,357 - (-0,763) = 0,357 + 0,763 = 1,12 \text{ V}.$$

Şu ýerde kadaly elektrod potensialynyň we elektrik hereketlendiriji güýjüniň ölçeg birlikleri wolt (V).

Şonuň ýaly-da, şol hatardaky metallaryň haýsynyň katod, we haýsynyň anod hökmünde çykyş etjekdigini olaryň ýerleşýän ýeri boýunça bilip bolýar. Şol maglumatlar, metallary korroziýa zerarly zaýalanmaktan gorap saklamak maksady bilen, katod ýa-da anod örtüklerini almakda hem peýdalanylýar.

3. Güýjenme hatarynda wodoroddan yzda ýerleşen metallar, adatça, tebigatda birleşmeler görnüşinde we erkin halında, önde ýerleşen metallar bolsa, diňe birleşmeler görnüşinde duş gelyär.

5.4. Elektrodларыň toparlara bölünişi. Elektrodlar we elektrohimiiki sistemalar üçin Nernstiň deňlemesi

Elektrodлары bir jynsly, iki jynsly, gaz, amalgama we okislenme-gaýtarylma elektrodларыna bölýärler. Elektrod potensialy ion çalyşma adsorbsiýasy netijesinde ýüze çykýan aýna elektrody elektrodларыň bir aýratyn görnüşi bolup, elektrodларыň toparларыnyň haýsydyr birine degişli dälendir.

Bir jynsly elektrodlar öz gezeginde metal – ion we metal däl – ion elektrodларыna bölünýär.

Metal – ion elektrodлары kationa görä otnositel öwrülišikli bolup, bu elektrodlarda eletrod deňagramlylygy işjeňligi hemişelik bolan metal bilen ergindäki metal ionynyň arasynda ýüze çykýar. Metal ionynyň işjeňligini giň çäklerde üýtgedip bolýar. Metal – ion elektrodларыnyň üst ýüzünde aşakdaky çyzgy boýunça geçýän



reaksiýa bilen bagly bolan elektrod potensialy üçin Nernstiň deňlemesi şeýle ýazylýar:

$$E_{M/M^{n+}} = E_{M/M^{n+}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_M}{a_{M^{n+}}}$$

ýa-da

$$E_{M/M^{n+}} = E_{M/M^{n+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}}. \quad (5.15)$$

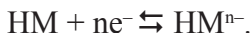
Metal-ion elektrodларыna sink elektrodyny, mis elektrodyny we beýleki elektrodлары mysal getirmek bolar. Sink elektrodynyň üst ýüzünde şeýle reaksiýa geçýär:



Onuň elektrod potensialy üçin, Nernstiň deňlemesi şeýle ýazylýar:

$$E_{Zn/Zn^{2+}} = E_{Zn/Zn^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{2+}}. \quad (5.16)$$

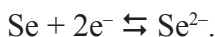
Metal däl-ion elektrodларыnyň üst ýüzünde aşakdaky ýaly elektrod reaksiýasy geçýär:



Şeýle elektrodларыň elektrod potensialy ergindäki metal däl ionларыň işjeňligine bagly bolup, onuň üçin Nernstiň deňlemesi aşakdaky ýaly ýazylýar:

$$E_{HM^{n-}/HM} = E_{HM^{n-}/HM}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{HM^{n-}}}{a_{HM}}. \quad (5.17)$$

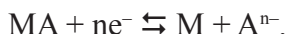
Metal däl-ion elektrodларыna selen elektrodyny, tellur elektrodyny we beýleki elektrodлары mysal getirmek bolar. Selen elektrodynyň üst ýüzünde şeýle reaksiýa geçýär:



Onuň elektrod potentsialy üçin Nernstiň deňlemesi şeýle ýazylýar:

$$E_{\text{Se}/\text{Se}^{2-}} = E_{\text{Se}/\text{Se}^{2-}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Se}^{2-}}. \quad (5.18)$$

Iki jynsly elektrodarda metalyň üsti onuň kyn ereýän birleşmesi bilen örtülip, olar şol birleşmedäki bar bolan birmeňzeş iony saklaýan ergine batyrylýar. Iki jynsly elektrodalaryň üstünde aşakdaky ýaly reaksiýa bolup geçýär:



bu ýerde MA – kyn ereýän birleşme; A – anion.

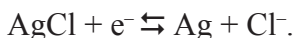
Bu ýagdaýda kationlaryň işjeňligi kyn ereýän birleşmäniň ereýjiligiň köpeltmek hasyly boýunça kesgitlenýär:

$$a_{\text{M}^{n+}} a_{\text{A}^{n-}} = \text{EKH}. \quad (5.19)$$

Iki jynsly elektrodalaryň potentsialy üçin Nernstiň deňlemesi aşakdaky ýaly ýazylýar:

$$\begin{aligned} E_{\text{A}^{n-}/\text{MA},\text{M}} &= E_{\text{A}^{n-}/\text{MA},\text{M}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{A}^{n-}} a_{\text{M}^{n+}}}{a_{\text{MA}}} = E_{\text{A}^{n-}/\text{MA},\text{M}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{A}^{n-}} = \\ &= E_{\text{A}^{n-}/\text{MA},\text{M}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{EKH}_{\text{MA}}}{a_{\text{M}^{n+}}}. \end{aligned} \quad (5.20)$$

Bu deňlemeden (5.20) görnüşi ýaly iki jynsly elektrodlar aniona görä öwrülişiklidir. Iki jynsly elektrodara kalomel: Hg, Hg₂Cl₂/KCl, simap-sulfat: Hg, Hg₂SO₄/Na₂SO₄, hlor-kümüş: Ag, AgCl/HCl we beýleki elektrodlar degişlidir. Mysal üçin, hlor-kümüş Ag, AgCl/HCl elektrodynyň üst ýüzünde şeýle reaksiýa geçýär:



Hlor-kümüş elektrodynyň elektrod potentsialy üçin Nernstiň deňlemesi şeýle ýazylýar:

$$\begin{aligned} E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl},\text{Ag}} &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}} \\ \text{ýa-da} \\ E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl},\text{Ag}} &= E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl},\text{Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} = E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl},\text{Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{\text{EKH}_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Ag}^+}}. \end{aligned} \quad (5.21)$$

Bu elektrodларыň elektrod potensialy, adatyça, berlen şertlerde hemişelik ululyk bolup, olar deňeşdirme elektrodлары hökmünde potensialy näbelli bolan elektrodларыň elektrod potensialyny kesgitlemek üçin ulanylýar.

Okislenme-gaýtarylma elektrodлары. Elektrodларыň islendiginde okislenme-gaýtarylma hadysalary bolup geçýär. Ýöne okislenme-gaýtarylma elektrodлары diýlip atlandyrylýan elektrodлар, beýleki elektrodlardan, elektrodларыň üstünde, faza öwrülişigi bilen baglanyşygy bolmadyk, okislenme-gaýtarylma hadysasynyň geçýändigini bilen tapawutlanýar.

Olara okislenme-gaýtarylma galaýy, okislenme-gaýtarylma demir we beýleki elektrodлар mysal bolup biler.

Okislenme-gaýtarylma galaýy elektrodynyň üstünde şeýle okislenme – gaýtarylma reaksiýasy geçýär:



Okislenme-gaýtarylma galaýy elektrodynyň elektrod potensialy üçin Nernstiň deňlemesi şeýle ýazylýar:

$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Sn}^{2+}}}{a_{\text{Sn}^{4+}}}$$

ýa-da

$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Sn}^{2+}}}. \quad (5.22)$$

Gaz elektrodлары. Gaz elektrodларыna wodorod, kislorod we beýleki elektrodлар degişlidir. Gaz elektrodларыny taýýarlamak üçin öz ionларыny ergine goýbermeýän we ýokary adsorbsion ukyby bolan platina metaly alynýar. Şol metaldan ýasalan, kesgitli üst meýdany bolan plastinka, degişli gaza görä öwrülişikli bolan ionlary saklaýan ergine batyrylýar hem-de ol plastinkanyň üstünden ol ýa-da beýleki gazyň akymy goýberilýär. Şonda platina bilen erginiň galtaşma üst ýüz araçäginde aşakdaky ýaly deňagramly öwrülişik ýüze çykýar:



Mysal hökmünde getirilen elektrod reaksiýasynda platina katalizator hökmünde hyzmat edýär hem-de elektronларыň akymyny tizleşdirýär. Çalyşma toguny güýçlendirmek üçin, $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ birleşmäni

elektroliz etmek ýoly bilen, platina plastinkasynyň üsti platina garasy diýlip atlandyrylýan, gubka şekilli platina bilen örtülýär. Wodorod elektrodynyň elektrod potensialy üçin Nernstiň deňlemesi aşakdaky ýaly ýazylýar:

$$E_{Pt,2H/H^+} = E_{Pt,2H/H^+}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2}}{a_{H^+}^2}$$

ýa-da

$$E_{Pt,2H/H^+} = E_{Pt,2H/H^+}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{P_{H_2}}; \quad (5.23)$$

$$E_{Pt,2H/H^+} = E_{Pt,2H/H^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2}}; \quad (5.24)$$

$$E_{Pt,2H/H^+} = E_{Pt,2H/H^+}^0 + b^0 \ln \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2}}, \quad (5.25)$$

bu ýerde $b^0 = \frac{RT}{F}$.

Wodorodyň akymynyň basyşy $1,01 \cdot 10^5$ Pa, ergindäki wodorod ionlarynyň konsentrasiýasy $C = 1$ mol/l şertlerde wodorod elektrodynyň elektrod potensialy nola deň $E_{Pt,2H/H^+} = 0$, diýip şertli kabul edilendir. Şonuň ýaly-da, 298 K temperaturada $b^0 = 0,0258B$; ýa-da temperatura belli bolmasa, onda $b^0 = 8,61 \cdot 10^{-4}T$; $\lg a_{H^+} = -2,303$ pH. Onda (5.25) deňlemäni başgaça şeýle ýazyp bileris:

$$E_{Pt,2H/H^+} = \frac{RT}{2F} \ln a_{H^+}^2 \quad (5.26)$$

ýa-da

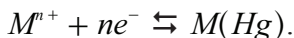
$$E_{Pt,2H/H^+} = b^0 \ln a_{H^+}. \quad (5.27)$$

Berlen temperaturada (5.26) deňlemedäki natural logarifmi onluk logarifme öwürüp, hemişelik sanlary ýerine goýup hasaplap alarys:

$$E_{Pt,2H/H^+} = -0,0592pH - 0,0129 \ln p_{H_2}. \quad (5.28)$$

Soňky deňlemeden (5.28) görnüşi ýaly wodorod elektrodynyň elektrod potensialy temperatura we erginiň pH-yna baglydyr. Şonuň üçin wodorod elektrody bilen islendik deňeşdirmе elektrodynyň arasynda düzülen galwanik elementiň elektrik hereketlendiriji güýjüni ölçemek arkaly erginiň pH-ny kesgitlep bolýar.

Amalgama elektrodлары. Köp metallar simapda eräp amalgama diýlip atlandyrylýan splawy emele getirýärler. Amalgamadaky metalyň işjeňligi 1-e deň däldir. Şonuň üçin, amalgama elektrodларыnyň elektrod potensialy amalgamadaky metalyň we onuň ergindäki ionynyň işjeňligine baglydyr. Amalgama elektrodynyň üstünde geçýän elektrod reaksiýasy şeýle ýazylýar:



Şeýle elektrodларыň elektrod potensialy üçin Nernstiň deňlemesi aşakdaky ýaly ýazylýar:

$$E_{Hg,M/M^{n+}} = E_{Hg,M/M^{n+}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M(Hg)}}{a_{M^{n+}}}$$

ýa-da

$$E_{Hg,M/M^{n+}} = E_{Hg,M/M^{n+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{n+}}^2}{a_{M(Hg)}}. \quad (5.29)$$

Aýna elektrody. Ujy şar şekilli görnüşli bölegiň diwarynyň galyňlygy 0,01 – 0,001 mm bolan, içine bolsa 0,1 n konsentrasiýaly duz kislotasy salnan gaba hlor-kümüş elektrody batyrylsa, ondan aýna elektrody alynýar. Aýna elektrodynyň çyzgysyny şeýle göz öňüne getirmek bolar:

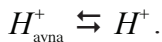
Ag, AgCl/0, 1N HCl / aýna /pH-y näbelli bolan ergin.



Jemleýji potensial şol üç sany galtaşma faza araçäklerinde ýüze çykýan potensialларыň jemine deňdir.

$$E_{jem} = E_1 + E_2 + E_3. \quad (5.30)$$

Aýna bilen gözegçilik edilýän erginiň arasynda şeýle deňagramlylyk ýüze çykýar:



Aýna elektrodynyň aýna-gözegçilik edilýän erginiň üst yüz araçägindäki elektrod potensialy üçin Nernstiň deňlemesini aşakdaky ýaly ýazmak bolar:

$$E_{ayna} = E_{ayna}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^{+}ayna}}{a_{H^{+}}}$$

ýa-da

$$E_{\text{ayna}} = E_{\text{ayna}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{a_{H^+ \text{ ayna}}}. \quad (5.31)$$

Elektrodyň üstünde geçýän reaksiýa aýnanyň düzümindäki aşgar metallary hem gatnaşýar.

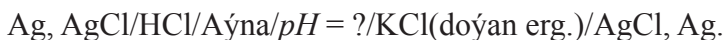


Bu hadysa aýna elektrodynyň elektrod potensialynyň hakyky bahasyny kesgitlemegi çylşyrymlaşdyrýar. Ýöne şeýle-de bolsa, aýna bilen 0,1 *n* konsentrasiýaly HCl erginiň arasyndaky hem-de hlor-kümüş elektrodynyň potenciallary hemişelikdir. Diňe aýna bilen gözegçilik edilýän erginiň arasyndaky potensial üýtgeýän ululyk bolup, onuň bahasy erginiň *pH*-na baglydyr. Şonuň üçin, aýna elektrody bilen hlor-kümüş deňeşdirme elektrodundan düzülen galwanik elementiň elektrik hereketlendiriji güýji boýunça gözegçilik edilýän erginiň *pH*-ny kesgitlemek usuly önümçilikde giňden peýdalanylýar.

Şonda aýna elektrodynyň elektrod potensialynyň ergindäki wodorod ionlarynyň konsentrasiýasyna baglydygyndan ugur alynýar we onuň bahasy aşakdaky formula boýunça erginiň *pH*-y bilen baglanyşyklydyr:

$$E_{\text{ayna}} = E_{\text{ayna}}^0 + b_0 \ln a_{H^+} = E_{\text{ayna}}^0 - 2,303b_0 \text{ } pH. \quad (5.32)$$

Aýna we deňeşdirme hlor-kümüş elektrodларыny *pH*-y näbelli ergine batyrylanda şeýle galwanik zynjyr alynýar:



Bu zynjyryň elektrik hereketlendiriji güýji hemişelik temperaturada diňe gözegçilik edilýän ergindäki wodorod ionlarynyň konsentrasiýasyna baglydyr. Şonuň üçin, onuň bahasy *pH*-metriň galwanometrinde *pH*-yň bahasyna geçirilendir.

5.5. Elektrohimiiki zynjyrlar

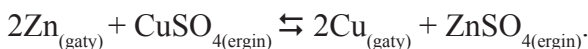
Elektrohimiiki zynjyrlaryň (ýa-da galwanik elementleriň) iki toparý, ýagny himiki we konsentrasion zynjyrlar tapawutlandyrylýar.

Himiki zynjyrlar, adatça, iki dürli elektroddan ybarat bolup, olar işledilende elektrodalaryň üstünde okislenme-gaýtarylma (himiki) reaksiýalar bolup geçýär. Mysal üçin, Daniel-Ýakobiniň elementi, gurşun akkumulýatory we beýlekiler. Himiki zynjyrlaryň hem öz gezeginde bir elektrolitli we iki dürli elektrolitli dürli görnüşleri tapawutlandyrylýar. Daniel-Ýakobiniň elementi (5.5-nji surat) iki dürli elektrolitlidir.

Anodda geçýän reaksiýa: $\text{Zn}^{2+}_{(\text{ergin})} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}_{(\text{gaty})}$.

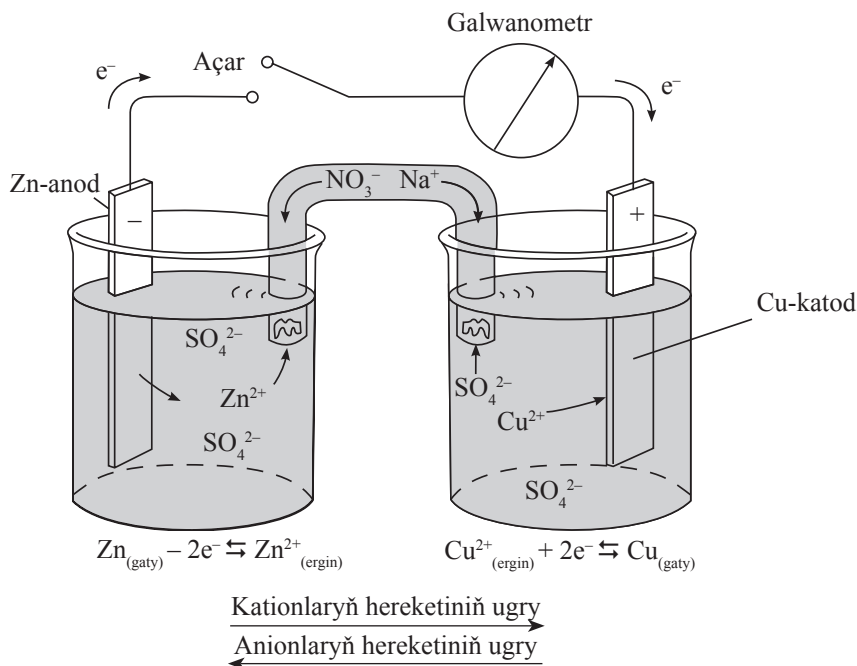
Katodda geçýän reaksiýa: $\text{Cu}^{2+}_{(\text{ergin})} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{gaty})}$.

Umumy reaksiýa:



Bu galwanik elementiň elektrik hereketlendiriji güýji üçin Nernstiň deňlemesi şeýle ýazylýar:

$$E = E^0_{\text{Zn}-\text{Cu}} - \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Cu}} a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}} a_{\text{Cu}^{2+}}} = E^0_{\text{Zn}-\text{Cu}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}.$$

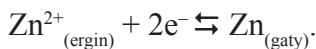


5.5-nji surat. Daniel-Ýakobiniň elementi

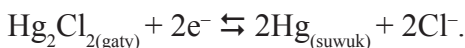
Bir elektrolitli galwanik elementleriň hem iki hili görnüşi tapawutlandyrylýar. Olaryň birinjisinde elektrod reaksiýasyna kationlar gatnaşýar. Mysal üçin, bir jynsly sink we iki jynsly kalomel elektrod-laryndan ybarat bolan zynjyr:



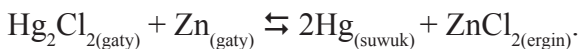
Anodda şeýle reaksiýa geçýär:



Katodda şeýle reaksiýa geçýär:



Umumy reaksiýa:



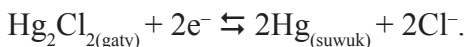
Bu galwanik elementiň elektrik hereketlendiriji güýji üçin Nernstiň deňlemesi şeýle ýazylýar:

$$E = E^o_{\text{Zn}-\text{kal}} - \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Hg}}^2 a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}} a_{\text{Hg}_2^{2+}}} = E^o_{\text{Zn}-\text{kal}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Hg}_2^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}.$$

Bir elektrolitli galwanik elementleriň ikinjisinde elektrod reaksiýasyna anionlar gatnaşýar. Mysal üçin, iki jynsly kalomel elektrody bilen hlor gaz elektrodyndan ybarat bolan elektrohimiiki zynjyr:

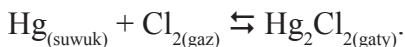


Anodda şeýle reaksiýa geçýär:



Katodda şeýle reaksiýa geçýär: $\text{Cl}_{2(\text{gaz})} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-_{(\text{ergin})}$.

Umumy reaksiýa:



Bu galwanik elementiň elektrik hereketlendiriji güýji üçin Nernstiň deňlemesi şeýle ýazylýar:

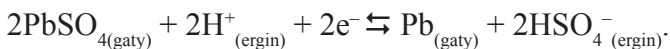
$$E^o = \varepsilon^o_{\text{kal}} - \varepsilon^o_{\text{Pt}, \text{Cl}_2/\text{Cl}^-}.$$

Sebäbi hlor elementiň elektrik hereketlendiriji güýji kaliý hloridiniň KCl konsentrasiýasyna bagly däl.

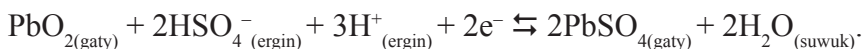
Gurşun akkumulýatory hem bir elektrolitli galwanik elementlere degişlidir. Gurşun akkumulýatorynda üsti gurşun (IV) oksidi bilen örtülen gurşun plastinkalaryň dykzlygy $1,23\text{--}1,25\text{ g/sm}^3$ bolan $35\text{--}40\%$ -li H_2SO_4 erginine batyrylandyr:



Anodda şeýle reaksiýa geçýär:



Katodda şeýle reaksiýa geçýär:



Umumy reaksiýa:



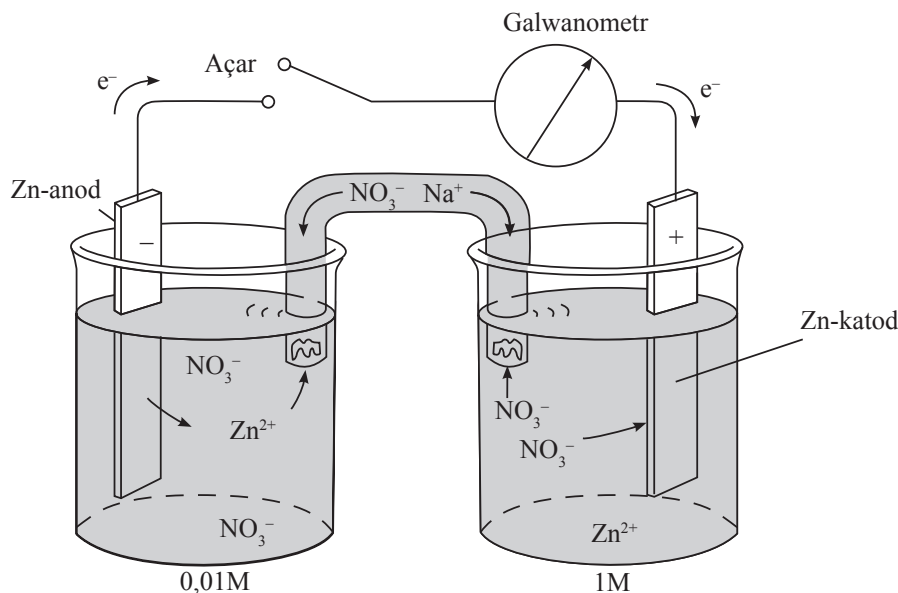
Akkumulýator işledilende bu reaksiýa saga tarap, oňa zaryad berlende bolsa, çepe tarap geçýär.

Bir elektrolitli galwanik elementlerde diffuzion potensialyň ýokdugy sebäpli, olar ylmy-derňew işlerinde giňden peýdalanylýar.

Konsentrasion zynjyrlar bolsa, elektrolitiň ergininiň konsentrasıýasy (gaz elektrodларында газыň басышы) боýунча тапавутланýан şol birmeňzeş elektrodлардан ybaratdyr. Mysal üçin, konsentrasion hlor-kümüş, sulfat-mis, hlor, wodorod we beýleki zynjyrlar. Konsentrasion zynjyrlar işledilende, adatyça, diffuziýa netijesinde elektrodларыň batyrylan ergininiň konsentrasıýаныň (gaz elektrodларында газыň басышыныň) deňleşmek hadysasy bolup geçýär. Konsentrasion zynjyrlaryň öz gezeginde, bir elektrodдан beýleki elektroda ionларыň geçirilmegi bilen bagly we bagly däl tipleri bolýar. Mysal üçin, kadmiý amalgama elementinde iona derek kadmiý molekullary bir elektrodдан beýleki elektroda geçýär.

Şeýlelikde, himiki we konsentrasion zynjyrlaryň esasy tapawudy olaryň hereketlendiriji güýçlerindedir. Ýagny himiki zynjyrlarda elektrik hereketlendiriji güýç himiki reaksiýa, konsentrasion zynjyrlarda bolsa – diffuziýadyr (5.6-njy surat).

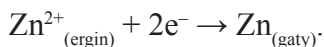
XIX asyryň ahırlaryndan başlap, galwanik elementleriň gury görnüşleri ýasalyp başlanyldy. Gury elementleriň düzüminde elektrolitiň ergininiň az mukdary saklanýar. Olara batareýalar we akku-



5.6-njy surat. Sink konsentrasion zynjyry

mulýator batareýalary degişlidir. Ilkinji gury batareýa 1866-njy ýylda fransuz oýlap tapyjyys Leklanşe tarapyndan ýasaldy. Bu element sinkden ýasalan anoddan we grafitden ýasalan katoddan ybarat bolup, olar ammoniý hloridiniň ergini bilen ezilen marganes (IV) oksidi bilen grafitiň owuntygynyň garyndysyna batyrylandyr.

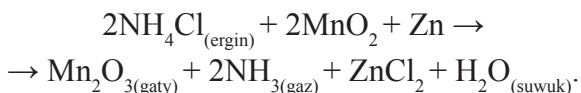
Anodda geçýän reaksiýa:



Katodda geçýän reaksiýa:



Umumy reaksiýa:



Batareýalarda elektrod reaksiýalary öwrülişiksizdir. Sebäbi emele gelen reaksiýanyň önümleri elektrodalaryň üstünde toplanmaýarlar. Şonuň üçin olar işlemesini bes edenlerinden soň zyňylýar. Haýsy

galwanik elementde reaksiýanyň önümleri elektrodларыň üstünde toplanýan bolsa, (mysal üçin gurşun akkumulýatorynda) şonuň ýaly elementler akkumulýator hökmünde ulanylyp bilinýär. Nikel-kadmiý galwanik elementinde, aşgar akkumulýatorларыnda hem önümler elektrodларыň üstünde toplanýar. Olara gaýtadan zaryad berip bolýar we şonuň üçin olar durmuşda we önümçilikde giňden peýdalanylýar.

3-nji mysal. 298 K temperaturada elektrod potensialларыnyň bahasy deňşililikde:

$$\text{Ag}^+/\text{Ag} \dots\dots\dots 0,779 \text{ W};$$

$$\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag} \dots\dots\dots 0,222 \text{ W};$$

bolsa, onda AgCl-ň ereýjiliginiň köpeltmek hasylyny we ereýjiligini hasaplamaly.

Hasaplanylşy:

Aşakdaky deňlemeden peýdalanylýp elektrod potensialynyň bahalary boýunça AgCl-ň ereýjiliginiň köpeltmek hasylyny hasaplaýarys:

$$E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{EKH_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}}$$

$$= E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-};$$

$$\ln EKH_{\text{AgCl}} = - \frac{F(E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}}^0)}{RT} =$$

$$= \frac{96500(0,799 - 0,222)}{8,314 \cdot 298} = \frac{55680,5}{2477,572} = -22,47;$$

$$EKH_{\text{AgCl}} = 1,74 \cdot 10^{-10}.$$

AgCl-ň ereýjiligini hasaplaýarys:



$$S_{\text{AgCl}} = \sqrt{1,74 \cdot 10^{-10}} = 1,32 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}.$$

Jogaby:

$$EKH_{\text{AgCl}} = 1,74 \cdot 10^{-10}; S_{\text{AgCl}} = 1,32 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}.$$

5.6. Elektrohimiķi derňew usullary

Elektrod potensialyny ýa-da elektrik hereketlendiriji güýjüni ölçemek bilen bagly bolan barlag usullaryna elektrohimiķi barlag usullary (potensiometrik usullary) diýilýär.

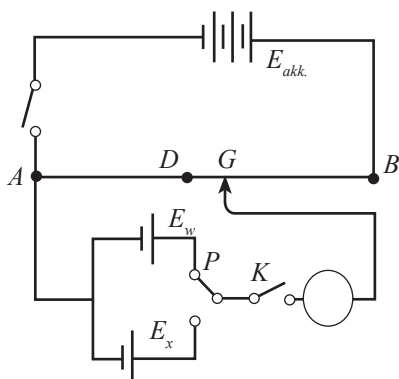
Ol usullara, elektrod potensialyny we elektrik hereketlendiriji güýçleri kesgitlemek, potensiometrik usullaryň kömegi bilen elektrohimiķi reaksiýalaryň termodinamik häsiýetnamalaryny (deňagramlylygynyň konstantasyny, izobar potensialy we beýl.) kesgitlemek, *pH*-metriýa we beýl. degişlidir.

Galwanik elementleriň elektrik hereketlendiriji güýjüni kesgitlemek kompensasion çyzygynyň kömegi bilen amala aşyrylýar (5.7-nji surat).

Suratdan görnüşi ýaly, barlanýan elementiň elektrik hereketlendiriji güýjüne garşy akkumulýatoryň elektrik hereketlendiriji güýji, garşylygyň üsti bilen ugrukdyrylýar. Şonda kompensirlenen ýagdaýynda gözegçilik edilýän elementiň zynjyrynda tok 0-a deňdir. Akkumulýator gyrađeň garşylygy bolan *AB* reohord bilen çatylandyr. Reohordyň siminiň ähli ýeriniň ýogynlygy gyrađeň bolany üçin, onuň islendik bölegindäki potensiallaryň tapawudynyň akkumulýatoryň potensiallarynyň tapawudyna bolan gatnaşygy şol simiň degişli uzynlyklary ýaly gatnaşýar:

$$\frac{E_{AC}}{E_{Akk}} = \frac{AC}{AB}. \quad (5.33)$$

Şu ýerde akkumulýatoryň potensiallarynyň tapawudy *AB* reohordyň uçlaryndaky potensiallaryň tapawudyna deňdir. Gapdal zynjyrdaky elektrik hereketlendiriji güýji kesgitlenýän galwanik element bilen bilelikde elektrik hereketlendiriji güýji hemişelik bolan Westonuň elementi hem parallel ýagdaýda çatylandyr. Sebäbi akkumulýator işlände onuň elektrik hereketlendiriji güýji kem-kemden



5.7-nji surat. Elektrik hereketlendiriji güýjüni kesgitlemegiň çyzygysy

peselýär. Şony hasaba almak işi hemişelik elektrik hereketlendiriji güýji bolan elementiň kömegi bilen amala aşyrylýar. Reohordyň hereketjeň başlangyjyny süýşürüp kompensasiýa nokady tapylýar. Şol nokatda galwanometr noly görkezmeli. Akkumulýatoryň elektrik hereketlendiriji güýji anyk belli edilenden soň P pereklyuçateliň kömegi bilen barlanýan elementiň elektrik hereketlendiriji güýjüni kesgitlemäge girişilýär. Edil ýokardaky usul bilen barlanýan element üçin kompensasiýa nokady tapylýar. Mysal üçin, Westonyň elementi üçin kompensasiýa nokady – D, derňelýän element üçin bolsa – C bolsa, onda onuň elektrik hereketlendiriji güýji aşakdaky formula boýunça hasaplanýar, ýagny (5.33) deňlemiden:

$$E_{AC} = E_x = E_{Akk} \frac{AC}{AB}. \quad (5.34)$$

Westonyň elementiniň elektrik hereketlendiriji güýji üçin deňleme aşakdaky ýaly ýazylýar:

$$E_H = E_{Akk} \frac{AD}{AB}. \quad (5.35)$$

Ýöne bu deňlemeleriň ikisinde hem (5.34 we 5.35) akumulýatoryň elektrik hereketlendiriji güýji näbellidir. Şonuň üçin, ol deňlemelerden akumulýatoryň elektrik hereketlendiriji güýjüniň bahasyny ýerinde goýup alarys:

$$E_{Akk} = E_H \frac{AB}{AD} \text{ ýa-da } E_x \frac{AB}{AC} = E_H \frac{AB}{AD}. \quad (5.36)$$

Şu ýerden, näbelli elektrik hereketlendiriji güýji tapyp alarys:

$$E_x = E_H \frac{AC}{AD}. \quad (5.37)$$

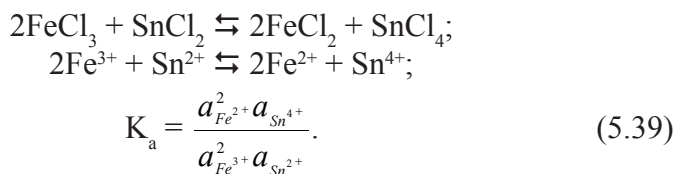
Soňky (5.37) deňleme boýunça, islendik elementiň elektrik hereketlendiriji güýjüni akumulýatoryň elektrik hereketlendiriji güýjüni hasaplamazdan tapyp bolýar.

Potensiometrik usullaryň kömegi bilen ölçenen galwanik elementiň kadaly elektrik hereketlendiriji güýjünden we elektrod potensialyndan peýdalanyň, elektrohimiýa reaksiýalaryň deňagramlylygynyň konstantasyny, izobar potensialyny we elektrohimiýa zynjyryň beýleki termodinamiki häsiýetnamalaryny kesgitlemek üçin aşakdaky deňlemelerden peýdalanylýar:

$$\begin{aligned}\Delta G^0 &= -zFE; \\ \Delta S &= +zF \frac{dE^0}{dT}; \\ \Delta H &= -zF \left(E^0 - T \frac{dE^0}{dT} \right).\end{aligned}\quad (5.38)$$

bu ýerde $\frac{dE^0}{dT}$ – galwanik elementiň kadaly elektrik hereketlendiriji güýjüniň temperatura koeffisiýenti.

Elektrohimiki reaksiýanyň deňagramlylygynyň konstantasy şeýle kesgitlenýär. Ilki aşakdaky reaksiýanyň deňagramlylygynyň konstantasy ergindäki ionlaryň işjeňligine görä şeýle ýazylýar:



Şol reaksiýanyň geçmegi bilen işleýän elektrohimiki sistemany – galwanik elementi şeýle ýazmak bolar:



Soňky (5.39) deňlemeden peýdalanyň, galwanik elementiň kadaly şertlerdäki elektrik hereketlendiriji güýjüniň bahasy boýunça deňagramlylygyň konstantasyny hasaplap bolýar:

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K_a = \frac{b_0}{n} \ln K_a, \quad (5.40)$$

bu ýerde $b^0 = \frac{RT}{F} = 8,61 \cdot 10^{-4} \text{ T}$; Eger temperatura 298 K deň bolsa, onda $b^0 = 0,0258 \text{ B}$.

Soňky (5.40) deňlemeden alarys:

$$\ln K_a = \frac{n}{b_0} E^0 \quad (5.41)$$

Erginiň *pH*-yny kesgitlemek (*pH*-metriýa) we potensiometrik titlemek, adatça, tejribede aýna elektrodynyň kömegi bilen amala aşyrylýar. Potensiometrik titlemek usulynda, ekwiwalent nokadynda elektrod potensialynyň üýtgemesiniň düýpli tapawutlanýandygynyň esasynda, ergindäki näbelli konsentrasiýany ölçemek işi amala

aşyrylýar. Titrlemek üçin ulanylýan elektrod (indikator elektrod) titrlenýän madda ýa-da titrllemek üçin goşulýan madda görä öwrülişikli bolmalydyr. Şonda ulanylýan indikator elektrodyň elektrod potensialy (ýa-da potensialyň üýtgemesi bilen titrllemek üçin goşulan elektrolitiň göwrüminiň degişli üýtgemesine bolan gatnaşygy) ekwiwalent nokat-da çürt-kesik üýtgeýär.

5.7. Elektrohimiiki kinetika

Elektrod potensialyny we elektrik hereketlendiriji güýjüni hasaplamak üçin niýetlenen Nernstiň deňlemeleri elektrod reaksiýalarynyň yzyna gaýdýan şertleri üçin, ýagny öwrülişikli hadysalar üçin adalatlydyr. Real şertlerde bolsa, galwanik elementlerde we elektrolizýorda elektrodalaryň üstünde geçýän reaksiýalar, adatça, termodinamik öwrülişiksiz geçýärler.

Termodinamikanyň II kanuny boýunça diňe öwrülişikli şertlerde himiki hadysalaryň energiýasy elektrik energiýasyna, ýa-da tersine elektrik energiýasy himiki hadysalaryň energiýasyna doly öwrülip biler. Öwrülişiksiz şertlerde himiki hadysalaryň energiýasy (Wh) elektrik energiýasyna (We) öwürülýän bolsa, onda, adatça, $Wh > We$ we tersine, elektrik energiýasy himiki energiýa öwürülýän bolsa, onda: $We > Wh$.

Elektrohimiiki sistemanyň üstünden togy akdyryp geçirilende elektrod potensialy elektrodalaryň deňagramlylyk ýagdaýyndaky bolmaly potensialyndan üýtgeýär. Bu hadysa elektrodyň polýarlaşmasy diýilýär. Ol üýtgemäni ΔE bilen bellesek, onda:

$$\Delta E = E_{\text{polýarlaş.}} - E_{\text{deňagr.}} \quad (5.42)$$

bu ýerde $E_{\text{polýarlaş.}}$ – polýarlaşan elektrodyň elektrod potensialy; $E_{\text{deňagr.}}$ – deňagramlylyk ýagdaýyndaky elektrod potensialy. ΔE – elektrodyň polýarlaşmasyny, elektrik hereketlendiriji güýç bilen gatyşdyrmaz ýaly, mundan beýläk bilen belläliň. Onda (5.42) deňlemäni şeýle görnüşde ýazmak bolar:

$$\eta = E_{\text{polýarlaş.}} - E_{\text{deňagr.}} \quad (5.43)$$

Elektrodyň üstünde geçýän elektrohimiki hadysa näçe basgançakly bolsa, polýarlaşmanyň düzümi şonça düzüm böleklerden ybarat bolýar. Elektrodyň polýarlaşmasynyň düzüm bölekleri öte güýjenme diýlip atlandyrylýar. Umuman, öte güýjenmäniň dört görnüşi bar:

Maddanyň bölejikleriniň erginden elektrodyň üstüne we elektrodyň üstünden ergine tarap göçürilmeginiň öte güýjenmesi – diffuziýa bilen baglanyşykly öte güýjenme; Metal bilen erginiň galtaşma araçäginde elektronlaryň geçmeginiň päsgellenmegi bilen bagly bolan elektrohimiki reaksiýanyň (zarýadlanmak, zarýadsyzlanmak) öte güýjenmesi – elektrohimiki öte güýjenme;

Elektrohimiki hadysa çenli ýa-da ondan soň geçýän himiki reaksiýa bilen baglanyşykly öte güýjenme – himiki öte güýjenme; Faza öwürilişi bilen baglanyşykly öte güýjenme – faza öte güýjenmesi.

Sanalan basgançaklaryň haýsysy haýal geçýän bolsa, elektrohimiki hadysany şol basgançak limitirleýär. Limitirleýji basgançak ýüze çykarylandan soň, ýagny haýsy öte güýjenme limitirleýän bolsa, şony tizleşdirmeginiň güýjüni täsir etdirmek bilen elektrohimiki hadysanyň tizligini artdyryp bolýar.

Elektrodyň polýarlaşmagy toguň dykzlygynyň funksiýasydyr. Tejribe işlerinde polýarlaşma netijesinde elektrod potensialynyň üýtgemeginiň (ýa-da oňa polýarlaşma hem diýilýär) ýa-da polýarlaşan elektrodyň elektrod potensialynyň toguň dykzlygyna baglylygynyň $\eta = f(lgi)$ we $E_{polýarlaş.} = f(i)$ egrileri gurulýar. Şol egrileriň ýagdaýy bilen elektrod reaksiýalarynyň tizligi kesgitlenýär we onuň mehanizmi anyklanýar.

$$\vartheta = kCe^{-\frac{E_{akt}}{RT}}, \quad (5.44)$$

bu ýerde k – himiki reaksiýanyň tizliginiň hemişeligi; C – suwuk fazadaky maddanyň ergininiň konsentrasiýasy; E_{akt} – katod reaksiýasynyň ýa-da anod reaksiýasynyň işjeňleşme energiýasy.

Elektrohimiki sistemada geçýän reaksiýalaryň tizligi onuň üstünden akyp geçýän toguň dykzlygyna proporsionaldyr. Toguň dykzlygy – bu üst meýdanyna düşýän toguň güýjüne deňdir, ölçeg birligi: A/sm^2 .

Şonuň üçin, elektrohimiýa sistemada geçýän reaksiýanyň tizligini aşakdaky deňleme boýunça toguň dykzlygynyň üsti bilen aňladylýar:

$$i_k = i'_k ce^{-\frac{E_{akt, kat.}}{RT}}; \quad i_a = i'_a e^{-\frac{E_{akt, an.}}{RT}}, \quad (5.45)$$

bu ýerde $E_{akt, kat.} = \beta nF\eta$; $E_{akt, an.} = \alpha nF\eta$; i'_k we i'_a – katodyň we anodyň üstüne düşýän toguň dykzlygydyr; α we β – koeffisiýentler bolup, ol ikisiniň jemi bire deňdir, ýagny: $\alpha + \beta = 1$.

Ol koeffisiýentler katod we anod hadysalarynyň işjeňleşme energiýasynyň böleklerini aňladýar:

$$i_k = i'_k ce^{-\frac{\beta nF\eta}{RT}}; \quad i_a = i'_a ce^{-\frac{\alpha nF\eta}{RT}}. \quad (5.46)$$

Eger erginiň konsentrasıýasy hemişelik bolsa, onda (5.46) deňlemelere derek şeýle deňlemeleri ýazmak bolar:

$$i_k = i'_k e^{-\frac{\beta nF\eta}{RT}}; \quad i_a = i'_a e^{-\frac{\alpha nF\eta}{RT}}. \quad (5.47)$$

Deňagramlylyk wagtynda katodyň we anodyň üstüne düşýän toguň dykzlygy özara deňdirler:

$$i'_k = i'_a = i_0, \quad (5.48)$$

bu ýerde i_0 – çalyşma togy.

Onda deňagramlylyk wagtynda deňlemeleri şeýle ýazmak bolar:

$$i_k = i_0 e^{-\frac{\beta nF\eta}{RT}}; \quad i_a = i_0 e^{-\frac{\alpha nF\eta}{RT}}. \quad (5.49)$$

Deňagramlylyk wagtynda katod we anod hadysalarynyň tizlikleri özara deňdirler.

Eger elektrolizde daşdan berilýän toguň dykzlygy artdyrylsa, onda katodyň üstünden geçýän gaýtarylma hadysasynyň tizligi anoda geçýän okislenme hadysasynyň tizliginden artar. Sebäbi katodyň potensialy otrisatel tarapa üýtgedilýär we netijede onuň işjeňleşme energiýasy peselýär, anod hadysasynyň işjeňleşme energiýasy bolsa artýar.

Soňky deňlemelerden peýdalanyp, katod we anod hadysalarynyň tizligini kesgitlep bolýar. Şol deňlemeleri logarifmirläp we birnäçe özgertmeleri girizip, polýarlaşmanyň toguň dykzlygyna baglylygynyň deňlemesini alarys:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha nF} \ln i_0 - \frac{RT}{\alpha nF} \ln i$$

ýa-da

$$\eta = \frac{2,303RT}{\alpha nF} \lg i_0 - \frac{2,303RT}{\alpha nF} \lg i. \quad (5.50)$$

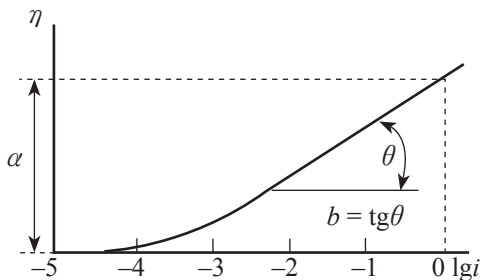
Soňky (5.50) deňlemäniň birnäçe ululyklaryny birleşdirip,

$$\frac{2,303RT}{\alpha nF} \lg i_0 = a; \quad \frac{2,303RT}{\alpha nF} = b$$

elektrohimiki kinetikanyň esasy deňlemesini alarys:

$$\eta = a - b \lg i. \quad (5.51)$$

Soňky alnan (5.51) deňlemä Tafeliň deňlemesi diýilýär. Tejribede alnan maglumatlar boýunça η – polýarlaşma bilen toguň dykzlygynyň logarifminiň $\lg i$ arasynda gurlan polýarlaşma egrileri boýunça Tafeliň deňlemesindeki a we b hemişelikleri (olara Tafeliň hemişelikleri hem diýilýär) tapyp bolýar (5.8-nji surat).



5.8-nji surat. Elektrohimiki polýarlaşmanyň toguň dykzlygynyň logarifmine baglylygy

5.8. Elektroliz

Elektrolitleriň ergininiň ýa-da gyzdyrylyp eredilen suwsuz ergininiň (rasplawynyň) üstünden hemişelik elektrik togy goýberilende elektrodalaryň üstünde bolup geçýän okislenme-gaýtarylma reaksiýalaryna elektroliz diýilýär. Elektroliz hadysasy Faradeýiň kanunlary diýlip atlandyrylýan kanunlara boýun egýär.

Faradeýiň birinji kanunyna görä, elektrodларыň üstünde zaryad-syzlanýan maddalaryň mukdary elektrolitiň üstünden akyp ge-
çen toguň mukdaryna proporsionaldyr. Bu kanuny şeýle deňleme
görnüşinde aňlatmak bolar:

$$m = kIt = kQ, \quad (5.52)$$

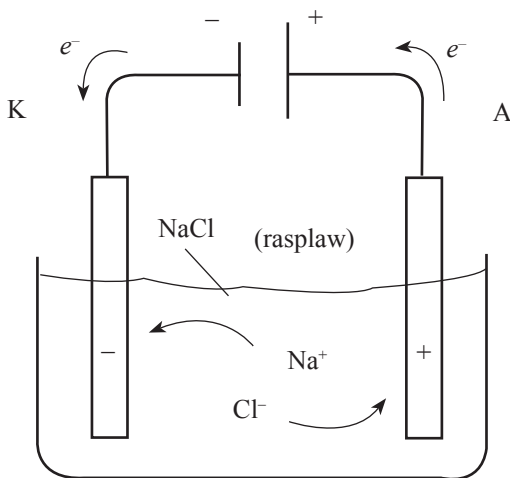
bu ýerde I – toguň güýji (A); t – wagt (s).

Faradeýiň ikinji kanunyna görä, dürli elektrolitleriň ergininiň
(rasplawynyň) üstünden elektrik togunyň şol bir mukdary goýberil-
se, onda elektrodларыň üstünde dürli maddalaryň her biriniň himiki
ekwiwalentine proporsional bolan şol bir mukdary bölünip çykar.
Faradeýiň birinji we ikinji kanunlaryny birleşdirip olaryň ikisi üçin
hem adalatly deňlemäni şeýle ýazmak bolar:

$$m = \frac{EQ}{F} = \frac{EIt}{96500}, \quad (5.53)$$

bu ýerde E – himiki ekwiwalent; F – Faradeýiň sany.

Elektrodларыň üstünde degişlilikde anodyň üstünde okislenme
hadysasy, katodyň üstünde bolsa, gaýtarylma hadysasy bolup geçip,
olaryň geçişiniň mehanizmi we yzygiderliligi bellibir kanunalaýykly-
ga boýun egýär (5.9-njy surat).



5.9-njy surat. Elektroliziň çygzysy

Katodda geçýän gaýtarylma hadysasy: $\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$.

Anodda geçýän okislenme hadysasy: $\text{Cl}^- - \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}$;

$\text{Cl} + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2$.

Umumy hadysa: $2\text{NaCl} \rightarrow 2\text{Na} + \text{Cl}_2$.

Kadodyň üstünde geçýän gaýtarylma hadysalary şeýle düzgünlere boýun egýär:

1. Elektrodlar inert we elektrolitiň düzüminde hiç hili garyndy bolmasa, onda maddanyň düzümindäki kation gaýtarylma reaksiýasyna sezewar bolýar;
2. Eger elektrodlar inert, elektrolit bolsa suwdaky ergin görnüşinde bolsa, onda suwuň dissosiasiýasy netijesinde emele gelýän wodorod kationy we elektrolitiň dissosirlenip emele getiren kationy özara bäsleşige gatnaşýarlar. Şonda bäsleşige gatnaşýan ionlar bilen öwrülişikli bolan elektrodларыň haýsysynyň kadaly elektrod potensialy uly bolsa, ilki bilen şol ion gaýtarylýar. Ýöne, himiki we diffuzion öte güýjenme netijesinde elektrod potensialynyň oňnositel bahalarynyň üýtgemegi mümkin. Şonuň ýaly ýagdaýda elektrod potensialynyň üýtgän bahasyndan ugur alynýar;
3. Elektrodlar inert däl bolan ýagdaýynda onuň materialynyň hem elektrod reaksiýasyna gatnaşmagy mümkin. Islendik ýagdaýda haýsy maddanyň zarýadsyzlanmagy üçin az energiýa harçlanýan bolsa, şol madda ilkinji nobatda zarýadsyzlanýar.

Anodyň üstünde geçýän okislenme hadysalary şeýle düzgünlere boýun egýär:

1. Elektrodlar inert, elektrolitiň düzüminde hiç hili garyndy bolmasa, onda elektrolitiň düzümindäki anion okislenme reaksiýasyna sezewar bolýar;
2. Elektrodlar inert, elektrolit bolsa suw ergini görnüşinde bolsa, onda suwuň dissosiasiýasy netijesinde emele gelen gidroksid iony bilen elektrolitiň dissosiasiýasy netijesinde emele gelen anion özara bäsleşige gatnaşýarlar. Şonda anionlaryň haýsydyr birine görä öwrülişikli bolan elektrodyň haýsysynyň elektrod potensialy uly bolsa, ilki bilen şol ion okislenme reaksiýasyna sezewar bolýar. Bu ýagdaýda hem, edil katodyň üstünde geçýän hadysalarda bolşy ýaly, öte güýjenme hasaba alynýar;

3. Elektrodlar inert bolmasa, onda onuň materialy hem elektrod reaksiýasyna gatnaşýar. Islendik ýagdaýda haýsy elektrod reaksiýasynyň geçmegi üçin az energiýa harçlanýan bolsa, şol reaksiýa ilkinji nobatda geçýär.

Anod we katod hadysalarynyň geçişinde elektrodyň üst meýdanyna düşýän toguň güýji hem bellibir orny eýeleýär. Eger toguň dykzlygy uly bolsa, onda elektrodларыň üstünde mümkin bolan hadysalaryň hemmesiniň parallel (şol bir wagtda) bolup geçmegine gözegçilik edilýär.

Islendik kationy zarýadsyzlandyrmak üçin zarýadsyzlanma potensialy katodyň deňagramlylyk ýagdaýyndaky elektrod potensialyna (standart elektrod potensialy) garanda has otrisatel bolmalydyr. Anionlaryň zarýadsyzlanma potensialy bolsa, deňagramlylyk ýagdaýyndaky potensiala garanda has položitel bolmalydyr.

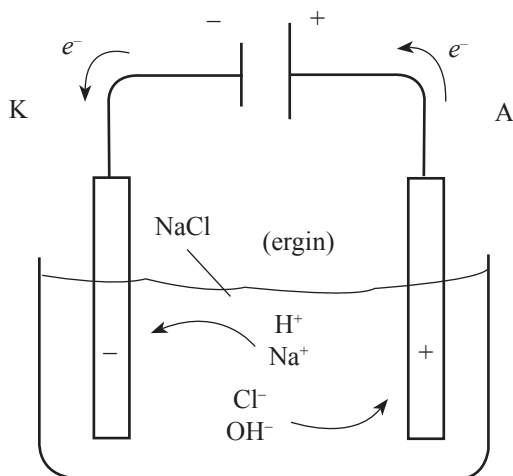
Mysal üçin, erginde üç sany: Zn^{2+} , Cu^{2+} we H^{+} kationlary bar diýeliň. Şol kationlardan ilki bilen Cu^{2+} kationy zarýadsyzlanar, egerde toguň dykzlygy artdyrylsa, onda polýarlaşma netijesinde misiň potensialy otrisatel baha eýe bolar we şeýlelikde toguň dykzlygynyň bellibir bahasynda wodorodyň zarýadsyzlanma potensialyna çenli ýeter. Toguň şol dykzlygynda Cu^{2+} we H^{+} kationlary bilelikde zarýadsyzlanyp başlar. Toguň dykzlygy mundan beýläk hem artdyrylyp polýarlaşma sink ionlarynyň zarýadsyzlanma potensialyna çenli ýetirilse, onda şol bir wagtda ol ionlaryň üçüsiniň hem bir wagtda zarýadsyzlanmagyna gözegçilik ediler.

Eger elektrolitleriň suwdaky erginleri alynsa, köplenç, elektrodларыň üstüne şol bir wagtda ionlaryň iki görnüşi golaýlaşýar. Olaryň haýsysynyň ilki bilen zarýadsyzlanjaklygy belli bolsa, bellibir kanunalaýyklyga boýun egýär.

Katodyň üstünde ilki bilen metallaryň elektrohimi güýjenme hatarynda haýsy iona degişli element yzda ýerleşen bolsa ýa-da haýsysynyň kadaly elektrod potensialy uly bolsa, şol ion ilki bilen gaýtarylýar.

Anodyň üstünde bolsa, ionlaryň haýsysynyň kadaly elektrod potensialy uly bolsa, şol ion ilki okislenýär.

Anodyň üstünde geçýän hadysalary aňsat göz önüne getirmek üçin, aýdylan düzgünden başga, ýene-de şeýle bir düzgünden ugur

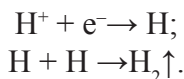


5.10-njy surat. Natriý hloridiniň suw ergininiň elektroliziniň çyzgysy

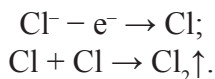
alynsa hem bolar. Eger duzlaryň düzümindäki anion kislorodly kislotalaryň anionlary bolsa, onda anodyň üstünde gidroksid ionlary okislenip, reaksiýa netijesinde kislorod bölünip çykýar. Eger-de ol ion, kislorodsyz kislotaň aniony bolsa (florid ionlaryndan başgalaryna degişli), onda anodyň üstünde kislota galyndylary okislenip, onuň düzümindäki elementler bölünip çykýar.

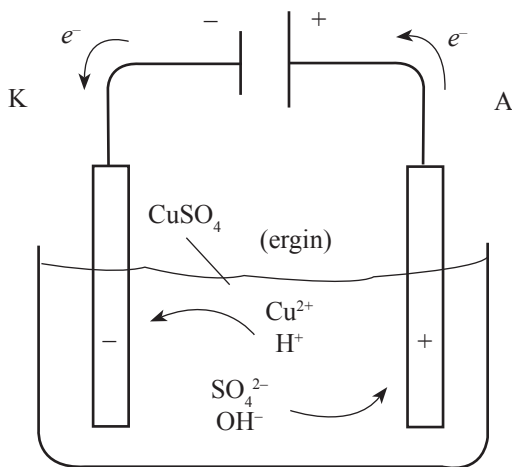
Mysal üçin, duzlaryň suwdaky ergini elektroliz edilende, şol bir wagtda katodyň üstüne, metalyň kationlary we suwuň molekulalarynyň ujypsyz dissosiasıýasy netijesinde emele gelen wodorodyň kationlary, anodyň üstüne bolsa, kislota galyndysynyň anionlary we suwuň gidroksid ionlary golaýlaşýar (5.10-njy surat).

Bu ýagdaýda katodda wodorod kationlary gaýtarylýar we wodorod bölünip çykýar:



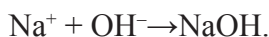
Anodda bolsa, hlorid ionlary okislenýär we hlor bölünip çykýar:



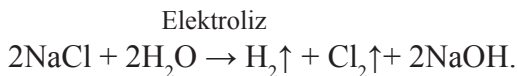


**5.11-nji surat. Mis (II) sulfatynyň
suw ergininiň elektroliziniň çyzgysy**

Erginde geçýän hadysa:



Umumy hadysa:

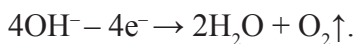


Eger mis sulfatynyň suw ergini inert elektrod bilen elektroliz (5.11-nji surat) edilse, onda aşakdaky ýaly hadysalar geçýär:

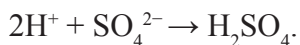
Katodda:



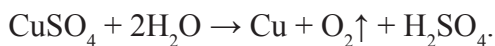
Anodda:



Erginde:



Umumy hadysa:

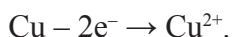


Elektrodlaryň özleriniň şol bir metaldan ýasap, olary bolsa elektrodyň öz ionlaryny saklaýan maddanyň erginine batyryp, elektroliz

edilse, mysal üçin, mis (II) sulfatynyň erginine mis elektrodларыny peýdalanyp olaryň üstünden bolsa, haýsydyr bir çeşmeden hemişelik tok goýberilse, şonda katodyň üstünde ergindäki misiň kationlary gaýtarylyp, mis bölünip çykar:



Anodyň üstünde bolsa mis eräp, misiň kationlary ergine geçer:



Şeýlelikde, erginde hiç hili üýtgeşiklik bolman, diňe elektrodларыň massasy üýtgär, ýagny anodyň massasy azalar, katodyň massasy bol-sa artar.

Katodyň üstünden geçýän hadysalar metalyň elektrohimi-gi güýjenme hatarynda ýerleşýän ýerine baglydyr. Şonda gaýtarylma hadysalary aşakdaky yzygiderlilikde bolup geçýär:

Li Rb K Ba Ca Na Mg Al Diňe suwuň düzüminden wodorod gysylyp çykarylýar	Mn Zn Cr Fe Co Pb H Metal gaýtarylýar we suwuň düzüminden wodorod gysylyp çykarylýar	Cu Hg Ag Pt Au Diňe metal gaýtarylýar
--	--	---

Elektroliz hadysasy geçende, adaty, toguň bellibir mukdary parallel hadysalaryň geçmegine harçlanýar. Şonuň üçin, bizi gyzyk-landyryan maddanyň bölünip çykýan mukdarynyň (massasynyň, mol sanynyň) Faradeýiň kanuny boýunça bölünip çykmaly mukdaryna bo-lan gatnaşygyna toga görä çykym diýilýär. Toga görä çykym, adaty, göterim hasabynda aňladylýar. Onuň üçin şol gatnaşyk boýunça alnan sany ýüze köpeltmeli:

$$\eta = \frac{G_{\text{pr}}}{G_{\text{teor}}} \cdot 100\% . \quad (5.54)$$

5.9. Metallaryň korroziýasy we oňa garşy göreş çäreleri

Daşky gurşawyň düzümindäki maddalaryň täsirinde metallaryň ulanylýan häsiýetleriniň ýitmegine, üýtgemegine ýa-da zaýalanmagy-na korroziýa diýilýär.

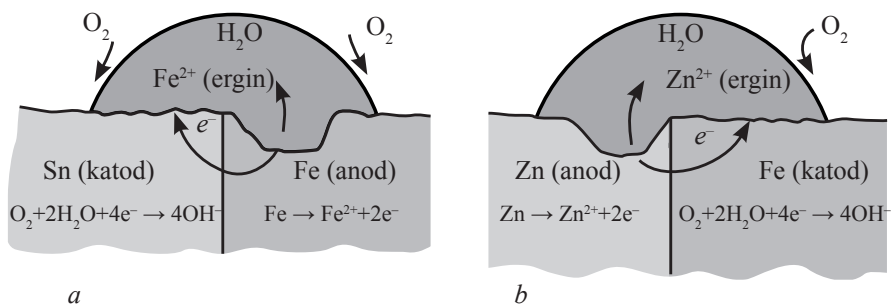
Mehanizmi boýunça metallaryň himiki we elektrohimi korroziýasy ýaly görnüşleri bar.

Himiki korroziýa – bu metal bilen metal däl elementiň özara täsirleşmegi bilen geçýän geterogen reaksiýa netijesinde metallaryň zaýalanmagydyr. Reaksiýa netijesinde, adatça, oksidler ýa-da duzlar emele gelýär.

Elektrohimi korroziýa – bu metallaryň düzüminde azda-kände beýleki metallaryň (elementleriň) garyndysynyň barlygy bilen baglanyşykly ýüze çykýan mikrogalwanik elementleriň işi netijesinde anodyň materialynyň eräp ergine geçmegi we şeýlelikde metalyň zaýalanmagydyr. Düzüminde beýleki metallaryň garyndysyny saklaýan erginler we işjeň ýa-da has işjeň däl metallaryň örtügi bilen örtülen metal enjamlary zyýanly gurşawda ulanylanda ýa-da açyk howada goýlanda elektrohimi korroziýanyň geçmegine şertler döreýär. Mysal üçin, haýsydyr bir ergin açyk howada goýlanda onuň üst ýüzünde howadaky suw buglary kondensirlenip, ol suw örtüginde bolsa howanyň düzümindäki uglerodyň (IV) oksidi, kükürt (IV) oksidi ýaly maddalar suw bilen özara täsirleşip gowşajyk konsentrasiýaly elektrolitiň erginini emele getirýär. Şonda ergin elektrolitiň erginine batyrylan ýaly bolýar. Ergindäki metallar özara gysga utgaşdyrylan bolany üçin mikrogalwanik elementler işläp başlaýar. Mysal üçin, düzüminde mis saklaýan demir ergini açyk gurşawda goýlupdyr diýeliň. Şonda demriň üstünde kondensirlenen suw örtüginde uglerodyň (IV) oksidi erän bolsun. Şu ýagdaýda aşakdaky ýaly elektrod reaksiýalary bolup geçýär:



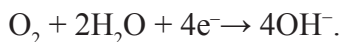
Şeýlelikde, işjeň metal anod hökmünde çykyş edip zaýalanýar. Anod bölümde hemişe bir görnüşli elektrod reaksiýasy, ýagny anodyň, materialynyň (işjeň metalyň) okislenmegi bolup geçýär. Katod bölümde bolsa, anod okislenmesi netijesinde boşadylan elektronlar baglanyşdyrylýar, ýagny gaýtarylma hadysasy bolup geçýär. Ýöne şol elektronlaryň baglanyşdyrylmagy gurşawyň reaksiýasyna görä dürli hili mehanizm bilen bolup geçýär. Mysal üçin, gurşawyň reaksiýasy turşy bolsa – wodorod depolýarlaşmagy, bitarap ýa-da aşgar bolsa –



5.12-nji surat. Elektrohimiýa korroziýa.

a – Goralýan metal – anod; *b* – Goralýan metal – katod

kislorod depolýarlaşmasy bolup geçýär. Kislorod depolýarlaşmagy aşakdaky ýaly bolup geçýär:



Metallaryň korroziýasy netijesinde dünýäde her ýylda millionlarça tonna metal zaýalanýar. Şonuň üçin, korroziýanyň garşysyna göreşmek hojalyk we döwlet bähbitli işdir. Korroziýanyň garşysyna göreşmegiň birnäçe netijeli çäreleri bardyr.

Olardan:

1. Metallaryň üstüni haýsydyr bir madda bilen örtüp ony howanyň ýa-da agressiw gurşawyň täsirinden izolirlemek;
2. Metalyň düzümini üýtgedip onuň korroziýa çydamlylygyny artdyrmak;
3. Metallaryň işleýän agressiw gurşawyna korroziýanyň tizligini haýalladýan maddalary (ingibitorlary) goşmak bilen gurşawyň düzümini üýtgetmek. Olar hem öz gezeginde birnäçe hususy goraýyş usullaryndan ybaratdyr.

VI bölüm

ÜST HADYSALARY WE ADSORBSIÝA

6.1. Üst ýüz hadysalaryna umumy häsiýetnama

Kondensirlenen maddalaryň üst ýüzünde erkin üst ýüz energiýasy diýlip at berilýän artykmaç energiýa bardyr. Dürli fazalaryň galtaşma araçäginde üst ýüz energiýasynyň azalmagy bilen birnäçe özakymlaýyn hadysalar bolup geçýär. Şol hadysalara üst hadysalary diýilýär. Üst hadysalaryny iki topara bölýärler:

- kondensirlenen maddalaryň üst ýüzüniň düzüminiň üýtgemän galmagy (diňe şekiliniň üýtgemegi) bilen bolup geçýän hadysalar. Olara kapillýar hadysalar, öllenmek, ýelmeşmek we beýlekiler degişlidir;

- kondensirlenen maddalaryň üst ýüzüniň düzüminiň üýtgemegi bilen bolup geçýän hadysalar. Olara sorbsion hadysalar: adsorbsiýa, absorbsiýa, kapillýar kondensasiýa we hemosorbsiýa degişlidir.

Kondensirlenen maddalaryň içinde (göwrümünde) ýerleşen molekulanyň ýagdaýy onuň üst ýüzünde ýerleşen molekulanyň ýagdaýyndan düýpgöter tapawutlanýar. Içde ýerleşen molekulanyň töweregindäki molekulalaryň islendigi bilen täsirleşme (çekişme) güýji birmeňzeşdir. Şonuň üçin, suwuklyklaryň göwrümündäki molekulalaryň islendik ugur boýunça hereketi energiýanyň bölünip çykmagy ýa-da siňdirilmegi bilen bagly dälendir. Suwuklyklaryň üst ýüzünde ýerleşen molekulanyň gapdalyndaky we içdäki molekulalar bilen çekişme güýji beýleki fazanyň molekulalary bilen çekişme güýjünden uludyr. Şonuň üçin üst ýüzündäki molekulalar suwuklygyň içine tarap dartylýarlar we şol sebäpli suwuklygyň maýdaja damjalarynyň şar görnüşi bardyr.

Göwrümi hemişelik bolan kondensirlenen maddanyň üst meýdanyny artdyrmak üçin bellibir mukdarda energiýa harçlap, molekulalara güýçlere garşy iş edilýär. Izotermiki şertlerde şol iş (W) erkin üst energiýasynyň artmagyna deňdir:

$$dW = \sigma ds, \quad (6.1)$$

bu ýerde σ – proporsionallyk koeffisiýenti.

Ol hemişelik temperaturada, göwrümde we düzümde üst meýdanyny (s) artdyrmak üçin edilen işiň degişli artdyrylan üst meýdanyna bolan gatnaşygyna deňdir:

$$\sigma = \frac{dW}{ds}. \quad (6.2)$$

Ol san taýdan Gelmgolsyň udel üst erkin energiýasyna deň bolup, suwuklyk-gaz üst ýüz araçägi üçin üst dartylmasy, kondensirlenen fazalaryň araçägi üçin bolsa, faza ara dartylmasy diýilýär. Üst dartylmasynyň ölçeg birligi – energiýa/meýdan (J/m^2 , erg/sm^2 we ş.m.) ýa-da güýç/uzynlyk (N/m).

Erkin üst energiýasy kondensirlenen maddalaryň bölejikleriniň möçberine baglydyr, sebäbi udel üst meýdany bölejikleriň möçberine (diametrine) ters ýa-da sistemanyň dispersliligine göni proporsionaldyr:

$$s_{ug} = k \frac{1}{a} = kD, \quad (6.3)$$

bu ýerde a – bölejikleriň diametri; D – sistemanyň dispersliligi; k – hemişelik san.

Şar şekilli bölejikler üçin $k = 6$. Doly üst meýdanyny tapmak üçin deňlemäni (6.3) berlen göwürüme köpeldilýär.

Suwuklyklaryň üst dartylmasyny dürli usullar bilen kesgitläp bolýar. Gaty haldaky maddalaryň erkin üst ýüz energiýasyny gös-göni usul bilen kesgitläp bolmaýar. Gös-göni däl usullar bilen kesgitlenen gaty maddalaryň udel üst erkin energiýasy suwuklyklaryňka garanda has uludyr. Suwuklyklaryň üst dartylmasy, adatyça, olaryň molekularynyň arasyndaky baglanyşygyň tebigatyna baglydyr.

Iki dürli suwuklygyň galtaşma araçäginde ýüze çykýan faza ara dartylmasy üçin Antonowyň düzgüni adalatlydyr. Bu düzgüne görä, eger-de bir suwuklyk beýleki suwuklyk bilen çakli mukdarda

gatyşyp bir-birinde doýan ergini emele getiren bolsalar, onda ol doýan erginleriň galtaşma araçäginde ýüze çykan faza ara dartylmasy şol iki doýan erginleriň howa (gaz) bilen galtaşma araçäginde ýüze çykýan üst dartylmalarynyň tapawudyna deňdir:

$$\sigma_{\text{suwuk} - \text{suwuk}} = \sigma_{\text{suwuk} - \text{gaz}}^{(1)} - \sigma_{\text{suwuk} - \text{gaz}}^{(2)}. \quad (6.4)$$

Suwuklyklaryň bir-birinde ereýjiliginiň artmagy bilen faza ara dartylmasy kiçelýär.

Kondensirlenen maddalaryň üst ýüzüniň umumy energiýasy iki sany düzüme bölünýär, ýagny erkin üst ýüz energiýasyndan we ýylylyk görnüşindäki energiýadan ybaratdyr. Degişlilikde, erkin üst energiýasy erg/sm^2 aňladylan üst dartylmasyň umumy üst meýdanyna köpeldilmegine deňdir. Energiýanyň ýylylyk bölegi bolsa, giňeldilýän üst meýdanynyň temperaturasyny hemişelik saklamak üçin berilýän ýylylyga deňdir. Hemişelik göwrümde üst meýdanynyň birliginiň doly energiýasy Gibbs-Gelmgoľsyň deňlemesi bilen kesgitlenýär:

$$\varepsilon = \sigma - T \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_v, \quad (6.5)$$

bu ýerde $d\sigma/dT$ – temperaturanyň üýtgemesi bilen üst dartylmasyň üýtgemesi. Ol ululygyň hemişe otrisatel bahasy bolup, ol erkin üst energiýasynyň üstüne goşulýar.

Temperatura artdyrylanda hereketlenýän molekulalaryň kinetik energiýasy artýar, suwuklyklaryň üst dartylmasy bolsa, kemelýär. Haçanda temperatura kritiki temperatura (jisimiň suwuk halýndan gaz halyna geçiş temperaturasy) golaýlasa, onda galtaşma dartylmasy hem nola deň bolýar. Köp maddalar üçin temperaturanyň artmagyna görä üst dartylmasyň üýtgemegi (kemelmegi) aşakdaky formula boýunça bolup geçýändigini tejribede subut edilendir:

$$\frac{d\sigma}{dT} = \alpha \sigma_0, \quad (6.6)$$

bu ýerde σ_0 – saýlanyp alnan başky temperaturada suwuklygyň üst dartylmasy; α – hemişelik san bolup, onuň bahasy $0,002 - 0,004 \text{ K}^{-1}$ çemesidir.

(6.5) we (6.6) deňlemeler esasynda käbir temperatura aralygynda doly üst erkin energiýasynyň temperatura bagly dälidigi baradaky netijä gelmek bolar.

Dürli fazalar bir-birleri bilen galtaşanlarynda olaryň molekularynyň özara täsirleşmesi netijesinde ol fazalaryň arasyndaky baglanyşyk (ýelmeşmek) ýüze çykýar. Ol hadysa adgeziýa diýilýär. Şol bir fazanyň molekullarynyň arasyndaky ýelmeşme hadysasy-na bolsa, kogeziýa diýilýär. Ýelmeşen dürli fazalary ýa-da şol bir fazanyň böleklerini, biri-birinden aýyrmak üçin bellibir mukdarda energiýa harçlanyp iş edilýär. Şol işe degişlilikde adgeziýanyň we kogeziýanyň işi diýilýär. Adgeziýanyň işi Wa Dýupreniň formulasy bilen kesgitlenilýär:

$$W_a = \sigma_{\text{suwuk} - \text{gaz}} + \sigma_{\text{gaty} - \text{gaz}} - \sigma_{\text{gaty} - \text{suwuk}} \quad (6.7)$$

bu ýerde $\sigma_{jg}, \sigma_{Tg}, \sigma_{Tj}$ – degişli fazalaryň arasyndaky üst dartylmasy.

Diýmek, adgeziýanyň işi suwuk – gaz we gaty – gaz üst ýüz araçägindäki Gelmgolsyň udel üst erkin energiýasynyň jeminden gaty madda – suwuklyk üst araçägindäki udel üst erkin energiýasynyň aýrylmagyna deňdir.

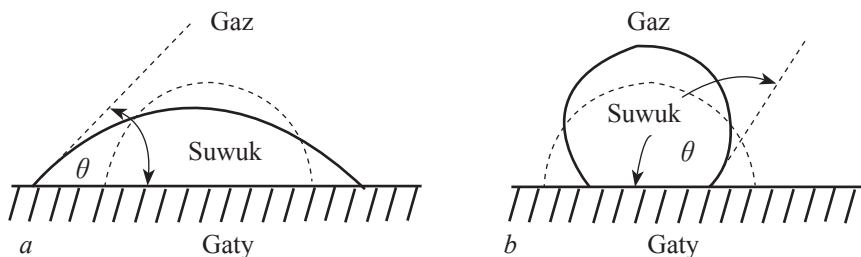
Kogeziýanyň işi W_k bu iki sany täze suwuklyk – gaz üst ýüz araçäginin emele gelmegine harçlanýan işdir:

$$W_k = 2\sigma_{\text{suwuk} - \text{gaz}} \quad (6.8)$$

Iki dürli gaty maddanyň arasyndaky adgeziýa, adatça, örän ujypsyzdyr. Şonuň üçin deňlemäni iki dürli gaty jisimiň galtaşma üst araçäginde ýüze çykýan baglanyşygy häsiýetlendirmek üçin ulanyp bolmaýar. Sebäbi, gaty jisimleriň üst ýüzi nätekiz bolany üçin, olaryň galtaşma üst ýüz meýdanyna garanda, galtaşýan molekullaryň paýyna düşýän üst meýdanynyň has kiçidigi bilen düşündirilýär.

Şol bir wagtda üç dürli fazalar özara galtaşýan bolsalar, olaryň arasyndaky deňagramlylyk üç fazanyň özara adgeziýasynyň ululygy bilen kesgitlenýär. Gaty maddanyň üstündäki suwuklyk damjasynyň özüni alyp barşynyň iki ýagdaýyna gözegçilik edeliň.

Birinji ýagdaýda gaty jisim – gaz üst ýüz araçägindäki erkin üst energiýasy gaty jisim – suwuklyk üst ýüz araçägindäki erkin üst energiýasyndan uly bolany üçin, sistema energiýasyny azaltmaga ymtylýar.



6.1-nji surat. Gaty maddanyň üstünde suwuklyk damjasyňyň özüni alyp barsyňyň iki ýagdaýy:

a – suwuklygyň gaty maddanyň ölemegi; *b* – suwuklygyň gaty maddanyň ölemezligi (damjanyň başlangyç ýagdaýy ştrihlenendir)

Bu ýagdaýda, ýagny $\sigma_{\text{gaty} - \text{gaz}} > \sigma_{\text{gaty} - \text{suwuk}}$ bolsa, onda suwuklygyň gaty maddanyň üst ýüzüne ýaýylmagy (üst ýüzi boýunça akmagy), tä monomolekulýar gatlak emele gelyänçä, tükeniksiz dowam edýär. Netijede, suwuklyk gaty maddanyň üst ýüzünü örtmäge ymtylýar ýa-da başgaça öllenýär.

Ikinji ýagdaýda, ýagny $\sigma_{\text{gaty} - \text{gaz}} < \sigma_{\text{gaty} - \text{suwuk}}$ bolup, sistemanyň erkin üst erkin energiýasynyň azalmagy gaty jisim bilen suwuklygyň galtaşma üst meýdanynyň kiçilmegine getirýär. Ol damjanyň bir ýere çekilmegine, ýygnanmagyna getirýär. Bu ýagdaýda suwuklyk gaty jismi ölemeýär, özi bolsa, mümkin boldugyça şar görnüşini almaga ymtylýar.

Eger $\sigma_{\text{gaty} - \text{gaz}} \approx \sigma_{\text{gaty} - \text{suwuk}}$ şert berjaý edilse, onda bellibir wagtdan soň damjanyň gaty maddanyň üst ýüzi boýunça akmasy togtayar. Bu ýagdaý aralyk ýagdaýdyr.

Suwuklygyň gaty maddanyň üstüni ölleýşi, üç fazanyň birleşýän nokady boýunça geçirilen galtaşma çyzygynyň gaty madda görä emele getiren burçy boýunça kesgitlenýär. Şonda burçuň ululygy hasaplananda galtaşma çyzygynyň suwuklyk damjasy tarapyndan burçy alynmalydyr. Şol burça başgaça öllenmek burçy hem diýilýär. Deňagramlylyk ýagdaýynda şol burçuň kosinusy aşakdaky deňleme bilen aňladylýar.

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{gaty} - \text{gaz}} - \sigma_{\text{gaty} - \text{suwuk}}}{\sigma_{\text{suwuk} - \text{gaz}}} \quad (6.9)$$

Şu deňlemä Ýunguň deňlemesi diýilýär. Bu deňleme öllenmegiň şertini görkezýär.

Gaty madda – suwuklyk we gaty madda – gaz üst ýüz araçäklerindäki erkin üst erkin energiýasyny hasaplamagyň kyndygy sebäpli, öllenmegiň şertini adgeziýanyň we kogeziýanyň işiniň üsti bilen aňlatmak has amatlydyr. Onuň üçin (6.9) deňlemelerden aşadaky deňlemäni alarys:

$$W_a = \sigma_{\text{suwuk} - \text{gaz}} (1 - \cos \theta). \quad (6.10)$$

(6.10) deňlemeden peýdalanyň, tejribe usuly bilen tapylan $\sigma_{\text{suwuk} - \text{gaz}}$ we $\cos \theta$ esasynda adgeziýanyň işini hasaplap bolýar. Suwuklygyň gaty jisimi ölleýändigini ýa-da öllenmeýändigini üst dartylmalarynyň tapawudy we öllenme burçy boýunça kesgitlenýär:

– Eger-de $\sigma_{\text{gaty} - \text{gaz}} > \sigma_{\text{gaty} - \text{suwuk}}$; $\theta < 90^\circ$ bolsa, onda suwuklyk öllenýär;

– Eger-de $\sigma_{\text{gaty} - \text{gaz}} < \sigma_{\text{gaty} - \text{suwuk}}$; $\theta > 90^\circ$ bolsa – öllenmeýär;

– Eger-de $\sigma_{\text{gaty} - \text{gaz}} = \sigma_{\text{gaty} - \text{suwuk}}$; $\theta = 90^\circ$ bolsa – aralyk ýagdaý.

Şeýlelikde, gaty jisimleriň suwuklyklar bilen öllenmeginiň şertleri aşadakylardyr:

1. Suwuklygyň molekullarynyň arasyndaky täsirleşme güýji gowşak (ýa-da adgeziýadan kogeziýa kiçi) bolmalydyr;
2. Suwuklyklaryň üst ýüz dartylmasy kiçi bolmaly;
3. Gaty maddanyň üst ýüzüniň tebigaty öllenýän suwuklygyň tebigatyna golaý bolsa, onda ol degişli suwuklyk bilen oňat öllenýär.

Suwuklyklar bilen oňat öllenýän gaty maddalaryň üst ýüzüne liofil üst ýüzi, öllenmeýänlerine bolsa, liofob üst ýüzi diýilýär.

Eger-de gaty jisimi suwuklygyň içine goýberilse, ol öllenýär. Şonda, gaty jisim – gaz üst ýüz araçägi ýitýär we gaty jisim – suwuklyk üst ýüz araçägi ýüze çykýar. Gaty jisim – gaz üst ýüz araçäginin doly üst erkin energiýasynyň, soňky emele gelen üst erkin energiýasyna garanynda uludygy sebäpli, öllenmek netijesinde, öllenmek ýylylygy diýlip atlandyrylýan energiýa ýylylyk görnüşinde bölünip çykýar.

Gaty jisimleriň suwuklyklar bilen öllenmegini öwrenmegiň durmuşda ähmiýeti uludyr. Öllenýän we öllenmeýän gaty jisimleriň ikisiniň hem ähmiýeti uludyr. Awtomobilniň aýnasy suw bilen öllenen

ýagdaýynda ýoluň oňat görünmegi üçin ähmiýetlidir. Ýagyşly günde eginbaşyň suw bilen öllenmedik halatynda sowuklamanyň önüni almakda ähmiýetlidir.

1-nji mysal. Massasy boýunça 75% benzol saklaýan benzolyň suwdaky emulsiýasynyň 5 gC-niň doly üst energiýasyny hasaplamaly. Şonda 313 K temperaturada benzolyň dispersliligi 2 mkm^{-1} deň. Benzolyň dykzylygy şol temperaturada $\rho = 0,858 \text{ g/sm}^3$, üst dartylmasy $\sigma = 32,0 \text{ mJ/m}^2$, üst dartylmasynyň temperatura koeffisiýenti $d\sigma/dT = -0,13 \text{ mJ/(m}^2 \cdot \text{K)}$.

Çözülişi:

Doly üst energiýasyny Gibbs-Gelmgolsyň deňlemesi boýunça hasaplaýarys:

$$\varepsilon = \sigma - T \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_v s.$$

a) Onuň üçin ilki bilen 5 g 75%-li benzolyň emulsiýasynyň üst meýdanyny hasaplaýarys:

$$s = 6dV = 8D \frac{m}{\rho} = \frac{6 \cdot 2 \cdot 10^6 \cdot 5 \cdot 0,75 \cdot 10^{-3}}{858} = 52,4 \text{ m}^2.$$

b) Doly üst energiýasyny hasaplaýarys:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \sigma - T \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_v s = (32 \cdot 10^{-3} - \\ &- (-0,13 \cdot 10^{-3}) \cdot 313) \cdot 52,4 = 3,81 \text{ J}. \end{aligned}$$

Jogaby: 3,81 J.

6.2. Suwuklyk – gaz üst araçägindäki adsorbsiýa

Ol suwuklyklaryň üst ýüzünde işjeň merkezleriň ýoklugy we adsorbatyň molekulalarynyň suwuklygyň üst ýüzünde bellibir nokatda fiksirlenmeýändigini bilen, adsorbsiýanyň beýleki görnüşlerinden tapawutlanýar. Adsorbsiýanyň bu görnüşi hem erkin üst energiýasynyň azalmagy bilen bolup geçýär. Şonuň üçin ony udel üst energiýasynyň – suwuklyklaryň üst dartylmasynyň üýtgemesi boýunça häsiýetlendirip bolýar. Şeýle baglanyşyk Gibbsiň we Şişkowskiniň deňlemelerinde aýdyň görünýär.

Gibbsiň deňlemesi adsorbsiýa (I) bilen üst dartylmasy (σ) ýaly möhüm ululyklaryň arasyndaky baglanyşygy görkezýär. Gibbsiň deňlemesini çykarmak üçin ilki bilen suwuklyklaryň doly üst energiýasy üçin aşakdaky deňlemäni ýazalyň:

$$U = TS + \sigma s + \sum_i \mu_i n_i. \quad (6.11)$$

Doly üst energiýasynyň üst meýdanynyň üýtgemesine görä üýtgeýşini aşakdaky deňleme bilen aňladyp bolýar:

$$dU = TdS + \sigma ds + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (6.12)$$

(6.12) deňlemäni doly differensirläp alarys:

$$dU = TdS + SdT + \sigma ds + s d\sigma + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i. \quad (6.13)$$

(6.11) we (6.12) deňlemeleriň çep taraplary deň, diýmek, olaryň sag taraplary hem özara deňdirler. Onda olary deňläp aşakdaky deňlemäni alarys:

$$SdT + s d\sigma + \sum_i n_i d\mu_i = 0. \quad (6.14)$$

Eger temperatura hemişelik bolsa, onda (6.14) deňleme aşakdaky görnüşli alar (bu deňleme Gibbs-Dýugemiň deňlemesine kybapdaşdyr):

$$s d\sigma + \sum_i n_i \mu_i = 0. \quad (6.15)$$

Bu deňlemäniň ähli agzalaryny üst meýdanyna (s) paýlasak, aşakdaky deňlemäni alarys:

$$\frac{s d\sigma}{s} + \sum_i \frac{n_i}{s} d\mu_i = 0; \quad (6.16)$$

$$d\sigma + \sum_i \Gamma_i d\mu_i = 0 \quad (6.17)$$

ýa-da

$$d\sigma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i. \quad (6.18)$$

Eredijiden (1) we eredilen maddadan (2) ybarat bolan binar sistema üçin soňky deňlemäni şeýle ýazyp bolýar:

$$d\sigma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2. \quad (6.19)$$

Eger eredilýän madda eredijide eremeýän bolsa hem-de ergin özüniň iki komponentli doýan bugy bilen deňagramlylyk ýagdaýynda bolsa, onda eredijiniň (suwuň) göwrümindäki we erginiň üst ýüzündäki himiki potensialy üýtgemeyär, ýagny $d\mu_1 = 0$. Onda şol deňleme aşakdaky görnüşi alar:

$$d\sigma = -\Gamma_2 d\mu_2. \quad (6.20)$$

Bu deňlemä adsorbsiýa üçin Gibbsiň deňlemesi diýilýär.

Erginiň bir komponenti üçin himiki potensial aşakdaky deňleme bilen aňladylýar:

$$\mu = \mu_0(T) + RT \ln a. \quad (6.21)$$

Himiki potensialyň üýtgemesini aşakdaky ýaly ýazyp bileris:

$$d\mu = RT d \ln a. \quad (6.22)$$

Ýokarky deňlemeden himiki potensialyň üýtgemesini soňky deňlemede ýerinde goýup Gibbsiň deňlemesini alarys:

$$d\sigma = -\Gamma RT d \ln a \quad (6.23)$$

ýa-da

$$\Gamma = -\frac{a}{RT} \frac{d\sigma}{da}, \quad (6.24)$$

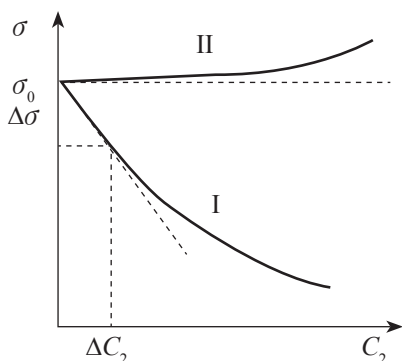
bu ýerde a – işjeňlik.

Gowşadylan erginlerde $a \approx c$ bolany üçin, ol deňlemäni özgerdip ýazyp bileris:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} \quad (6.25)$$

bu ýerde c – deňagramlyk ýagdaýynda eredilen maddanyň erginiň göwrümindäki konsentrasiýasy; $\frac{d\sigma}{dc}$ – üst dartylmasynyň konsentrasiýa görä üýtgemesi ýa-da eredilen maddanyň üst işjeňligi; R – uniwersal gaz hemişeligi; T – absolýut temperatura; Γ – adsorbsiýa.

Bu deňlemeden görnüşi ýaly, adsorbsiýa netijesinde üst dartylmasy konsentrasiýa görä peselýän bolsa, ýagny $\frac{d\sigma}{dc} < 0$ bolsa, onda adsorbsiýanyň položitel bahasy bardyr. Bu ýagdaý üst işjeň

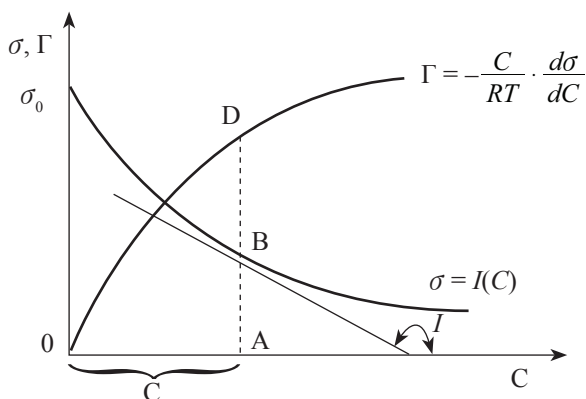


6.2-nji surat. Üst işjeňliginiň erginde erän maddalaryň konsentrasiýasyna baglylygy

maddalaryň adsorbsiýasyna gabat gelýär. Tersine, adsorbsiýa netijesinde üst dartylmasy konsentrasiýa göre artýan bolsa, onda adsorbsiýanyň otrisatel bahasy bardyr. Bu ýagdaý, ýagny $\frac{d\sigma}{dc} > 0$ üst işjeň däl maddalaryň özüni alyp barşyna gabat gelýär (6.2-nji surat).

Bu ýerde I – üst işjeň maddalarynyň adsorbsiýasynyň izotermasy; II – üst işjeň däl maddalaryň adsorbsiýasynyň izotermasy.

Eger-de üst dartylmasyň konsentrasiýa göre üýtgeýşiniň izotermasy belli bolsa, onda konsentrasiýanyň her bir bahasy üçin üst işjeňligini tapyp hem-de adsorbsiýany hasaplap bolýar (6.3-nji surat):



6.3-nji surat. Üst işjeň maddanyň adsorbsiýasynyň izotermasy

Bu ýerde $OA = C$; $\operatorname{tg} \varphi = -\frac{d\sigma}{dC}$.

Üst işjeň maddalaryň konsentrasiýasy pes bolsa, şol şertlerde üst dartylmasyňyň kiçelmesi konsentrasiýa göni proporsionaldyr:

$$\Delta = \sigma_0 - \sigma = kC. \quad (6.26)$$

Üst işjeň maddalaryň has uly konsentrasiýalary üçin 1908-nji ýylda G. Şişkowskiý şeýle tejribede ulanylan deňlemäni hödürledi:

$$\Delta = \sigma_0 - \sigma = a \ln(bC + 1), \quad (6.27)$$

bu ýerde Δ – üst dartylmasyň peselmesi; σ_0 – eredijiniň (suwuň) üst dartylmasy; σ – erginiň üst dartylmasy; a – hemişelik san; b – hemişelik san (ýa-da udel üst energiýasy); C – konsentrasiýa.

Şişkowskiniň deňlemesi nazary bilen hem oňat ylalaşýar, ýagny üst işjeň maddalaryň gomologik hatary üçin a hemişelik san üýtgemeyär, b hemişelik san bolsa, her indiki gomologik madda geçilende ýa-da uglewodorod zynjyry her $-\text{CH}_2-$ halka uzalanda 3-3,5 esse artýar.

Şişkowskiniň deňlemesini nazary ýol bilen Gibbsiň we Lengmýuryň deňlemelerinden aşakdaky yzygiderlilikde getirip çykaryp bolýar:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{kC}{1 + kC}; \quad (6.28)$$

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}; \quad (6.29)$$

$$\Gamma_{\max} \frac{kC}{1 + kC} = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}; \quad (6.30)$$

$$d\sigma = -\frac{\Gamma_{\max} kC RT dC}{C(1 + kC)}; \quad (6.31)$$

$$\int_{\sigma_0}^{\sigma} d\sigma = -\Gamma_{\max} kRT \int_{c_0}^c \frac{1}{1 + kC} dC; \quad (6.32)$$

$$\sigma_0 - \sigma = -\Gamma_{\max} kRT \ln(1 + kC) \quad (6.33)$$

ýa-da

$$\sigma_0 - \sigma = a \ln(1 + kC). \quad (6.34)$$

Soňky alnan deňlemäniň we Şişkowskiniň deňlemesiniň manysy birmenşeşdir.

Eredilende eredijiniň üst dartylmasyny peseldýän maddalara üsti işjeň maddalary diýilýär. Üst işjeň däl maddalar bolsa, eredilende üst dartylmasyny artdyrýarlar. Diýmek, ähli maddalary suwuklyk-gaz üst ýüz araçäginde položitel ýa-da otrisatel adsorbirlenýändigine göz önünde tutup, iki sany uly topara:

- 1) üst işjeň maddalara;
- 2) üst işjeň däl maddalara bölýärler.

Dürli hili maddalaryň eredijiniň üst dartylmasyna täsirini aşakdaky ýaly göz önüne getirmek bolar.

Eger erediji suw bolsa, suw-howa üst ýüz araçäginde, köplenç, polýarlylygy suwuňkydan kiçi bolan birnäçe organiki maddalar üst işjeň madda hökmünde çykyş edýärler.

Ol maddalar suwda gowy eremeýär.

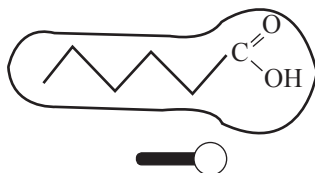
Bir gapdalynda polýar funksional topary, beýleki gapdalynda bolsa, uzyn uglewodorod zynjyry bolan organiki kislotalar we olaryň duzlary (sabyňlar), aldegidler, spirtler, aminler we beýleki difil gurluşly organiki maddalar suw-howa üst ýüz araçägi üçin tipiki üst işjeň maddalarydyr.

Üst işjeň maddalaryň möhüm aýratynlyklarynyň biri olaryň gurluşynyň difilligidir, ýagny olaryň funksional toparynyň saklanýan böleginiň gidrofil, uzyn uglewodorod radikalyny saklaýan böleginiň bolsa, gidrofob häsiýeti bardyr (6.4-nji surat).

Üst işjeň däl maddalaryň molekulalary (adatça elektrolitler) suwda gowy ereýär. Şonuň üçin hem olaryň molekulalary suwuň üst ýüzünden göwrümüne tarap gitmäge ymtylýar.

Üst işjeň maddalary, molekulasyň haýsy bölegi bilen suwuklygyň üst ýüzi bilen täsirleşýändigine garap, kationy işjeň, aniony işjeň we ionogen däl üst işjeň maddalaryna bölünýär. Üst işjeň maddalaryň uglewodorod radikalynyň uzynlygy olaryň üst işjeňligine güýçli täsir edýär.

XIX asyryň ahyrlarynda tejribe maglumatlaryň esasynda Dýuklo we Traube işjeň maddalaryň uglewodorod radikalynyň uzynlygynyň



6.4-nji surat. Üst işjeň maddanyň molekulasyň gurluşy

her – CH_2 – topara uzalmagy bilen olaryň üst işjeňliginiň 3–3,5 esse artýandygyny ýüze çykardylar (Traubeniň düzgüni). Şeýle düzgüniň ýüze çykmagynyň sebäbi, uglewodorod radikalynyň uzalmagy bilen organiki maddalaryň suwda ereýjiligi peselýär hem-de olaryň ereýjiligi näçe pes bolsa, şonça erginiň üst ýüzüne çykмага ymtylýar.

Traubeniň düzgüni otag temperaturasynda maddalaryň suw erginleri üçin adalatlydyr. Şol maddalaryň (üst işjeň maddalaryň) polýar däl eredijilerdäki erginleri üçin Traubeniň düzgüni tersine öwrülýär. Sebäbi gomologik hataryň wekilleriniň uglewodorod radikalynyň uzynlygynyň artmagy bilen olaryň polýar däl eredijilerde ereýjiligi artýar.

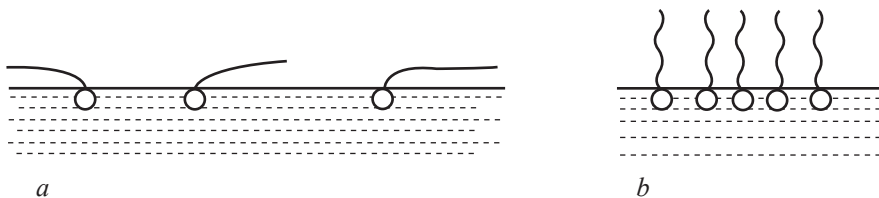
Suwuň çäksiz giň üst ýüzüne, molekulalaryň özara çekişme güýji suwuň molekulalary bilen çekişme güýjüne garanda uly bolan, ýag damjasy damdyrylsa, ol linza görnüşini alýar. Oňa derek, molekulalaryň özara çekişme güýji suwuň molekulalary bilen çekişme güýjünden gowşak bolan üst işjeň maddanyň damjasy damdyrylsa, ol suwuň üst ýüzüni ölläp, ýukajyk birmolekulaly gatlagy emele getirýänçä ýaýraýar. Suwuň üst ýüzünde emele gelen birmolekulaly örtük (üst işjeň maddasynyň emele getiren örtügi) üç hili, ýagny gaz, suwuklyk we gaty halda bolup biler. Birmolekulaly örtügiň agregat ýagdaýy örtügi emele getiren maddanyň molekulalarynyň özara täsirleşme güýjüne baglydyr.

Eger molekulalaryň özara çekişme güýji ujypsyz bolsa, onda üst ýüz işjeň maddanyň molekulalary, mümkin bolan ähli üst meýdany eýeleýärler we şeýlelikde, olar biri-birinden mümkin bolan uzak aralyga daşlaşýarlar. Şol molekulalar biri-birinden garaşsyz ýagdaýda suwuň üst ýüzünde iki ölçeg boýunça erkin hereketlenýär. Üst işjeň maddanyň molekulalarynyň şeýle ýagdaýyny özüne mahsus bolan basyşly ikiölçegli gaz hökmünde göz önüne getirmek bolar. Difil gurluş üst işjeň maddanyň molekulasy gidrofil tarapy suw bilen täsirleşip, gidratlaşýar we şeýlelikde, ol suwa çümen ýagdaýyndadyr, gidrofob häsiýetli uglewodorod radikaly bolsa, suwuň üst ýüzünde ýatgynlygyna ýatandyr. Sebäbi gidrofob häsiýetli bolsa-da, uglewodorod radikaly bilen suwuň molekulalarynyň arasynda täsirleşme (çekişme) güýji bardyr (6.5-nji surat).

Gaz halyndaky örtügi, köplenç, uglewodorod radikalyndaky, uglerod atomlarynyň sany 12-den 20-ä çenli bolan üst işjeň maddalary emele getirýärler. Iki we üçölçegli gazlaryň esasy meňzeşlikleriniň biri olaryň ikisi-de real gaz halynyň deňlemesine boýun egýänligidir.

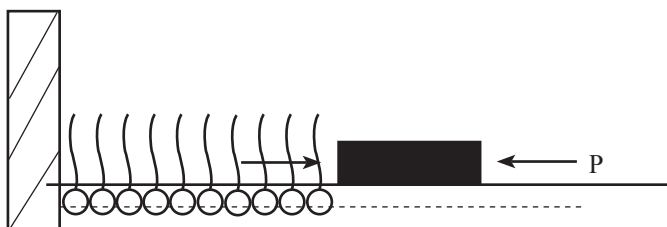
Suwuň üst ýüzünde üst işjeň maddanyň konsentrasiýasy artdyrylsa, molekulalaryň sanynyň artmagy bilen baglanyşyklylykda, olar bir-birleri bilen ýelmeşip, iri kondensirlenen toplumlary emele getirýärler. Şonda molekulalaryň konsentrasiýasy näçe artsa, şonça bir-birine wertikal ugur boýunça ugrugyp başlaýarlar. Molekulalaryň käbiri bolsa, adajyklardan üzülip aýrylyp, olaryň arasyndaky boşlukda suwuň üst ýüzüne görä parallel ýagdaýy eýelemegi ýa-da gaz halyna geçmekligi hem mümkindir. Şu ýagdaý suwuk halyndaky maddalaryň bugarmagyna ýa-da gaty halyndaky maddalaryň sublimasiýasyna meňzeşdir. Adatça, otag temperaturasynda, uglewodorod radikalyndaky uglerod atomlarynyň sany 20-den 24-e çenli bolan üst işjeň maddalary kondensirlenen örtügi emele getirýärler. Konsentrasiýasy mundan beýläk artdyrylmagy netijesinde doýan adsorbsion gatlak ýa-da dykyz bir molekulýar gatlakly örtük emele gelýär. Şol şertde molekulalaryň hemmesi suwuň ýüzünde dikligine, uglewodorod radikaly howa tarap bakyp duran, ýagdaýda ýerleşendirler. Şonda molekulanyň eýeleýän meýdany üst işjeň maddanyň molekulasyndaky uglewodorod radikalyňyň uzynlygyna bagly dälidir. Maksimal adsorbsiýanyň ululygy gomologik hataryň hemme agzalary üçin birmeneňe bahasynyň bardygyny (6.5-nji b surat) görmek bolar:

Lengmýuryň terezisiniň kömegi bilen üst işjeň maddalarynyň molekulasyňyň eýeleýän meýdanyny we molekulanyň möçberini kesgitläp bolýar (6.6-njy surat).



6.5-nji surat. Üst işjeň maddanyň molekulalarynyň suwuklygyň üstüne adsorbsiýasy netijesinde birmolekulýar gatlagyň emele gelmegi

(a – üst işjeň maddanyň konsentrasiýasy pes bolanda;
b – üst işjeň maddanyň konsentrasiýasy bir molekulýar galyňlykdaky gatlagy emele getirmäge ýeterlik bolanda)



6.6-njy surat. Molekulanyň eýeleýän
üst meýdanynyň kesgitlenilişi

Suwuklygyň üstünde üst işjeň maddalaryň emele getiren bir molekulýar (monomolekulýar) gatlagy özüni ikiölçegli gaz ýaly alyp barýar. Arassa suwuň üst dartylmasy bilen üsti monomolekulýar gatlag bilen örtülen suwuň üst dartylmasynyň tapawudy üst basyşyna deňdir.

$$\pi = \sigma_0 - \sigma \quad (6.35)$$

Bir molekulýar gatлага daşdan P güýç bilen täsir edip gysylsa, onda örtügiň meýdany kiçelýär we üst basyşy artýar.

Monomolekulýar gatlagyň üst konsentrasiýasy (Γ) üst işjeň maddanyň eredilen mukdarynyň onuň emele getiren üst örtüginin meýdanyna bolan gatnaşygyna (mol/sm^2) deňdir:

$$\Gamma = \frac{n}{s} \quad (6.36)$$

Üst konsentrasiýasy 1 mol bolan üst işjeň maddanyň emele getiren meýdanyna ters proporsionaldyr.

$$s = \frac{1}{\Gamma} \quad (6.37)$$

Eger suwuklygyň üstündäki üst işjeň maddanyň konsentrasiýasy örän az bolsa, onda onuň üst basyşynyň örtüginin eýeleýän meýdanyna (ýa-da başgaça ikiölçegli gazyň göwrümüne) köpeltmek hasyly uniwersal gaz hemişeliginiň absolýut temperaturasynyň köpeltmek hasylyna deňdir (Mendeleyew-Klapeýronyň deňlemesi):

$$\pi s = RT. \quad (6.38)$$

Soňky alnan deňleme (6.38) boýunça tapylan üst meýdanyny Awogadronyň sanyňa bölmek bilen bir sany molekula tarapyndan eýelenen üst meýdany tapyp bolýar. Eger-de şol ululyk dykyz gatlak üçin hasaplansa, onda molekulanyň öz hususy möçberini hem kesgitläp bolýar. Onuň üçin basyş bilen meýdanyň $P = f(s)$ arasyndaky funksional baglanyşygyň izotermasynda basyşyň güýçli artmagyna gabat gelýän meýdan tapylýar. Şol meýdan bilen suwuklyk-gaz üst araçäginde bir sany molekulanyň eýeleýän üst meýdanynyň (s_0) arasyndaky baglanyşyk aşakdaky deňleme bilen aňladylýar:

$$s_0 = \frac{s}{N_A \left(\frac{m}{M} \right)}, \quad (6.39)$$

bu ýerde m – eýeleýän üst meýdanyny ölçemek üçin alnan maddanyň massasy; M – şol maddanyň molýar massasy.

2-nji mysal. Suwda erän maddanyň simap-suw üst araçäginde bolup geçýän adsorbsiýa hadysasy Lengmýuryň deňlemesine boýun egýär. Üst işjeň maddanyň konsentrasiýasy $0,2 \text{ mol/l}$ -e deň bolanda, simabyň ergin bilen araçäginiň şol maddanyň molekulalary bilen doldurylyş derejesi $\theta = 0,5$. Üst işjeň maddanyň konsentrasiýasy $0,1 \text{ mol/l}$ -e deň bolsa, onda 298 K temperaturada, simabyň ergin bilen üst araçägindäki üst dartylmasyny hasaplamaly. Simabyň suw bilen üst araçägindäki üst dartylmasy $0,373 \text{ J/m}^2$. Üst işjeň maddanyň molekulasyň eýeleýän meýdanynyň predel bahasy $s_0 = 0,20 \text{ nm}^2$.

Çözülişi.

a) Lengmýuryň deňlemesindeki k hemişeligi hasaplaýarys:

$$\theta = \frac{kc}{1 + ks}.$$

Şu ýerden:

$$k = \frac{\theta}{c(1 - \theta)} = \frac{0,5}{0,2(1 - 0,5)} = 5 \text{ l/mol}.$$

Monomolekulýar gatlagyň sygymyny hasaplaýarys:

$$\text{b) } \Gamma_{\max} = \frac{1}{c_0 N_A} = \frac{1}{20 \cdot 10^{-20} \cdot 6,03 \cdot 10^{23}} = 8,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^2.$$

ç) Üst dartylmasyny Şişkowskiniň deňlemesi boýunça hasaplaýarys:

$$\begin{aligned}\sigma &= \sigma_0 - \Gamma_{\max} RT \ln(1 + kc) = 0,373 - \\ &- 8,3 \cdot 10^{-6} \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot \ln(1 + 5 \cdot 0,1) = \\ &= -0,73 - 2,05 \cdot 10^{-2} \cdot \ln 1,5 = 0,365 \text{ J/m}^2.\end{aligned}$$

Jogaby: 0,385 J/m².

6.3. Gaty madda-gaz we gaty madda-suwuklyk üst araçäklerinde geçýän adsorbsiýa

Kondensirlenen maddalaryň beýleki fazalar bilen galtaşma üst ýüz araçäginde gaz şekilli, suwuk halyndaky ýa-da erginde erän maddalaryň toplanmak hadysasyna adsorbsiýa diýilýär. Adsorbsiýa hadysasy gaty madda-suwuklyk, gaty madda-gaz, suwuklyk-suwuklyk, suwuklyk-gaz galtaşma üst ýüz araçäklerinde bolup geçýär. Şonda maddalar haýsy fazanyň üst ýüzünde toplanýan bolsa, şol faza adsorbent, toplanýan maddanyň özüne bolsa adsorbat diýilýär).

Gaz şekilli, suwuk haldaky ýa-da erginde erän maddalaryň kondensirlenen maddalaryň бүтін göwrümüne toplanmak hadysasyna adsorbsiýa diýilýär.

Gaty jisimleriň porlarynda we kapillýarlarynda gaz şekilli ýa-da bug halyndaky maddalaryň kondensirlenmegine kapillýar kondensasiýa diýilýär.

Kondensirlenen maddalaryň üst ýüzünde himiki birleşmeleriň emele gelmegi bilen geçýän adsorbsiýa hemosorbsiýa diýilýär.

Üst ýüzüniň düzüminiň üýtgemegi bilen bolup geçýän üst ýüz hadysalaryň içinde adsorbsiýa hadysasy has ähmiýetlidir. Adsorbent bilen adsorbtiwiň bölejikleriniň arasynda ýüze çykýan baglanyşygyň tebigatyna görä adsorbsiýa hadysasy öwrülişikli ýa-da öwrülişiksiz bolup biler.

Ýagny adsorbent bilen adsorbtiwiň bölejikleriniň arasynda ýüze çykýan baglanyşyk Wan-der-Waals güýçlerine degişli bolsa, şeýle adsorbsiýa fiziki adsorbsiýa diýilýär. Fiziki adsorbsiýa öwrülişiklidir.

Adsorbent bilen adsorbtiwiň bölejikleriniň arasynda ýüze çykýan baglanyşyk himiki baglanyşyklara degişli bolsa, şeýle ad-

sorbsiýa himiki adsorbsiýa ýa-da hemosorbsiýa diýilýär. Himiki adsorbsiýa öwrülişiksizdir.

Adsorbsiýanyň tersine bolan hadysa desorbsiýa diýilýär.

Fiziki we himiki adsorbsiýa diňe bir emele gelýän baglanyşygyň tebigaty boýunça däl-de, eýsem baglanyşygyň energiýasy boýunça hem tapawutlanýarlar.

Adsorbsiýa hadysasy ilkinji gezek XVIII asyryň ikinji ýarymynda, ýagny 1773-nji ýylda swed alymy Şeýele, 1777-nji ýylda fransuz alymy Fontana, 1785-nji ýylda rus alymy T. Ý. Lowis tarapyndan açylýar. XX asyryň başlaryna çenli amerikan alymy Gibbs adsorbsiýanyň termodinamiki taglymatyny işläp düzdi. Adsorbentiň üstüne adsorbirlenen maddanyň mukdary, ýagny adsorbsiýanyň ululygy, adsorbentiň we adsorbatyň tebigatyna, adsorbentiň üst meýdanyna, adsorbatyň konsentrasiýasyna (ýa-da basyşyna) we temperatura baglydyr.

Adatça, temperaturanyň artmagy bilen adsorbsiýa peselýär, ýagny onuň tersine bolan hadysa – desorbsiýa güýçlenýär. Temperatura hemişelik bolanda adsorbsiýanyň ululygy adsorbirlenýän gaz şekilli maddanyň basyşyna ýa-da konsentrasiýasyna baglylygyny görkezýän grafige adsorbsiýanyň izotermasy diýilýär. Adsorbsiýanyň ululygy adsorbatyň *mol* (ýa-da *mmol*) mukdarynyň adsorbentiň üst meýdanyna ýa-da massasyna bolan gatnaşygy boýunça kesgitlenýär. Şonuň üçin adsorbsiýanyň ölçeg birligi *mol/sm²* ýa-da *mol/g* bolup biler.

Adsorbsiýa hadysasy, adatça, ýylylygyň bölünip çykmagy bilen bolup geçýän ekzotermik hadysadyr. Şonuň üçin adsorbsiýa netijesinde bölünip çykýan ýylylyk mukdary (adsorbsiýanyň integral ýa-da differensial ýylylygy) adsorbsiýa hadysasynyň möhüm häsiýetnamalarynyň biridir. Ol adsorbatyň molekulalary bilen adsorbentiň üst ýüzüniň täsirleşme güýjüniň ýa-da adsorbsion güýçleriň intensiwliginiň ölçegidir.

Seolitler, işjeňleşdirilen kömür, organiki smolalar ýaly, mineral, organiki we polimer maddalar möhüm adsorbentler görnüşinde önümçilikde giňden peýdalanylýar.

Gaty maddalaryň üst ýüzünde bolup geçýän adsorbsiýa hadysasynyň haýsy gurşawdan geçýändigine garamazdan birnäçe tarap-

lary boýunça birmeňzeşdirler. Suwuklyklardan (erginlerden) geçýän adsorbsiýa, gazlardan geçýän adsorbsiýadan, eredijiniň molekullarynyň hem adsorbsiýa gatnaşýandygy bilen, birneme tapawutlanýar. Islendik ýagdaýda adsorbsiýa hadysasy öwrülişiklidir. Deňagramlylyk ýagdaýynda, (adsorbsiýa bilen desorbsiýanyň tizlikleri deňleşen ýagdaýynda) adsorbsiýanyň adsorbatyň basyşyna ýa-da konsentrasiýasyna baglylygyny görkezýän izotermalaryny ýazyp beýan edýän birnäçe empiriki we teoretiki deňlemeler bardyr.

Gazyň pes basyşynda ýa-da erginiň pes konsentrasiýasynda adsorbsiýanyň adsorbatyň basyşyndan ýa-da konsentrasiýasyndan baglylygy Genriniň kanuny bilen ýazylyp beýan edilýär, ýagny Genriniň kanuny boýunça ol ululyklaryň arasynda göni proporsional baglanyşyk bardyr.

$$\Gamma = kp; \quad (6.40)$$

$$\Gamma = kC, \quad (6.41)$$

bu ýerde Γ – adsorbsiýa, ýagny adsorbatyň mukdarynyň adsorbentiň massasyna bolan gatnaşygy; p – basyş; c – konsentrasiýa; k – Genriniň koeffisiýenti.

Basyşyň we konsentrasiýanyň has uly bahalarynda adsorbsiýanyň gazyň basyşyna ýa-da erginiň konsentrasiýasyna baglylygyny, köplenç, Freýndlihiň tejribe deňlemesi bilen düşündirip bolýar.

$$\Gamma = aC^{1/n}, \quad (6.42)$$

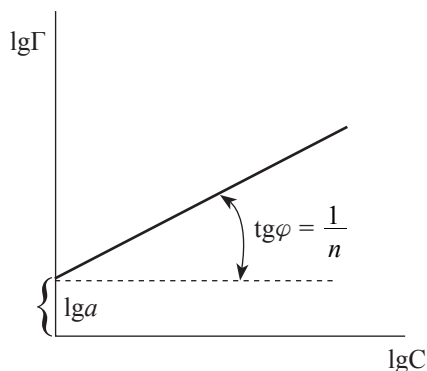
bu ýerde a – we $1/n$ – her bir madda üçin mahsus bolan hususy hemişelik ululyklar.

Şol hemişelikde ululyklaryň fiziki manysy ýokdur, ýöne olary grafiki usul bilen tapyp bolýar. Onuň üçin deňlemeleri logarifmirlemeli:

$$\lg \Gamma = \lg a + \frac{1}{n} \lg p; \quad (6.43)$$

$$\lg \Gamma = \lg a + \frac{1}{n} \lg C; \quad (6.44)$$

$$\Gamma = ap^{1/n}. \quad (6.45)$$



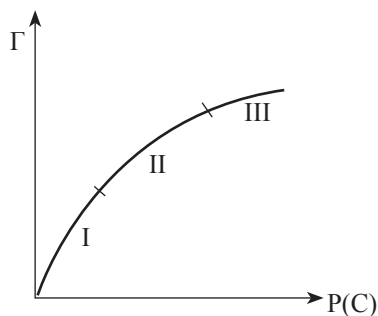
6.7-nji surat. Freýndlihiň deňlemesinde a we $1/n$ ululyklaryň san bahalarynyň grafiki usul bilen tapylyşy

$\lg \Gamma = f(\lg P)$ we $\lg \Gamma = f(\lg C)$ logarifmik funksional baglanyşyklar göni çyzyk bolup, şol göniniň ordinatalar okuny kesýän bölegi we absissalar okuna görä emele getiren burçunyň tangensi boýunça, deňşililikde $\lg a$ we $1/n$ hemişelikleri şeýle kesgitlenilýär (6.7-nji surat).

Adsorbsiýanyň izotermasyny aşakdaky ýaly üç bölekden ybarat diýip hasap etsek, onda Freýndlihiň deňlemesi ikinji (ortaky) bölegini oňat ýazyp beýan edýär (54.2-nji surat).

Adsorbsiýanyň izotermasynyň (54.2-nji surat) şeýle görnüşiniň ilkinji teoretik deňlemesi 1914-nji ýylda amerikan alymy I. Lengmýur tarapyndan çykarylandyr. Onuň teoriýasy monomolekulýar adsorbsiýa taglymaty diýip atlandyrylýar. Bu taglymat üç sany düzgünden ugur alýar:

1. Gaty adsorbentleriň üst ýüzünde bellibir mukdarda işjeň merkezler bardyr. Şol işjeň merkezler adsorbatyň molekulalary bilen doly eýelenende onuň bir molekulýar gatlagy emele gelýär.
2. İşjeň merkezleriň islendigi islendik molekula (adsorbatyň molekulasy) üçin elýeterlidir. Her işjeň merkez adsorbatyň diňe bir sany molekulasyny adsorbirläp bilýär.



6.8-nji surat. Adsorbsiýanyň izotermasy

3. Adsorbirlenen molekularyň arasynda özara täsirleşme güýji ýokdur hem-de adsorbatyň her bir molekulasy adsorbirlenende hamala özünden başga molekulada ýok ýaly adsorbirlenýär.

Lengmýuryň teoretik deňlemesini getirip çykarmak üçin, adsorbsiýa hadysasyny aşakdaky deňagramlylyk ýagdaýynda göz öňüne getirmeli:

Gaz fazadaky molekulada + Boş işjeň merez \rightleftharpoons Adsorbsion kompleks

Şu deňagramlylykdan ugur alyp, adsorbentiň üst ýüzüne urulýan molekularyň sany gazyň basyşyna (ýa-da erginiň konsentrasiýasyna) göni proporsionaldyr diýip hasap etmek bolar.

$$\Gamma = kp\Gamma_0, \quad (6.46)$$

bu ýerde Γ – adsorbatyň üst ýüz konsentrasiýasy ýa-da adsorbsiýa; p – basyş; Γ_0 – adsorbentiň üst ýüzünde bar bolan boş işjeň merkezleriň konsentrasiýasy; k – temperatura hemişelik bolanda konsentrasiýa bagly bolmadyk hemişelik ululyk.

Adsorbsion deňagramlylyk wagtynda k hemişelik adsorbsiýa bilen desorbsiýanyň deňagramlylygynyň konstantasydyr.

$$k = \frac{\Gamma}{p\Gamma_0}, \quad (6.47)$$

bu ýerde k – deňagramlylygyň konstantasydyr.

Her bir işjeň merkeziň bir sany molekulada tarapyndan eýelenýändigini göz öňünde tutup, şeýle deňlemäni ýazyp bileris:

$$\Gamma + \Gamma_0 = \Gamma_{\max}, \quad (6.48)$$

bu ýerde Γ_{\max} – işjeň merkezleriň ählisiniň adsorbtiwiň molekulary bilen eýelenen ýagdaýyndaky adsorbsiýa.

Soňky (6.48) deňlemeden boş, adsorbtiwiň molekulary tarapyndan eýelenmedik işjeň merkezleriň konsentrasiýasyny tapyp alarys:

$$\Gamma_0 = \Gamma_{\max} - \Gamma. \quad (6.49)$$

Bu deňlemeden Γ_0 bahasyny (6.46) deňlemede ornuna goýup hem-de ony adsorbsiýa göre çözüp alarys:

$$\Gamma = kp(\Gamma_{\max} - \Gamma);$$

$$\begin{aligned}\Gamma &= \Gamma_{\max} kp - kp\Gamma; \\ \Gamma_{\max} kp &= \Gamma + kp\Gamma;\end{aligned}\tag{6.50}$$

$$\begin{aligned}\Gamma_{\max} kp &= \Gamma(1 + kp); \\ \Gamma &= \frac{\Gamma_{\max} kp}{1 + kp}\end{aligned}\tag{6.51}$$

Soňky alnan (6.51) deňlemä Lengmýuryň deňlemesi diýilýär. Bu deňleme erginlerden adsorbsiýa üçin şeýle ýazylýar:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\max} kC}{1 + kC},\tag{6.52}$$

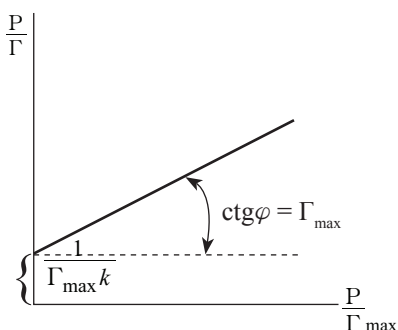
bu ýerde C – erginiň molýar konsentrasiýasy.

(6.50) deňlemäniň ähli agzalaryny $\Gamma\Gamma_{\max}k$ bölüp, şeýle gönüçyzykly deňlemäni alarys:

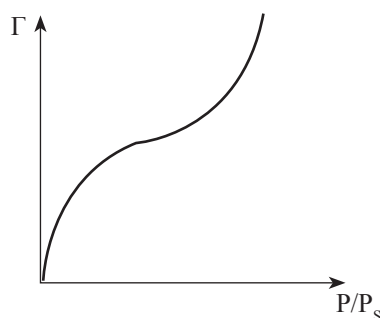
$$\frac{\Gamma_{\max} kp}{\Gamma\Gamma_{\max}k} = \frac{\Gamma}{\Gamma\Gamma_{\max}k} + \frac{kp\Gamma}{\Gamma\Gamma_{\max}k};\tag{6.53}$$

$$\frac{p}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\max}k} + \frac{p}{\Gamma_{\max}}.\tag{6.54}$$

Soňky alnan deňleme boýunça gurlan grafik göni çyzyk bolup, şol göniniň ordinatalar okuny kesýän bölegi boýunça $\frac{1}{\Gamma_{\max}k}$ we abssissalar okuna görä emele getiren burçunyň kotangensi boýunça Γ_{\max} şeýle kesgitlenilýär (6.9-njy surat).



6.9-njy surat. Lengmýuryň deňlemesindeki we ululyklaryň san bahalarynyň grafiki usul bilen tapylyşy



6.10-njy surat. Polimolekulýar adsorbsiýasynyň izotermasy

Adsorbsiýanyň izotermasynyň tapawutlanýan beýleki görnüşleri hem bardyr (6.10-njy surat).

Adsorbsiýanyň izotermasynyň S görnüşiniň bolmagyny düşündirmek üçin 1914-nji ýylda wenger alymy M. Polýani adsorbsiýanyň potensial taglymatyny öňe sürdi. Bu taglymata görä, adsorbentiň üstünde potensial güýçler bolup, ol güýçler bellibir aradaşlyga çenli öz täsirini ýetirýär. Olaryň täsir edýän meýdanyna Polýani potensial güýç meýdany diýip at berýär. Şol potensial güýçler adsorbtiwiň bir sany monomolekulýar gatlagynyň galyňlygyndan has uzak aradaşlyga öz täsirini ýetirýär. Gaty adsorbentiň potensial güýç meýdanynyň täsirinde we temperatura adsorbirlenýän gazyň kritiki temperaturasyndan pes bolanda, adsorbirlenýän gaz şekilli madda kondensirlenip, suwuklyga öwrülýär. Şeýlelikde, polimolekulýar adsorbsiýanyň geçmegine mümkinçilikler döreýär.

Polýaniniň taglymatyna görä, adsorbsiýanyň ululygy adsorbirlenen gazyň emele getiren örtüginin göwrüminiň dykzlygyna köpeltmek hasyllyna deňdir:

$$\Gamma = V\rho. \quad (6.55)$$

Lengmýuryň we Polýaniniň taglymatlarynyň esasynda 1937-nji ýylda nemes alymlary Brunauer, Emmet we Teller adsorbsiýanyň izotermalarynyň dürli görnüşlerini düşündirip bilýän teoriýany öňe sürdüler. Bu teoriýa olaryň familiýalarynyň baş harplary boýunça BET-iň taglymaty diýlip atlandyrylyp, ol aşakdaky başlangyçlardan ugur alýar:

1. Gaty adsorbentiň üst ýüzünde işjeň merkezleriň bellibir mukdary bardyr.
2. Adsorbirlenen molekulalaryň birinji gatlagy ikinji gatlak üçin, ikinji gatlagy üçünji gatlak üçin we ş.m. işjeň merkez bolup hyzmat edýär.
3. Birinji gatlagyň adsorbsiýasyndan bölünip çykýan energiýa (ýylylyk) ikinji gatlagyňkydan, ikinji gatlagyňky üçünji gatlagyňkydan we ş.m. uludyr.
4. Şol bir gatlagyň çägendäki molekulalaryň arasynda özara täsirleşme güýçleri ýokdur.

Bu taglymat, aýratyn-da, bug halyndaky maddalaryň adsorbsiýa-syny gowy düşündirýär. Basyş predel ululyga, ýagny suwuklygyň doýan bugunyň basyşyna ýetende ($P = P_s$) adsorbirlenen madda suwuklyga öwrülýär hem-de basyşyň mundan beýläk artdyryl-magy adsorbsiýanyň artmagyna getirýär. Şeýlelikde, adsorbsiýanyň izotermasy S – görnüşe eýe bolýar.

Beýleki taglymatlardaky ýaly, bu taglymat boýunça hem adsorb-siýa hadysasy öwrülişiklidir. Bug halyndaky maddanyň molekulalary öň eýelenen ýere (birinji ýa-da ikinji gatlagyň molekulalarynyň üs-tüne) adsorbirlenende şol ýeri bada-bat taşlap gaýdybermeýär-de, eýsem şol ýerdäki öňki molekulalar bilen adsorbsion kompleksleri emele getirýär.

Basyş kritiki basyşa golaýlanda molekulalar tarapyndan eýe-lenmedik ýerleriň sany azalýar, birleýin, ikileýin, üçleýin we ş. m. adsorbsion kompleksleriň sany bolsa, ilki köpeliýär, soňra azalýar. Adsorbentiň tekiz üst ýüzüne polimolekulýar adsorbsiýanyň geçişini aşakdaky çyzgy görnüşinde aňlatmak bolýar:

Bug halyndaky maddanyň molekulalary	+	Adsorbentiň eýelenmedik üst ýüzi	\rightleftharpoons	Birleýin adsorbsion kompleksler
Bug halyndaky maddanyň molekulalary	+	Birleýin adsorbsion kompleksler	\rightleftharpoons	Ikileýin adsorbsion kompleksler
Bug halyndaky maddanyň molekulalary	+	Ikileýin adsorbsion kompleksler	\rightleftharpoons	Üçleýin adsorbsion kompleksler we ş. m.

Gaty adsorbentiň üst ýüzünü örten birleýin, ikileýin, üçleýin we ş.m. adsorbsion kompleksleriň üluşlerini degişlilikde belgiläliň. Şonda adsorbsiýany aşakdaky deňleme bilen aňlatmak bolar:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} (\theta' + \theta'' + \theta'''). \quad (6.56)$$

bu ýerde Γ_{\max} – bir sany dykyz adsorbsion gatlagyň sygymy.

Degişli adsorbsion kompleksleriň emele gelşiniň deňagramlylygynyň konstantalaryny şeýle ýazmak bolar:

$$K' = \frac{\theta'}{p\theta_o}; K'' = \frac{\theta''}{p\theta'}; K''' = \frac{\theta'''}{p\theta''}, \quad (6.57)$$

bu ýerde θ_o – boş üst ýüzüň üleş.

Adatça, $K' \gg K''$, ýöne indiki konstantlaryň bahasy kem-kemden kiçelýändigine garamazdan olar bir-birine golaýdyrlar. Şonuň üçin aşakdaky deňleme adalatlydyr:

$$K' \approx K'' \approx K''' \approx \dots K_L, \quad (6.58)$$

bu ýerde K_L – doýan bug – suwuklyk deňagramlylygyň konstantasy, ýa-da kondensasiýa konstantasy bolup, ol kritiki basyşa ters bolan ululykdyr, ýagny $K_L = 1/p_s$.

Şeýlelikde, (VI-49) deňlemeden birleşin, ikileýin, üçleýin we ş. m. adsorbsion kompleksleriň eýelän üst ýüzüniň üleşlerini tapyp alarys:

$$\begin{aligned} \theta' &= K' p \theta_o; \quad \theta'' = K'' p \theta' = K_L p \theta' = \frac{p}{p_s} \theta'; \\ \theta''' &= K''' p \theta'' = (K_L p)^2 \theta' = \left(\frac{p}{p_s}\right)^2 \theta', \end{aligned} \quad (6.59)$$

Olaryň bahalaryny (6.57) deňlemede ýerinde goýup alarys:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} K' p \theta_o \left[1 + 2 \frac{p}{p_s} + 3 \left(\frac{p}{p_s}\right)^2 + \dots \right]. \quad (6.60)$$

Birinji gatlak doly doldurylanda aşakdaky deňlik berjaý edilýär:

$$\theta_o + \theta' + \theta'' + \dots = \theta_o \left\{ 1 + K' p \left[1 + \frac{p}{p_s} + \left(\frac{p}{p_s}\right)^2 + \dots \right] \right\} = 1. \quad (6.61)$$

Kiçelýän geometrik progressiýanyň jemi aşakdaky deňleme bilen aňladylýar:

$$1 + \frac{p}{p_s} + \left(\frac{p}{p_s}\right)^2 + \dots = \frac{1}{1 - \frac{p}{p_s}}. \quad (6.62)$$

Bu deňleme kwadrat ýaý içindäki sanlaryň hatary deňlemedäki hataryň p/p_s görä önümidir:

$$1 + 2\frac{p}{p_s} + 3\left(\frac{p}{p_s}\right)^2 + \dots = \frac{1}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right)^2}. \quad (6.63)$$

Bu deňlemäni hasaba alyp, (6.60) deňlemäni şeýle ýazyp bolar:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{K' p \theta_o}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right)^2}. \quad (6.64)$$

Soňky (54-25) deňlemelerden eýelenmedik üst ýüz meýdanyny tapyp alarys:

$$\theta_o = \frac{1}{1 + \frac{K' p}{1 - \frac{p}{p_s}}} = \frac{1 - \frac{p}{p_s}}{1 + K' p - \frac{p}{p_s}}. \quad (6.65)$$

Onuň bahasyny (6.64) deňlemede ornuna goýup alarys:

$$\begin{aligned} \Gamma &= \Gamma_{\max} \frac{K' p \frac{1 - \frac{p}{p_s}}{1 + K' p - \frac{p}{p_s}}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right)^2} = \frac{\Gamma_{\max} K' p \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right)^2 \left(1 + K' p - \frac{p}{p_s}\right)} = \\ &= \frac{\Gamma_{\max} K' p}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left(1 + K' p - \frac{p}{p_s}\right)}. \end{aligned} \quad (6.66)$$

Soňky (VI-58) deňlemedäki p ululygy p/p_s bilen belläp aşakdaky ýaly ýazyp bolar:

$$p = p_s \frac{p}{p_s} = \frac{1}{K_L} \frac{p}{p_s}. \quad (6.67)$$

Ol (6.67) deňlemeden p -niň bahasyny (6.66) deňlemede ýerinde goýup hem-de hemişelik sanlaryň gatnaşygyny K'/K_L hemişelik san bolan C bilen belläp, adsorbsiýa görä deňlemäni çözüp alarys:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\max} \frac{K' p}{K_L p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left(1 + \frac{K' p}{K_L p_s} - \frac{p}{p_s}\right)} = \frac{\Gamma_{\max} C \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left[1 + (C - 1) \frac{p}{p_s}\right]} \quad (6.68)$$

Soňky alnan (6.68) deňlemä BET-iň deňlemesi diýilýär. Şu deňlemedäki Γ_{\max} we Γ hemişelik ululyklaryň kesgitli fiziki manysy bardyr. BET-iň deňlemesini aşakdaky usul bilen gönüçyzykly görnüşe öwürip bolýar:

$$\Gamma_{\max} C \frac{p}{p_s} = \Gamma \left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left[1 + (C - 1) \frac{p}{p_s}\right]; \quad (6.69)$$

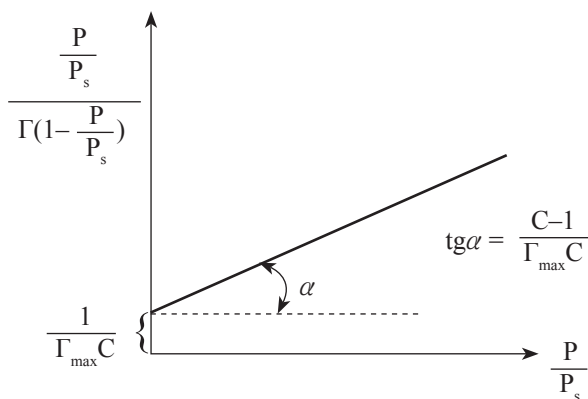
$$\frac{\Gamma_{\max} C \frac{p}{p_s}}{\Gamma_{\max} C \Gamma \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)} = \frac{\Gamma \left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left[1 + (C - 1) \frac{p}{p_s}\right]}{\Gamma_{\max} C \Gamma \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)}; \quad (6.70)$$

$$\frac{\frac{p}{p_s}}{\Gamma \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)} = \frac{1 + (C - 1) \frac{p}{p_s}}{\Gamma_{\max} C} \quad (6.71)$$

ýa-da

$$\frac{\frac{p}{p_s}}{\Gamma \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)} = \frac{1}{\Gamma_{\max} C} + \frac{C - 1}{\Gamma_{\max} C} \frac{p}{p_s}. \quad (6.72)$$

Eger basyş kritiki basyşdan has kiçi bolsa, ýagny $p \ll p_s$ bolan şertde, BET-iň deňlemesi Lengmýuryň deňlemesine öwürülýär. Soňky (6.72) deňleme boýunça gurlan polimolekulýar adsorbsiýanyň izotermasy gönüçyzykdyr (6.11-nji surat). Şol göni çyzygyň ordina-talar okuny kesýän böleginiň $\frac{1}{\Gamma_{\max} C}$ abssissalar okuna görä emele getiren burçunyň tangensi boýunça bolsa, $\frac{(C - 1)}{\Gamma_{\max}}$ hemişelikleri tap-ýarlar.



6.11-nji surat. BET-iň deňlemesindeki hemişelik ululyklaryň grafiki usul bilen kesgitlenişi

6.4. Erginlerden adsorbsiýa

Önümçilikde duş gelýän adsorbsion hadysalaryň köpüsi garyndylardan geçýän adsorbsiýadyr. Adsorbsiýanyň Lengmýur tarapyndan hödürlenen modeli garyndylardan geçýän adsorbsiýanyň izotermasyny almaga mümkinçilik berýär. Eger-de gaz garyndysy iki komponentden ybarat bolsa, onda adsorbsion (işjeň) merkezleriň bir bölegi birinji komponentiň, ikinji bölegi bolsa, ikinji komponentiň molekulalary tarapyndan eýelenendir. Şonuň üçin eýelenmedik (boş) işjeň merkezleriň sany $\Gamma_{\max} = \Gamma_1 - \Gamma_2$ bolýar. Birinji we ikinji komponentleriň adsorbsiýasy üçin Lengmýuryň deňlemesini aşakdaky ýaly ýazmak bolar:

$$\Gamma_1 = \Gamma_{\max} \frac{k_1 p_1}{1 + k_1 p_1 + k_2 p_2}; \quad (6.73)$$

$$\Gamma_2 = \Gamma_{<OE} \frac{k_2 p_2}{1 + k_1 p_1 + k_2 p_2}. \quad (6.74)$$

Bu deňlemeleriň çykarylyşy Lengmýuryň esasy deňlemesiniň (6.51) çykarylyşyna meňzeşdir.

Erginlerden adsorbsiýa hem suwuk halyndaky maddalaryň (eredijiniň we erän maddanyň) garyndysynyň adsorbsiýasydyr. Erginde şol maddalaryň konsentrasiýasynyň ýokarydygy sebäpli, ergin bilen gaty adsorbentiň galtaşma üst ýüz araçağında boş (eýelen-

medik) ýer ýokdur. Şonuň üçin erginden haýsydyr bir komponentiň adsorbsiýasy beýleki komponentiň gysylp çykarylmagyna getirýär. Erginlerden geçýän adsorbsiýany iki topara, ýagny elektrolit dälleriň we elektrolitleriň adsorbsiýasyna bölýärler.

Elektrolit dälleriň adsorbsiýasy (molekulýar adsorbsiýa) geçen-de bu hadysa azyndan üç sany komponent gatnaşýar. Şoňa adsorbent we ergini emele getirýän erediji hem-de eredilen maddalaryň özara täsiriniň intensiwligine baglylykda erginiň ol ýa-da beýleki komponentiniň güýçli adsorbirlenmegine gözegçilik edilýär.

Erginlerden adsorbsiýa Rebinderiň düzgünine boýun egýär. Ol düzgüne görä, erginiň komponentleriniň haýsysynyň polýarlygy adsorbent bilen erginiň beýleki komponentiniň polýarlygynyň aralyk ýagdaýynda bolsa, şol komponentiň adsorbsiýasy agdyklyk edýär, ýagny adsorbsiýa fazalaryň polýarlygynyň deňleşýän tarapyna, onda-da polýarlygyň başlangyç tapawudy näçe uly bolsa, şonça güýçli geçýär. Şonuň üçin bu düzgüne polýarlygyň deňleşmek düzgüni hem diýilýär. Maddalaryň dielektrik geçirijiligi boýunça, adsorbent bilen eredijiniň polýarlygynyň tapawudy näçe uly bolsa, eredijiniň molekulalary şonça, bäsleşige ukypsyzdyr ýa-da başgaça, şonça adsorbsiýa ukypsyzdyr. Erginiň konsentrasiýasynyň giň çäklerinde «erediji» we «eredilen madda» diýen adalgalar öz manysyny ýitirýärler. Şonuň ýaly ýagdaýlarda «erginlerden adsorbsiýa» düşünjesi ««A» we «B» maddalaryň garyndysyndan adsorbsiýa» diýen düşünje bilen çalşyrylýar.

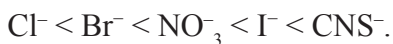
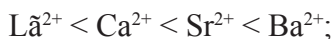
Adsorbirlenýän komponentleriň biriniň beýlekisini gysyp çykarýandygy bilen baglanyşyklylykda komponentleriň biri položitel, beýlekisi bolsa, otrisatel adsorbirlenýär. Şonuň üçin komponentleriň konsentrasiýasynyň artmagy bilen bir ýagdaýda adsorbsiýanyň artmagyna, beýleki ýagdaýda bolsa, kemelmegine gözegçilik edilmegi mümkin.

Erginlerden adsorbsiýanyň giňden duş gelýän görnüşleriniň biri ionlaryň (elektrolitleriň) adsorbsiýasydyr. Ionlaryň adsorbsiýasy iki hili, ýagny adsorbsion we elektrostatik güýçleriň täsirinde bolup geçýän adsorbsiýa hem-de ion çalyşma adsorbsiýasy bolýar.

Adsorbsion we elektrostatik güýçleriň täsirinde bolup geçýän adsorbsiýa seýrek ýagdaýda molekulýar häsiýetlidir, ýagny

kationlaryň we anionlaryň adsorbsiýasy ekwiwalent mukdarda bolup geçýär. Köplenç ýagdaýlarda bolsa, şeýle adsorbsiýanyň saýlaýjylyk häsiýeti bardyr, ýagny gaty adsorbentiň üst ýüzüne ionlaryň bellibir görnüşi adsorbirlenýär. Ionlaryň saýlanyp adsorbirlenmegi netijesinde gaty adsorbentiň üst ýüzünde ikileýin elektrik gatlagy emele gelýär. Saýlanyp adsorbirlenen ionlar gaty adsorbentiň üst ýüzüni zarýadlandyrýarlar hem-de şol zarýadlanan üst ýüze, elektrostatik güýçleriň täsirinde, ionlaryň ikinji gatlagyny emele getirýän ionlar dartylýarlar. Şeýlelikde, adsorbsion gatlagyň gurluşy zarýadlanan iki gatlakly kondensatoryň gurluşyna meňzeş bolýar. Ikileýin gatlagyň birinjisi gaty maddanyň kristal gözeneklerini mundan beýläk gurup bilýän ýa-da izomorf ionlardyr. Ikileýin gatlagyň ikinjisiniň, ýagny garşydaş zarýadly ionlaryň, adsorbsiýasynyň saýlaýjylyk häsiýeti ýokdur. Ikinji gatlagyň, ýagny garşydaş zarýadly ionlaryň emele getiren gatlagynyň, galyňlygy birinji gatlagyňkydan has galyňdyr.

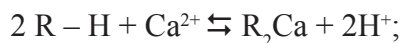
Ionlaryň adsorbsiýasy olaryň zarýadyna, möçberine, solwatasiýa derejesine, adsorbentiň we adsorbirlenýän ionlaryň tebigatyna baglydyr. Walentliligi uly bolan ionlar has güýçli adsorbirlenýärler. Birmeňzeş zarýadly ionlaryň radiusynyň artmagy bilen olaryň gidratasiýa ukyby peselýär we şol sebäpli ionlaryň adsorbsiýa ukyplylygy artýar. Ionlaryň adsorbsiýa ukyplylygy boýunça düzülen hatarlaryna liotrop hatarlary (ýa-da Gofmeýsteriň hatarlary) diýilýär. Olara mysal edip aşakdaky hatarlary getirmek bolar:



Üst ýüzünde öň adsorbirlenen ionlary bolan adsorbent bilen beýleki bir elektrolit galtaşdyrylsa, onda adsorbirlenen we erginde bar bolan bir meňzeş zarýadly ionlaryň ekwiwalent mukdardaky çalşygy bolup geçýär. Käbir halatlarda adsorbentiň üst ýüzündäki molekulalaryň ionlaşmagy netijesinde emele gelen ionlar hem ergindäki ionlar bilen çalşyrylýandygyna gözegçilik edilýär.

Ekwiwalent mukdarda ionlaryny çalşyp bilýän adsorbentlere ion çalşyjylar ýa-da ionitler diýilýär. Kationlaryny çalşyp bilýän ionitlere kationitler, anionlaryny çalşyp bilýän ionitlere bolsa, anionitler diýil-

ýär. Ionitler tebigy we sintetik bolup bilerler. Tebigy ionitlere toýun, seolitler, apatitler, gidroksoapatitler we gumin kislotalary degişlidirler. Sintetik ionitlere sintetik seolitler we ion çalşyjy smolalar degişlidirler. Ionitleriň ion çalyşma adsorbsiýasyna gatnaşmaýan bölegini R bilen bellesek, onda H^- we OH^- görnüşli sintetik ionitleriň gatnaşmagynda geçýän ion çalyşma adsorbsiýasyny aşakdaky ýaly göz önüne getirmek bolar:



Çyzgydan görnüşi ýaly, ion çalyşma adsorbsiýasy ion çalyşma reaksiýasyna meňzeş ekwiwalent mukdarda bolup geçýär, ýöne ondan tapawutlylykda ion çalyşma adsorbsiýasy öwrülişiklidir. Ion çalyşma adsorbsiýasynyň saýlaýjylyk häsiýeti bardyr. Meňzeş zaryadly ionlaryň ion çalyşma adsorbsiýasyna ukyplylygynyň artyşy boýunça yzygiderli ýerleşdirilse, onda Gofmeýsteriň liotrop hatarlaryna laýyk gelýän hatarlar alynýar.

Ionitleriň möhüm häsiýetnamalarynyň biri olaryň ion çalyşma sygymydyr. Sintetik ionitleriň ion çalyşma sygymy uly bolup, ol 2–4 *mg ekw/g*-dan (sintetiki seolitlerde) 3–10 *mg ekw/g*-a çenli (ion F^- -e çalşyjy smolalarda) bolýar.

Gumin kislotalary, organiki gelip çykyşly, tebigy ion çalşyjy adsorbentlere degişlidir. Topragyň ion çalyşma sygymy hem-de onuň düzüminde bar bolan ionlaryň hil düzümi onuň agrohimiği gymmatyny kesgitleýär. Toprak özboluşly adsorbent bolup, ösümlükleriň iýmitlenmegi üçin zerur bolan K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ ýaly ionlary adsorbirlemäge we saklamaga ukyplydyr.

Ionitler suwy duzsuzlandyrmakda we onuň talhlygyny aýyrmakda giňden peýdalanylýar.

6.5. Hromatografik seljerme

Hromatografik seljerme köp komponentli gomogen sistemalary aýry-aýry maddalara bölmek we olaryň käbir häsiýetlerine gözegçilik etmek usulydyr. Hromatografiýa garyndynyň içindäki maddalaryň adsorbirlenmäge we ion çalyşmaga bolan ukybyna esas-

lanandyr. Garyndyny hromatografik usul bilen saýlamak üçin, ýeterlik uzynlygy bolan hromatografik sütüniň içine, bölejikleriň möçberi birmeňzeş bolan, adsorbent salyp, onuň üstünden birnäçe maddalaryň garyndysyny saklaýan ergin guýulýar. Şonda oňat adsorbirlenen maddalar adsorbsion sütüniň ýokarsynda galýarlar we beýleki maddalar, özüniň adsorbsiýa bolan ukybyna görä, biri-birinden tapawutlanýan aralyklarda saklanyp, biri-birinden saýlanýarlar.

Hromatografiýa rus alymy M. S. Swet tarapyndan açylandyr (1903 ý). Ol ösümligiň ýapragyndan alnan pigmentleriň ekstraktyny saýlamak üçin, ony alýuminiý oksidi bilen doldurylan sütüniň üstünden goýberýär. Şonda hromatografik kolonka ekstraktyň düzümi bölekleriniň dürli reňkli gatlaklary bilen reňklenýär. Şonuň üçin hem bu usula hromatografiýa diýip at berilýär, ýagny hromatos – reňk, grafiýa – ýazmak diýmekdir. Häzirki wagtda dürli ýazarlar tarapyndan hromatografik seljermäniň dürli görnüşleri işlenilip düzülenidir. Şeýlelikde, hromatografiýanyň desorbsion, bölüji, ion çalşygy we molekulýar eleklerde geçýän görnüşleri tapawutlandyrylýar. Olary ulanmagyň usullary boýunça sütünli, kagyz, ýuka gatlakly we gaz hromatografiýasy tapawutlandyrylýar.

1944-nji ýylda hromatografiýanyň bölüji görnüşü esaslandyrylandan soň (A. Martin, J. Sing) bu usul ylmy-barlag işleriniň möhüm usullarynyň birine öwrüldi. Hromatografiýanyň bu görnüşinde maddalaryň garyndysy iki sany, ýagny hereketjeň we hereketjeň däl fazalardan ybarat bolan sistema salynýar. Şonda dürli görnüşli molekulalar ol fazalaryň arasynda dürlüçe ýaýradylýar. Dürli fazalardaky molekulalaryň hereketjeňligi hereketlenýän fazanyň hereketlendiriji güýji bilen adsorbsiýa we ýaýradylmak netijesinde hereketlenmeýän fazanyň saklaýjy güýçleriniň arasyndaky gatnaşyk esasynda kesgitlenilýär. Bölüji hromatografiýada, köplenç, aşakdaky adalgalardan peýdalanylýar.

Hereketlenmeýän (stasionar) faza sorbent diýilýär. Eger-de sorbent suwuklyk bolup, ony haýsydyr bir gaty madda saklap duran bolsa, onda şol gaty madda *göterişi* ýa-da *matrisa* diýilýär. Hereketlenýän faza erediji ýa-da ýüze çykaryjy diýilýär. Bölünýän garyndynyň komponentlerine bolsa, eredilen maddalar diýilýär.

Bölüji hromatografiýanyň ulanylyş usullary boýunça kagyz, ýuka gatlakly hromatografiýa ýaly görnüşleri has giň ýaýrandyr. Bölüji hromatografiýany sütünde hem geçirip bolýar. Şonda hereketlenmeýän faza eredilen, maddalary adsorbirlemeýän seolit, silikogel, sellýulozanyň külkesi ýaly maddalary matrisa hökmünde ulanylyp, olary saýlanyp alnan sorbentiň gurşawynda suspenziýalaşdyrmak ýa-da şol matrisadan taýýarlanan sütüni sorbent bilen ýuwmak arkaly taýýarlanylýar. Şonda sorbent matrisanyň bölejikleriniň üstüni örtýär ýa-da onuň bölejikleriniň aralaryna aralaşýar. Sorbent bilen matrisanyň bölejikleriniň arasynda kapillýar güýçleriň täsiri netijesinde baglanyşyk emele gelip, olaryň ikisi bilelikde hereketlenmeýän fazany emele getirýär.

Sütün taýýarlananda hereketlenmeýän fazanyň bölejikleriniň arasynda hereketlenýän fazanyň aňsat geçmegi üçin giňişlik galmalydyr. Polýar däl maddalary saýlamak üçin hereketlenmeýän faza hökmünde gidrofob (polýar däl) eredijilerden, polýar maddalary saýlamak üçin bolsa, gidrofil (polýar) eredijilerden peýdalanylýar. Polýar däl maddalary saýlamak üçin hereketlenýän faza hökmünde spirtler we amidler, polýar molekulalary saýlamak üçin bolsa – suw peýdalanylýar. Bölüji hromatografiýa, köplenç, pes molekulaly maddalary saýlamak üçin peýdalanylýar.

Hromatografiýanyň giňden peýdalanylýan görnüşleriniň biri adsorbsion hromatografiýadyr. Üst ýüzünde baglaşdyryjy merkezleri bolan gaty adsorbentiň üstünden erän maddany saklaýan suwuklygy goýberilende şol baglanyşdyryjy merkezleriň üstüne eredilen maddanyň molekulalary adsorbirlenýärler. Eger eredilen maddanyň molekulalary adsorbentiň üst ýüzi bilen öwrülişikli baglanyşýan bolsa, onda adsorbent bilen baglanyşan molekulalaryň sany eredilen maddanyň konsentrasiýasyna proporsionaldyr. Her bir adsorbent we eredilen madda üçin özüne mahsus bolan adsorbsiýanyň izotermasy bardyr. Eger-de berlen konsentrasiýaly ergini adsorbentiň üstüne guýup, onuň üstünden bolsa eredijini goýberilse, onda molekulalaryň bellibir sany adsorbentiň üstünde saklanýar, beýlekileri bolsa, erediji bilen bilelikde hereketlenerler. Hromatografiki sütün boýunça maddanyň hereketiniň tizligi, onuň molekulalarynyň adsorbent bilen

baglanyşygynyň güýjüne (energiýasyna) baglydyr. Eredilen maddanyň molekulalary adsorbentiň üst ýüzi bilen näçe güýçli baglanyşýan bolsa, olar şonça haýal hereketlenýärler. Şeýlelikde, eredilen maddalaryň izotermalary biri-birinden näçe güýçli tapawutlanýan bolsalar, olar şonça aňsat saýlanýarlar.

Adsorbsion hromatografiýanyň ähli görnüşlerinde hereketlenmeýän faza hökmünde gaty madda, hereketlenýän faza hökmünde bolsa, suwuklyk peýdalanylýar. Adsorbsion hromatografiýada peýdalanylýan möhüm adsorbentler aşakdaky tablisada görkezilendir.

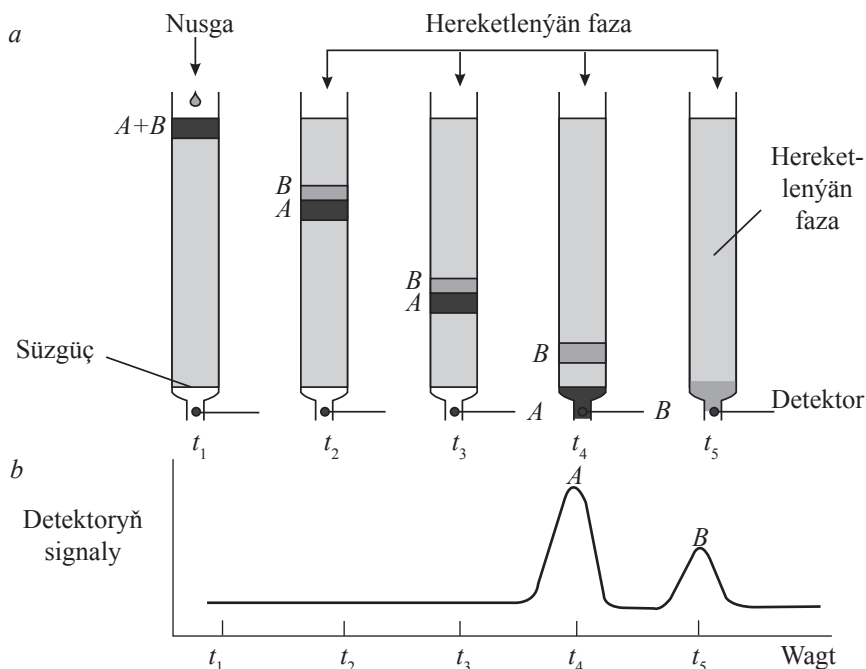
6.1-nji tablisa

Adsorbsion hromatografiýada peýdalanylýan adsorbentler

Adsorbent	Bölünýän maddalar
Alýuminiý oksidi	Pes molekulaly organiki maddalar, beloklar
Silikogel	Stearinler we aminokislotalar
Işjeňleşdirilen kömür	Peptidler, aminokislotalar we uglewodlar
Gidroksiapatit	Nuklein kislotalary

Bölüji we adsorbsion hromatografiýanyň arasynda aýdyň araçäk ýokdur. Onuň şeýledigine olaryň ulanylyş usullarynyň birmeňzeşligi: boýunça hem göz ýetirmek bolar.

Sütünde geçýän hromatografiýanyň usuly aýratynlyklary bilen tanyş bolalyň. Hromatografiýanyň ulanylyşynyň bu usulynda sütün hereketlenmeýän faza we erediji bilen doldurylýar. Soňra sütüniň ýokarsyna bölünýän nusganyň azajyk mukdary (ýukajyk gatlagy) guýulýar. Muňa sütüniň ýüklenmegi diýilýär. Kolonkanyň üstünden erediji (hereketlenýän faza) akdyrylanda hromatogramma ýüze çykýar (6.1-nji surat). Şu hadysa elýuirlmek diýilýär. Dürli maddalar sütüniň içinde hereketlendirilende bir-birinden saýlanýarlar. Olaryň üstünden eredijiniň bellibir mukdary akdyrylanda olar aýry-aýrylykda elýuata geçýärler. Sütündäki gaty we suwuk fazalaryň umumy göwrümine nasadkanyň göwrümi ýa-da öli göwrüm diýilýär. Hereketlenýän fazanyň göwrümine boş ýa-da saklanýan göwrüm diýilýär. Kesgitli bir maddany elýuata geçirmek üçin gerek bolan eredijiniň mukdaryna *elýuirlmek göwrümi* diýilýär.



6.12-nji surat. Sütüniň ýüklenişi we elýuirlemeğiň yzygiderliligi (a) hem-de detektoryň signaly-hromatograma (b)

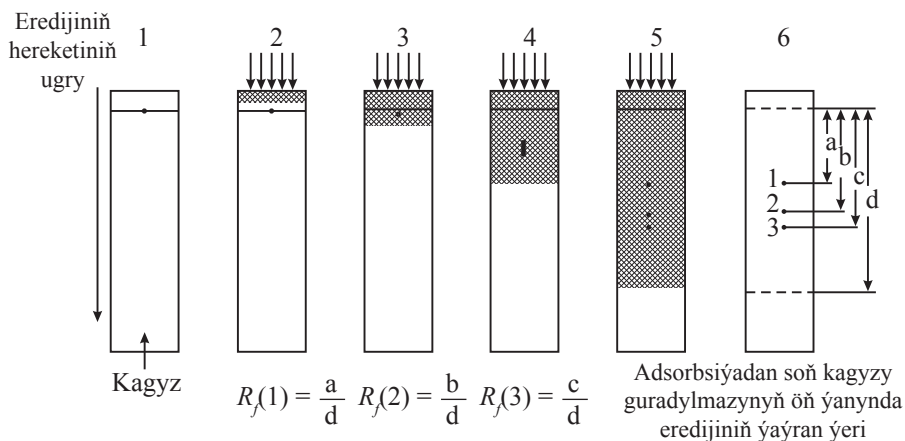
Sütünde ýerleşdirilen adsorbentiň bölejikleriniň möçberi gyrađen (gomogen) bolmaly, bölejikleriň arasynda boşluklar (aýratyn-da adsorbent bilen kolonkanyň diwarynyň arasynda) galmaly däl, şonuň ýaly-da, nasadkanyň içinde gaz düwmeleri, jaýryklar bolmaly däl. Sütünden çykýan suwuklygy (elýuaty) aýry-aýry fraksiýalar görnüşinde ýygnaýlar. Soňra her bir fraksiýada saýlanan maddany birnäçe spektral ölçegleriň, himiki testleriň we beýleki usullaryň kömegi bilen tanalýar.

Elýuirlemeğiň üç hili usuly bardyr:

- 1) diňe bir eredijiniň kömegi bilen başdan-aýak elýuirlemek;
- 2) başgançakly ýa-da ilki bir, soňra beýleki erediji bilen gaýtalanyp elýuirlemek;
- 3) gradiýentli elýuirlmek, ýagny elýuirlmekde ulanylýan iki eredijiniň özara gatnaşygyny ýa-da eredijidäki komponentleriň biriniň, kähatlarda bolsa, birnäçesiniň konsentrasiýasyny artdyrmak bilen geçirilýän elýuirlmek.

Kagyzda geçirilýän hromatografiýada kagyz listi görerijiniň ýa-da matrisanyň wezipesini ýerine ýetirýär. Bölüji hromatografiýany diňe bir kagyz zolagynyň üstünde däl-de, eýsem, sellýuloza bilen doldurylan sütünde hem geçirip bolýar. Islendik ýagdaýda sellýulozanyň baglanyşkly suwy saklaýandygyny hasaba almak gerek. Haçan-da sellýulozanyň üstünden eredilen maddalary saklaýan haýsydyr bir eredijini ýa-da şol bir suwy akdyrylyp geçirilse, onda eredilen maddanyň molekulalary baglanyşkly suw bilen baglanyşkly däl suwuň arasynda dürlüçe paýlanylýar we şeýlelikde, maddalaryň saýlanmagyna mümkinçilik döredýär. Adsorbsion hromatografiýada kagyz adsorbentiň ornuny tutýar. Kagyz hromatografiýasynda, köplenç, kagyz zolagyndan peýdalanylýandygy sebäpli tejribe tehnikasy başgaçadyr. Kagyz hromatografiýasynda elýuent bolmaýar. Hromatografiýanyň bu usulynda eredilen maddalary saklaýan erediji kagzyň üsti bilen berlen aralygy geçende dürli maddalar biri-birinden saýlanyp, aýry-aýry tegmilleri emele getirýärler. Şol tegmilleriň kagzyň üstünde oňnositel ýerleşişini boýunça maddalary biri-birinden tapawutlandyryýarlar.

Kagyz hromatografiýasyny geçirmek üçin kagyz zolagyny alyp, onuň üstüne mikropipetkanyň kömegi bilen bölmek üçin niýetlenen garyndyly erginden 10–20 *mk*l çemesi mukdaryny damdyrmaly we soňra ony guratmaly. Başlangyçda alnan tegmil başlangyç tegmildir (6.13-nji surat).



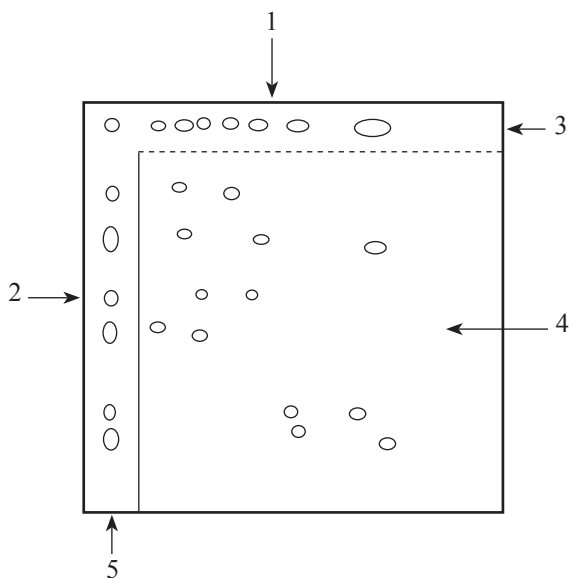
6.13-nji surat. Üç komponentli garyndyny saýlamak üçin kagyz hromatografiýasynyň geçirilişiniň yzygiderliligi

Soňra kagyzyň start tegmilli tarapyny eredijä (hereketlenýän faza) batyryp, ony germetik ýapyk gapda ýerleşdirilýär. Kapillýar güýçleriň täsirinde erediji kagyz boýunça hereketlenip başlaýar. Ol start tegmiline ýetende şol tegmili emele getiren maddalar eredijide eräp, onuň bilen bilelikde hereketlenip başlaýarlar. Kagyzyň üstünde maddalaryň bölünmeginiň netijeliligi tegmili emele getiren maddalaryň saýlanyp alnan eredijide eremek tizligine baglydyr. Eredijiniň ýaýran ýeri kagyz zolagynyň soňuna ýetiberende ony çykaryp guradýarlar. Bölünen maddalaryň tegmilleri görünýän ýa-da görünmeýän bolup bilerler. Eger tegmiller görünmeýän bolsalar, onda olary ýörite ýüze çykaryjylaryň kömegi bilen ýüze çykaryp, görner ýaly edýärler. Eredijiniň we tegmilleriň geçen aralyklarynyň gatnaşygy R_f bilen bellenýär. Onuň ululygy maddanyň tebigatyna kagyzyň hiline we eredijiniň tebigatyna baglydyr.

Käbir halatlarda maddalary saýlamak üçin kagyzyň üstünde geçýän hromatografiýa iki ölçegli geçirilýär, ýagny hromatografiýa ilki bir ugur boýunça geçirilenden soň, kagyzy guradýarlar we soňra öňki hromatografiýanyň geçirilen ugrunyň keseligine (90°) başga erediji bilen ikilenji gezek hromatografiýa edilýär. Şonda birinji erediji bilen bölünmedik maddalar ikinji erediji bilen hromatografiýa edilende bölünýärler (6.14-nji surat).

Kagyz hromatogrammasyndaky tegmilleriň haýsy madda ýa-da maddalar toparyna degişlidigini olaryň reňki, fluoressensiýasy boýunça ýa-da ony dürli hili reagentler bilen işlenilende (pürkülende) geçýän reaksiýalar boýunça tanap bolýar. Tegmilleri tanamak R_f -niň bahasy boýunça ýa-da kagyzyň üstünde tegmili emele getiren maddany elýuirläp elýuatdaky maddanyň fiziki we himiki häsiýetlerini öwrenmek bilen hem amala aşyrylyp bilner. Tegmilleri elýuirmek üçin olaryň oturan ýerini aýry-aýrylykda gyrkyp alyp, olar degişli eredijiler bilen ýuwulýar.

Kagyz hromatografiýasy sütünde geçýän hromatografiýadan çaltlygy bilen tapawutlanýar. Onuň kemçilik taraplary bolsa, kagyzyň diňe sellýulozadan ýasalýandygy we şonuň bilen baglanyşyklykda ony diňe polýar maddalary hromatografiýa edilende peýdalanylýandygydyr.



6.14-nji surat. Iki ölçegli kagyz hromatografiýasy geçirilende ýüze çykýan hromatogramma:

- 1 – birinji eredijiniň hereketiniň ugry; 2 – ikinji eredijiniň hereketiniň ugry;
- 3 – diňe ikinji eredijini ulanylanda ýüze çykan tegmiller;
- 4 – iki dürli eredijileriň hereketi netijesinde ýüze çykan tegmiller;
- 5 – diňe birinji erediji ulanylanda ýüze çykan tegmiller

Ýuka gatlakly hromatografiýa kagyzda geçirilýän hromatografiýanyň ähli artykmaçlyklaryny özünde saklaýar we şonuň bilen birlikde ony islendik derejede maýdalanýan we tekiz örtülip bilinýän maddadan ýasap bolýar. Ýuka gatlakly hromatografiýada – aýna ýa-da plastmassa plastinkasynyň üstüne örtülen 0,25–0,5 mm çemesi galyňlygy bolan sorbentiň örtügi hereketlenmeýän fazanyň ornuny tutýar. Ýuka gatlakly hromatografiýa usuly bilen maddalary saýlamagyň amala aşyrylyşy, hromatografik kameranyň gurluşy we iş prinsipi alnan hromatogrammanyň identifikasiýasy edil kagyz hromatografiýasyndaky ýalydyr.

Kagyz we sütünli hromatografiýa bilen deňeşdirilende ýuka gatlakly hromatografiýanyň saýlamak ukybynyň we tizliginiň ýokarylygy bilen tapawutlanýar.

Gaz – suwuk we ion çalyşma hromatografiýalary hem adsorbision hromatografiýanyň dürli görnüşleridir. Hromatografiýanyň bu

görnüşinde maddalaryň saýlanmagy adsorbsiýa hadysasyna esasanan bolsa-da, gaz – suwuklyk hromatografiýasynyň iş prinsipi güýçli tapawutlanýar. Gaz – suwuklyk hromatografiýasynda hereketlenýän faza gaz bolup, hereketlenmeýän faza bolsa suwuklykdyr. Käbir ýagdaýlarda gaty matrisanyň (göterijiniň) üstünde ýerleşdirilendir. Hromatografiýanyň bu usulynda saýlanan maddalary identifikasiýa etmek üçin ýörite fiziki usullardan we abzallardan, mysal üçin, katarometrden ýa-da detektorlaryň dürli görnüşlerinden peýdalanylýar.

Molekulýar eleklere geçýän hromatografiýa bölüji hromatografiýanyň aýratyn bir görnüşidir.

Sütünli hromatografiýada sütün boýunça maddalaryň hereketiniň tizligini we alynýan hromatogrammany häsiýetlendirmek üçin hereketlenmeýän (S) we hereketlenýän (M) fazalarda maddanyň konsentrasiýalarynyň gatnaşygyny aňladýan ýaýradylýş koeffisiýentinden peýdalanylýar:

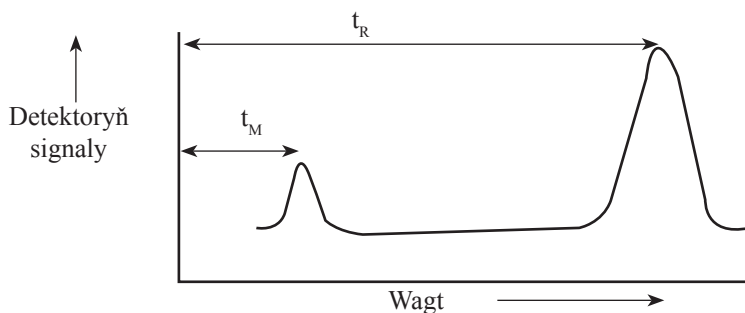
$$K = \frac{C(S)}{C(M)}. \quad (6.75)$$

Bu ýaýradylýş koeffisiýentine başgaça ýaýradylýş gatnaşygy hem diýilýär. Ýaýradylýş koeffisiýentini gös-göni hromatogramma boýunça kesgitläp bolmaýar. Gös-göni hromatogrammanyň özünden eglenmeýän maddanyň sütüniň içinden geçiş wagtyny ýa-da öli wagty (t_M) we eglenýän maddanyň sütünde egleniş salymyny (t_R) alyp bolýar. Öli wagtda sütünden hereketlenýän fazadan (eredijiden) başga hiç madda çykmaýar. Şol wagtdan soň nusganyň düzüminden ilkinji bolup eglenmeýän madda çykyp başlaýar. Maddanyň sütünde egleniş wagtynda, nusganyň düzümindäki eglenmeýän madda çykyp gidenden soň, eglenýän madda adsorbentiň üstünde bellibir wagtda wamynda eglenýär we ol hem käbir wagtdan soň kolonkanyň içinden geçip gidýär (6.15-nji surat).

Şonda nusganyň kolonkada egleniş salymyndan öli wagty aýyrmak bilen, düzedilen egleniş salymy alynýar:

$$t'_R = t_R - t_M.$$

Nusganyň sütünde egleniş salymy (t_R) we öli wagtda (t_M) kesgitlemenden soň sütündäki adsorbentiň sütüniniň uzynlygyny şol wagtlara bölmek bilen, deňşililikde kesgitlenýän maddanyň hereketiniň tizli-



6.15-nji surat. Iki sany düzümlüklerden ybarat bolan nusganyň hromatogrammasy boýunça maddanyň egleniş salymynyň (t_R) we öli wagtyň (t_M) kesgitlenişi

gini (6.76) we hereketlenýän fazanyň hereketiniň tizligini (6.77) kesgitläp bolýar:

$$\bar{\vartheta} = \frac{L}{t_R}; \quad (6.76)$$

$$u = \frac{L}{t_M}. \quad (6.77)$$

Ýaýradylýş koeffisiýenti (K), nusganyň sütünde egleniş salymy (t_R) we öli wagty (t_M) özara baglanyşykly ululyklardyr. Bu baglanyşygy aňladýan deňleme aşakdaky ýaly yzygiderlilikde çykarylýar.

Hromatografiýa hadysasynda (mysal üçin, sütünlü hromatografiýada) nusganyň düzümindäki maddalar hereketlenýän faza bilen bilelikde sütün boýunça hereketlenýärler. Şonda nusganyň düzümindäki madda hereketlenýän fazada näçe az saklansa, ol hereketlenmeýän fazada (adsorbentiň üstünde) şonça köp saklanýar. Eglenmeýän madda hemişe hereketlenýän fazada bolýar. Eglenýän maddanyň adsorbentiň üstünde eglenýän wagty, hereketlenýän fazadaky maddanyň massasyny, maddanyň sütündäki umumy massasyna gatnaşdyrmak bilen tapyp bolýar.

$$\bar{\vartheta} = u \frac{C_M V_M}{C_M V_M + C_S V_S} = u \frac{1}{1 + \frac{C_S V_S}{C_M V_M}}, \quad (6.78)$$

bu ýerde V_S – we V_M – degişlilikde hereketlenýän we hereketlenmeýän fazalaryň göwrümleri.

(6.78) deňlemä ýaýradylş konstantasy girizilse, onda nusganyň düzümindäki maddalaryň hereketiniň tizliginiň hereketlenýän fazanyň hereketiniň tizligine baglylygyny aňladýan deňlemäni alarys:

$$\bar{\vartheta} = u \frac{1}{1 + K \frac{V_s}{V_M}}. \quad (6.79)$$

Hereketlenýän we hereketlenmeýän fazalaryň göwrümleri (V_s we V_M) gös-göni tejribeden alynýar.

(6.79) deňlemedäki $K \frac{V_s}{V_M} = k'$ deň diýip hasap etsek, onda aşakdaky deňlemäni alarys:

$$\bar{\vartheta} = u \frac{1}{1 + k'}. \quad (6.80)$$

Bu deňlemede k' – sygym koeffisiýenti diýlip atlandyrylýar.

(6.80) deňlemedäki tizligiň bahasyny (6.76) we (6.77) deňlemelerde ýerinde goýup, aşakdaky deňlemeleri alarys:

$$\frac{L}{t_R} = \frac{L}{t_M} \frac{1}{1 + k'}. \quad (6.81)$$

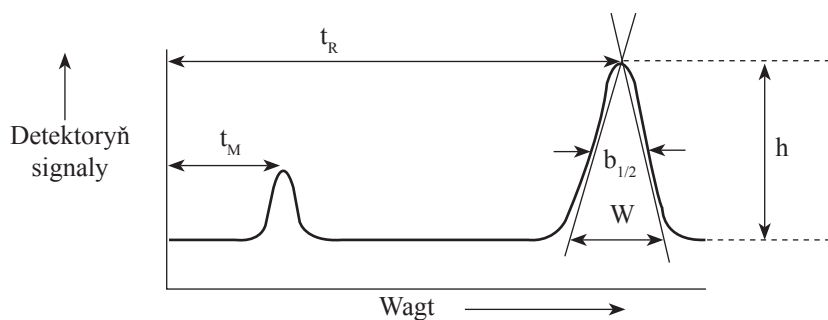
Sygym koeffisiýentiniň bahasy düzedilen egleniş salymynyň (t'_R) öli wagta (t_M) bolan gatnaşygyna deňdir:

$$k' = \frac{t_R - t_M}{t_R} = \frac{t'_R}{t_R}. \quad (6.82)$$

Sygym koeffisiýentiniň bahasy, adatça, 1-den 5-e çenli bolýar. Sygym koeffisiýenti birden has kiçi bolsa, onda madda örän tiz elýuirlenýär. Sygym koeffisiýenti 1–5 aralygynda bolsa, onda madda kadaly elýuirlenýär. Sygym koeffisiýenti 20-den ýokary bolsa, onda madda elýuirlenmeýär.

Hromatografiýa usuly bilen garyndydan maddalary saýlamak güýji hökmünde saýlawjylyk koeffisiýenti diýen ululyk hem giňden peýdalanylýar. Saýlawjylyk koeffisiýenti iki maddadan (A we B) ybarat bolan garyndynyň düzümindäki maddalaryň ýaýradylş koeffisiýentleriniň, sygym koeffisiýentleriniň ýa-da düzedilen egleniş salymlarynyň gatnaşygyna deňdir:

$$\alpha = \frac{K_B}{K_A} = \frac{k'_B}{k'_A} = \frac{(t'_R)_B}{(t'_R)_A}. \quad (6.83)$$



6.16-nji surat. Hromatogramma boýunça kadaly gyşarmanyň (σ) kesgitlenilişi

Hromatografiýanyň taglymaty Martin we Sing tarapyndan 1944-nji ýylda esaslandyryldy. Olaryň taglymaty boýunça adsorbentiň üstünde garyndydan aýry-aýry maddalaryň saýlamagy deňagramlylyk ýagdaýynda geçýän diskret zygyder hadysalaryň birnäçesinden ybaratdyr. Şol diskret hadysalar nazaryýet tarelkalar diýlip atlandyrylýar. Nazaryýet tarelkalaryň sany adsorbentiň sütüniniň beýikliginiň (L) nazaryýet tarelkanyň beýikligine (H) bolan gatnaşygyna deňdir:

$$N = \frac{L}{H}. \quad (6.84)$$

Alnan maglumatlaryň hakyky bahasyndan näçe gyşarýandygyny ýa-da kadaly gyşarmanyň orta kwadrat bahasy (σ^2), dispersiýa diýip atlandyrylýar. Dispersiýadan alnan kwadrat kök kadaly gyşarma deň.

Nazaryýet tarelkanyň beýikligi (H) bilen dispersiýanyň arasynda şeýle baglanyşyklar bar:

$$H = \frac{\sigma_L^2}{L};$$

$$H = \frac{\sigma_L^2 L}{t_R^2}. \quad (6.85)$$

6.16-njy suratdaky çyzgy boýunça dispersiýany kesgitläp bolýar. Hromatogrammanyň pikiniň depesinden başlap üsti boýunça geçirililen galtaşma çyzyklaryň bölen, pikiň esasyňa gabat gelýän wagt aralygy (w) dispersiýanyň 4 essesine deňdir:

$$w = 4\sigma_L^2. \quad (6.86)$$

Amalyýetde nazaryýet tarelkalaryň sanyny bu ululyklaryň kömegi bilen kesgitlep bolýar. Olaryň bahasyny (6.85) deňlemede ornuna goýup alarys:

$$H = \frac{w^2}{16} \frac{L}{t_R^2}. \quad (6.87)$$

Bu deňlemeden tarelkanyň beýikliginiň (H) bahasyny (6.84) deňlemede ornunda goýup, tarelkalaryň sanyny hasaplamak üçin deňlemäni alarys:

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{w} \right)^2. \quad (6.88)$$

Tarelkanyň beýikligi we tarelkalaryň sany hromatografik sütüniň işiniň netijeliligini kesgitleýärler. Bu deňlemeden başga aşakdaky deňleme hem, tarelkanyň beýikligini we tarelkalaryň sanyny kesgitlemekde peýdalanylýar:

$$N = 5,54 \left(\frac{t_R}{b_{1/2}} \right)^2. \quad (6.89)$$

3-nji mysal. 195 K temperaturada we 24 Torr (24 mm. sim. süt.) basyşda kokslanan kömrüň 1 g massasynyň üstüne argonuň käbir mukdary adsorbirlenýär. Basyş 9 esse artdyrylanda adsorbirlenen gazyň mukdary 5 esse artýar. 100 Torr basyşda 195 K temperaturada kömrüň üstüniň adsorbtiwiň molekulary bilen doldurylyş derejesini hasaplaň.

Hasaplanylşy: Kömrüň üstüniň adsorbtiwiň molekulary bilen doldurylyş derejesini hasaplamak üçin adsorsion deňagramlylygyň konstantasyny tapmak gerek. Ony hasaplamak üçin, Lengmýuryň deňlemesi boýunça birinji (p_1) we ikinji (p_2) basyşda adsorbsiýanyň ululygyny tapýarys:

$$\Gamma_1 = \frac{\Gamma_{\max} k p_1}{1 + k p_1}; \quad \Gamma_2 = \frac{\Gamma_{\max} k p_2}{1 + k p_2}.$$

Birinji we ikinji basyş üçin adsorbsiýanyň bahalarynyň gatnaşygy boýunça, deňagramlylygyň konstantasyny şeýle hasaplaýarys:

$$\frac{\Gamma_1}{\Gamma_2} = \frac{p_1(1 + kp_2)}{p_2(1 + kp_1)}.$$

Bu deňlemeden peýdalanyp, deňagramlylygyň konstantasyny tapyp alarys:

$$k = \frac{\Gamma_1 p_2 - \Gamma_2 p_1}{p_1 p_2 (\Gamma_2 - \Gamma_1)} = \frac{\Gamma_1 \cdot 9 - 5 \cdot \Gamma_2 \cdot p_1}{9 p_1^2 \cdot 4 \Gamma_1} = \frac{1}{9 p_1} = \frac{1}{9 \cdot 24} = 0,0046.$$

Berlen basyşda (100 Torr) deňagramlylygyň konstantasynyň belli bahasyndan peýdalanyp, adsorbentiň üstüniň adsorbtiwiň molekulary bilen doldurylyş derejesini (θ) şeýle hasaplaýarys:

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_{\max}} = \theta = \frac{kp}{1 + kp} = \frac{0,0046 \cdot 100}{1 + 0,0046 \cdot 100} = 0,315.$$

PEÝDALANYLAN EDEBIÝATLAR

1. *Gurbanguly Berdimuhamedow*. Türkmenistanyň durmuş-ykdysady ösüşiniň döwlet kadalaşdyrylyşy. I-II tomlar. Ýokary okuw mekdepleri üçin okuw gollanmasy. Aşgabat, TDNG, 2010.
2. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. М., «Высшая школа», 1969.
3. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. М., «Мир», 1978.
4. Еремин В. В., Каргов С. И., Успенская И. А., Кузменько Н. Е., Лунин В. В. Основы физической химии в 2 т. М., «Бином, Лаборатория знаний», 2013.
5. Кельнер Р., Мерме Ж. М., Отто М., Видмер Г. М. Аналитическая химия, в двух томах, М. «Мир». 2004.
6. Под общей редакцией Мельникова М. Я. Практическая химическая кинетика. М. «Издательство Московского университета, Издательство Санкт-Петербургского университета», 2006.
7. Стромберг Д. Г., Семченко А. П. Физическая химия. М., «Высшая школа», 2009.
8. Фичини Ж, Ламброзо-Бадер Н., Делезе Ж. К. Основы физической химии. М., «Мир», 1972.
9. Химический энциклопедический словарь. М., «Советская энциклопедия», 1983.
10. Эткинс П., Паула Дж. Физическая химия в 2-х т. М. «Мир», 2007.

MAZMUNY

Sözbaşy	7
Giriş	9

I BÖLÜM. HIMIKI TERMODINAMIKA

1.1. Himiki termodinamikanyň esasy düşünjeleri.....	15
1.2. Termodinamikanyň I kanuny	24
1.3. Termohimiýa. Gessiň kanuny	28
1.4. Ýylylyk sygymy.....	34
1.5. Himiki reaksiýalaryň ýylylyk efektine temperaturanyň täsiri. Kirhgoffyň kanuny	37
1.6. Termodinamiki we termohimiki aňlatmalaryň özara deňeşdirilişi	40
1.7. Termodinamikanyň II kanuny	43
1.8. Entropiýa.....	44
1.9. Himiki hadysalaryň geçişiniň ugry we çägi.....	49
1.10. Himiki deňagramlylygyň termodinamikasy	54

II BÖLÜM. FAZA ÖWRÜLIŞIGI

2.1. Maddalaryň agregat hallary we olaryň arasyndaky faza öwrülişikleri. Fazalar düzgüni.....	68
2.2. Bir komponentli sistemalaryň hal diagrammalary	78
2.3. Bir komponentli sistemalar	95
2.4. Iki komponentli sistemalaryň hal diagrammalary.....	98
2.5. Iki komponentli sistemalar	109
2.6. Üç komponentli sistemalaryň hal diagrammalary	113
2.7. Üç komponentli sistemalar	116

III BÖLÜM. ERGINLER

3.1. Erginleriň termodinamiki taglymaty. Erginleriň häsiýetleriniň olaryň düzümine baglylygy.....	120
3.2. Gowşadylan molekulýar erginler. Ideal erginleriň doýan bugunyň basyşy	125

3.3.	Erginleriň doňmak we gaýnamak temperaturalarynyň üýtgemesi.....	131
3.4.	Erginleriň osmos basyşy	134
3.5.	Gatşmaýan iki dürli eredijiden ybarat bolan sistemada eredilen maddanyň ýaýradylşy. Ekstraksiýa	137
3.6.	Elektrolitleriň erginleri.....	143
3.7.	Suw erginlerinde ion deňagramlylygy	146
3.8.	Elektrolitleriň erginleriniň elektrik geçirijiligi. Konduktometriýa	152
3.9.	Güýçli elektrolitler taglymaty. Kislota-esas taglymatlary	157

IV BÖLÜM. HIMIKI KINETIKA

4.1.	Himiki reaksiýalaryň tizligi	165
4.2.	Himiki reaksiýalaryň tizligine konsentrasýanyň täsiri.....	171
4.3.	Reaksiýalaryň kinetiki deňlemeleri.....	174
4.4.	Reaksiýanyň tizliginiň konstantasyny we reaksiýanyň tertibini kesgitlemegiň usullary.....	181
4.5.	Çylşyrymly reaksiýalaryň kinetikasy.....	187
4.6.	Himiki reaksiýalaryň tizligine temperaturanyň täsiri	193
4.7.	Zynjyr reaksiýalar	201
4.8.	Fotohimiki reaksiýalar	207
4.9.	Himiki reaksiýanyň kinetikasy baradaky nazaryýet garaýyşlar.....	209
4.10.	Himiki reaksiýalaryň tizligine katalizatoryň täsiri.....	219
4.11.	Kataliz. Gomogen kataliz.....	221
4.12.	Mikroheterogen kataliz	229
4.13.	Geterogen kataliz	232
4.14.	Geterogen hadysalaryň kinetikasy	235
4.15.	Geterogen kataliziň taglymatlary	239
4.16.	Erginlerdäki reaksiýalaryň tizligi.....	243

V BÖLÜM. ELEKTROHIMIÝA

5.1.	Elektrohimiki hadysalaryň umumy häsiýetnamasy	247
5.2.	Elektrod potensiallarynyň we elektrik hereketlendiriji güýjüň ýüze çykyşy	252
5.3.	Kadaly elektrod potensiallary	255
5.4.	Elektrodlaryň toparlara bölünişi. Elektrodlar we elektrohimiki sistemalar üçin Nernstiň deňlemesi.....	259
5.5.	Elektrohimiki zynjyrlar.....	265
5.6.	Elektrohimiki derňew usullary.....	271
5.7.	Elektrohimiki kinetika	274

5.8.	Elektroliz.....	277
5.9.	Metallaryň korroziýasy we oňa garşy göreş çäreleri	283

VI BÖLÜM. ÜST HADYSALARY WE ADSORBSIÝA

6.1.	Üst ýüz hadysalaryna umumy häsiýetnama.....	286
6.2.	Suwuklyk – gaz üst araçägindäki adsorbsiýa.....	292
6.3.	Gaty madda-gaz we gaty madda-suwuklyk üst araçäklerinde geçýän adsorbsiýa	302
6.4.	Erginlerden adsorbsiýa.....	313
6.5.	Hromatografik seljerme	316
	Peýdalanylan edebiýatlar:	330

Ýazmyrat Hommadow, Durdymyrat Gadamow,
Hallymyrat Ataýew

FIZIKI HIMIÝA

Ýokary okuw mekdepleri üçin okuw gollanmasy

Redaktor	<i>M. Berdiýewa</i>
Surat redaktory	<i>O. Çerkezowa</i>
Teh. redaktor	<i>O. Nurýagdyýewa</i>
Kompýuter bezegi	<i>I. Zasarinnayä</i>
Neşir üçin jogapkär	<i>G. Orazdurdyýewa</i>

Çap etmäge rugsat edildi 31.10.2019.

Ölçegi 60x90¹/₁₆. Şertli çap listi 21,0. Şertli-reňkli ottiski 42,13.
Hasap-neşir listi 18,34. Çap listi 21,0. Sargyt № 1560. Sany 300.

Türkmen döwlet neşirýat gullugy.
744000. Aşgabat, Garaşsyzlyk şaýoly, 100.

Türkmen döwlet neşirýat gullugynyň Metbugat merkezi.
744015. Aşgabat, 2127-nji (G. Gulyýew) köçe, 51/1.