

TÜRKMENISTANYŇ BILIM MINISTRRLIGI

TÜRKMEN POLITEHNIKI INSTITUTY

Ö. Atdaýew

FIZIKI HIMIÝA

Hünär: Organiki däl maddalaryň himiki tehnologiýasy. Eremesi kyn metal däl we silikat materiallaryň himiki tehnologiýasy we gazy gaýtadan işlemegiň himiki tehnologiýasy Daş töweregi goramak we tebigy baýlyklary tygşytly peýdalanmak

Aşgabat – 2010

Giriş. Fiziki himiýa dersi we mazmuny

Beýik Galkynyş we täze özgertmeler zamanýnda Türkmenistanyň himiýa pudagynyň orny. Himiki tehnologiýasy üçin fiziki himiýanyň ähmiýeti. Fiziki himiýanyň ösüşiniň taryhy etaplary.

Türkmenistanyň Prezidenti hormatly Gurbanguly Berdimuhamedow Beýik galkynyş zamanasynda ýurdy bilimiň we ylmyň esasynda düýpli özgertmegi özüniň baş wezipesi hasaplaýar. Ol döwletiň ýolbaşçysy wezipesine saýlanandan bilimi özgertmäge täze badalga berýän Permandyr Kanunlary kabul etdi.

Türkmenistanyň Prezidenti Gurbanguly Berdimuhamedowyň «Türkmenistanda bilim ulgamyny kämilleşdirmek hakynda» 2007-nji ýylyň 15-nji fewralyndaky Permany bilim ulgamyndaky düýpli özgertmeleriň başyny başlady.

Hormatly Gurbanguly Berdimuhamedow 2009-njy ýylyň 15-nji ýanwarynda Ministrler kabinetiniň giňişleýin maslahatynda eden çykyşynda Täze özgertmeler zamanýnda senagat syýasatymyzyň esasy maksadynyň önümçiligiň durnukly ösmegine zerur şertleri döretmeklikden ybarat boljakdygyny nygtap belledi.

Beýik Galkynyş we täze özgertmeler zamanasynda hormatly Prezidentimiziň taýsyz tagallalary bilen ýaşlaryň bilimli we giň gözýetimli hünärmenler bolup ýetişmegi üçin ähli şertleri döretmek döwlet syýasatynyň ileri tutulýan ugruna öwrüldi. Häzirki wagtda milli bilim ulgamyndaky döwrebap özgertmeler ýaş nesliň ýokary derejede bilim almagyna we terbiýelenmegine, giň dünýägaraýyşly, edep-ekramly, tämiz ahlakly, kämil hünärmenler bolup ýetismeklerine uly ýardam edýär.

Fiziki himiýa himiki we fiziki hadysalaryň özara baglanşygyny öwrenýar. Ol adyndan görnüşi yaly himiýa bilen

fizikanyň arasyndaky aralyk ylym bolup, şol iki ylmyň teoriýa we tejribe usullaryndan, şeýle-de hut özüniň usullaryndan peýdalanyň himiki reaksiýalary hem-de olara ugurdaş bolan fiziki prosesleri has giňden öwrenýär.

Belli bolşy ýaly himiki reaksiýalar elmydama dürli-dürli fiziki prosesler bilen baglydyr: ýylylyk çalyşma, elektromagnit yrgyldalary (ýagtylyk siňdirmе ýa-da çykarma), elektrik hadysalary we başgalar. Hakykatdan-da himiki reaksiýalar adatça ýylylyk görnüşinde energiýa çykarmak ýa-da siňdirmek bilen geçýarler, surata düşürmeklik ýagtylyk bilen baglanyşykly, akkumulýatorlarda geçýan okislenme-dikelmе reaksiýalary elektrik togunyň geçmegi bilen baglanyşykly.

Fiziki himiýa aralyk ylym bolup öwrenýän hadysalaryna köp taraplaýyn garaýar. Şonda olaryň baglanyşygynyň we özara täsiriniň dialektika häsiýetini göz önünde tutup, tebigatyň çylşyrymly we özara baglanyşykly hadysalaryny öwrenýär.

Fiziki himiýanyň umumy wezipesi himiki prosesleriň geçmeginiň, himiki deňagramlyk ýagdaýynyň kadakanunlaryny, molekulalaryň gurluşyny we häsiýetlerini öwrenmekden ybaratdyr. Fiziki himiýany bilmeklik himiki prosesleriň mehanizmini açmaklyga, olary iş ýüzünde amala aşyrmagyň has amatly şertlerini tapmaklyga mümkinçilik beryär. Ol bolsa öz gezeginde himiki prosesleri oňaýly dolandyrmaga, ýagny reaksiýalary has çalt we doly geçirmeklige mümkinçilik berýär.

Himiýa tehnologiýasynda geçirilýän önümçilik prosesleriň hemmesi, şol sanda ammiagyň sintezi we okislenmegi, kükürt kislotasynyň kontakt usuly bilen alnyşy, etanolyň tebigy gazdan alnyşy, nebit krekingi, domna peçlerinde çoýunyň alnyşy, alýuminiý önümçiligi we beýlikiler tutuşlygyna şol prosesleriň esasynda duran reaksiýalary fiziki-himiki tarapdan öwrenmekligiň netijelerine esaslanandyrlar. Fiziki himiýany öwrenmeklik inžener himik-tehnologiýa teoriýa taýarlygynyň esasyňy düzýär.

Fiziki himiýnyň ady we mazmuny ilkinji bolup 1752-nji ýylda Lomonosow M.W. tarapyndan berildi: „**Fiziki himiýa himiki operasiýalaryň netijesinde çylşyrymly maddalarda bolup geçýän üýtgeşmeleri fiziki tejribeleriň we kanunlaryň esasynda düşündirmeli ylymdyr**”

Lomonosow M.W. bu kesgitlemesi bilen himiýanyň diňe bir derman taýýarlamak “emeli” bolman, eýsem ylymdygyny nygtap görkezipdir. Ol “himiýanyň peýdasy barada söz” diýen işinde himiýanyň, fizikanyň we matematikanyň özara baglanyşygyny we täsirini belläp şeýle ýazypdyr: **”Fizika üçin himiýa el, matematika bolsa göz diýip hasap etmeklik hakykata laýykdyr”**.

Fiziki himiýa dersi Akademiýa uniwersitetiniň talyplary üçin sapak hökmünde girizilip leksiýadyr, amaly sapaklar geçirilipdir.

Lomonosow M.W. köp sanly teoriýa we tejribe işlerini geçirip örän wajyp açyşlary edipdir: massanyň saklanma kanuny; bu kanun öz gezeginde materiýanyň we hereketiň saklanma kanunynyň hem-de energiýanyň saklanma we öwürülme kanunynyň başlangyjy boldy. Lomonosowyň atom-molekulýar garaýşy, ony ýylylygyň kinetiki tebigaty barada netije çykarmaga getirdi, oňa ”sowugyň iň pes we soňky derejesiniň“, başgaça aýdanynda bölejekleriň hereketiniň doly togtaýan iň soňky pes temperaturasynyň bolmagy zerur diýip çaklamaga, şeýle-de ýylylygyň öz akymyna sowuk jisimden gyzgyna geçip bilmejigini bellemeklige mümkinçilik berdi. Soňky bellik häzirki döwürde termodinamikanyň ikinji kanunynyň kesgitlemeleriniň biridir.

Fiziki himiýanyň ösüş taryhynda dürli ýurtlardan alymlaryň roly uludyr. Olardan käbirini belläp geçeliň. Galwaniki elementler, elektrolit erginlerde elektroliz we elektrik togunyň geçmesi boýunça geçirilen ylmy-barlag işler fiziki himiýanyň bölümleriniň biri bolan elektrohimiýanyň düýbini goydy. 1799 – nji ýylda Galwani we Wolta (Italiýa) galwaniki element ýasadylar. Petrow W.K. (Rossiýa 1802 ý.)

elektrik duga hadysasyny açdy. Grotgus T. (Rossiýa 1805 ý.) elektroliz teoriýasynyň esasy goýdy. Dewi (Angliýa 1880 ý.) maddalaryň özara täsiriniň elektrohimiýa teoriýasyny öňe sürdi, ol himiki barlag işleri üçin elektrolizy ulandy. Faradeý M. (Dewiň okuwçysy 1833 ý) elektroliziň mukdar kanunlarynyň kesgitlemesini berdi, Ýakobi (Rossiýa 1836 ý) galwanoplastikany açdy.

Dalton D. (Angliýa, 1801ý.), Geý-Lýussak (Fransiýa, 1802 ý.) we Awagadro (Italiýa, 1811ý.) maddanyň gaz halynyň esasy kanunlaryny açdylar. Gess G.I. (Rossiýa) termohimiýa boýunça köp sanly işler geçirip, kanunlary açdy.

1860 ýylda Harkow uniwersitetiniň professory Beketow A. A. Lomonosowdan soň ikinji bolup fiziki himiýany özbaşdak ylym hökmünde Rossiýada okadyp başlady.

Guldberg bilen Waage (Norwegiýa, 1865 ý.), Gibbs (ABŞ, 1875 ý.) dagylar himiki deňagramlyk barada termodinamiki taglymaty ösdürdiler. Le - Şatélye (Fransiýa, 1884 ý.) bolsa daşky şertleriň üýtgemegi bilen deňagramlylygyň süýşmeginiň umumy prinsiplerini açdy. Golland himigi Want Goffyň işlerinde himiki deňagramlylygyň termodinamiki teoriýasy ösdürildi. Şwed alymy S.Arrenius (1883-1882 ý) elektrolitik dissosiasiýa teoriýasyny hödürledi. Organiki maddalaryň gurluş teoriýasyny döreden A. M. Butlerow hem fiziki himiýanyň ösmeginde uly yz galdyrdy.

Rus himigi D. I. Mendeleýew kritiki temperaturasynyň bardygyny (1860 ý.) açdy, gazlaryň ýagdaý deňlemesini matematiki çykardy (1874 ý.), erginleriň himiki teoriýasyny öňe sürdi.

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

XX asyryň başynda fiziki himiýa maddalaryň gurluşyny, termohimiýany we deňagramlyk barada taglymaty öz içine alýan himiki termodinamikany, erginleri, himiki kinetikany öwrenýän ylym hökmünde kesgittenildi.

Häzirki zaman fiziki himiýa hut özüniň ylmy-barlag ugurlary bolan özbaşdak ders bolup, amaly himiýa-tehnologiýa sapaklarynyň teoriýa tarapyndan esasy bolýar.

Himiki termodinamikanyň esaslary

Himiki termodinamikanyň esasy düşünjeleri.

Himiki ulgam, onuň ýagdaýy.

Termodinamiki prosesler. Ulgamyň ýagdaý parametrleri.

Energiýa. Energiýa alyşmagyň görnüşleri: ýylylyk we iş.

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

Himiki termodinamika himiki we fiziki-himiki prosesleriň ýylylyk balanslaryny hasaplamaklygyň has amatly usullaryny işläp düzýär, deňagramlylygyň kada-kanunlaryny öwrenýär, mümkin bolan prosesi amala aşyrmaklygyň has oňaýly şertlerini kesgitleýär. Termodinamikada öwrenilýän obýektler hökmünde diňe makroulgamlar, ýagny köp sanly bölejiklerden ybarat bolan ulgamlar bolup bilýärler. Islendik proses termodinamiki nukdaý nazardan öwrenilinde maddanyň molekulýar gurluşy, molekulalaryň özara täsir edişme güýjiniň häsiýeti, prosesiň geçme mehanizmi seredilmeýär, şeýle hem

prosesiň tizligi barada hiç zat aýdylmaýar. Termodinamiki usulyň özboluşly çäkliligi hem şolardan ybaratdyr.

Himiki termodinamikanyň kada - kanunlaryny ulanmak üçin öwrenilýän ulgamyň deňagramlylyk ýagdaýyndadygyna göz ýetirmeli. Termodinamika üç sany kanuna esaslanýar. Olaryň hemmesi hem adamzat tejribesinden gelip çykýan postulatlardyr. Şonuň üçin olary hiç hili subut etmek gerek däl.

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

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

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

Daş töwerekden hakykatdan ýa-da hyýaly aýrylan jisime ýa-da özara täsir edişýän jisimler toplumyna **ulgam** diýilýär. Mysal üçin, neýtrallaşma reaksiýasynyň ýylylyk effektini kesgitlemek zerur diýeliň. Tejribäni kalorimetrde geçirýärler. Şonda kalorimetr tutuşlygyna **ulgam** hökmünde garalýar.

Ulgamlaryň daş töwerek bilen gatnaşygyna baglylykda olary üç topara bölýärler: açyk, ýapyk we izolirlenen ulgamlar. Töwerek bilen energiýa we madda çalyşygyny edip bilýän ulgama **açyk** diýilýär. Mysal hökmünde nahar duzynyň suw ergini guýulgy gaby görkezmek bolar. Erginden suwuň bugarmagynyň, şeýle hem töwerek bilen ýylylyk alyş - çalyşygynyň hasabyna ulgam massasy we energiýasy üýtgeýär.

Töwerek bilen madda çalşygy bolman, diňe ýylylyk alyş - çalyşygyny edip bilýän ulgam **ýapyk** hasap edilýär. Natriý hloridiniň ergini ýerleşdirilen ýapylygy gap, bular ýaly ulgama mysal bolup bilýär. Olar ýaly ulgamyň diňe energiýasy üýtgeýär, massasy bolsa hemişeligine galýar.

Töwerek bilen energiýa we madda çalyşygyny edip bilmeýän ulgama **izolirlenen** diýilýär. Ulgamlaryň bu görnüşine mysal edip diwarlary ýokary derejeli ýylylyk izolýasiýa häsiýeti bolan materialdan ýasalan ýapyk gaba ýerleşdirilen nahar duzunyň erginini görkezmek bolar. Bular ýaly ulgamyň göwrümi we içki energiýasy hiç hili üýtgeşmelere sezewar bolmaýar ($V = \text{const}$, $U = \text{const}$).

Ulgamyň fiziki we himiki häsiýetleriniň toplumyna ulgamyň **ýagdaýy** diýilýär. Termodinamiki ulgamyň ýagdaýy termodinamiki parametrlar (basyş, temperatura, göwrüm, konsentrasiýa we başgalar) bilen häsiýetlendirilýär. Ulgamyň termodinamiki parametrlariniň in bolmanda biriniň üýtgemegi bilen baglanşykly bolan ulgamdaky islendik üýtgeşme **termodinamiki proses** diýip kabul edilýär . Eger-de berlen termodinamiki parametriň üýtgemesi ulgamyň diňe başky we ahyrky ýagdaýlaryna bagly bolup, prosesiň geçýän ýolyna bagly bolmasa, onda oňa **ýagdaý parametri ýa-da ýagdaý funksiýasy** diýilýär.

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

$$f(p, V, T) = 0$$

Mysal üçin, ideal gazyň n molynyň ýagdaý deňlemesi

$$pV = nRT$$

Mendeleyew - Klapéýron deňlemesi ady bilen bellidir.

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

Islendik ulgam üznüksiz hereket edip ýören material bölejiklerden (atomlar, molekulalar, ionlar) ybaratdyr. Hereket materiýanyň aýrylgysyz häsiýetidir. Hereketiň mukdar tarapdan häsiýetnamasy bolup onuň **energiýasy** hyzmat edýär. Ulgamyň **içki energiýasy** onuň düzümine girýän bölejikleriň kinetiki we potensial energiýalaryndan jemlenýär. Oňa diňe ulgamyň bitewileýin kinetiki we potensial energiýalary girmeyärler. Ulgamyň içki energiýasy onuň tebigatyna, massasyna we ýagdaý parametrlrine baglydyr. Ulgamyň massasynyň ulalmagy bilen oňa proporsionallykda içki energiýa hem artýar, sebäbi, ol ulgamyň ekstensiw häsiýetleriniň biridir. Içki energiýany latyn harpy U bilen bellemeklik kabul edilen. Onuň ölçeg birligi J/mol. Maddanyň bir molyndan ybarat bolan ulgamyň içki energiýasyny umumy görnüşde :

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

aňladyp bolýar.

Ideal gazyň 1 molynyň energiýasy temperatura hemişelik bolanda gazyň tutýan göwrümüne hem-de basyşyna bagly däl :

$$(\partial U / \partial V)_T = 0; \quad (\partial U / \partial p)_T = 0.$$

Onda ideal gazyň energiýasy diňe temperaturanyň funksiýasy bolýar

$$U = f(T)$$

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

Ulgamyň içki energiýasy absolüt bahasy belli bolmadyk ulylykdyr. Emma şol bir wagtda termodinamikanyň netijelerini ulanmak üçin ulgam bir ýagdaýdan beýlekisine geçende içki energiýanyň diňe üýtgemesini bilmek doly ýeterlikdir. İçki energiýa ulgamyň ýagdaý funksiýalarynyň biri bolany sebäpli, onuň üýtgemesi diňe ulgamyň başky we ahyrky ýagdaýlaryna baglydyr ($\Delta U = U_2 - U_1$). Prosesiň geçmegi netijesinde ulgamyň içki energiýasy ýokarlanýan bolsa, položitel ($\Delta U > 0$) diýip hasap edýärler, kemelýän bolsa – otrisatel ($\Delta U < 0$).

Berlen ulgamyň töwerek bilen energiýa çalyşygy esasan iki görnüşde amala aşyrylýar. Olaryň birinde energiýanyň çalyşmasy galtaşýan jisimleriniň molekulalarynyň tertipsiz (haos) çakyşmalarynyň netijesinde geçýär. Şol usul bilen geçýän energiýanyň ölçeg ulylygy **ýylylykdyr**. Ýylylyk ulgamyň ýagdaýyna bagly bolman, eýsem geçýän proses bilen baglydyr. Beýle diýildigi proses bolmasa ýylylyk barada hiç hili gürrüň bolup bilmejekdigini aňladýar. Diýmek, ýylylyk energiýa çalyşygynyň görnüşleriniň biri bolup, ýagdaý funksiýasy däldir. Ulgamyň daşky gurşawdan alýan ýylylygy **položitel**, ulgamyň berýän ýylylygy bolsa, **otrisatel** diýip hasap edilýär. Ýylylyk mukdary hem energiýanyň birliklerinde ölçenilýär we latyn harpy **Q** bilen bellenilýär.

Energiýanyň ulgamyň birinden beýlikisine geçmesiniň ýene bir görnüşine **iş** diýilýär. Ol dürli güýçleriň täsiri astynda köp sanly bölejiklerden ybarat bolan massanyň tertipli hereketi netijesinde amala aşýar. Meselem, porşenli silindrde gaz giňelende ulgamyň basyşy astynda molekulalar porşeniň süýşýän tarapyna hereket edýärler (ulgam daşky güýçleriň garşysyna iş bitirýär). Daşky güýçleriň garşysyna bitirilen iş, **položitel** hasap edilýär. Ulgamyň üstünden bitirilen iş bolsa –

otrisatel. Şeýlelikde iş hem edil ýylylyk ýaly proses bilen bagly bolup, ulgamyň ýagdaý funksiýasy däl. İşin mukdary hem energiýanyň birliklerinde aňladylýar we latyn harpy W bilen bellenýär.

Prosesleriň köpüsinde içki energiýanyň üýtgemesi şol bir wagtda ýylylyk we iş görnüşinde amala aşyrylýar. Şeýlelikde ýylylyk we iş energiýanyň bir jisimden beýlekisine geçmesini hil we mukdar tarapdan häsiýetlendirýän iki sany görnüşleridir.

Himiki termodinamikanyň birinji kanuny

Energiýanyň saklanma we öwrülişme kanuny.

Termodinakanyň birinji kanunynyň kesgitlemeleri.

İçki energiýa, entalpiýa. Ideal gazyň içki energiýasynyň we entalpiýasynyň dürli proseslerde üýtgemegi we giňelme işi .

Termodinamikanyň birinji kanuny giňden belli bolan energiýanyň saklanma we öwrülişme kanunyň termodinamiki proseslere degişli edip ulanmaklygyň aňlatmasydyr. Onuň deň bahaly her hili kesgitlemeleri bar. Olaryň birnäçesi:

- Izolirlenen sistemanyň doly energiýasy hemişelikdir.
- Energiýanyň dürli görnüşleri birek-birege diňe ekwiwalent mukdarda öwrülýärler.
- Birinji görnüşli baky dwigateliň (perpetum mobile) bolmagy mümkin däl, ýagny degişli mukdarda energiýa sarp edilmezden iş edip bilýän guraly ýasap bolmaz.

Termodinamikanyň birinji kanunynyň esasynda içki energiýanyň, işin we ýylylygyň arasyndaky baglanyşygy mukdar tarapdan aňladyp bolýar. Birinji kanunyň ýene bir kesgitlemesi boýunça sistemanyň töwerekden alýan ýylylygy (Q) onuň içki energiýasynyň (ΔU) artmagyna we bitiren işine (W) harçlanýar:

$$Q = \Delta U + W$$

ýa-da

$$\delta Q = dU + \delta W$$

bu ýerde dU – sistemanyň içki energiýasynyň doly differensialy (ýagdaý funksiýasyna mahsus bolan matematiki düşünje); δQ we δW – degişlilikde ýylylygyň we işiň tükeniksiz az mukdarlary (ýagdaý funksiýalary bolmanlary sebäpli olardan doly differensial alynmaýar).

Sistemanyň işini iki sany goşulyjydan ybarat edip ýazmak amatly bolýar:

$$\delta W = p dV + \delta W'$$

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

Termodinamiki prosesler geçende köplenç giňelme işi ýeke-täk iş bolup durýar (sistema peýdaly iş bitirmeýär). Adatça praktiki tarapdan gazyň göwrüminiň üýtgame işi göz önünde tutulýar.

$$\delta W = p dV$$

ýa-da

$$W = \int p dV$$

Bu deňlemenden hasaplanan iş termodinamiki gaýdymly prosesde gazyň bitiren işi bolup, maksimum baha eýedir. Termodinamiki gaýdymсыз şertlerde ýerine ýetirilýän iş şol formula bilen hasaplanan işden kiçidir. Termodinamikada matematiki hasaplamalary diňe termodinamiki gaýdamly prosesler üçin geçirip bolýandygyny bellemek gerek.

Sistemany başky ýagdaýyndan çykaryp özünde we daş töwerekde hiç hili üýtgeşmeler galmazdan ýene-de yzyna gaýdyp barmagyny üpjün edýän prosese **termodinamiki gaýdymly proses** diýilýär. Başga hili bolanda prosese **gaýdymсыз** diýilýär. Termodinamiki gaýdymlylygyň himiki reaksiýanyň gaýdymlylygy baradaky düşünje bilen umuman gabat gelmeýänligini bellemek gerek. Himiki gaýdymlylyk diýen termin reaksiýanyň öňe hem-de yza geçip bilmekligini

görkezýän bolsa, termodinamiki gaýdymlylyk prosesini geçiş usulyny aňladýär. Deňagramlylyk ýagdaýynyň üznüksiz hatarlarynyň üsti bilen geçýän proses termodinamiki gaýdymlydyr. Meselem, deňagramlylyk ýagdaýyndaky reaksiýa termodinamiki gaýdymly prosesdir. Gazyň giňelmegini, hasabyna işiň dürli mukdaryny alyp bolýar. Gaz boşluga, ýagny garşylygy bolmadyk ýere giňelende hiç hili iş bitirmeýär. Gaz giňelende garşylyk näçe uly bolsa, şonça hem onuň bitiren işi ulydyr.

Prosesini dowamynda daşky basyş gazyň hut öz basyşyndan örän ujypsyz ulylykda pes bolan halatda, ýagny proses gaýdymly geçende gaz tarapdan iş iň köp mukdarda ýerine ýetirilýär. Oňa **maksimal** iş diýilýär. Prosesini gaýdymlylygy oňa islendik wagt daşky basyşy örän ujypsyz ýokarlandyryp yzyna gaýtaryp bolýanlygy bilen kesgitlenilýär.

Garşylyklaýyn prosesde , ýagny gaz gysylanda iş daşardan sarp edilýär. Gazyň gysylmasyny ýerine ýetirmek üçin gerek bolan iň az iş berlen deňlemeden hasaplanan işe deňdir. Olar diňe alamatlary boýunça tapawutlanýarlar ($W_{\text{gaz}} = - W_{\text{daş}}$). Deňleme çözülide gazyň basyşynyň we göwrüminiň arasyndaky baglanyşygy ideal gazyň ýagdaý deňlemesi bilen aňladýarlar:

$$pV = nRT$$

bu ýerde n – ideal gazyň mukdar, mol; R –uniwersal gaz hemişeligi (8,31 J/(mol·K)).

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

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

$$\delta Q = dU \text{ we } Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U$$

Şeýlelikde $V = \text{const}$ bolanda sistema berilýän ýylylygyň hemmesi, onuň içki energiýasyny ulaltmaga

harçlanýar. Ýylylyk Q_v bolsa ýagdaý funksiýasynyň häsýetine eýe bolýar, başgaça aýdanyňda prosesiniň ýoluna baglylykdan çykýar. Oňa **göwrüm hemişelik bolanyndaky ýylylyk effekti** diýilýär.

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

$$W = p \cdot (V_2 - V_1)$$

Ideal gazyň deňlemesinden

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

peýdalanyň, ony gaýtadan ýazarys

$$W = nR(T_2 - T_1)$$

Birinji kanunyň esasy deňlemesini:

$$\delta Q = dU + pdV$$

izobara prosesi üçin integrirläp alýarys:

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1)$$

Bular ýaly prosesleri häsiýetlendirmek üçin **entalpiýa** ady bilen belli bolan termodinamiki funksiýa giriziliň. Ony latyn harpy H bilen belleýärler. Ol içki energiýa bilen deňleme

$$H = U + pV$$

ýa-da

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V$$

arkaly baglanyşýar.

Içki energiýa ýaly **entalpiýa** hem ýagdaý funksiýasydyr. Soňky deňlemeleri deňeşdirip alýarys:

$$Q_p = \Delta H$$

Şeýlelikde izobara prosesiniň ýylylygy, şol prosesiniň dowamynda entalpiýanyň üýtgemesine deňdir.

3. Izoterma prosesi hemişelik temperaturada ($T = \text{const}$) geçýär. Prosesiniň işini hasap etmek maksady bilen $\delta W = pdV$ deňlemede basyşyň ornuna $p = nRT/V$ goýup, integrirlenenden soň alýarys:

$$W = nRT \cdot \ln(V_2/V_1) = nRT \cdot \ln(p_1/p_2)$$

ýa-da

$$W = 2,3 \cdot nRT \cdot \lg(V_2/V_1) = 2,3 \cdot nRT \cdot \lg(p_1/p_2)$$

Belli bolşy ýaly ideal gazyň içki energiýasy diňe temperaturanyň funksiýasydyr. Onda izoterma prosesinde $U = \text{const}$ ($\Delta U = 0$) bolýar. Şeýlelikde birinji kanundan görnüşi ýaly izoterma prosesinde sistema berilýän ýylylyk tutuşlygyna gazyň giňelme işine öwrülýär: $Q_T = W$.

4. Adiabata prosesi $Q = 0$ şerte degişlidir. Sistema daşky gurşaw bilen ýylylyk alyşygyny etmeýär. Bu prosesde gazyň temperaturasy we basyşy bir wagtda üýtgeýärler. Gazyň daşardan ýylylyk almaýanlygy sebäpli adiabata prosesinde giňelme işi sistemanyň içki energiýasynyň azalmagynyň hasabyna ýerine ýetirilýär we gaz sowaýar:

$$\delta W = -dU \quad \text{we} \quad W = -\Delta U = U_1 - U_2$$

Içki energiýanyň üýtgemesi gazyň ýylylyk sygymy bilen baglanyşyklydyr:

$$\Delta U = n C_v (T_2 - T_1)$$

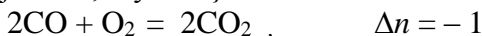
Onda adiabata işi:

$$W = n C_v (T_1 - T_2)$$

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

5. Izobara – izoterma prosesi $p = \text{const}$ we $T = \text{const}$ şertlerde geçýär. Bu şertlerde gazyň giňelme işi ($W = p\Delta V$) Klapeýron – Mendeleýew deňlemesinden ($p\Delta V = \Delta n RT$) görnüşi ýaly prosesiň dowamynda diňe gaz görnüşli maddalaryň mol sanlarynyň üýtgemeginiň (Δn) hasabyna ýerine ýetirilip biliner.

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



ýa-da fiziki prosesde, meselem



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

Şeýlelikde bu prosesiň işi: $W = \Delta n RT$

bu ýerde $\Delta n = \Sigma(v_i)_{\text{önüm}} - \Sigma(v_i)_{\text{başd.madda}}$ — **diňe gaz görnüşli** maddalaryň mol sanynyň üýtgemesi. Eger-de prosesde diňe kondensirlenen görnüşindäki maddalar gatnaşýan bolsalar, ýa-da reaksiýanyň dowamynda **gaz görnüşli** maddalaryň mukdary üýtgemeýän bolsa, onda hiç hili giňelme işi ýerine ýetirilmer (kondensirlenen maddalaryň mol sanlarynyň üýtgemesi hasaba alynmaýar).

Gess kanuny, onuň termodinamiki esaslandyrylyşy

Ýylylyk effektlerini hasaplamak üçin Gess kanunynyň ulanylyşy.

Himiki birleşmeleriň emele gelme ýylylygy we ýanma ýylylygy.

Olary ýylylyk effektleri hasaplamak üçin ulanmak.

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

Himiki reaksiýanyň **ýylylyk effekti** diýip, reaksiýa $p, T = \text{const}$ ýa-da

$V, T = \text{const}$ bolan şertlerde öwrülişiksiz geçende bölünip çykýan ýa-da siňýan ýylylyga aýdylýar. Ondan başgada bitirilýän iş hökmünde diňe giňelme işi hasapa alynýar (hiç hili peýdaly iş bitirilmeýär).

Umumy kabul edilen alamatlara laýyklykda termodinamikada **endotermiki**, ýagny ýylylyk siňdirip geçýän reaksiýanyň ýylylyk effektiniň alamaty položitel bolýar; **ekzotermiki**, ýagny ýylylyk çykaryp geçýän reaksiýanyň ýylylyk effektiniň alamaty bolsa – otrisatel.

Termodinamikada reaksiýanyň göwrüm hemişelik bolandaky Q_v ýylylyk effekti, şol reaksiýanyň içki energiýasynyň üýtgemesine, basyş hemişelik bolanyndaky Q_p ýylylyk effekti bolsa, entalpiýanyň üýtgemesine deň bolýandygy subut edilýär:

$$Q_v = \Delta U; \quad Q_p = \Delta H$$

Termodinamikada, adatça, reaksiýanyň ýylylyk effektlerini degişlilikde ΔU we ΔH bilen belgilemeklik kabul edilen. Termohimiýanyň esasynda tejribeler arkaly tapylan Gess kanuny ýatyr. Şol kanun boýunça: **reaksiýanyň ýylylyk effekti aralyk basgançaklara bagly bolman, eýsem diňe sistemanyň başlangyç we ahyrky ýagdaýlaryna bagly**. Gess kanuny termodinamiki nukdaý nazardan ýokardaky deňlemeleriň üsti bilen esaslandyrylýar. Hakykatdan-da ol deňlemelerden görnüşli ýaly belli bir şertlerde ýylylyk diýen düşünje ýagdaý parametrleriniň häsiýetine eýe bolýar. $p = \text{const}$ we $T = \text{const}$ şertlerde geçýän proses üçin ýylylyk effektleri baglanyşdyrýan aşakdaky aňlatmany alyp bolýar:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n RT$$

ýa-da

$$\Delta H - \Delta U = \Delta n RT$$

Görnüşli ýaly ýylylyk effektleriň tapawudyny ($\Delta H - \Delta U$) reaksiýanyň geçmegi netijesinde gaz halyndaky maddalaryň mol sanlarynyň üýtgemesi kesgitleýär ekeni.

Eger-de $\Delta n > 0$ bolsa, onda $\Delta H > \Delta U$ we onuň tersine $\Delta n < 0$ bolsa, onda $\Delta H < \Delta U$, ahyrýnda $\Delta n = 0$ bolaýsa, onda $\Delta H = \Delta U$ bolýar. Şonuň ýaly-da eger-de reaksiýa diňe kondensirlenen maddalaryň (suwuk we gaty reagentler) arasynda geçýän bolsa, onda ΔH bilen ΔU tapawudyny hasaba almasaň hem bolýar, sebäbi suwuk we gaty fazalardan ybarat bolan sistemanyň göwrümi reaksiýanyň dowamynda

üýtgemeyär diýip kabul edip bolýar (giňelme işi ýerine ýetirilmeýär).

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

$\text{PCl}_5(\text{gt}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{POCl}_3(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g}), \quad \Delta H = -111,4 \text{ kJ}$
bu ýerde gt – gaty halyndaky reagent, g - gaz halyndaky reagent we s - suwuk halyndaky reagent. Reaksiýanyň deňlemesinden görnüşli ýaly gaty halyndaky PCl_5 1 moly suw bugunyň 1 moly bilen reagirleşende suwuk POCl_3 – iň 1 moly we gaz HCl -yň 2 moly emele gelýär. Berlen reaksiýanyň basyş hemişelik bolanyndaky ýylylyk effekti – 111,4 kJ – a deň.

Demiriň okislenmesiniň mysalynda reaksiýalaryň ýylylyk efektleri hasaplananda Gess kanunynyň ulanylyşyna seredeliň. Demir kislorod bilen reagirleşip demir (III) oksidini emele getirip bilýär:

(a) $2\text{Fe}(\text{gt}) + 3/2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{gt}), \quad \Delta H_a = -821,0 \text{ kJ}.$
Bu reaksiýany başga ýol bilen, ýagny aralyk önümiň – demir (II) oksidiniň – emele gelmegi bilen hem geçirip bolýar:

(b) $2\text{Fe}(\text{gt}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{FeO}(\text{gt}), \quad \Delta H_b = -527,0 \text{ kJ}.$

(ç) $2\text{FeO}(\text{gt}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{gt}), \quad \Delta H_c = -294,0 \text{ kJ}.$

Bu reaksiýalaryň hemmesi $p = \text{const}$ şertlerde geçýärler; şeýle hem ol reaksiýalaryň degişlilikde başky we ahyrky ýagdaýlarynyň birmeňzeşdiklerini bellemek gerek.

Gess kanunyndan peýdalanyp ol reaksiýalaryň ýylylyk effektlerini özalarynda baglanyşdyryp bolýar. Şol maksat bilen iki sany usuly ulanýarlar:

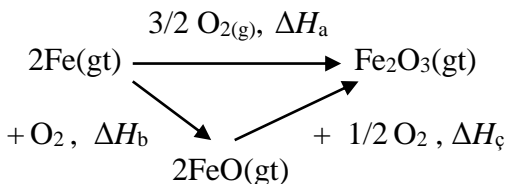
I. Termohimiki deňlemeleri algebraik goşmak. (b) we (ç) reaksiýalaryň deňlemelerini algebraik jemläp we birmeňzeş goşulyjylary gysgaldyp alýarys:

(d) $2\text{Fe}(\text{gt}) + 3/2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{gt}), \quad \Delta H_b + \Delta H_c$
Görnüş i ýaly alnan termohimiki deňleme doly derejede (a) bilen gabat gelýär. Onda Gess kanunyna laýyklykda ýazyp bolýar:

$$\Delta H_b + \Delta H_c = \Delta H_a$$

Hakykatdan-da $\Delta H_b + \Delta H_c = -527,0 + (-821,0) = -821,0$ kJ
birinji reaksiýanyň ýylylyk effekti bilen deň gelýar: $\Delta H_a = -821,0$ kJ

II. Termohimiki shemany düzmek. Ýylylyk effektlerini hasaplamak üçin termohimiki shemany şeýle şekillendirip bolýar:



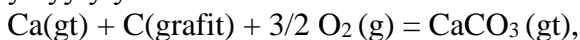
Gönümel ýol bilen geçýän reaksiýanyň ýylylyk effekti aýlaw ýol bilen geçýän reaksiýalaryň ýylylyk effektleriniň jemine deň:

$$\Delta H_a = \Delta H_b + \Delta H_c$$

Alnan gatnaşykdan peýdalanyň ýylylyk effektleriniň haýsy hem bolsa iki sanysynyň belli bolan bahalarynyň esasynda üçünjiňkini kesgitlep bolýar. Bular ýaly gatnaşygy esasan tejribeleriň üstünden tapmasy amatsyz bolan reaksiýalaryň ýylylyk effektlerini kesgitlemek üçin ulanýarlar. Meselem, köplenç ahyryna çenli geçmeýän organiki birleşmeleriniň arasyndaky reaksiýalar, ýokary temperaturada ýa-da basyşda geçýän reaksiýalar we başgalar. Şolar ýaly bolanda Gess kanunyndan ýa-da ondan gelip çykýan netijelerden peýdalanýarlar.

Sprawoçniklerden tapyp bolýan emele gelme we ýanma ýylylyklar boýunça himiki reaksiýalaryň ýylylyk effektlerini hasaplamak amaly tarapdan uly ähmiýete eýedir. Himiki birleşmäniň **emele gelme ýylylygy** diýip şol birleşmäniň 1 molynyň sada maddalardan emele gelme reaksiýanyň ýylylyk effekte aýdylýar. Şonda sada maddalaryň ($\text{N}_2(\text{g})$, $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$ we başgalar) özleriniň emele gelme ýylylyklary nola deň

diýip kabul edilýär. Standart emele gerlme ýylylyklary standart basyşa, ýagny $1,013 \cdot 10^5$ Pa - a degişlidirler. Şonda sada maddalar hökmünde olaryň standart şertlerde iň durnukly agregat ýagdaýlary we modifikasiýalary kabul edilýär. Temperatura ýorite görkezilmedik bolsa adaty standart ýagdaý diýip 298 K-i (25°C) alýarlar. Prosesleriň aglabasy basyş hemişelik bolanda geçýänligi sebäpli emele gelme ýylylygyny entalpiýanyň üýtgemesi ($\Delta H_{f,298}^\circ$) bilen aňladýarlar. Mysal üçin, kalsiý karbonatynyň emele gelme ýylylygy aşakdaky reaksiýanyň ýylylyk efektine deň:



$$H_{f,298}^\circ = -1206,8 \text{ kJ/mol},$$

bu ýerde $\Delta H_{f,298}^\circ$ – birleşmäniň 298 K – de we standart basyşda (1 atm) emele gelme ýylylygy (indeks f iňlis dilinde emele gelme sözüniň başlangyç harpy, ýokarky indeks „ $^\circ$ “ standart ýagdaýy aňladýar).

Emele gelme ýylylygynyň standart ulylyklaryndan peýdalanyp köp sanly himiki reaksiýalaryň ýylylyk effektlerini hasaplap bolýar. Şol maksat bilen Gess kanunyndan gelip çykýan netijeden peýdalanýarlar: **himiki reaksiýanyň ýylylyk effekti reaksiýanyň önümleriniň emele gelme ýylylyklarynyň jeminden başdaky maddalaryň emele gelme ýylylyklarynyň jemini aýyrmak hasylyna deňdir:**

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

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

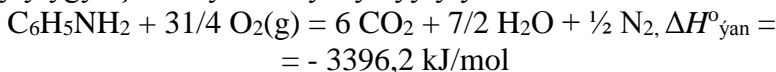
$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \Delta H_{f,\text{CaCO}_3}^\circ - (\Delta H_{f,\text{Ca}}^\circ + \Delta H_{f,\text{C}}^\circ - \Delta H_{f,\text{O}_2}^\circ) = \\ &= -1206,83 - 0 - 0 = -1206,8 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Hasaplamadan görnüşi ýaly sada maddalaryň (Ca, C(gرافit) we O_2) emele gelme ýylylyklary nola deň, şeýle hem berlen reaksiýanyň ýylylyk effekti şol maddalardan emele

gelýän birleşmäniň CaCO_3 emele gelme ýylylygyna deňdigini bellemek gerek. Basyş hemişelik bolanyndaky ýylylyk effektiniň (ΔH°) belli bahasy boýunça göwrüm hemişelik bolanyndaky ýylylyk effektini (ΔU°) hasaplamak üçin

$$\Delta H - \Delta U = \Delta n RT \text{ deňlemiden peýdalanýarlar.}$$

Organiki birleşmeleriň gatnaşmagy bilen geçýän himiki reaksiýalaryň ýylylyk effektlerini ýanma ýylylyklary boýunça hasaplamak has amatly bolýar. **Ýanma ýylylyklygy diýip maddanyň 1 molynyň kislorod bilen okislenip ýanma önümlerini emele getirýän reaksiýasynyň ýylylyk efektine aýdylýar.** Maddanyň düzümine girýän C, H, N, S we Cl ýaly elementleriň ýanma önümleri hökmünde deňişlilikde $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, $\text{N}_2(\text{g})$, $\text{SO}_2(\text{g})$ we $\text{HCl}(\text{g})$ kabul edilýärler. Bu önümleriň özleriniň ýanma ýylylyklary nola deň diýip alýarlar. Tejribelerden tapylan ýanma ýylylyklary, adatça standart şertlere ($1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, 298 K) geçirýärler we tablisalara ýerleşdirýärler. Meselem, suwuk aniliniň standart ýanma ýylylygy aşakdaky reaksiýanyň ýylylyk efektine deň:



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

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

bu ýerde ΔH° – reaksiýanyň standart ýylylyk effekti;

$\Delta H^\circ_{\text{ýan}, i}$ – reagentiň standart ýanma ýylylygy.

Gess kanunyndan gelip çykýan netijeleriň ýene-de birnäçesine seredeliň. Haýsy hem bolsa bir birleşmäniň sada maddalara dargama reaksiýasynyň ýylylyk effekti, şol maddanyň emele gelme ýylylygyna ters alamaty bilen deňdir:

$$\Delta H^\circ_{\text{darg},i} = \Delta H^\circ_{f,i}$$

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

$$\Delta H^{\circ}_{f,(g)} = \Delta H^{\circ}_{f,(gt)} + \Delta H^{\circ}_{(wozg)} = \Delta H^{\circ}_{f,(s)} + \Delta H^{\circ}_{(bug)} ;$$

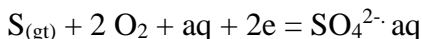
$$\Delta H^{\circ}_{f,(s)} = \Delta H^{\circ}_{f,(gt)} + \Delta H^{\circ}_{(ereme)} ; \quad \Delta H^{\circ}_{f,(wozg)} = \Delta H^{\circ}_{(ereme)} +$$

$$+ \Delta H^{\circ}_{(bug)} ;$$

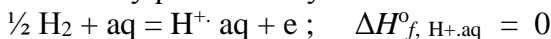
$$\Delta H^{\circ}_{(ereme)} = - \Delta H^{\circ}_{(kr)} ; \quad \Delta H^{\circ}_{(bug)} = - \Delta H^{\circ}_{(kond)}$$

bu ýerde $\Delta H^{\circ}_{f,(g)}$, $\Delta H^{\circ}_{f,(gt)}$, $\Delta H^{\circ}_{f,(s)}$ – deňişlilikde birleşmäniň gaz, gaty we suwuk hallarynyň emele gelme ýylylyk effektleri, $\Delta H^{\circ}_{(ereme)}$, $\Delta H^{\circ}_{(kr)}$, $\Delta H^{\circ}_{(bug)}$, $\Delta H^{\circ}_{(kond)}$, $\Delta H^{\circ}_{(wozg)}$ – maddanyň faza öwürüşme ýylylyklary (deňişlilikde ereme, kristallaşma, bugarma, kondensirleme, wozgonka).

Erginde geçýän reaksiýalaryň termohimiki hasaplamalary geçirlende himiki birleşmäniň berlen erginde ereme prosesiniň ýylylyk effektini hem göz önünde tutmaly. Erginde ionlara dissosirleşýän himiki birleşmeleriň erginde emele gelme ýylylygy ionlaryň erginde emele gelme ýylylyklary boýunça kesgitlenilýär. Mysal üçin, SO_4^{2-} – ionyň emele gelme ýylylygy aşakdaky reaksiýanyň ýylylyk efektine deňdir:



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



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

Mysal. Berlen $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{korund})} + 3\text{SO}_3 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3\text{kr}}$ reaksiýanyň 298 K-de we normal basyşda ýylylyk effektini

kesgitläň. Eger-de bu reaksiýa awtoklawda geçirilse ($V = \text{const}$), onuň ýylylyk effekti näçe deň bolar.

Çözüdi:

Hasaplamany geçirmek üçin başky we ahyrky reagentleriň emele gelme ýylylyklaryny (ΔH°_f) normal basyşda we 298K-de sprawoçnikden [M] tapýarys:

$$\Delta H^\circ_{f, \text{Al}_2\text{O}_3} = -1675,0 \text{ kJ/mol.}$$

$$\Delta H^\circ_{f, \text{SO}_3} = -395,2 \text{ kJ/mol.}$$

$$\Delta H^\circ_{f, \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \text{kr.}} = -3434,0 \text{ kJ/mol.}$$

Onda reaksiýanyň ýylylyk effekti

$$\Delta H^\circ_x = \Delta H^\circ_{f, \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \text{kr.}} - \Delta H^\circ_{f, \text{Al}_2\text{O}_3} - 3\Delta H^\circ_{f, \text{SO}_3} = -3434,0 + 1675,0 + 3 \cdot 395,2 = -573,4 \text{ kJ}$$

Reaksiýanyň kesgitlenen ýylylyk effektiniň bahasyndan peýdalanyň, onuň göwrüm hemişelik bolanda (ΔU°_x) ýylylyk effektini hasaplaýarys:

$$\Delta U^\circ_x = \Delta H^\circ_x - \Delta nRT,$$

bu ýerde Δn -reaksiýanyň netijesinde gaz görnüşli maddanyň mukdarynyň üýtgemegi, mol:

$$\Delta n = 0 - \nu_{\text{SO}_3} = -3 \text{ mol}$$

Onda

$$\Delta U^\circ_x = -573,4 - (-3 \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298) = -566,0 \text{ kJ}$$

Ýylylyk sygymy. Onuň temperatura baglylygy

Himiki reaksiýanyň netijesinde ulgamyň ýylylyk sygymynyň üýtgemegi.

Ýylylyk effektiniň temperatura baglylygy. Kirhgoff deňlemesi.

Dürli temperaturalarda ýylylyk effektiniň hasaplanylyşy.

Ýylylyk sygymynyň

we ýylylyk effektiniň kalorimetriýa usuly bilen kesgitlenilişi.

Ereme ýylylygy. Neýtrallaşma ýylylygy.

Ýylylyk sygymy_diýip maddanyň berlen mukdaryny 1 K - e gyzdyrmak üçin gerek bolan ýylylyga aýdylýar. Maddanyň massa birligini 1 K - e gyzdyrmak üçin gerek bolan

ýylylyga **udel ýylylyk sygymy** diýlýär, J/kg. **Molýar ýylylyk sygymy** diýip bolsa maddanyň bir moluny 1 K - e gyzdymak üçin gerek bolan ýylylyga aýdylýar. Termodinamiki hasaplamalarda, adatça, molýar ýylylyk sygymyny ulanýarlar. Maddany gyzdymagyň şertlerine baglylykda göwrüm hemişelik bolandaky ýylylyk sygymyny C_v we basyş hemişelik bolandaky ýylylyk sygymyny C_p tapawutlandyrýarlar.

Hakyky we ortaça ýylylyk sygymlary diýen düşünjelerden hem peýdalanýarlar. **Hakyky molýar ýylylyk sygymy** diýip maddanyň bir molyny gyzdymak üçin berlen ýylylygyň δQ tükeniksiz az mukdarynyň, şonda temperaturanyň dT tükeniksiz az ululyga üýtgemesine bolan gatnaşygyna aýdylýar:

$$C = \delta Q / dT$$

bu ýerde C - hakyky molýar ýylylyk sygymy, J/(mol·K).

T_1 -den T_2 -ä çenli temperatura interwalynda ortaça molýr ýylylyk sygymy (\hat{C}) diýip maddanyň bir moluna berlen ýylylygyň kesgitli mukdarynyň temperaturalaryň ($T_2 - T_1$) tapawudyna bolan gatnaşygyna aýdylýar:

$$\hat{C} = Q / (T_2 - T_1)$$

Belli bolşy ýaly göwrüm hemişelik bolanda geçýän prosesin ýylylygy içki energiýanyň üýtgemegine ($Q_v = \Delta U$ ýa-da $\delta Q_v = dU$), basyş hemişelik bolanda bolsa entalpiýanyň üýtgemegine ($Q_p = \Delta H$ ýa-da $\delta Q_p = dH$) deňdir. Onda hakyky molýar ýylylyk sygymy üçin göwrüm we basyş hemişelik bolanda degişlilikde aňlatmalary alyp bolýar (termodinamikada, esasan, hakyky ýylylyk sygymy diýen düşünjeden peýdalanýlar):

$$C_v = (\partial U / \partial T)_v ; \quad C_p = (\partial H / \partial T)_p$$

Alnanlary maddanyň n moly üçin gaýtadan şeýle ýazyp bolýar

$$dU = n C_v dT; \quad dH = n C_p dT$$

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

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

Termodinamiki aňlatmalara, adatyça, hakyky ýylylyk sygymy girýär, şol sebäpli geljekki ýazgylarda „hakyky ýylylyk sygymynyň“ ýerine gysgaltmak maksady bilen diňe „ýylylyk sygymy“ diýip bellenjekdir.

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

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

prosesde T_1 temperaturada gaty halyna duran (B) madda T_2 temperatura çenli gyzdyrlanda onuň agregat haly hem üýtgeýär. Onda bu prosesde içki energiýanyň we entalpiýanyň üýtgemesini hasaplamak üçin aşadaky deňlemelerden peýdalanýarlar:

$$\Delta U = n \int C_{v(\text{gt})} dT + n \Delta U_{\text{ereme}} + n \int C_{v(\text{s})} dT$$

$$\Delta H = n \int C_{p(\text{gt})} dT + n \Delta H_{\text{ereme}} + n \int C_{p(\text{s})} dT,$$

bu ýerde $C_{v(\text{gt})}$, $C_{v(\text{s})}$, $C_{p(\text{gt})}$, $C_{p(\text{s})}$ - maddanyň gaty we suwuk halyndaky ýylylyk sygymlary (degişlilikde $V = \text{const}$ we $p = \text{const}$ şertlerde): ΔU_{ereme} we ΔH_{ereme} - göwrüm we basyş hemişelik bolanda degişlilikde ereme ýylylyklary:

T_{ereme} –ereme temperaturasy.

Maddanyň C_p –si bilen C_v - siniň arasynda nähili gatnaşyk bardygyny görkezeliň:

$$C_p - C_v = (\partial H / \partial T)_p - (\partial U / \partial T)_v$$

bu deňlemedäki $(\partial H / \partial T)_p$ - entalpiýanyň temperatura boýunça hususy proizwodnysyny ($p = \text{const}$) $H = U + PV$ aňlatmadan tapyp bolýar:

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

Onda

$$C_p - C_v = (\partial U / \partial T)_p - (\partial U / \partial T)_v + p \cdot (\partial V / \partial T)_p$$

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

$$C_p - C_v = p(\partial V / \partial T)_p$$

Mendeleyew–Klapeýron deňlemesini ideal gazyň bir moly üçin temperatura boýunça differensirläp alynýar:

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

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

Termodinamiki hasaplamalaryň köpüsi üçin reaksiýa gatnaşýan maddalaryň ýylylyk sygymlyry we olaryň temperatura baglylygy gerek. Maddalaryň dürli temperaturadaky ýylylyk sygymlyry tejribelerden kesgitlenýärler ýa-da teoriýa boýunça hasaplanýarlar.

Ýylylyk sygymynyň tejribelerden alynýan dürli temperaturadaky bahalaryny, adaty, aşakdaky interpolýasiýa deňlemeler görnüşinde aňladýarlar:

$$C_p = a + b T + c'/T^2$$

ýa-da

$$C_p = a + b T + c/T^2 + d T^3$$

bu ýerde a, b, c, c', d – tejribelerden tapylan koeffisiýentler: olar maddalaryň aglabasy üçin sprawoçniklerde berilýärler. Bu deňlemeleri diňe tejribeler geçirilen temperatura interwalnda ulanyp bolýanlygyny bellemek gerek.

Gess kanuny boýunça reaksiýasnyň ýylylyk effektini reagentleriň emele gelme ýa-da ýanma ýylylyklary haýsy temperaturada belli bolsa, şol temperaturada hem hasap edip bolýar (adaty 298 K – de). Şonuň bilen birwagtda reaksiýanyň ýylylyk effektini başga temperaturalarda bilmeklik hem zerur bolup durýar.

Belli bolan deňlemelerden

$$(\partial U / \partial T)_v = C_v \text{ we } (\partial H / \partial T)_p = C_p$$

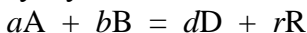
peýdalanylýan prosesiniň ýylylyk effektiniň temperatura bolan baglylygyny görkezip bolýar:

$$d \Delta U / dT = \Delta C_v \text{ we } d \Delta H / dT = \Delta C_p$$

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

Soňky deňlemeler Kirhgof kanuny ady bilen belledirler:
**prosesiň ýylylyk effektiňiň temperatura koeffisiýenti şol
 prosesiniň geçmegi netijesinde ýylylyk sygymynyň
 üýtgemegine deňdir.**

Himiki reaksiýanyň deňlemesini umumy görnüşde



aňladyp, onuň üçin ýylylyk sygymyň üýtgemesini ΔC_p
 aşakdaky deňleme bilen kesgitleýär:

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

bu ýerde $C_{p,A}$, $C_{p,B}$, $C_{p,D}$, $C_{p,R}$ – reagentleriň basyş hemişelik
 bolandaky molýar ýylylyk sygymy;

a , b , d , r – reaksiýanyň deňlemesindeki stehiometrik
 koeffisiýentler.

Faza öwrülişiginde, mysal üçin, maddanyň bir molunüň
 ereme prosesinde

$$B_{(gt)} = B_{(s)}$$

ýylylyk sygymynyň üýtgemesini şeýle kesgitleýärler:

$$\Delta C_p = C_{p(s)} - C_{p(gt)}$$

bu ýerde $C_{p(s)}$, $C_{p(gt)}$ – B maddanyň suwuk we gaty
 hallaryndaky ýylylyk sygymlyry (basyş hemişelik bolanda).

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

$$d \Delta H / dT > 0$$

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

$$d \Delta H / dT < 0$$

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

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

Kirhgoff deňlemesini berlen temperatura interwalynda
 integrirläp alýarys:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int \Delta C_p dT$$

Bu deňlemeden ΔH_2 hasaplamak üçin ΔH_1 we ΔC_p bilmeklik zerur. Şol maksat bilen sprawoçnikde berlen standart ulylyklardan peýdalanýarlar. Olar, adatça, 298 K-e degişli bolýarlar. Şeýlelikde:

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \int \Delta C^\circ_p dT$$

bu ýerde ΔH°_{298} – prosesin 298 K – de standart ýylylyk effekti (Gess kanunundan peýdalanyp hasaplaýarlar). ΔC°_p – prosesin dowamynda ýylylyk sygymynyň standart üýtgemesi. Alnan deňlemeden ýylylyk effektini hasaplamak üçin ΔC°_p temperatura baglylygyny bilmek gerek. Şonda dürli wariantlar bolup biler:

- a) Prosesin netijesinde ýylylyk sygymy hiç hili üýtgemeyär, ýagny $\Delta C^\circ_p = 0$. Onda:

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} = \text{const.}$$

Beýle bolmagy ýylylyk effektiniň temperatura bagly däldigini aňladýar.

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

$$\Delta H_T = \Delta H^\circ_{298} + \Delta C^\circ_{p,298}(T - 298),$$

bu ýerde $\Delta C^\circ_{p,298}$ – 298 K – daki ýylylyk sygymynyň üýtgemesi (sprawoçnikden peýdalanyp hasaplanylýar).

Maddalaryn ýyllylyk sygymyny, ereme prosesinin, faza öwrülisiginin we himiki reaksiýalaryn ýyllylyk effektlerini kesgitleýän dürli - dürli tejribe usullary **termohimiki ölçemelere** degislidirler. Sol maksat bilen kalorimetrik usuly ginden ulanýlyar. Ol usul kalorimetrim dasky gurşaw bilen ýyllylyk çalysygyny hasaba almaga we ýyllylyk çalysygy bolmadyk sertlere degisli temperaturany üýtgemesini kesgitlemege mümkinçilik berýär.

Kalorimetrik tejribede prosesin ýyllylyk balansy aşakdaký denleme bilen anladýlyar:

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

bu ýerde: m_i , C_i - öwrenilýän maddanyn, kalorimetrik gabýn, kömekçi enjamlarýn (garýjýnyn, probirkanýn, termometrin) degişlilikde massalary we udel ýylylyk sygýmlary.

Denlämäni şeýle yazmak mümkin:

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

bu ýerde K – kalorimetrin konstantasy (hemişelligi), yagný kalorimetrin ýyllylyk alyşygyna gatnasýan böleklerinin ýyllylyk sagýmý (ýyllylyk aýssygyna gatnasýan kalorimetrin böleklerinin temperaturasyny 1gradusa üýtgetmek üçin siňdirilýän ýa - da çýkarylýan ýyllylygyn mukdarý), J/K; C_{erg} , m_{erg} - kalorimetrik gaba erlesdirilen erginin ýyllylyk sagýmý we massasy, ΔT - kalorimetr bilen daský gurşawyň arasynda ýyllylyk alşygý bolmadýk sertde geçýän prosesin temperaturasynyn üýtgemegi.

Kalorimetrik tejribäniň dowamýnda temperaturanyn üýtgemesini kesgitlemeklik termohimiýa boýunça geçirilýän islerin hemesi üçin deň we hökmanydygyny belemek zerurdyr.

Ereme ýylylygy ya-da **ereme entalpiýasy** diýip gatý, suwuk we gaz halýndaký maddanyn ergine geçende entalpiyasynyn üýtgemegine aýdylýar. Ereme prosesi ýyllylygy sindirmek ya-da bölüp çýkarmak bilen geçip bilýär we ol iki sany prosesin ýyllylyk effektiniň gatnasygyna baglýdýr: 1) kristallik gözenegin bozulmagy – endotermik proses ($\Delta H > 0$); 2) ionlalyň solwatlaşmagy – ekzotermik proses ($\Delta H < 0$).

Ereme ýylylygy ergindaki maddanyn konsentrasiýasyna hem baglydyr. Şonun üçin **integral** we **differensial** ereme ýylylyklaryny tapawutlandyrylýar. Kesgitli konsentrasiýasy bolan ergini almak üçin eredijiniň belli mukdarynda maddanyn 1,0 moly (ýa-da 1,0 gramy) eredilende siňdirilýän ýa-da çýkarylýan ýylylyga **molýar (ýa-da udel) integral ereme ýylylygy** diýilýär.

Tükeniksiz köp eredijede maddanyn 1,0 gramynyň ya-da 1,0 molynyn ereme ýylylyk efektine **differensial ereme ýylylygy** diýilýär. Ol öz manysy boýunça I integral ereme

ýylylygy bilen gabat gelýär, ýagny maddanyň 1,0 molundan tükeniksiz gowşadylan ergin alnanda ýüze çykýar.

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

Berlen erginiň üstine suwun gosmaça gosulmagy hem özbolusly ýylylyk efektini - gowsadylma ýylylygyny ýüze çykarýar. Gowsadylma ýylylygy ergin näçe gowsak bolsa sonça - da kiçidir. Maddalaryň köpüsi üçin dürli konsentrasiýaly suw erginlerinde integral ereme ýylylygy tapylan we sprawoçniklerde berilýärler. Olardan peýdalanyp gowsadylma ýylylygyny hasaplap bolýar. Meselem: kükürt kislotasynyň 1,0 molynyň suwuň 5,0 molunda eredilen ergini berlen. Sol erginiň üstüne 25,0 mol suw gosulanda ýüze çykýan ýylylygy kesgitlemeli.

Mysaly çözmek üçin sprawoçnikden peýdalanýarlar (Справочник физико-химических величин Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. Ленинград 1983 г.)

Sprawoçnikden kükürt kislotasynyň başdaký we sonký konsentrasiýalaryna degişli ΔH_m integral ereme ýylylygyny tapýarlar:

H_2SO_4 1 molynyň eredilen suwunyň mol sany 5	30
ΔH_m , kJ	– 58,03 – 72,68

Onda gowsadylma ýylylygy:

$$\Delta H = (\Delta H_{om})_{30} - (\Delta H_m)_5$$

$$\Delta H = - 72,68 - (-58,03) = - 14,65 \text{ kJ}$$

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

Termodinamikanyň ikinji kanuny

Özakymyna geçýän we özakymyna geçmeýän prosesler.
Termodinamikanyň ikinji kanunynyň matematiki aňlatmalary.
Entropiýa. Dürli proseslerde (öwrülişikleri we öwrülişikleri
däl) entropiýanyň
üýtgemesini hasaplamak.

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

Prosesleri geçip bilmek mümkinçilikleri boýunça iki topara bölýärler: **azakymlaýyn** we **özakymlaýyn däl** prosesler. Daşyndan hiç hili täsir edilmezden geçip bilýän proseslere **özakymlaýyn** diýilýär (suwuň beýikden pese akmagy, zatlaryň poslamagy, kislotalaryň aşgarlar bilen neýtrallaşmasy). Bu prosesler peýdaly iş ýerine ýetirip bilýärler. Olar ýaly prosesler başdaky ýagdaýlaryna öz-özleri öwrülip baryp bilmeýänlikleri sebäpli öwrülişiksiz hasap edýärler. Daşyndan energiýa sarp edilmeginiň hasabyna geçýän proseslere **özakymlaýyn däl prosesler** diýilýär. Prosesleriň özakymlaýyn geçip bilmek mümkinçiligi, ugry we ahyry termodinamikanyň ikinji kanunda öwrenilýär. Bu kanun hem edil birinji kanun ýaly postulatdyr, ýagny subut edilmezden, adamzadyň tejribesine esaslanyp kabul edilen kanundyr.

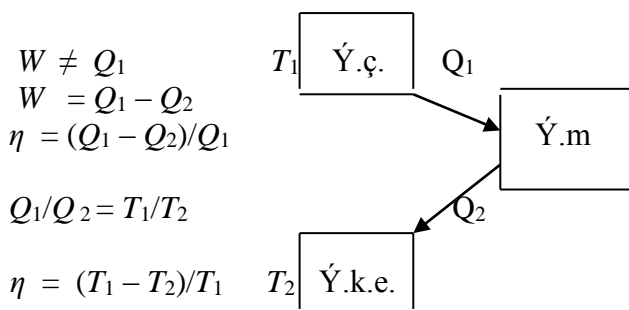
Termodinamikanyň ikinji kanunyň deňbahaly birnäçe kesgitlemeleri bar:

- a) ýylylyk öz – özinden sowuk jisimden gyzgyna geçip bilmeyär;
- b) netijesi diňe ýylylygy işe öwürmekden ybarat bolan proses mümkin däl;
- ç) ikinji görnişli baky dwigateli, ýagny ýylylygy tutuşlygyna işe öwürmäge ukyply bolan maşyny gurmak mümkin däl.

Onuň şeýledigini ideal maşynyň işleýiş siklinde görüp bolýar:

bu ýerde Ý. ç. – ýylylyk çeşmesi; Ý. m. – ýylylyk bilen işleýän maşyny; Ý. k.e.- ýylylyk kabul ediji; T_1 – ýylylyk çeşmesiniň temperaturasy, K; T_2 – ýylylyk kabul edijiniň temperaturasy, K; Q_1 – ýylylyk çeşmesinden alynýan ýylylyk, J; Q_2 – ýylylyk kabul edijä berilýän ýylylyk, J; η – ýylylyk maşynyň peýdaly täsir koeffisienti.

Şolar ýaly maşynlaryň bolmagy termodinamikanyň birinji kanuna garşy gelmeýär. Emma hakykat ýüzünde amala aşyrmak mümkin däl.



Ideal maşynyň işleýiş sikli

Termodinamikanyň ikinji kanunyna laýklykda berlen şertlerde duran islendik sistema üçin prosesini geçip bilmek mümkinçiligini, ugryny we ahyryny görkezýän özboluşly ulylyk bardyr. Şolar ýaly ulylyk hökmünde izolirlenen sistema

üçin **entropiýa** diýen düşünje hyzmat edip biler diýip Klauzius görkezipdir. Onuň aýtmagy boýunça entropiýa ýagdaý funksiýasy bolup, sistemanyň ekstensiw häsiýetleriniň biridir (onuň ulylygy maddanyň mukdaryna baglydyr). Ol S harpy bilen bellenýär. Onuň ölçeg birligi $J/(mol \cdot K)$.

Berlen temperaturada gaýdymly geçýän proses üçin entropiýanyň üýtgemesini deňleme

$$\Delta S = Q/T$$

boýunça hasaplaýarlar. Tükeniksiz az üýtgemeler üçin ol deňlemäni şeýle

$$dS = \delta Q/T$$

azyp bolýar. Bu deňlemeler termodinamikanyň ikinji kanunyň gaýdymly prosesler üçin matematiki aňladylyşynyň bir görnüşidir. Ony termodinamikanyň birinji kanunyň

$$dU = \delta Q - \delta W$$

matematiki aňladylyşy bilen deňeşdirip alýarlar:

$$dU = TdS - \delta W$$

Alnan deňleme termodinamikanyň birinji we ikinji kanunlarynyň gaýdymly prosesler üçin bililikdäki aňlatmasydyr. Belli bolşy ýaly dU prosesiň gaýdymlylygyna bagly däl ulylyk, δW we δQ bolsa prosesiň gaýdymlylygyna baglydyr:

$$\begin{array}{ll} \delta Q_{\text{gaý-ly}} > \delta Q_{\text{gaý-syz}} & \text{we} \quad \delta W_{\text{gaý-ly}} > \delta W_{\text{gaý-syz}} \\ \text{Onda} & dS > \delta Q_{\text{gaý-syz}} / T \\ \text{ýa-da} & TdS > \delta Q_{\text{gaý-syz}} \end{array}$$

Şeýlelikde, bu aňlatmany göz önünde tutup gaýtadan ýazyp bolýar:

$$dU \leq TdS - \delta W$$

Bu aňlatma gaýdymly we gaýdymсыz prosesler üçin termodinamikanyň birinji we ikinji kanunlarynyň matematiki aňladmasydyr. Gaýdymly we gaýdymсыz prosesler üçin ýene-de bir umumy aňlatma alýarys:

$$dS \geq \delta Q/T$$

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

Belli bolşy ýaly izolirlenen sistemada ýylylyk çalyşmasy bolmaýar, ýagny

$$\delta Q = 0.$$

Onda izolirlenen sistema üçin şeýle:

$$dS \geq 0$$

ýazgyny alyp bolýar. Alnan aňlatmadan görnüşi ýaly izolirlenen sistemada gaýdymсыz, ýagny özakymlaýyn geçýän prosesler elmydama entropiýanyň ulalmagy bilen geçýär ($dS > 0$, ýa-da $\Delta S > 0$). Ol prosesler berlen şertlerde entropiýa maksimal bahasyna ýetýänçä ($S \rightarrow S_{\max}$) dowam edýär. Ondan soň entropiýanyň üýtgemesi galýar, sistema deňagramlyk ýagdaýyna geçýär ($dS = 0$, ýa-da $\Delta S = 0$). Şeýlelikde entropiýa izolirlenen sistemada geçýän proses üçin özboluşly indikator bolup hyzmat edip bilýär. Eger-de $\Delta S > 0$ bolsa proses özakymlaýyn geçýär, $\Delta S < 0$ bolsa proses özakymlaýyn geçmeýär, $\Delta S = 0$ – proses deňagramlyk ýagdaýynda.

Entropiýanyň ekstensiw ulylykdygyny öň belläp geçipdik (ol maddanyň sistemadaky mukdaryna bagly). Indi bolsa entropiýanyň additiwlik kanunyna boýun egýändigini barada: **deňagramlykda duran sistemanyň entropiýasy onuň aýratyn bölekleriniň entropiýalarynyň jemine deňdir** ($S = S_1 + S_2 + S_3 + \dots$); **tutuş sistemanyň entropiýasynyň üýtgemesi bolsa onuň bölekleriniň entropiýalarynyň üýtgemeleriniň jemine deňdir** ($\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \dots$); **çylşyrymly prosesde entropiýanyň üýtgemesi prosesiniň aýratyn başgançaklarynda entropiýanyň üýtgemeleriniň jemine deňdir.**

Entropiýa

Dürli proseslerde (öwrülişikleri we öwrülişikleri däl)
Entropiýanyň üýtgemesini hasaplamak.

Dürli proseslerde entropiýanyň üýtgemesiniň
hasaplanyşyna seredeliň.

Gaýdymly proseslerde entropiýanyň üýtgemesi:

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

$$\Delta S = Q_{f.ö.} / T$$

bu ýerde T – faza öwrülişmäniň temperaturasy, K ; $Q_{f.ö.}$ – faza
öwrülişme ýylylygy.

Eger-de proses basyş hemişelik ($p = \text{const}$) bolanda
geçýän bolsa, deňlemäni şeýle $\Delta S = \Delta H_{f.ö.} / T$ ýazyp bolýar.
Göwrüm hemişelik ($V = \text{const}$) bolanda geçýän gaýdymly
proses üçin bolsa $\Delta S = \Delta U_{f.ö.} / T$.

Mysal üçin, $\text{H}_2\text{O}(\text{gt}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ proses 273 K -de we
 $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ -da deňagramlyk ýagdaýynda bolup, izolirlenen
sistemada geçýän bolsa, deňleme boýunça entropiýa üýtgemän
galmaly ($\Delta S = 0$).

Eger-de proses izolirlenmedik sistemada amala aşyrylýan
bolsa, onda onuň entropiýasy üýtgäp biler. Ýöne şonuň bilen
birwagtda daşky gurşawyň entropiýasy hem üýtgär. Bular ýaly
bolanda berlen gaýdymly prosese gatnaşýan jisimleriň
hemmesiniň entropiýalarynyň jemi hemişeligine galýar. Beýle
diýildigi termodinamikanyň ikinji kanunynyň gaýdymly
prosesler üçin entropiýanyň barlygy we saklanýanlygy barada
subutnamasydyr.

Kähalatlarda entropiýany tertipsizligiň ölçegi
hökmünde hem ulanýarlar: madda näçe tertipsiz bolsa, şonça-
da onuň entropiýasy ulydyr. Meselem, 298 K -de we $1,013 \cdot 10^5$
 Pa -da suwuň bir molunyň entropiýasy onuň agregat halyna
baglylykda:

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

Maddanyň berlen mukdarynyň molekulalarynyň çylşyrymlaşmagy bilen onuň entropiýasy ulalýar. Meselem, şol bir şertlerde $\text{CO}_{(\text{g})}$ bir molunyň entropiýasy $197,4 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ deň bolsa, $\text{CO}_{2(\text{g})}$ bir molunyň entropiýasy $213,0 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ deňdir. Temperaturanyň ýokarlanmagy bilen entropiýa ulalyp maddanyň molekulalarynyň tertipsiz hereketi artýar.

2. **Gyzdyrylma.** Bu proses örän haýallyk bilen geçirilende gaýdymly diýip kabul edip bolýar, onda

$$dS = \delta Q/T \quad \text{we} \quad C = \delta Q/dT$$

deňlemelerden alýarys:

$$dS = C dT/T$$

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

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

we

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

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

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

$$\Delta S = n \cdot C_p \ln (T_2/T_1) = 2,3 n R \cdot \lg (T_2/T_1)$$

$$\Delta S = n \cdot C_v \ln (T_2/T_1) = 2,3 n C_v \cdot \lg (T_2/T_1)$$

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

3. **Göwrüm üýtgame.** Ideal gazyň dürli proseslerde entropiýasynyň üýtgemesini hasaplamak maksady bilen

$$dS = dU/T + \delta W/T$$

deňlemeden peýdalanalyň. Içki energiýanyň $dU = C_v dT$ we işiň $\delta W = p dV$ bahalaryny deňlemede goýup alýarys:

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

İdeal gazlaryň ýagdaý deňlemesinden ($pV = nRT$) peýdalanyp, deňlemäni gaýtadan ýazýarys:

$$\Delta S = n \cdot \int C_v dT/T + n R \cdot \ln (V_2/V_1)$$

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

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

ýa-da

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

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

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

görnüşi ýaly $V_2 > V_1$ bolanda gazyň entropiýasy ulalýar; sistemada tertipsizlik ýokarlanýar.

Izoterma prosesi üçin belli bolan gatnaşykdan $V_2/V_1 = p_1/p_2$ peýdalanyp, deňlemäni gaýtadan ýazýarys:

$$\Delta S = n R \ln (p_1/p_2) = 2,3 \cdot n R \lg (p_1/p_2)$$

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

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

ýa-da

$$\Delta S = 2,3 \cdot n C_p \lg (T_2/T_1) = 2,3 \cdot n C_p \lg (V_2/V_1)$$

Entropiýanyň üýtgemesiniň ölçeg birligi J/K.

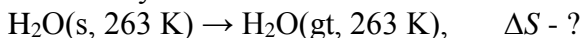
İndi gaýdymly däl proseslerde entropiýanyň üýtgemesini hasaplanyşyna garalyň. Şonda gaýdymly däl proseslerde entropiýanyň üýtgemesiniň ýylylyk bilen deňsizlikler

$$(dS > \delta Q_{\text{gaý-syz}}/T; \Delta S > Q_{\text{gaý-syz}}/T)$$

arkaly baglydygy ýadymyzda bolmaly. Beýle diýildigi gaýdymly prosesleriň maglumatlarynyň esasynda entropiýany hasaplap bolmajakdygyny aňladýar. Emma şol bir wagtda entropiýa ýagdaý funksiýasy bolany sebäpli onuň üýtgemesi gaýdymly we gaýdymly prosesler üçin birmeňzeşdir. Ýöne şonda ol prosesleriň başky we ahyrky ýagdaýlarynyň degişlilikde gabat gelmelidigine üns bermeli. Şeýlelikde, berlen gaýdymly prosesde entropiýanyň üýtgemesini hasaplamak üçin ol prosesi aňymyzda birnäçe gaýdymly basgançaklara

bölmeli hem-de olaryň her biri üçin aýratynlykda gaýdymly prosesleriň degişli deňlemeleri boýunça entropiýanyň üýtgemesini hasaplamaly. Hemme basgançaklarda entropiýanyň üýtgemelerini jemläp berlen gaýdymсыz prosesde entropiýanyň üýtgemesini alýarys.

1. **Aşa sowadylan suwuň kristallaşmagy.** Bu proses gaýdymсыz, özakymlaýyn geçýär. Mysal üçin, suwuk suwuň 263 K – de doňmasy:



Bular ýaly proseslerde entropiýanyň üýtgemesi deňsizlik $dS > \delta Q/T$ bilen aňladylýar.

Entropiýanyň üýtgemesini hasaplamak üçin berlen gaýdymсыz prosesi birnäçe gaýdymly basgançaklaryň üsti bilen geçirmekligi göz önüne getirýärler. Şonda prosesleriň başky we ahyrky ýagdaýlarynyň gabat gelmelidigine üns bermeli.

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

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

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

Entropiýanyň umumy üýtgemesi:

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

Gaýdymly basgançaklarda entropiýanyň üýtgemesini hasaplamak üçin belli bolan deňlemelerden peýdalanýarys:

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

$$\Delta S_b = \Delta H_{\text{gt}}/T = \Delta H_{\text{gt}}/273$$

$$\Delta S_ç = C_{p,\text{gt}} \cdot \ln (263/273) = 2,3 \cdot C_{p,\text{gt}} \lg (263/273)$$

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

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

Şeýlelikde bu prosesde entropiýanyň umumy üýtgemesi:

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

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

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

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

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

Deňlemäni degişli görnüşde ýazýarys:

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

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

Onda entropiýanyň umumy üýtgemesi:

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

$$\Delta S_{\text{um}} = 2,3 R (n_1 \lg(V_1 + V_2)/V_1 + n_2 \lg(V_1 + V_2)/V_2)$$

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

Deňlemäni gaz garyndysynyň bir moly emele gelende entropiýanyň üýtgemesini hasaplamak üçin hem ýazyp bolýar.

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

bu ýerde x_1 we x_2 gazlaryň mol paýlary:

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

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

Entropiýanyň üýtgemesi boýunça prosesiniň ugry barada netije çykarmak üçin sistemanyň izolirlenen bolmalydygyny ýatda saklamaly.

Plank postulaty

Maddanyň gaty, suwuk we gaz hallarynda absolýut entropiýasyny hasaplamak.

Himiki reaksiýalar geçende entropiýanyň üýtgemesini hasaplamak üçin standart ululyklaryň tablisalaryndan peýdalanmak

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

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

$$T \rightarrow 0$$

Bu çaklama postulat hökmünde kabul edilen. Plank postulatyndan peýdalanyp belli bolan

$$dS = C dT/T$$

deňlemäni integrirläp alýarys:

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

bu ýerde $S_0 = 0$ – maddanyň absolýut noldaky entropiýasy, onda:

$$S_T = \int (C dT/T)$$

bu ýerde S_T – maddanyň berlen T temperaturadaky absolýut entropiýasy.

Alnan deňlemeden görnüşi ýaly absolýut temperatura ýakyn bolan temperaturalarda maddanyň ýylylyk sygymy hem nola ymtylýar:

$$\lim_{T \rightarrow 0} C = 0$$

$$T \rightarrow 0$$

Sebäbi, başga hili ýagdaýda $T = 0$ bolanda şol deňlemede integraldaky aňlatma tükeniksizlige öwürüler, hakykatda bolsa Plank postulatyna laýyklykda entropiýa nola

ymtylmaly. Şeýlelikde $T = 0$ bolanda C_p hem nola deň bolar, başgaça aýdanyňda hiç hili proses temperaturany absolyút nola çenli düşürp bilmez. Häzirki zamanda 0,00001K töwerek temperatura ýetilen. Bu netije **absolyút nola ýetip bolmazlyk prinsipi** hökmünde belli bolan termodinamikanyň üçünji kanunyna laýyk gelýär.

Plank postulaty maddalaryň absoýut entropiýasyny hasaplamaga mümkinçilik berýär. Şol hasaplamalar üçin maddanyň ýylylyk sygymyny temperaturanyň üýtgemeginiň hemme interwalynda bilmek gerek, ondan başgada faza öwrülişme ýylylygyny hem hasaba almaly:

$$S_T = 0 + \int (C_{p,gt} dT/T) + \Delta H_{ereme} / T_{ereme} + \int (C_{p,s} dT/T) + \Delta H_{bug} / T_{bug} + \int (C_{p,g} dT/T)$$

bu ýerde ΔH_{ereme} , ΔH_{bug} – degişlilikde ereme we bugarma ýylylyklary; T_{ereme} , T_{bug} – degişlilikde ereme we bugarma temperaturalary; $C_{p,gt}$, $C_{p,s}$, $C_{p,g}$ – degişlilikde maddanyň gaty, suwuk we gaz hallaryndaky molýar ýylylyk sygymlyry.

Maddalaryň köpüsiniň absolyút entropiýalary standart şertlerde we 298 K – de tapylan we tablisalarda berilýär (S°_{298} , J / mol·K).

Tablisada berlen absolyút entropiýalardan peýdalanyň dürli – dürli fiziki – himiki proseslerde entropiýanyň üýtgemesini hasaplap bolýar. **Entropiýanyň üýtgemesi önümleriň absolyút entropiýalarynyň jemi bilen başdaky maddalaryň absolyút entropiýalarynyň jeminiň tapawudyna deňdir:**

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

bu ýerde v_i – reaksiýanyň deňlemesinde i komponentiň stehiometrik koeffisienti:

Mysal.

$$\begin{aligned} a) \quad 2C + O_2 &= 2CO, & \Delta S^{\circ} &= ? \\ \Delta S^{\circ} &= 2 \cdot S^{\circ}_{co} - 2 \cdot S^{\circ}_c - S^{\circ}_{O_2}; \\ \Delta S^{\circ} &= 2 \cdot 197,55 - 2 \cdot 5,47 - 205,04 = 175,12 \text{ J/K} \end{aligned}$$

$$b) \quad \text{H}_2\text{O(s)} = \text{H}_2\text{O(b)}, \quad \Delta S^\circ = ?$$

$$\Delta S^\circ = S^\circ_{\text{H}_2\text{O(s)}} - S^\circ_{\text{H}_2\text{O(b)}} ;$$

$$\Delta S^\circ = 188,72 - 70,0 = 118,72 \text{ J/K}$$

Bu hasaplamalardan alnan ΔS° alamaty boýunca prosesleriň özakylaýynlygy barada hiç hili netije çykaryp bolmaýanlygyny bellemek gerek, sebäbi, bu sistemalaryň izolirlenenligi barada şert aýdylmaýar.

Termodinamiki potensiallar

Gibbs energiýasy. Gelmgols energiýasy. Olary prosesin deňagramlygynyň we özakymlaýyn ugrunyň ölçegi hökmünde ulanmak.

Tablisalarda berlen standart ululyklardan peýdalanyň himiki reaksiýalar we fiziki prosesler geçende Gibbs energiýasynyň üýtgemegini hasaplamak.

Ýokarda aýdylanlardan görnüşi ýaly entropiýa prosesin izolirlenen sistemalarda özakymlaýyn mümkinçiligini, ugryny we ahyryny görkezýän kriteriýa hökmünde hyzmat edip bilýär. Beýle diýildigi entropiýany kriteriýa hökmünde ulanmak üçin öwrenilýän sistemany izolirlemeginiň zerurlygyny aňladýar. Ol bolsa praktikada özboluşly kynçylyklar bilen bagly.

Himiýa önümçiliginde prosesleriň aglabasy açyk gaplarda, ýagny basyş we temperatura hemişelik bolan şertlerinde ýa-da ýapyk gaplarda, mysal üçin awtoklawlarda, ýagny göwrüm we temperatura hemişelik bolan şertlerde geçirilýär. Himiki tehnologiýada prosesin ugry we sistemada deňagramlyk barada basyş we temperatura hemişelik bolanda **Gibbs energiýasy** boýunça baha berýärler. Göwrüm we temperatura hemişelik bolanda bolsa **Gelmgols energiýasyny** kriteriýa hökmünde ulanýarlar.

Bularyň nähili termodinamiki ulylykdyklaryny görkezeliň. Prosesiň işi umuman peýdaly ($\delta W'$) işden we mehaniki giňelme ($p dV$) işinden ybaratdyr:

$$\delta W = \delta W' + p dV$$

Gaýdymly prosesin işi in uly (maksimum) baha eýedir:

$$\delta W_m = \delta W'_m + p dV$$

Deňlemäni termodinamikanyň I we II kanunlarynyň gaýdymly prosesler üçin bilelikdäki analitiki aňlatmasyna

$$dU = T dS - \delta W_m$$

goýup alýarys:

$$dU = T dS - \delta W'_m - p dV$$

ýa-da

$$-\delta W'_m = dU - T dS + p dV$$

Basyş we temperatura hemişelik bolanda deňlemäni şeýle ýazyp bolýar:

$$-\delta W'_m = d(U - TS + pV)$$

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

$$-\delta W'_m = d(U - TS)$$

Ýaýyň içindäki ulylyklary degişlilikde G we A harplary bilen belleýarys:

$$G = U - TS + pV$$

$$A = U - TS$$

Bu ýerde G – Gibbs energiýasy (izobara-izoterma potensialy ýa-da gysgaça izobara potensialy); A – Gelmgols energiýasy (izohora – izoterma potensialy ýa-da gysgaça izohora potensialy). Öňden belli bolan deňlemäni

$$H = U + pV$$

göz önünde tutup şeýle gatnaşyklary alyp bolýar:

$$G = H - TS$$

$$G = A + pV$$

Deňlemelerde U , H , S , p , V , T ulylyklar ýagdaý funksiýalary bolanlary sebäpli, G we A hem ýagdaý funksiýalary bolmaly, başgaça aýdylanda ol funksiýalaryň prosesde üýtgemesi prosesin geçýan ýolyna bagly däl-de,

eýsem diňe sistemanyň başky we ahyrky ýagdaýlaryna baglydyr.

Deňlemeleri degişlili aňlatmalara goýup alýarys:

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

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

Görnüşi ýaly basyş we temperatura hemişelik bolanda Gibbs energiýasynyň peselmegi gaýdymly prosesler üçin maksimum peýdaly işe deň; göwrüm we temperatura hemişelik bolanda gaýdymly prosesler üçin Gelmgols energiýasynyň üýtgemesi hem maksimum peýdaly işe deň ekeni.

Peýdaly işe düşünmek üçin sink metal bölejikleri bilen mis kuporosynyň ergininiň arasyndaky reaksiýany göz önüne getireliň. Bu reagentleriň arasynda reaksiýa gönümel, ýagny sink bölejikleri ergine ýerleşdirilip geçirilende, proses doly derejede gaýdymlyz amala aşýar: sink erginden mis ionlaryny gysyp çykarýar, hiç hili iş ýerine ýetirilmeýar.

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

$$-\Delta G = W'_m = z F E$$

bu ýerde E – elementiň elektrik hereketlendiriji güýji, W ; F – Faradeý hemişeligi,

96500 Kl/(mol-ekw); z – reaksiýa gatnaşýan elektronlaryň sany.

Gibbs energiýasynyň we Gelmgols energiýasynyň prosesiniň ugryny we sistemanyň deňagramlylygyny görkezýän kriteriýa hökmünde häsiýetlerini anyklamak maksady bilen degişli deňlemeleri G we A üçin differensirläliň (şonda p , V we T üýtgeýän ulylyklar diýip hasap edilýar):

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp$$

ýa-da

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

$$dA = (dU - TdS) - SdT$$

Termodinamikanyň birinji we ikinji kanunlarynyň gaýdymly we gaýdymlyz prosesler üçin bilelikdäki

$$-\delta W' \geq dU - TdS + pdV$$

aňlatmasyndan peýdalanyň p , $T = \text{const}$ we V , $T = \text{const}$ bolanda deňlemeleri deňşililikde matematiki üýtgedip alýarys:

$$dG \leq -\delta W' - SdT + Vdp$$

we

$$dA \leq -\delta W' - SdT - Vdp$$

Bu aňlatmalarda deňsizlik ($<$) alamatynyň gaýdymlyz, ýagny özakymlaýyn proseslere deňşilidigini bellemek gerek.

Basyş we temperatura hemişelik bolan şertde aňlatmadan alýarys:

$$dG \leq -\delta W'$$

Göwrüm we temperatura hemişelik bolanda bolsa aňlatmadan:

$$dA \leq -\delta W'$$

Himiki reaksiýalar geçende, köplenç, diňe bir, ýagny giňelme işi ýerine ýetirilýär, başgaça aýdanyňda $\delta W' = 0$. Onda

$$dG \leq -SdT + Vdp$$

we

$$dA \leq -SdT - Vdp$$

alyp bolýar. Şonuň ýalyda:

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

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

Deňsizlikden görnüşi ýaly Gibbs energiýasy p we T hemişelik şertlerde geçýän gaýdymlyz prosesde kiçelýär ($\Delta G < 0$) we gaýdymly prosesde üýtgemän galýar ($\Delta G = 0$). Sistemanyň deňagramlylyk ýagdaýy Gibbs energiýasynyň minimum bahasyna deňşilidir, şol sebäpli $p, T = \text{const}$ şertlerde deňagramlylygyň şerti:

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

Edil şonuň ýaly hem, deňsizlikden Gelmgols energiýasy barada netije çykaryp bolýar: V we T hemişelik şertlerde geçýän gaýdymlyz prosesde $\Delta A < 0$ we gaýdymly prosesde bolsa A üýtgemän galýar; şol şertlerde deňagramlylygyň şerti:

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

Şeýlelikde, alnan deňsizlikleriň esasynda Gibbs energiýasy izobara – izoterma şertlerde sistemada prosesň ugryny we deňagramlygyny görkezýän kriteriýadyr diýip netije çykaryp bolýar. Şonuň ýaly-da Gelmgols energiýasyny hem izohora – izoterma şertlerde şolar ýaly kriteriýa hökmünde ulanyp boljakdygyny aýdyp bolýar. Onda, mysal üçin, $p, T = \text{const}$ şertlerde prosesň özakymlaýyn (gaýdymсыз) geçmek mümkinçiligini kesgitlemek üçin berlen prosesň dowamynda izobara potensialynyň üýtgemesini hasaplamak ýetirlikdir. Eger şonda $\Delta G < 0$ bolsa, prosesň özakymlaýynlygyny görkezýär, eger-de $\Delta G = 0$ bolsa, onda proses deňagramlyk ýagdaýynda we ahyrynda, eger-de $\Delta G > 0$ bolsa, proses berlen şertlerde özakymyna geçmeýär.

Gibbs energiýasynyň üýtgemesini kesgitlemek üçin reaksiýanyň önümleriniň emele gelme izobara potensiallarynyň jeminden başdaky maddalaryň emele gelme izobara potensiallarynyň jemini aýyrýarlar:

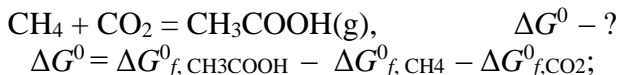
$$\Delta G = \sum (\nu_i \Delta G_{f,i})_{\text{önüm}} - \sum (\nu_i \Delta G_{f,i})_{\text{başky madda}}$$

bu ýerde $\Delta G_{f,i}$ – reaksiýa gatnaşýan **i** maddanyň emele gelme izobara potensialy;

ν_i – reaksiýanyň deňlemesinde **i** madda degişli stehiometrik koeffisiýent.

Birleşmäniň **emele gelme izobara potensialy** diýip berlen birleşmäniň bir molunyň sada maddalardan emele gelme reaksiýasynyň netijesinde izobara potensialynyň üýtgemesine aýdylýar. Sada maddalaryň özleriniň emele gelme izobara potensialy nola deň diýip kabul edilýär. Maddalaryň köpüsi üçin standart şertlerde we 298 K – de emele gelme izobara potensialy tapylan we tablisalarda berilýär: $\Delta G_{f,298}^0$, kJ/mol.

Şol ulylyklardan peýdalanyň reaksiýanyň standart şertlerde özakymlaýyn geçmek mümkinçiligini görkezip bolýar. Meselem:



$$\Delta G^0 = -389,36 - (-50,85) - (-394,4) = 55,1 \text{ kJ}$$

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

Gelmgols energiýasynyň üýtgemesi içki energiýanyň üýtgemesi bilen baglanyşykly:

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S$$

Deňlemiden görnüşi ýaly $V, T = \text{const}$ şertlerde Gelmgols energiýasynyň üýtgemesi maksimum peýdaly işe deň. Şonuň ýaly – da geçen temadan belli bolşy ýaly deňlemedäki ikinji goşulyjy $T\Delta S$ prosesin dowamynda ýylylyk görnüşinde çykarylýan ýa-da siňdirilýän energiýa deň. Onda:

$$\Delta U = -W' + Q_{\text{gaý-ly}} = \Delta A + T\Delta S$$

Şeýlelikde, berlen temperaturada içki energiýanyň üýtgemesi gaýdymly proses üçin maksimal peýdaly işe öwrüp bolýan erkin energiýanyň (ΔA) we ýylylyk görnüşinde çykýan ýa-da siňýän bagly energiýanyň ($T\Delta S$) jemine deňdir.

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

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

şeýle-de

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -W' + Q_{\text{gaý-ly}}$$

bu deňlemelerde ΔA , ΔG – erkin energiýa, olar dolylygyna peýdaly işe öwrülip bilýarler; $T\Delta S$ – bagly energiýa.

Deňlemäni $p, T = \text{const}$ şertlerde prosesin özakymlaýynlygyny kesgitlemek gerek bolanda Gibbs energiýasyny hasaplamak üçin ulanyp bolýar. Bu maksat bilen ýylylyk effektini, ýagny entalpiýanyň üýtgemesini, şonuň ýaly-da entropiýanyň üýtgemesini hasaplaýarlar

$$\Delta H^0 = \sum(v_i \cdot \Delta H_{f,i}^0)_{\text{önüm}} - \sum(v_i \cdot \Delta H_{f,i}^0)_{\text{başd.madda}}$$

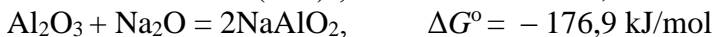
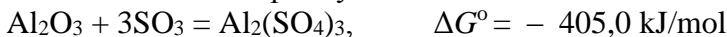
$$\Delta S^0 = \sum(v_i \cdot \Delta S_{f,i}^0)_{\text{önüm}} - \sum(v_i \cdot \Delta S_{f,i}^0)_{\text{başd.madda}}$$

Termodinamiki nukdaý nazardan azotyň kisloroda bolan gatnaşygynda onuň inertiýasyny görkezip bolýar:



$\text{N}_2 + 5/2\text{O}_2 = \text{N}_2\text{O}_5$, $\Delta G^\circ = 117,14 \text{ kJ/mol}$
 $\Delta G^\circ > 0$ bolmaklygy bu reaksiýalaryň özakymyna geçmeýänligini görkezýär.

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



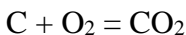
Bu reraksiýalaryň ikisinde hem $\Delta G^\circ < 0$ bolmagy Al_2O_3 esas we kislota häsietlerini çykaryp bilýändigini aňladýar.

Gibbs energiýasyny:

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

deňlemeden hem hasaplap bolýar. Onuň üçin reaksiýanyň dowamynda entalpiýanyň we entropiýanyň üýtgemeklerini tapmak zerur.

Mysal.



$$\Delta H^\circ = \Delta H_{f,\text{CO}_2}^\circ - \Delta H_{f,\text{C}}^\circ - \Delta H_{f,\text{O}_2}^\circ = \Delta H_{f,\text{CO}_2}^\circ$$

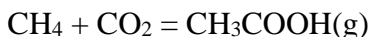
$$\Delta H^\circ = -393,5 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\circ = S_{\text{CO}_2}^\circ - S_{\text{C}}^\circ - S_{\text{O}_2}^\circ$$

$$\Delta S^\circ = 213,66 - 5,47 - 205,04 = 3,15 \text{ J/K}$$

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

Şol deňlemeden peýdalanyp, ýokarda mysal hökmünde berlen



reaksiýanyň Gibbs energiýasynyň üýtgemesini standart ululyklaryň esasynda hasaplalyň:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_{f,\text{CH}_3\text{COOH}}^\circ - \Delta H_{f,\text{CH}_4}^\circ - \Delta H_{f,\text{CO}_2}^\circ =$$

$$= -484,09 - (-74,85) - (-393,51) = -15,73 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\circ = S_{\text{CH}_3\text{COOH}}^\circ - S_{\text{CH}_4}^\circ - S_{\text{CO}_2}^\circ = 159,89 - 186,27 - 213,66 = -240,03 \text{ J/K}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -15,73 - 298 (-240,03 \cdot 10^{-3}) = -15,73 + 70,76 = 55,03 \text{ kJ.}$$

Bu hasaplaryň netijeleriniň öňkileriňki bilen kanagatlanarly gabat gelýändigine üns berip, Gibbs energiýasynyň

üýtgemesini kesgitlemek üçin dürli deňlemelerden peýdalanyň boljakdygyny bellemek gerek.

$$p, T = \text{const bolanda} \quad \Delta G = \Delta A + p\Delta V;$$

$$\Delta G = \Delta A + \Delta nRT$$

Deňlemelerden görnüşi ýaly Gibbs energiýasy temperaturanyň we basyşyň, Gelmgols energiýasy bolsa temperaturanyň we göwrümiň funksiýalarydyr:

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

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

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

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

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

Soňky aňlatmalary sistemanyň deňagramlylyk ýagdaýy üçin, deňişlilikde deňeşdirip alýarys:

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

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

Şeýlelikde Gibbs energiýasynyň temperatura we basyş boýunça, Gelmgols energiýasynyň temperatura we göwrüm boýunça hususy önümleri deňişlilikde S , p ýa-da V ýaly termodinamiki parametrlere deňdir, başgaça aýdanyňda olar häsiýetlendiriji funksiýalarydyr.

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

Deňlemelerden görnüşi ýaly Gibbs energiýasy we Gelmgols energiýasy temperatura bagly ulylyklar. Onda olaryň kesgitli üýtgemeleri üçin deňişlilikde

$$(\partial \Delta G / \partial T)_p = \Delta S$$

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

deňlemeleri ýazyp bolýar. Bulardan ΔS bahasyny deňişli deňlemelere goýup alýarys:

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

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

Bu deňlemelere Gibbs – Gelmgols deňlemeleri diýilýär.

Bu deňlemelerde ΔG we ΔA himiki reaksiýa izoterma şertlerde gaýdymly geçirilende (meselem, galwaniki elementde) maksimum peýdaly işi aňladýar. Sag tarapyndaky ikinji goşulyjylar.

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

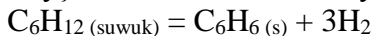
gaýdymly prosesin ýylylygyny aňladýar.

ΔH we ΔU ulylyklar proses doly derejede gaýdymly geçendäki ýylylyk efektini aňladýar.

Galwaniki elementiň tejribeden tapylan EHG esasynda, Gibbs – Gelmgols deňlemesinden peýdalanyň elementde geçýän reaksiýanyň ýylylyk efektini, entropiýanyň üýtgemesini we beýleki termodinamiki parametrlerini hasaplaýarlar.

Mysal.

Standart basyşda we 298 K-de reaksiýa:



üçin ΔH° , ΔU° , ΔS° , ΔG° we ΔA° kesgitläň. Reaksiýanyň özakymlaýynlygy barada netije çykaryň.

Hasaplamalar üçin zerur bolan maglumatlary sprawoçnikden [M] alyň.

Çözdigi:

Maddalaryň emele gelme ýylylyklary, emele gelme Gibbs energiýalary hem-de entropiýalary baradaky maglumatlary sprawoçnikden alýarys.

№	Madda	$\Delta H_{f,298}^0 \cdot 10^3$ J/mol	S_{298}^0 J/(mol · K)	$\Delta G_{f,298}^0 \cdot 10^3$ J/mol
1	$\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{s})$	-156,23	204,35	26,60
2	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{s})$	49,03	173,26	124,38
3	H_2	0,0	130,52	0,0

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

a) Gess kanunynyň birinji netijesi boýunça reaksiýanyň ýylylyk effekti:

$$\Delta H^0 = 3 \cdot H_{f,3}^0 + H_{f,2}^0 - H_{f,1}^0$$

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

Görnüş i ýaly reaksiýa ýylylyk siňdirip geçýär.

b) ΔU^0 kesgitlemek üçin deňlemeden:

$$\Delta U^0 = \Delta H^0 - \Delta n \cdot R \cdot T$$

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

$$\Delta U^0 = 205,56 \cdot 10^3 - 3 \cdot 8,31 \cdot 298 =$$

$$= 205,26 \cdot 10^3 - 7,43 \cdot 10^3 = 197,89 \cdot 10^3 \text{ J}$$

Görnüş i ýaly reaksiýanyň dowamynda sistemanyň içki energiýasy ulalýar.

ç) reaksiýanyň entropiýasynyň üýtgemegi:

$$\Delta S^0 = 3 \cdot S_{f,3}^0 + S_{f,2}^0 - S_{f,1}^0 = 3 \cdot 130,52 + 173,26 - 204,35 =$$

$$= 360,47 \text{ J/K}$$

Entropiýanyň ýokarlanmagy reaksiýanyň dowamynda gaz görnüşli maddalaryň emele gelmeginiň hasabyna sistemada tertipsizligiň artmagy bilen düşündirilýär.

Gibbs energiýasynyň üýtgemegini iki usul bilen hasaplap bolýar:

I usul. Reagentleriň emele gelme izobar potentsiallarynyň ΔG_f^0 bahalary boýunça:

$$\Delta G^0 = 3 \cdot \Delta G_{f,3}^0 + \Delta G_{f,2}^0 - \Delta G_{f,1}^0 =$$

$$= (3 \cdot 0 + 124,38 - 26,60) \cdot 10^3 = 97,78 \cdot 10^3 \text{ J.}$$

II usul. Reaksiýanyň ýylylyk effekti we entropiýasynyň üýtgemegi boýunça:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 =$$

$$= 205,26 \cdot 10^3 - 298 \cdot 360,47 = 97,83 \cdot 10^3 \text{ J}$$

Görnüş i ýaly ΔG^0 hasaplamalaryň iki usulyň netijeleri kanagatlanarly gabat gelýärler.

Belli bolşy ýaly ΔG^0 alamaty boýunça $p, T = \text{const}$ şertlerde reaksiýanyň özakymlaýynlygy barada netije çykaryp bolýar. $\Delta G^0 > 0$ bolmagy termodinamiki nukdaý nazardan reaksiýanyň özakymyna geçmeýändigini görkezýär.

Izohora potensialyny ΔA^0 hasaplamak üçin deňlemenden:

$$\Delta A^0 = \Delta G^0 - \Delta n \cdot R \cdot T$$

peýdalanýarys.

$$\begin{aligned} \Delta A^0 &= 97,78 \cdot 10^3 - 3 \cdot 8,31 \cdot 298 = 97,78 \cdot 10^3 - 7,43 \cdot 10^3 = \\ &= 90,35 \cdot 10^3 \text{ J.} \end{aligned}$$

Termodinamikanyň ikinji kanuny we statistika

Onyň statistiki häsiýetnamasy.

Ulgamyň ýagdaýynyň termodinamiki ähtimallygy

Belli bolşy ýaly, termodinamikanyň I kanunynyň kadalaryny köp sanly bölejikleri bolan ulgamlar üçin hem, az sanly bölejikleri bolan ulgamlar üçin hem, şeýle-de diňe aýratyn bir bölek üçin hem ulanyň bolýar.

Emma II kanun statistiki häsiýete eýe bolup, ol I kanundan tapawulylykda, diňe statistikanyň kanunlaryny ulanyp bolýan ulgamlara degişlidir. Başgaça aýdylanda II kanunyň netijelerini köp bolmadyk bölejikleri bolan ulgamlar üçin çäkli ulanyp bolýar, az sanly bölejikleri bolan ulgamlar üçin ýa-da aýratyn bir bölejik üçin olary asla ulanyp bolmaýar.

Dürli prosesleri öwrenmek üçin termodinamikanyň II kanunynda ulanylýan basyş, temperatura, dykzylyk we beýleki düşüňjeler statistiki häsiýete eýedirler, ýagny maddanyň örän köp sanly bölejikleriniň bilelikdäki täsiri bilen şertlenýän käbir häsiýetleriniň netijesidir. Mysal üçin, temperatura bölejikleriniň hereketiniň ortaça kinetiki energiýasy bilen kesgitlenýär, emma aýratyn bölejikleriniň kinetiki energiýasy şol ululykdan has tapawutlanyp hem biler. Gazyň basyşy gabyň diwarynyň üst birligine molekulalaryň urgularynyň jemi bolup, urgy pursady

hereket mukdarynyň dürli momentlerine eýe bolýan köp sanly bolejikler üçin ortaça ululykdyr.

Şeýlelikde, görkezilen düşüňjeleri diňe köp sanly bolejiklerden ybarat bolan ulgamlar üçin ulanyp bolýar. Bular ýaly ulgamlary diňe mehanikanyň kanunlary bilen doly hasiýetlendirip bolmaýar. Emma kanunlary mehanikanyň kanunlary bilen bilelikde statistiki mehanikany emele getirýän ähtimallyk teoriýasyny ulanyp, ulgamyň berlen ýagdaýynyň ähtimallyk derejesini kesgitläp bolýar.

II kanun ulgamyň dürli ýagdaýlarynyň uly ýa-da kiçi ähtimallygyny kesgitleýär, hem-de özakymlaýyn prosesleriň elmydama ulgamyň pes ähtimallyk ýagdaýyndan uly ähtimallyk ýagdaýyna geçýändigini tassyklaýar. Mysal üçin, ýylylygyň gyzygyn jisimden sowuk jisime özakymyna geçýändigi we prosesiniň garşy ugra özakymyna geçmeginiň mümkin dældigi, şol prosesleriň statistiki häsiýeti bilen düşündirilýär.

Hakykatdan-da, eger-de temperaturalary dürli bolan gazlar ýerleşdirilen 2 gap birikdirilse, molekulalaryň arasynda geçýän tertipsiz urgylaryň netijesinde ulgamyň hemme ýerinde olaryň hereketiniň ortaça kinetiki energiýalary deň ýaýrar. Ol bolsa, temperaturanyň deňleşmesini aňladýar. Garşy proses bolsa, ýagny kinetiki energiýasy uly bolan molekulalar ulgamyň bir böleginde, kiçi kinetiki energiýaly bolejikler bolsa beýleki böleginde toplanmalydygyny aňladardy. Tebigatda olar ýaly proses göz önüne getirip bolmajak, ýagny mümkin däl prosesdir.

Emma az sanly bolejiklerden duran ulgam üçin olar ýaly takyk netijäni çykaryp bolmaýar. Mysal üçin, her birinde iki sany meňzeş molekula bolan iki gap birleşdirilende molekulalaryň her görnüşiniň ulgamyň tutuş göwrümünde deň derejede ýaýramagynyň ähtimallygy bar. Ondan soň käbir pursatda ýene-de bir meňzeş molekulalaryň ikisi hem gaplaryň birinde ýygnanma mümkinçiligi hem bar.

Şeýlelikde, örän az sanly bölejiklerden ybarat bolan ulgam üçin II kanunyň netijeleri ýagdaýy, umuman dogry häsiýtlendiýän bolsa-da, doly ýerine ýetirilmeýär. Özem berlen ulgamda bölejikler näçe az bolsa, şonça-da gyşarmalaryň ähtimallygy uly bolýar.

II kanunyň statistiki tebigatyny görkezmek bilen Bolsman entropiýanyň hem statistiki manysyny kesgitleýdir. Belli bolşy ýaly, izolirlenen ulgamda geçýän hemme prosesler entropiýanyň ulalmagy bilen geçýärler. Öz gezeginde, hemme tebigy prosesleriň manysy ulgamyň pes ähtimally ýagdaýdan ýokary ähtimally ýagdaýa geçmeginden ybarat bolýar. Başgaça aýdylanda ulgam usullyk bilen termodinamiki ähtimallygyň iň ýokary bahasyna degişli bolan deňagramlylyk ýagdaýyna barýar:

$$S_1 \leq S_2 \leq S_3 \leq S_4 \leq S_5 \\ w_1 \leq w_2 \leq w_3 \leq w_4 \leq w_5$$

Şony göz önünde tutup Bolsman ulgamyň entropiýasy onuň ýagdaýynyň ähtimallyk funksiýasydygyny görkezipdir:

$$S = f(w) \quad \text{ýa-da} \quad S = k \cdot \ln w,$$

bu ýerde w -ulgamyň termodinamiki ähtimallygy, ýagny maddanyň berlen makroýagdaýyny almak üçin gerek bolan mikroýagdaýlaryň sany; k — Bolsman hemişeligi, $1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K ($k = R/N_A$).

Bolsman formulasy ulgamyň ýagdaý ähtimallygy bilen bagly bolan entropiýanyň statistiki häsiýetini açýar.

Ulgamyň w ýagdaý ähtimallygyny tapmak maksady bilen, onuň berlen giňişlik ýaýramasyny amala aşyrmak üçin zerur bolan bölejikleriň utgaşdyrylma sanyny hasaplamak gerek. Ol ululyk bölejikleriň bar bolan sanynyň orunçalyşma sany bilen kesgитlenýär. Eger-de berlen ulgamda n bölejik bar bolsa, onda umumy orunçalyşma sany $n!$ bolýar (bölejikleriň sanýndan faktorial alynýar, ýagny $1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot \dots \cdot n$). Şol sandan täze mikroýagdaý bermeyän, ýagny her bir faza öýjigiň öz içinde bölejikleriň ýeriniň üýtgemesine syrykdyrylýan orunçalyşmany aýyrmaly bolýar.

Olar ýaly orunçalyşmalaryň sany $n_i!$ bolýar; bu ýerde $n_i - i$ – i -nji öýjükdäki bölejikleriň sany.

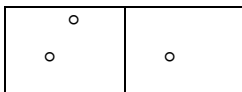
Onda termodinamiki ähtimallyk

$$w = n! / (n_1! \cdot n_2! \cdot n_3! \cdot \dots)$$

deňleme bilen aňladylýar.

Mysalara garalyň.

a) iki öýjigiň birinde 2 bölejik, beýlekisinde 1 bölejik ýerleşdirilen. Ulgamyň mikroýagdaýlarynyň sanyny hasaplaýarys:



$$w = 3! / (2! \cdot 1!) = 1 \cdot 2 \cdot 3 / (1 \cdot 2 \cdot 1) = 3$$

Mikroýagdaýlaryň sany üçe deň boldy. Beýle diýildigi, bu ulgamda bölejikleriň üç dürli ýagdaýda ýerleşip biljekdigini aňladýar:

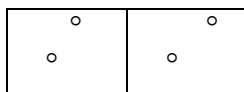
1-nji mikroýagdaý – bölejikleriň ulgamda başdaky ýerleşşi;

2-nji mikroýagdaý – birinji öýjükdäki bölejikleriň biriniň, mysal üçin ýokardakysynyň ikinji öýjükdäki bölejik bilen ýerini çalyşmasy;

3-nji mikroýagdaý – birinji öýjükdäki bölejikleriň ikinjisiniň, ýagny aşakdakysynyň ikinji öýjükdäki bölejik bilen ýerini çalyşmasy.

Birinji öýjükdäki iki bölejigiň orunlarynyň çalyşylmagynyň täze mikroýagdaý bermeýändigini bellemek gerek.

b) iki öýjigiň her birinde 2 bölejik bar. Ulgamyň mikroýagdaýlarynyň sanyny hasaplaýarys:



$$w = 4! / (2! \cdot 2!) = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 / (1 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 2) = 6$$

Mikroýagdaýlaryň sany alta deň boldy.

ç) 10 bölejikden ybarat bolan ulgam üçin termodinamiki ähtimallyk hasaplalyň. Şonda bölejikler öýjükler boýunça şeýle

○ ○ ○	○ ○		○ ○ ○ ○		○
----------	--------	--	------------	--	---

ýerleşdirilen diýip hasap edýäris.

Çözüdi:

$$w = 10! / (3! \cdot 2! \cdot 4! \cdot 1!) = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5 \cdot 6 \cdot 7 \cdot 8 \cdot 9 \cdot 10 / (1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 1) = 12600$$

Görnüşi ýaly berlen makroýagdaý 12600 mikroýagdaýyň üsti bilen amala aşyrylyp bilier.

d) 8 bölejigiň 2 öýjükde ýerleşişine baglylykda termodinamiki ähtimallygyň üýtgeşine garalyň:

Ýaýrama №	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1- nji öýjük	8	7	6	5	4	3	2	1	0
2- nji öýjük	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Mikroýagdaýlaryň Sany	1	8	28	56	70	56	28	8	1

Bölejikleriň öýjüklerde ýerleşişine baglylykda termodinamiki ähtimallygyň üýtgeýişine üns berlende, mikroýagdaýlaryň sanynyň bölejikler öýjüklerde gyradeň ýaýranda (biziň mysalymyzda iki öýjükde dört-dörtdeň) maksimal bahasyna eýe bolýandygy görünýär.

Şeýlelikde, bölejikleriň sanynyň ulalmagy bilen, olaryň deň derejede ýaýramasynyň termodinamiki ähtimallygy örän çalt ýokarlanýar. Şonuň üçin bir molunda $6,022 \cdot 10^{23}$ bölejik

bolan adaty gaz özüne berlen göwrümi bada-bat tutuşlygyna doldurýar. Gaz deňagramlylyk ýagdaýynda durýar.

Termodinamiki ähtimallygyň matematiki ähtimallykdan tapawutly düşündijigine üns bermeli. Matematiki ähtimallyk 0-dan 1-e çenli üýtgeýän ululykdyr. Termodinamiki ähtimallygyň bahasy bolsa örän uly sanlara eýe bolup bilýär.

Erginleriň termodinamikasy

Ergin, onuň düzümini aňlatmagyň usullary.

Ideal erginler. Komponentleriň doýgun bugunyň basyşy. Raul kanuny.

Ideal erginleriň ekstensiw häsiýetleriniň additiwligi.

Ergin diýip azyndan iki komponentden ybarat bolan we düzümini kesgitli aralykdaüznüksiz üýtgedip bolýan gomogen (bir jynsly) sistema aýdylýar. Erginler üç dürli agregat halda (gaz görnüşli, gaty we suwuk) bolup bilýärler. Termodinamiki nukdaý nazardan erginiň hemme komponentleriniň deňbahaly bolmagyna garamazdan olary eredijä we eredilen maddalara bölýärler. Adatça erediji hökmünde suwuk erginlerde beýleki komponentler bilen deňeşdirlende has köp mukdardaky suwuk komponenti alýarlar. Beýlekileri eredilen maddalar diýip hasap edýärler.

Erginleriň düzümi we komponentleriniň konsentrasiýasy olaryň esasy häsiýetnamalarynyň biridir. Erginleriň düzümini aňlatmagyň dürli usullary bar. Şonda amatly bolar ýaly komponentleriň häsiýetlerini degişli indeksler bilen belleýärler: adatça eredijä degişli ululyklary 1 indeks bilen, eredilen maddalara degişli ululyklary bolsa 2 indeks bilen görkezýärler.

Iki komponentli suwuk erginleriň düzüminiň aňladylyş usullaryna garalyň:

a. Massa paýy ýa-da massa prosent konsentrasiýasy.

m_2/m – eredilen maddanyň massa paýy;

m_1/m – eredijiniň massa paýy;

$m_2/m \cdot 100\%$ – eredilen maddanyň massa prosent

konsentrasiýasy;

$m_1/m \cdot 100\%$ – eredijiniň massa prosent

konsentrasiýasy;

harp belgiler:

m_1 – eredijiniň ergindäki massasy, kg

m_2 – eredilen maddanyň ergindäki massasy, kg

$m = m_1 + m_2$ – erginiň massasy, kg

Ýokarda ýazylanlardan görnüşi ýaly:

$m_1/m + m_2/m = 1$, ýagny massa paýy 0 - dan 1 - e

çenli üýtgäp bilýär.

$m_1/m \cdot 100 + m_2/m \cdot 100 = 100$, massa prosent bolsa 0

- dan 100 - e çenli üýtgeýär.

Şeýlelikde, maddanyň ergindäki **massa paýy** ölçeg birliksiz ululyk bolup, berlen maddanyň massasynyň erginiň massasyna bolan gatnaşygyna deňdir. Berlen madda boýunça **erginiň massa prosent konsentrasiýasy** erginiň 100 massa birliğinde şol maddanyň massa birlik sanlary bilen kesgitlenýär. Mysal üçin, erginiň 100 gramynda eredilen maddanyň gram sany. Nahar duzynyň 4,0 % - li ergini diýildigi, şol erginiň 100 gramynda 4,0 gram NaCl we 96 gram H₂O barlygyny görkezýär.

b. Molýar paýy ýa-da molýar prosent

konsentrasiýasy. Bu usul erginiň komponentleriniň arasyndaky mukdar gatnaşygy kesgitleýär.

$n_1 = m_1/M_1$ – eredijiniň ergindäki mukdary, mol;

$n_2 = m_2/M_2$ – eredilen maddanyň ergindäki mukdary,

mol ;

bu ýerde M_1 we M_2 – eredijiniň we eredilen maddanyň, degişlilikde molekulýar massasy;

$x_1 = n_1/n$ – eredijiniň molýar paýy;

$x_2 = n_2/n$ – eredilen maddanyň molýar paýy;

bu ýerde $n = n_1 + n_2$ – komponentleriň umumy mukdary, mol.

Görnüşü ýaly $x_1 + x_2 = 1$, ýagny maddanyň molýar paýy, 0 - dan 1 - e çenli üýtgäp bilýär.

$x_1 \cdot 100\%$ – eredijiniň ergindäki molýar konsentrasiýasy;

$x_2 \cdot 100\%$ – eredilen maddanyň ergindäki molýar prosent konsentrasiýasy.

$x_1 \cdot 100\% + x_2 \cdot 100\% = 100$. Görnüşü ýaly berlen madda boýunça molýar prosent konsentrasiýasy 0 - dan 100- e çenli üýtgäp bilýär.

ç. Erginiň **molýar konsentrasiýasy** erginiň 1 litrinde eredilen maddanyň mukdary bilen kesgitlenilýär:

$$c = n_2/V,$$

bu ýerde n_2 – eredilen maddanyň mukdary, mol; V – erginiň göwrümi, L

Eger–de erginiň göwrümi ml–de berlen bolsa, onda:

$$c = n_2 \cdot 1000/V;$$

d. Erginiň **molýal konsentrasiýasy** eredijiniň 1000 gramynda (1 kg) eredilen maddanyň mukdary bilen kesgitlenilýär:

$$c_m = n_2 \cdot 1000/m_1 = g_2 \cdot 1000/(M_2 \cdot m_1)$$

bu ýerde n_2 – eredilen maddanyň mukdary, mol ; g_1 – eredijiniň massasy, gram; M_2 – eredilen maddanyň molekulýar massasy, g/mol.

e. **Ergini gowşatma**, eredijiniň mukdarynyň (mol) eredilen maddanyň mukdaryna (mol) bolan gatnaşygy bilen kesgitlenilýär:

$$n_1/n_2$$

ä. **Erginiň ortaça molekulýar massasy.**

Komponentleriň ergindäki molýar paýlaryna (x_1 we x_2) proporsionallykda kesgitlenilýär:

$$\ddot{M} = M_1 \cdot x_1 + M_2 \cdot x_2,$$

bu ýerde \ddot{M} – erginiň ortaça molekulýar massasy; M_1 we M_2 – komponentleriň deňşililikdäki molekulýar massalary.

Erginiň tebigaty örän çylşyrymly bolup, başda ol dürli maddalaryň bölejikleriniň mehaniki garyndysy hökmünde

seredilipdir. Soňky döwürlerde erginleriň aglabasynyň emele gelmesiniň dürli energetiki özgermeler, şeýle hem göwrüm üýtgemeler bilen geçýänligi görkezilen. Mysal üçin, Mendeleyew tarapyndan spirtleriň suw erginleriniň emele gelmesinde ýylylygyň çykyşlygy we göwrümiň kiçelýänligi subut edilen:

100 ml C_2H_5OH + 100 ml $H_2O \neq 200$ ml ergin,

$$\Delta H < 0 ; \quad \Delta V < 0.$$

Erginleriň häsiýetlerini yzygider öwrenmek bilen Mendeleyew erginleriň **himiki teoriýasyny** hödürleýär.

Şonuň bilen bir wagtda emele gelenlerinde hiç hili enegetiki özgermeler we göwrüm üýtgemeler ýüze çykmaýan erginler hem gabat gelýär. Mysal hökmünde benzol bilen toluolyň garyndysyny görkezmek bolar:

100 ml C_6H_6 + 100 ml $C_6H_6CH_3 = 200$ ml ergin,

$$\Delta H = 0 ; \quad \Delta V = 0 .$$

Bular ýaly erginlere **ideal** diýilýär. Erginleriň häsiýetlerini iki topara bölýärler: **intensiw** we **ekstensiw**. Erginleriň mukdaryna bagly bolmadyk (mysal üçin, temperatura, konsentrasiýa, dykzlyk) häsiýetlere **intensiw** diýilýär. **Ekstensiw** häsiýetler bolsa erginiň mukdaryna baglydyr (mysal üçin, göwrüm, içki energiýa, entalpiýa, entropiýa, Gibbs energiýasy, ýylylyk sygymy). Eger – de erginiň mukdary n gezek ulaldylsa, onda onuň ekstensiw häsiýetleri hem n gezek ulalar, emma intensiw häsiýetleri bolsa üýtgemän galarlar.

Ekstensiw häsiýetler erginiň diňe mukdaryna bagly bolman, eýsem onuň düzümine hem baglydyr. Mysal üçin, Gibbs energiýasy:

$$G = f(V, T, n_1, n_2)$$

$$dG = (\partial G / \partial T)_{p, n_1, n_2} \cdot dT + (\partial G / \partial p)_{T, n_1, n_2} \cdot dp + (\partial G / \partial n_1)_{T, p, n_2} \cdot dn_1 + (\partial G / \partial n_2)_{T, p, n_1} \cdot dn_2$$

Erginleriň ekstensiw häsiýetleriniň beýle baglylygyny hasaba almak maksady bilen **parsial mol (molýar) ululyklar** diýen düşünje girizilen.

$$(\partial G/\partial n_1)_{T,p,n_2} = \check{G}_1 ; \quad (\partial G/\partial n_2)_{T,p,n_1} = \check{G}_2 ,$$

bu ýerde \check{G}_1 we \check{G}_2 – komponentleriň degişlilikde parsiýal molýar izobar potensiallary; olara başgaça komponentleriň **himiki potensiallary** hem diýilýär.

Basyş we temperatura hemişelik bolanda deňlemäni şeýle

$$dG = \check{G}_1 \cdot dn_1 + \check{G}_2 \cdot dn_2$$

ýazyp bolýar.

Erginleriň düzümi üýtgemeyär diýip hasap edip soňky deňlemäni integrirläp alarys:

$$G_{\text{umumy}} = \check{G}_1 \cdot n_1 + \check{G}_2 \cdot n_2$$

Erginleriň bir moly üçin ýazýarys:

$$G_{\text{gar}} = \check{G}_1 \cdot x_1 + \check{G}_2 \cdot x_2 ,$$

bu ýerde G_{gar} – garyşma izobara potensialy.

Bular ýaly aňlatmalary erginleriň beýleki ekstensiw häsiýetleri üçin hem ýazyp bolýar. Meselem, göwrüm üçin:

$$V_{\text{gar}} = V_1 \cdot g_1/g + V_2 \cdot g_2/g$$

ýa-da

$$V_{\text{gar}} = V_1 \cdot x_1 + V_2 \cdot x_2$$

Onda umumy görnüşde:

$$L_{\text{gar}} = L_1 \cdot x_1 + L_2 \cdot x_2$$

Bu aňlatma **Gibbs – Dýugem deňlemesi** ady bilen bellidir. Bu ýerde L_1 we L_2 – komponentleriň parsial molýar ululyklary.

Eger-de parsial molýar ululyklar hemişeligine galmaýan bolsalar, başgaça aýdanyňda erginiň düzümi üýtgeýän bolsa, onda Gibbs – Dýugem deňlemesini şeýle

$$x_1 dL_1 + x_2 dL_2 = 0$$

aňladyp bolýar.

Gibbs-Dýugem deňlemesini çözmek üçin tejribe maglumatlaryndan peýdalanýarlar. Meselem, parsial molýar göwrümi kesgitlemek üçin:

$$V = a + b \cdot n_2 + c \cdot n_2^2 + d \cdot n_2^3$$

deňlemäni ulanýarlar. Bu deňlemede:

a, b, c, d – tejribelerden tapylan hemişelik sanlar;

n_2 – eredilen maddanyň mol sany. Onda:

$$V_2 = dV/dn_2 = b + 2c \cdot n_2 + 3 d \cdot n_2^2$$

Bu deňlemeden eredilen maddanyň berlen mol sanyna degişli onuň parsial molýar göwrümini hasaplap bolýar.

Termodinamiki häsiýetleri boýunça erginleri ideal we ideal dällere bölýärler. Ideal erginleriň häsiýetleri Raul kanunyna boýun egýärler. Uçmaýan ýa-da az uçmýan maddalaryň dietil efirindäki ergininiň üstündäki doýgun buguň basyşyny öwrenmek bilen Raul örän wajyp kanun açypdyr: **$T = \text{const}$ şertlerde erginiň üstündäki efiriň parsial basyşy onuň ergindäki mol paýyna göni proporsionaldyr:**

$$p_1 = p_1^\circ \cdot x_1$$

bu ýerde p_1° we p_1 – degişlilikde eredijiniň bugunyň arassa eredijiniň we erginiň üstündäki bugunyň basyşlary; x_1 – eredijiniň ergindäki mol paýy. Bu kanun ideal eredijide eredijiniň molekulalary erediji maddanyň molekulalary bilen edil öz aralarynda ýaly täsir edişýändikleri bilen düşündirilýär.

Belli bolan $x_1 + x_2 = 1$ we $x_1 = 1 - x_2$ deňlemeleri göz önünde tutup Raul kanunyny aşakdaky görnüşe getirip bolýar:

$$(p_1^\circ - p_1)/p_1^\circ = x_2$$

Ol şeýle okalýar: **eredijiniň bugunyň basyşynyň otnositel peselmegi eredilen uçmaýan maddanyň molýar paýyna (x_2) deňdir.** Eger-de ideal ergin iki sany uçýan komponentden emele gelen bolsa (mysal üçin, benzol bilen toluoldan), onda Raul kanuny olaryň ikisine hem degişli bolýar, we bug ideal gazyň häsiýetlerine boýun egýär;

$$p_1 = p_1^\circ \cdot x_1 ; \quad p_2 = p_2^\circ \cdot x_2$$

Görüşimiz ýaly komponentleriň her biriniň erginiň üstündäki parsial basyşy onuň ergindäki molýar paýyna göni proporsionaldyr. Erginiň üstündäki buguň umumy basyşy bolsa komponentleriň aýratynlykda parsial basyşlarynyň jemine deňdir;

$$p = p_1 + p_2$$

ýa-da

$$p = p_1^\circ \cdot x_1 + p_2^\circ \cdot x_2 = p_1^\circ (1 - x_2) + p_2^\circ \cdot x_2$$

$$p = p_1^\circ + (p_2^\circ - p_1^\circ) \cdot x_2$$

Soňky deňleme ideal suwuk erginiň üstündäki buguň umumy basyşynyň

$T = \text{const}$ şertlerde erginiň düzümine baglanyşygyny görkezýär (surat).

Ideal gazyň himiki potensialy:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i$$

Bu deňlemäni ideal erginiň üstündäki bug üçin ulanyp bolýar;

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$$

bu ýerde μ_i° – arassa komponentiň himiki potensialy.

Onda i — komponentiň ideal ergin emele gelende himiki potensialyň üýtgemesi ;

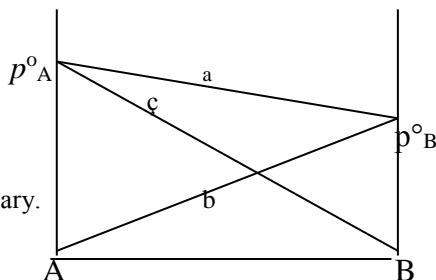
$$\mu_i = \mu_i(\text{ergin}) - \mu_i^\circ = \mu_i^\circ + RT \ln x_i - \mu_i^\circ$$

$$\Delta \mu_i = RT \ln x_i$$

a – erginiň üstündäki buguň

umumy basyşy;

b we c – komponentleriň erginiň üstündäki bugynyň parsial basyşlary.



bu ýerde μ_i° – arassa komponentiň himiki potensialy.

Onda i — komponentiň ideal ergin emele gelende himiki potensialyň üýtgemesi ;

$$\mu_i = \mu_i(\text{ergin}) - \mu_i^\circ = \mu_i^\circ + RT \ln x_i - \mu_i^\circ$$

$$\Delta \mu_i = RT \ln x_i$$

Ergin komponentiň n_1 we n_2 mollaryndan emele gelen halatynda:

$$\Delta \mu_{\text{um}} = n_1 RT \ln x_1 + n_2 RT \ln x_2$$

Termodinamikada himiki potensialyň Gibbs energiýasyna deňdigini göz ($\Delta \mu_{\text{um}} = \Delta G_{\text{um}}$) önünde tutup, erginiň 1 moluna degişli deňlemäni ýazýarys:

$$\Delta G_{\text{gar}} = x_1 RT \ln x_1 + x_2 RT \ln x_2$$

$x_1 < 1$, $x_2 < 1$ we $\ln x_i < 0$ bolanlary sebäpli $\Delta G_{\text{gar}} < 0$ bolýar. Beýle diýildigi ideal ergin emele gelende Gibbs energiýasy kiçelýär, ol bolsa öz gezeginde ideal erginiň emele gelmeginiň özakymlaýynlygyny görkezýär.

Tejribelerden görnüşi ýaly ideal ergin emele gelende hiç hili ýylylyk effekti ýüze çykmaýar, ýagny $\Delta H_{\text{gar}} = 0$. Onda belli bolan

$$d\Delta H/dT = \Delta C_p$$

deňlemeden $\Delta C_{p\text{gar}} = 0$ bolýar.

Şeýle-de ideal erginiň emele gelmegi hiç hili göwrüm üýtgemezden geçýär, ýagny $\Delta V = 0$. Hakykatdanda $T = \text{const}$ şertlerde deňlemeden görnüşi ýaly ΔG_{gar} basyşa bagly däl:

$$(d\Delta G_{\text{gar}}/dp)_T = 0$$

Onda $(d\Delta G/dp)_T = \Delta V$ deňlemeden peýdalanyň alýarys: $\Delta V_{\text{gar}} = 0$.

Belli bolan $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ aňlatmadan ideal ergin emele gelende içki energiýanyň hem üýtgemeyändig, ýagny $\Delta U = 0$ görünýär.

Ýylylyk, göwrüm we beýleki efektleriň ýoklygy ideal erginiň entalpiýasynyň, ýylylyk sygymynyň, göwrüminiň we içki energiýasynyň onuň düzümine girýän arassa komponentleriň mukdaryna proporsionallykda degişli häsiýetlerinden additiw goşulýandyklaryna şaýatlyk edýär

$$L_{\text{um}} = n_1 L_1^\circ + n_2 L_2^\circ, \text{ ýa-da } L_{\text{gar}} = x_1 L_1^\circ + x_2 L_2^\circ,$$

bu ýerde L_{um} - ergine degişli häsiýetler (H_{um} , $C_{p,\text{um}}$, V_{um} , U_{um}); L_1° we L_2° -eredijiniň we eredilen maddanyň deňşililikde bir molunyň häsiýetleri .

Eger-de erginiň bir molunyň berlen häsiýeti komponentleriň deňişli häsiýetlerinden olaryň ergindäki mukdaryna proporsionalykda jemlenýän bolsa erginiň şol häsiýetine **additiw** diýilýär.

$$\Delta G_{\text{gar}} = x_1 RT \ln x_1 + x_2 RT \ln x_2$$

Deňlemäni temperatura boýunça integrirläp alýarys;

$$d \Delta G_{\text{gar}}/dT = x_1 \cdot \ln x_1 + x_2 \cdot \ln x_2.$$

Ony bolsa termodinamikadan belli bolan deňleme bilen $d \Delta G/dT = -\Delta S$ deňşdirip ýazyp bolýar:

$$\Delta S_{\text{gar}} = -x_1 \ln x_1 - x_2 \ln x_2$$

$x_1 < 1$ we $x_2 < 1$ bolanlary sebäpli $\Delta S_{\text{gar}} > 0$ gelip çykýar.

Şeýlelikde ideal ergin emele gelende G kiçelýär, S ulalýar, H , C_p , U , V üýtgemeyärler. Bu şertleriň birwagtda ýerine ýetirilmegi emele gelen erginiň idealdygyny häsiýetlendirýär.

Aňryçäk gowşadylan erginler

Erginleriň gaýnama temperaturasynyň beýgelmegi. Ebulioskopiýa.

Erginleriň doňma temperaturasynyň peselmegi. Krioskopiýa.

Eredilen uçmaýan maddalaryň molekulýar massasyny kesgitlemegiň usullary.

Aňryçäk gowşadylan diýip düzüminde eredilen maddanyň mukdary örän ujypsyz bolan erginlere aýdylýar. Bular ýaly erginde erediji ideal erginleriň kada- kanunlaryna doly boýun egýär diýip hasap edilýär, mysal üçin **Raul kanunyna**:

$$= p^0_1 \cdot x_1$$

$$p_1$$

Belli bolşy ýaly suwuklygyň üstündäki doýgun buguň basyşy töweregiň basyşy bilen deňleşende ol gaýnap başlaýar. Suwuklygyň üstündäki buguň basyşy bolsa temperatura bagly ulylyk. Temperaturanyň ýokarlanmagy

bilen buguň basyşy ulalýar. Mysal üçin, töweregiň basyşy normal atmosfera basyşyna deň bolan halatynda temperatura $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ – ä ýetende suw gaýnap başlaýar. Başgaça aýdanynda suwuň üstündäki doýgun buguň basyşy şol temperaturada $1,013 \cdot 10^5\text{ Pa}$ -a deňleşýär. **Gaýnama** prosesi suwuklygyň bug halyna geçmeginiň bir görnüşidir. Bu prosesde suwuklyk tutuş göwrümde bug düwmejiklerini emele getirip gaz halyna geçýär. **Bugarma** prosesinde bolsa suwuklyk bug halyna diňe üst ýüzünden geçýär.

Raul kanuny boýunça eredijiniň ergininiň üstündäki bugunyň parsial basyşy onuň ergindäki molýar paýyna göni proporsionaldyr. Eger-de ergin uçmaýan maddanyň eremegi netijesinde emele gelen bolsa, onda:

$$p = p_1$$

bu ýerde p – erginiň üstündäki buguň umumy basyşy, görnüşü ýaly ol eredijiniň bugunyň parsial basyşyna deň. Beýle diýildigi bular ýaly erginiň üstündäki bugyň basyşynyň berlen temperaturada arassa eredijiniňkiden birneme pes bolýanlygyny aňladýar. Onda erginiň gaýnamagy üçin temperaturany ep- esli ýokary galdyrmaly bolýar. Diagrammadan görnüşü ýaly

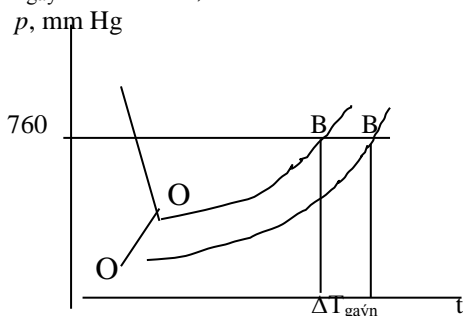
(surat) erginiň bugunyň basyşynyň egrisi (O/B) eredijiniňkä (OB) görä aşakda ýerleşýär. Şeýlelikde

$$\Delta T_{\text{gaýn}} = T_{\text{erg (gaý)}} - T_{1(\text{gaýn})}$$

bu ýerde $T_{\text{erg (gaýn)}}$ we $T_{1(\text{gaýn})}$ erginiň we eredijiniň degişlilikde gaýnamak

temperaturalary; $\Delta T_{\text{gaýn}}$ – erginiň gaýnama temperaturasynyň beýgelmegi, ol erginiň konsentراسىsyna bagly. Konsentراسىýanyň ulalmagy bilen erginiň gaýnama temperaturasynyň beýgelmegi hem ulalýar. Ol baglansyky matematiki şeýle aňladylýar:

$$\Delta T_{\text{gaýn}} = E \cdot m,$$



bu ýerde m – erginiň molýal konsentrasiýasy ; E – ebulioskopiýa hemişeligi, oňa erginiň gaýnama temperaturasyň molýal beýgelmegi hem diýilýär. Onuň san bahasy diňe eredijiniň tebigatyna bagly bolýar. Meselem, suw üçin $E = 0,516$.

$$E = RT_{\text{gaýn}}^2 \cdot M / (\Delta H_{\text{bug}} \cdot 1000)$$

bu ýerde $T_{\text{gaýn}}$ – eredijiniň gaýnama temperaturasy, K; M – onuň molekulýar massasy; ΔH_{bug} – eredijiniň molýar bugarma ýylylygy J/mol.

Şeýlelikde, erginiň gaýnama temperaturasyň beýgelmegi deňlemeden görnüşi ýaly eredilen maddanyň tebigatyna bagly bolman, eýsem diňe onuň konsentrasiýasyna bagly bolup durýar.

Erginleriň gaýnama temperaturasyň beýgelmegini ölçemeklige esaslanan usullar toplumyna **ebulioskopiýa** diýilýär. Bu usul eredilen uçmaýan maddanyň molekulýar massasyny kesgitlemek üçin giňden ulanylýar. Şol maksat bilen öwrenilýän maddanyň anyk molýal konsentrasiýaly erginini taýýarlaýarlar

$$c_m = m_2 \cdot 1000 / (m_1 \cdot M_2), \text{ mol/kg}$$

bu ýerde m_1 we m_2 – ergini taýýarlamak üçin alnan eredijiniň we eredilýän maddanyň degişlilikdäki massalary; c_m – erginiň molýal konsentrasiýasy (mol/kg), M_2 – eredilen maddanyň molekulýar massasy.

Taýýarlanan erginiň we arassa eredijiniň gaýnama temperaturalaryny ölçäp, olaryň tapawudyny ($\Delta T_{\text{gaýn}}$) hasaplaýarlar: deňlemelerden peýdalanyňp gözlenilýän molekulýar massany kesgitleýärler:

$$M_2 = E \cdot m_2 \cdot 1000 / (m_1 \Delta T_{\text{gaýn}})$$

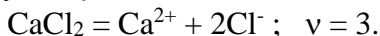
Eger-de eredilýän madda elektrolit bolup, erginde ionlara dissosirlenýän bolsa, onda hasaplamalarda ony göz önünde tutmaly;

$$\Delta T_{\text{gaýn}} = i \cdot E \cdot c_m$$

bu ýerde i - izotoniki koeffisient. Ol elektrolitiň (α) dissosiýasiýa derejesi bilen bagly.

$$i = 1 + 2 \alpha (\nu - 1)$$

bu ýerde ν - elektrolitiň 1 molekulasyndan dissosirlenýän ionlaryň sany. Mysal üçin,



Praktikadan görnüşi ýaly erginleriň doňma temperaturasy hem arassa eredijiniňkä görä pes bolýar

$$\Delta T_{\text{doň}} = T_{\text{doň}}^0 - T_{\text{doň}}$$

bu ýerde $T_{\text{doň}}^0$ – arassa eredijiniň doňma temperaturasy; T – erginiň doňma temperaturasy.

Erginiň doňma temperaturasynyň peselmegi onuň konsentrasiýasyna bagly.

Konsentrasiýasy näçe uly bolsa erginiň doňma temperaturasynyň peselmegi hem şonça uly:

$$\Delta T_{\text{doň}} = K \cdot c_m$$

K – kreoskopiýa hemişeligi.

$$K = RT_{\text{doň}}^2 \cdot M / (\Delta H_{\text{doňr}} \cdot 1000)$$

$T_{\text{doň}}$ – arassa eredijiniň doňma temperaturasy, K ; M – erginiň M – eredijiniň molekulýar massasy; ΔH – eredijiniň molýar ereme ýylylygy.

Bu usuldan peýdalanyňp eredilen uçmaýan maddanyň molekulýar massasyny kesgitleýärler:

$$M_2 = K \cdot m_2 \cdot 1000 / (m_1 \cdot \Delta T_{\text{doň}})$$

Molekulýar massasyny kesgitlemek üçin uçmaýan maddanyň ergininiň üstündäki buguň basyşynyň otnositel peselmeginden $(p^\circ_1 - p_1)/p^\circ_1$ hem peýdalanýarlar

$$(p^\circ_1 - p_1)/p^\circ_1 = x_2$$

bu ýerde x_2 – eredilen maddanyň mol paýy: $x_2 = n_2/n$;

$$n = n_1 + n_2;$$

Predel gowşak ergin üçin $n_1 \gg n_2$ bolany sebäpli

$x_2 = n_2/n_1$ ýaly edip ýazyp bolýar. Onda

$$(p^\circ_1 - p_1)/p^\circ_1 = n_2/n_1;$$

bu ýerde $n_2 = m_2/M_2$ – eredilen maddanyň mol sany; m_2 – onuň ergindäki massasy;

M_2 – onuň molekulýar massasy:

$$M_2 = m_2/(n_1 \cdot \Delta p / p^\circ_1)$$

bu ýerde $n_1 = m_1/M_1$ – eredijiniň ergindäki mol sany; m_1 – onuň ergindäki massasy;

M_1 – onuň molekulýar massasy.

Mysal. Üçmaýan maddanyň eredilmegi bilen emele gelen erginiň molýal konsentrasiýasy 1,134 - e deň. Erginde eredilen maddanyň 80 % - i dissosirlenýär. Onuň her molekulasy iki sany iona dargaýar. Erginiň bugunyň basyşyny % hasabynda arassa suwuň bugunyň basyşy bilen deňeşdiriň.

Çözüdi:

Meseläni çözmek üçin

$$\frac{p^\circ_1 - p_1}{p^\circ_1} = i \cdot x_2$$

deňlemeden peýdalanýarys; bu ýerde i – izotonik koeffisienti (maddalaryň ergindäki dissosiasiasyny hasaba alýan Want Goff tarapyndan girizilen ululyk)

$$i = 1 + \alpha(\nu - 1)$$

$$i = 1 + 0,8(2 - 1) = 1,8$$

$$\frac{p^\circ_1 - p_1}{p^\circ_1} = \frac{i \cdot n_2}{n_1 + i n_2} = \frac{1,8 \cdot 1,134}{55,5 + 1,8 \cdot 1,134} = 0,035$$

Onda Raul kanunyndan

$$\frac{100 - p_1}{100} = 0,035$$

$$p_1 = 96,5\%$$

Şeýlelikde, erginiň bugunyň basyşy arassa suwuňka garanyňda 3,5 % pes.

Fazalar deňagramlylygyň termodinamikasy

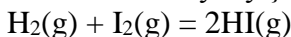
Düşünjeler: faza, komponent, termodinamiki erkinlik derejesi.
Geterogen ulgamlarda termodinamiki deňagramlylygyň şertleri.

Gibbs fazalar düzgünnamasy. Bir komponentli ulgamlar.
Suwuň ýagdaý diagrammasy.

Birnäçe fazadan ybarat bolan sistema **geterogen** diýilýär. Diňe bir fazadan ybarat bolan sistema bolsa **gomogen** diýilýär. Sistemanyň beýleki böleklerinden üst araçağı bilen aýrylan, düzümi, fiziki we himiki häsiýetleri boýunça birmeňzeş bolan bölekler toplumyna **faza** diýilýär. Birnäçe fazadan ybarat bolan sistemadaky deňagramlyga **geterogen** ýa-da **faza deňagramlygy** diýilýär.

Sistemadan çykaryp bolýan we ondan daşarda erkin halyna bolup bilýän madda **komponent** ýa-da **düzüji madda** diýilýär. Meselem, natriý hloridiniň suw ergininde diňe H_2O we $NaCl$ düzüji maddalardyr. Eger-de deňagram sistemada reaksiýa geçýän bolsa, onda düzüji maddalaryň mukdarlary birek – birege bagly bolýar we fazanyň düzümini kesgitlemek üçin hemme maddalaryň konsentrasiýalaryny bilmek gerek bolmaýar. Islendik fazanyň düzümini aňlatmak üçin ýeterlik bolan düzüji maddalaryň iň az sanyna berlen sistemanyň **garassyz komponentleriniň sany** diýilýär. Ol düzüji maddalaryň umumy sanyndan olaryň konsentrasiýalaryny baglanyşdyrýan deňlemeleriň sanyny aýyrmak bilen kesgitleňýär. Ony mysalda görkezip bolýar. Öz

aralarynda himiki täsir edişmeýän gaz görnüşli wodoroddan, geliýden we argondan ybarat bolan garyndyda düzüji maddalaryň sany garaşsyz komponentleriň sanyna, ýagny 3-e deň. Ýene-de bir mysal, üç sany, ýagny HI, H₂, I₂ gazlaryň garyndysynda mümkin bolan reaksiýany şeýle ýazyp bolýar;

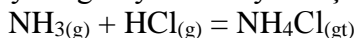


Ol maddalaryň konsentrasiýalarynyň arasynda deňagramlyk konstantasy

$$K = [\text{HI}]^2 / ([\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2])$$

bilen kesgitlenýän gatnaşyk bar. Şonuň üçin düzüji maddalaryň ikisiniň konsentrasiýasy belli bolsa (mysal üçin H₂, HI), üçünjisiniňkini (I₂) tapyp bolýar. Şeýlelikde garaşsyz komponentleriň sany ikä deň (3 – 1 = 2) bolýar; bu ýerde 3 - düzüji maddalaryň sany, 1 - olaryň konsentrasiýalaryny baglanyşdyrýan deňlemäniň sany.

Geterogen sistemalarda hem şolar ýaly edip, garaşsyz komponentleriň sanyny kesgitleýärler. Mysal üçin:



reaksiýada düzüji maddalaryň sany 3-e deň bolsa, garaşsyz komponentleriň sany 2-ä deňdir.

Geterogen sistemalarda deňagramlyk degişli termodinamiki şertleriň ýerine ýetirilmegi bilen häsiýetlendirilýär: ilkinji bilen her bir komponentiň himiki potensialy hemme fazalarda deň bolmaly. Mysal üçin iki fazaly sistemada:

$$\mu_{\text{i(I)}} = \mu_{\text{i(II)}}$$

Eger-de sistemanyň deňagramlygyna basyş we temperatura täsir edýän bolsa, onda olar hem hemme fazalarda deňşilikde deň bolmaly

$$p_{\text{(I)}} = p_{\text{(II)}}$$

$$T_{\text{(I)}} = T_{\text{(II)}}$$

Daşky şertleriň (p we T) sähelçe üýtgemegi komponentleriň himiki potensiallarynyň deňşilikde ujypsyz üýtgemegine getirer:

$$\mu_{\text{i(I)}} + d\mu_{\text{i(I)}} = \mu_{\text{i(II)}} + d\mu_{\text{i(II)}}$$

Onda

$$d\mu_{i(I)} = d\mu_{i(II)}$$

Komponentiň bir fazadan beýlekisine (mysal üçin birinjiden ikinjisine) özakymyna geçmeginiň termodinamiki şerti:

$$\mu_{i(I)} > \mu_{i(II)}$$

Geçme prosleri himiki potensiallar deňleşýänçä dowam eder.

Faza deňagramlygynyň esasy kanuny **Gibbs fazalar düzgünnamasy** ady bilen bellidir. Ol maddalaryň bir fazadan beýlekisine geçmesi mümkin bolan geterogen sistemalarda öwrülmeleri öwrenmek üçin termodinamikany ulanmaklygyň esaslarynyň biridir.

Gibbs faza düzgünnamasy deňagramlyk ýagdaýyndaky geterogen sistemanyň komponentleriniň we fazalarynyň arasynda san baglanyşygyny (oňa faza deňagramlygynyň esasy kanuny hem diýilýär) görkezýär:

$$C = K - F + 2$$

bu ýerde K – komponentleriä sany, F – fazalaryä sany, 2 – berlen sistema täsir edýän daşarky parametrleriň sany, ýagny temperatura we basyş, C - erkinlik dereje sany.

Erkinlik dereje sany sistemanyň wariantlygyny häsiýetlendirýär, ýagny fazalaryň sanyna we tebigatyna täsir etmezden käbir aralykda üýtgedip bolýan garaşsyz parametrleriň (p , T we konsentrasiýa) sanyny görkezýär.

Kanundan görnüşi ýaly sistemanyň erkinlik dereje sany komponentleriň sanynyň artmagy we fazalaryň sanynyň azalmagy bilen ulalýar. $C = 0$ bolanda sistema erkinlik derejesi boýunça wariantsyz bolup, fazalaryň sany iň uly bolýar; şonuň ýalyda sistema bir wariantly ($C = 1$), iki wariantly ($C = 2$) we başgalar bolup bilýär. Umuman fazalaryň sany ($K+2$) - den uly bolup bilmez:

$$F \leq K + 2$$

Sistemalary fazalarynyň sany boýunça bir fazaly, iki fazaly we başgalara, komponentleriniň sany boýunça bir komponentli, iki komponentli we başgalara, erkinlik dereje

sany boýunça wariantsyz ($C = 0$), bir wariantly ($C = 1$), iki wariantly ($C = 2$) we başgalara bölýärler.

Bir komponentli sistemalarda fazalar dürli agregat hallarynda bolan şol bir maddadan ybaratdyrlar. Eger-de madda dürli kristallik modifikasiýada bolup bilýän bolsa, onda olaryň her biri aýratyn faza bolýarlar.

Suwuk \Leftrightarrow bug,

kristal \Leftrightarrow suwuk,

kristal \Leftrightarrow bug

kristal (I) \Leftrightarrow kristal (II)

$S_{\text{romb}} \Leftrightarrow S_{\text{monkl}}$

Bir komponentli ($K = 1$) sistemalar üçin Gibbs fazalar düzgünnamasy:

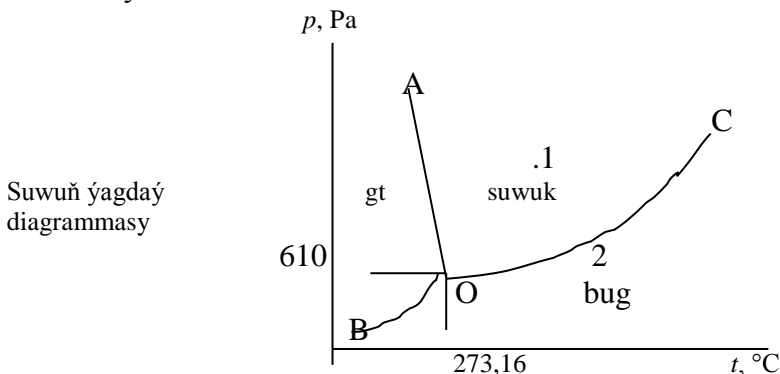
$$C = K - F + 2 = 3 - F$$

Görnüşi ýaly sistemada fazalaryň sany üçden uly bolup bilmez, başgaça aýdanynda birkomponentli sistemalar bir fazaly, iki fazaly we üç fazaly bolup biler.

Ulgamyň ýagdaýynyň we ondaky fazalar deňagramlygynyň daşky şertlere ýa-da onuň düzümine baglylygyny aňladýan diagramma **ýagdaý** ýa-da **faza diagrammasy** diýilýär. Suratda suwuň ýagdaý diagrammasy şekillendirilen. Görnüşi ýaly üç sany egri diagrammanyň tekizligini üç bölege bölýär. Olar suwuň her bir agregat ýagdaýlarynyň birine degişlidirler (buz, suwuk, bug). Egrileriň özlери bolsa, degişli iki fazanyň arasyndaky deňagramlygy aňladýarlar. „OC“ egri suwuk suwuň doýgun bugunyň basyşynyň temperatura baglylygyny görkezýär (suwuk \Leftrightarrow bug), oňa **bugarma egrisi** diýilýär; „OB“ egri suwuň doňma temperaturasynyň daşky basyşa baglylygyny görkezýär (kristal \Leftrightarrow suwuk), oňa **ereme egrisi** diýilýär; „OA“ egri buzuň üstündäki buguň basyşynyň temperatura baglylygyny görkezýär (kristal \Leftrightarrow bug), oňa **wozgonka egrisi** diýilýär. „O“ nokat bir wagtyň özünde buguň, buzyň we suwuk suwuň arasyndaky deňagramlygy aňladýar, oňa **üçleýin nokat**

diýilýär. Bu diagramma üçin Gibbs fazalar düzgünnamasynyň ulanlyşyna garalyň.

Diagrammanyň bir fazaly böleklerinde, mysal üçin (·) 1 bilen bellenen ýerinde



erkinlik dereje sany $C = 3 - 1 = 2$. Ol bu böleklerde sistemanyň fazalarynyň sanyny we görnüşini üýtgemezden temperaturany we basyşy garaşsyz üýtgedip bolýandygyny aňladýar. Ikinji nokatda (bug egrisiniň üsti) erkinlik dereje sany

$C = 3 - 2 = 1$. Ol bu ýerde temperaturanyň ýa-da basyşyň diňe birini erkin üýtgedip bolýandygyny görkezýär. Şonda ikinji parametr birinjä laýyklykda üýtgemeli (suwuk we bug fazalar üýtgemän galýarlar). Bu netijäniň „OC“ egriniň uzaboýuna degişlidigini bellemek gerek. Bu egri üçin alnan erkinlik dereje sany baradaky netije egrileriň beýlekileri üçin hem degişlidir.

„O“ nokatda deňagramlykda şol bir wagtda üç faza (buz, suwuk, bug) bar, erkinlik dereje sany $C = 3 - 3 = 0$, ýagny ulgam wariantsyzdyr. Beýle diýildigi suwuň üç fazasy bir wagtyň özünde deňagramlykda diňe kesgitli şertlerde, ýagny

$P = 610 \text{ Pa}$ we $T = 273,16 \text{ K}$ bolan ýagdaýynda bolup bilýärler. Bu nokada **üçleýin** nokat hem diýilýär.

Arassa maddanyň bir fazadan beýlekisine öwrülmesi bilen bagly bolan termodinamiki kada – kanunlara seredeliň

(ereme, bugarma, wozgonka). Ýokarda belleýşimiz ýaly geterogen sistemanyň deňagramlygy komponentiň himiki potensialynyň iki fazada-da deň bolmagy bilen kesgitlenýär. Öz gezeginde arassa maddanyň himiki potensialy bolsa sistemanyň temperaturasyna we basyşyna bagly:

$$d\mu_{i(I)} = -S_{(I)} dT + V_{(I)} dp$$

$$d\mu_{i(II)} = -S_{(II)} dT + V_{II} dp$$

Onda sistemanyň deňagramlyk ýagdaýy $d\mu_{i(I)} = d\mu_{i(II)}$ üçin alýarys

$$dp/dT = \Delta S / \Delta V$$

bu ýerde $\Delta S = (S_{(II)} - S_{(I)})$ – entropiýanyň üýtgemesi; $\Delta V = (V_{(II)} - V_{(I)})$ – göwrüm üýtgemesi.

Gaýdymly izoterma prosesi üçin belli bolan deňlemeden peýdalanýarys

$$\Delta S = \Delta H_{f.o} / T,$$

bu ýerde $\Delta H_{f.o}$ – faza öwrülişme ýylylygy, J/mol; T – faza öwrülişme temperaturasy, K. Onda

$$dp/dT = \Delta H_{f.o} / (T \Delta V)$$

Bu aňlatma Klapheyron – Klauzius deňlemesi ady bilen bellidir. dp/dT önümiň alamaty faza öwrülişme ýylylygynyň ($\Delta H_{f.o}$) we göwrüm üýtgemäniň (ΔV) alamatlary bilen kesgitlenýär. Ereme, bugarma we wozgonka prosesleriniň ýylylygynyň položiteldigini göz önünde tutsak, onda ol önümiň alamaty diňe ΔV alamaty bilen kesgitlenýär. Mysal üçin, bugarma prosesinde

$\Delta V = V_b - V_s > 0$ bolany üçin $dp/dT > 0$ (OC egri). Ereme prosesinde belli bolşy ýaly suw üçin $\Delta V = V_s - V_{kr} < 0$, onda $dp/dT < 0$, başgaça aýdanyňda temperaturanyň ýokarlanmagy basyşyň peselmegine getirýär (OA egri).

Bugarma we wozgonka prosesleri üçin Klapheyron – Klauzius deňlemesini başga hili görnüşe getirmek has amatly bolýar. Onuň üçin suwuk we gaty halyndaky suwuň göwrüminiň buguňka görä has kiçidigini göz önünde tutup ($V_b \gg V_c$; $V_b \gg V_{gt}$) ol prosesler üçin göwrüm üýtgemeleri

$$\Delta V = V_b - V_s$$

$$\Delta V = V_b - V_{gt}$$

buguň göwrümine deň diýip kabul edip bolýar:

$$\Delta V = V_b$$

Bugy bolsa ideal gaz diýip hasap edip (Mendeleew – Klapereýron deňlemesinden gazyň bir moly üçin) ýazyp bolýar:

$$V_b = RT/p$$

Bu gatnaşyklary göz önünde tutup Klapereýron – Klauzius deňlemesini aşakdaky görnüşe getirip bolýar:

$$d \ln p / dT = \Delta H_{bug} / (RT^2) \quad - \text{bugarma prosesi üçin}$$

$$d \ln p / dT = \Delta H_{woz} / (RT^2) \quad - \text{wozgonka prosesi üçin}$$

Alnan deňlemäni çözmek üçin kesgitsiz integral alýarys:

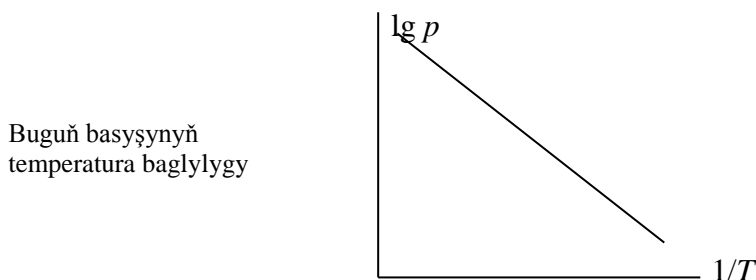
$$\ln p = - \Delta H_{bug} / R \cdot (1/T) + B'$$

ýa-da

$$\lg p = - \Delta H_{bug} / (2,3 R) \cdot 1/T + B$$

Deňlemelerden görnüşi ýaly $\lg p = f(1/T)$ baglansyk göni çyzygy berýär (6 - nji surat). Grafikde göni çyzygyň egilme burçynyň tangensi boýunça bugarma ýa-da wozgonka ýylylygyny hasaplap bolýar.

$$\operatorname{tg} \alpha = \Delta \lg p / (\Delta 1/T); \quad \Delta H_{bug} = - 2,3 \cdot R \cdot \operatorname{tg} \alpha$$



Klapereýron – Klauzius deňlemesini kesgitli, ýagny p_1 -den p_2 – ä we deňişlilikde

T_1 -den T_2 -ä çenli aralykda integrirläp alýarys:

$$\lg (p_2 / p_1) = (\Delta H_{bug} / (2,3 \cdot R)) (1/T_1 - 1/T_2)$$

Bu deňlemeden molýar bugarma ýylylygyny hasaplap bolýar. Onuň üçin buguň basyşynyň bahasyny iki temperaturada bilmek zerur:

$$\Delta H_{\text{bug}} = 2,3 R \cdot \lg (p_2/p_1)/(1/T_1 - 1/T_2)$$

Bugarma ýylylygynyň belli bahasyndan peýdalanyp deňlemeden buguň basyşyny haýsy hem bolsa üçünji temperatura üçin hasaplap bolýar.

Suwuklygyň esasy häsiýetleriniň biri, onuň doýgun bugunyň basyşy bolup, ol suwuklygyň bugarma ukybyny we başga birnäçe aýratynlyklaryny häsiýetlendirýär. Suwuklygyň molekulalary elmydama ýylylyk hereketdedirler. Kinetiki energiýasy ýeterlik derejede uly bolan molekulalar suwuklygyň üst ýüzünden üzülip gaz görnüşli faza, ýagny buga öwrülýärler. Şolar ýaly prosese **BUGARMA** diýilýär.

Suwuklygyň ýüzünden üzülen molekulalaryň bir bölegi tertipsiz hereketleriň netijesinde energiýasyny ýitirip ýene-de suwuk halyna geçýär (kondensirlenme), beýleki bölegi bolsa gaz görnüşinde galýar. Şeýlelikde suwuklygyň üst ýüzünde bir wagtda iki proses geçýär: bugarma we kondensirlenme. Egerde ol prosesler ýapyk giňişlikde geçirilse, onda birnäçe wagtdan soň bugarmagyň we kondensirlenmegiň tizlikleri deňleşýärler: suwuk we gaz görnüşli fazalar dinamiki deňagramlylyk ýagdaýynda saklanýarlar. Berlen temperaturada suwuk faza bilen deňagramlylyk ýagdaýda saklanýan buga **DOÝGUN BUG** diýilýär.

Şol buguň molekulalarynyň gabyň diwarlaryna we suwuklygyň üstüne berýän basyşyna **doýgun buguň basyşy** ýa-da gysgaça **buguň basyşy** diýilýär.

Bugarmaklyk, belli bolşy ýaly, suwuklykda saklaýan güýçleri ýeňip geçmek üçin ýeterlik kinetiki energiýasy bolan molekulalaryň suwuklykdan üzülmepleri bilen şertlendirilýär. Olar ýaly molekulalaryň sany bolsa Bolsman kanunmyndan görnüşi ýaly temperaturanyň ulalmagy bilen dereje baglanyşygynda artýar:

$$N_E = N \cdot e^{-\frac{E}{kT}}$$

Şonuň üçin temperaturanyň ýokarlanmagy bilen buguň dykzlygy we onuň basyşy örän çalt artýar. Buguň basyşy suwuklygyň üstündäki basyş bilen deňleşende suwuklyk gaýnap başlaýar: suwuklygyň tutuş göwrüminden bug düwmejikleri çykýarlar, suwuklyk uly tizlik bilen bug halyna geçýär. Şeýlelikde gaýnama prosesi hem bugarma ýaly bug emele gelmegiň bir görnüşidir. Normal atmosfera basyşynda ($1,013 \cdot 10^5$ Pa) arassa suwuklygyň gaýnama temperaturasy onuň esasy hemişelikleriniň biridir. Ol ululyk suwuklyklaryň köpüsi üçin kesgitlenen we sprawoçniklerde berlen.

Mysal.

Aşakdaky maglumatlardan

T, K	88,2	92,2	48,2	104,2	112,2
$p \cdot 10^{-3}, Pa$	8,0	13,31	20,62	53,24	101,3

peýdalanyp 88 K-den 113 K temperatura interwalynda (aralygynda) metanyň ortaça bugarma ýylylygyny hasaplaň.

Çözüdi:

Hasaplamany iki usul bilen geçirip bolýar:

Analitiki usul: onuň üçin

$$\text{Lg}(p_2/p_1) = \Delta H_{\text{bug}} / (2,3 \cdot R) (1/T_1 - 1/T_2)$$

deňlemeden peýdalanýarys. Temperaturalaryň haýsy hem bolsa iki sanysyna degişli basyşlaryň bahalaryny berlen maglumatlardan alyp, bu deňlemä goýup hasaplamalar geçirýäris:

$$\text{Lg}((101,3 \cdot 10^3) / (8,0 \cdot 10^3)) = \Delta H_{\text{bug}} / (2,3 \cdot 8,31) \cdot (1/88,2 - 1/112,2)$$

$$\text{Lg} 12,66 = \Delta H_{\text{bug}} / 19,1 \cdot (1,134 - 0,891) \cdot 10^{-2}$$

$$\Delta H_{\text{bug}} = (1,10 \cdot 19,1) / (0,243 \cdot 10^{-2}) = 21,01 / (0,243 \cdot 10^{-2}) = 8614 \text{ J/mol}$$

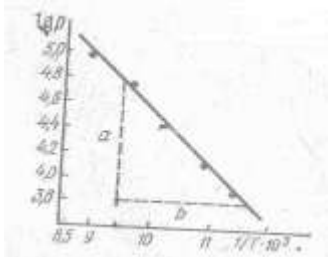
Grafiki usul.

$\lg p - 1/T$ baglanyşyk göni çyzyk berýär. Şol göniniň egilme burçynyň tangensi boýunça, ýagny $\operatorname{tg} \alpha = - \Delta H_{\text{bug}} / (2,3 \cdot R)$ gatnaşykdan bugarma ýylylygyny kesgitläp bolýar.

Meseläniň şerti boýunça berlen maglumatlaryň esasynda $\lg p$ we $1/T$ hasaplaýarys:

$(1/T) \cdot 10^3, \text{K}^{-1}$	11,34;	10,19;	10,21;	96,2;	8,91
$\lg p$	3,903;	4,124;	4,425;	4,726;	4,972

$\lg p = f(1/T)$ grafigini gurýarys:



Alnan grafikden: $\operatorname{tg} \alpha = a/b$

$$\operatorname{tg} \alpha = \Delta \lg p / \Delta(1/T) = (\lg p_2 - \lg p_1) / (1/T_1 - 1/T_2) = \\ = (4,76 - 3,8) / (9,45 - 11,70) \cdot 10^{-3} = -$$

$$0,96 / (2,25 \cdot 10^{-3}) = - 427 \text{ K}$$

$$\text{onda } \Delta H_{\text{bug}} = - 2,3 \cdot R \cdot \operatorname{tg} \alpha = 2,3 \cdot 8,31 \cdot (- 427) = 8150 \text{ J/mol.}$$

Iki usul bilen kesgitlenen bugarma ýylylygynyň bahalary kanagatlanarly gabat gelýärler (metanyň hakyky bugarma ýylylygy 8190 J/mol deňdir).

Iki komponentli izomorf ulgamlaryň suwuklanma diagrammalary

Fiziki-himiki analiz. Termiki analiz. Sowadylma egrileri.

Suwuk we gaty hallarynda çäksiz ereýän (izomorf) ulgamlar.

Ýagdaý diagrammalary boýunça hasaplamalar geçirmek.

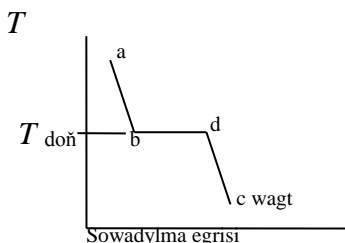
Fiziki – himiki analiz dürli ulgamlaryň fiziki–himiki häsiýetlerini öwrenmegiň usulydyr. Şonda ulgamyň häsiýetleri (d , n , p , η , x we t_{ereme} , başgalar) bilen onuň düzüminiň arasyndaky baglanyşyk öwrenilýär. Bu baglanyşyklary öwrenmeklik ulgamyň içki ýagdaýynyň aýratynlyklaryny, geçýän üýtgeşmeleri, ol ýa-da beýleki birleşmeleriň emele gelmegini we başgalary anyklamaga mümkinçilik berýär.

Alnan baglanyşyklary grafiki, ýagny diagramma görnüşinde şekillendirmek örän amatly bolýar. Diagramma, adatça, “düzüm – häsiýet” koordinatalarynda gurulýar. Alnan diagrammanyň giometrik aýratynlyklary öwrenilýär, hem-de olaryň ulgamyň tebigaty bilen baglanyşygy kesgitlenilýär. Diagrammada islendik geometrik üýtgeşme (max, min, döwülme, eplenme we başgalar) ulgamyň komponentleriniň arasyndaky özara täsirde haýsy hem bolsa bir üýtgeşikligiň barlygyny ýüze çykarýar we onuň tersine, kompanentleriň özara täsirindäki islendik üýtgeşme diagrammada özüne degişli üýtgeşiklik bilen ýüze çykýar.

Şeýlelikde fiziki – himiki analiziň esasy wezipesi diagrammalaryň geometriki formasyndaky üýtgeşmelei öwrenmekden we komponrentleriň özara täsiriniň netijesinde emele gelyän fazalaryň sanyny, himiki tebigatyny we bolup bilýän çäklerini anyklamakdan ybaratdyr.

Geterogen ulgamlaryň fiziki – himiki analizinde esasy usullaryň biri **termiki analizdir**. Ol analiz deňagramlylyk ýagdaýyndaky ulgamyň fazalarynyň sanynyň üýtgemegi bilen

bagly bolan temperaturany kesgitlemegiň tejribe usullarynyň toplumydyr. Başgaça aýdylanda termiki analiz gyzdyrylýan ýa-da sowadylýan ulgamyň temperaturasynyň wagtyň dowamynda üýtgemesini yzarlamakdan ybarat bolýar. Ulgam sowadylanda temperaturanyň wagtyň geçmegi bilen peselmegini şekillendirýän egrä **sowadylma egrisi** diýilýär. Mysal üçin, arassa suwuk madda sowadylyp gaty halyna geçmeginde alynýan erginiň görnüşi:



Gibbs fazalar düzgünnamasy geterogen ulgamlary öwrenmegiň fiziki – himiki analiz usulynyň teoretiki esasy bolup durýar. Iki komponentli ulgam üçin basyş hemişelik şertde bu düzgünnamany şeýle

$$C = 2 - F + 1 \quad \text{ýa-da} \quad C = 3 - F$$

ýazyp bolýar. Görnüşi ýaly iki komponentli ulgamda deňagramlylyk fazalaryň sany 3-den köp bolup bilmez ($C = 0$). Erkinlik dereje sany bolsa 2-den uly bolmaýar ($F = 1$). Şonda üýtgeýän parametrlere hökmünde temperatura, fazalaryň düzümleri alynýar.

Eger-de iki sany madda kesgitli proporsiýada garyşdyrylsa we alnan ergin gyzdyrylsa, onda bir komponentiň beýlekide erän **suwuk ergini** emele gelýär. Gyzydyrylyp alnan suwuklyga **rasplaw** hem diýilýär. Rasplaw sowadylanda käbir temperaturada ol kristallaşyp başlaýar. Sebäbi temperaturanyň peselmegi bilen maddalaryň ereýjiligi hem peselýär. Çökyän maddanyň tebigaty we hili ergindäki komponentleriň tebigatyna we mukdar gatnaşygyna baglydyr. Islendik kristallaşma prosesinde bolşy ýaly, bu ýerde hem degişli

ýylylyk mukdary bölünip çykýar. Ol bolsa rasplawyň sowadylma tizligine täsir edýär.

Suwuk garyndylaryň kristallaşmasynda arassa komponentler we olaryň emele getirýän himiki birleşmeleri, şeýle hem arassa komponentlere esaslanýan gaty erginler we olaryň birleşmeleri bölünip çykyp bilerler. Kristallaşma we ereme temperaturalarynyň sistemanyň düzümine baglylygyny görkezýän egrilere **ereýjilik diagrammasy** diýilýär. Ol diagrammalar erginden haýsy fazanyň bölünip çykýanlygyna baglylykda iki topara bölünýärler:

– izomorf däl sistemalar; bular kristallaşanda erginlerden diňe gaty

komponentler arassa halýnda bölünip çykýarlar;

– izomorf sistemalar; bular kristallaşanda suwuk garyndydan özara ereýjiligi çäksiz bolan gaty erginler bölünip çykýarlar.

Ereýjilik diagrammasyny gurmak üçin sowadylma egrilerini almaklyga esaslanan termiki analiz usulyndan giňden peýdalaýarlar. Şol maksat bilen termometriň ýa-da termoparanyň kömegi bilen üznüksiz sowadylýan sistemanyň remperaturasyny yzygider ölçerýärler. Absissa okunda wagt, ordinata okunda bolsa temperaturany goýup alnan maglumatlary grafiğe geçirip, **sowadylma egrilerini** gurýarlar.

Suwuk we gaty hallarynda çäksiz ereýän (izomorf) ulgamlar gaty erginleri emele getirip bilýärler. Gaty erginler diýip iki we ondan-da köp kompanentden ybarat bolan düzümi üýtgäp bilýän bir jynsly ulgamlara aýdylýar.

Gaty erginler himiki birleşmelerden (mysal üçin, NaCl – LiCl ; NaCl – AgCl ;

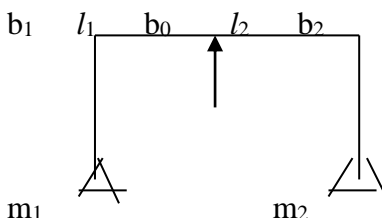
Na_2SO_4 – Ag_2SO_4 ; K_2SO_4 we Rb_2SO_4 ; KMnO_4 we KClO_4), şeýlede sada maddalardan (mysal üçin: Cu we Au ; Ag we Au ; Ag we Pt) emele gelip bilýärler.

Ag – Au ulgamyň ýagdaý diagrammasyna garalyň.

Diýmek, bu temperaturada ulgam variantsyz bolýar, ýagny kümüşň ereme temperaturasy berlen basyşda ýeke-täk. Ony üýtgetmek bolmaýar. Temperatura üýtgeşe fazalaryň biri aýrylýar.

Indi 2 komponentli L nokatda duran ulgamyň sowadylma prosesine garaýarys (diagramma seret)

Temperatura peselip likwidus egrisine ýetende ilkinji kristallar bölünip çykyp başlaýar. Görnüşi ýaly çykýan kristallaryň düzümi suwuklyga görä altyn boýunça has baý. Suwuk rasplaw bolsa kümüş boýunça baýap başlaýar. Sowadylma prosesi birneme haýallaýar (sowadylma egrisinde döwürleme a nokat). Käbir T_b temperaturada ulgamyň umumy ýagdaýy b_0 nokat bilen häsiýetlendirilýär. Ol iki fazaly (suwuk we gaty ergin) ýagdaýda. Suwuk fazanyň düzümi b_1 , gaty erginiň düzümi bolsa b_2 nokatlar bilen aňladylýarlar. Olaryň massa gatnaşyklary ryçag düzgünnamasy boýunça kesgitlenýär.



$$m_1 \cdot l_1 = m_2 \cdot l_2 ; \quad m_1/m_2 = l_2/l_1 ; \quad m_1/(m - m_1) = b_0 b_2 / b_0 b_1$$

Ýagdaý diagrammalaryny ulgamlary fraksiýalaýyn kristallaşma usuly bilen komponentlere dargatmak üçin ulanýarlar.

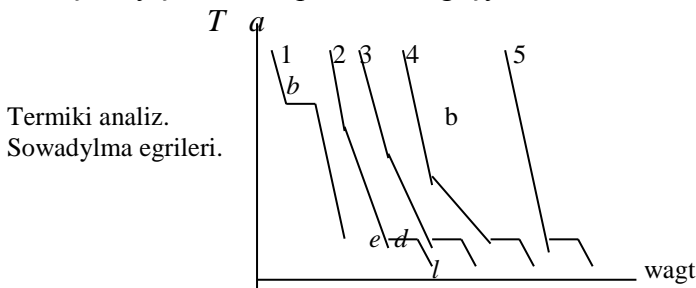
İki komponentli izomorf däl ulgamlaryň uwuklanma diagrammalary

Fiziki-himiki analiz. Termiki analiz. Sowadylma egrileri.

Suwuk we gaty hallarynda çäksiz ereýän ulgamlar.

Ewtektikaly suwuklanma diagrammalary.

Haýsy-da bolsa bir arassa madda ereýänçä gyzdrylsa we onuň sowadylma egrisi gurulsa (suratda 1- nji egri), onda ilki başda temperaturanyň peselmegi tekiz egri „ab“ bilen gidýär. Temperatura berlen maddanyň ereme temperaturasy („b“ nokat) ýetende onuň üýtgemesi togtayar. Egride gorizantal bölek ýüze çykýar. Ol bolsa sistemada ýylylygyň çykmagy bilen geçýän prosesiniň başlanlygyna şaýatlyk edýär. Hakykatdan-da bu temperaturada berlen madda suwuk halýndan gaty halyna geçýär. Şonda çykýan kristallaşma ýylylygy sistema sowadylanda alynýan ýylylygyň öwezini dolýanlygy sebäpli, madda tutuşlygyna gaty halyna geçip gutarýança, temperatura üýtgemän galýar. Erginiň gorizantal böleginiň uzynlygy alnan maddanyň massasy bilen kesgitlenýär: massasy näçe köp bolsa, şonça-da gorizantal bölek uzynlygy. Bu ýerde temperaturanyň hemişeligine galmagy fazalar düzgünnamasyndan hem gelip çykýar: berlen basyşda iki fazaly (suwuk we gaty) deňagramlyk ýagdaýynda duran arassa maddadan ybarat bolan ulgamyň erkinlik derejesi nola deň ($C = K - F + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$), başgaça aýdylanda onuň kristallşmasy şol bir temperaturada geçýär.



Şonuñ bilen birwagtda kristallaşma başlamazyndan öň we gutarandan soň sistemanyň diňe bir fazaly (degişlilik suwuk we gaty) ýagdaýynda bolýandygyna üns bermeli. Sistemanyň erkinlik derejesi bire ($C = K - F + 1 = 1 - 1 + 1 = 1$) deňdir, beýle diýildigi diňe temperaturany belli aralykda üýtgedip bolýandygyny aňladýar. Şonda sistemanyň fazalarynyň görnüşi we sany üýtgemän galýar.

Eger-de sistema iki komponentden ybarat bolsa, onda sowadylma egrisinde başga häsiýetleri bolan bölekler ýüze çykýarlar. Şolar ýaly ulgam sowadylanda rasplaw komponentleriň haýsam bolsa biri boýunça doýgun ýagdaýyna ýeten temperatyrasynda şol komponent gaty halynda çokup başlaýar: şonda çykýan kristallaşma ýylylygy sowadylmany birneme haýalladýar. Şonuň üçin egriniň şol ýerinde ("b" nokat) döwürleme ýüze çykýar (suratda 2-nji egri). Ondan soň arassa maddanyň sowadylma egrisinden tapawutlylykda egri gorizonta gitmän, eýsem haýallyk bilen aşak düşüp başlaýar. Komponentleriň biriniň gaty halyna geçýänliginiň we erginiň beýleki komponent bilen doýgunlaşýanlygynyň hasabyna suwyk fazanyň düzümi üznüksiz üýtgeýär. Ol bolsa öz gezeginde kristallaşma temperaturasynyň peselmegini şertlendirýär. Temperatura peselip ergin komponentleriň ikisine görä-de doýgun ýagdaýyna ýetende ("c" nokat) olaryň ikisi hem birwagtda çökýärler. Suwyk fazanyň düzümi üýtgemän galýar. Garyndy himiki arassa madda ýaly bolup kristallaşýar. Sowadylma egrisinde "ed" gorizonta bölek ýüze çykýar. Onuň uzynlygy iki komponentli suwuk garyndynyň şol wagta çenli galan mukdaryna bagly. Sowadylma egrisiniň bu gorizonta böleginiň döremegi birwagtda üç sany fazanyň (iki sany gaty we bir suwuk) deňagramlyk ýagdaýynda durandyklary bilen düşündirilýär. Basyş hemişelik bolan şertlerde iki komponentli sistemada deňagramlyk ýagdaýynda üç faza bar bolsa, şol sistema wariantsyz bolýar:

$$C = K - F + 1 = 2 - 3 + 1 = 0.$$

Ulgam doly doňandan soň temperatura ýene-de pese düşüp başlaýar (2-nji egride “ dl ” bolum). Ol iki fazaly (komponentleriň ikisiniň hem kristallary) we bir wariýantly ýagdaýyna geçýär $C = 2 - 2 + 1 = 1$.

Eger-de ýaňky garyndydan diňe componentleriniň mukdar gatnaşyklry bilen tapawutlanýan iki componentli sistemalar alynsa we edil öňki ýaly edip termiki analiz geçirilse, onda gurlan sowadylma egrileri görnüşleri boýunça birmeňzeş bolýarlar (3 we 4-nji egriler). Olar diňe componentleriň biriniň kristallaşyp başlamagyna degişli dürli temperaturalarda ýüze çykýan döwülme nokatlary bilen tapawutlanýarlar. Komponentleriň ikisiniň hem kristallarynyň birwagtda çözüp başlamagyna degişli egriniň gorizonta bölegi bolsa şol bir temperaturada ýüze çykýar. Ol bolsa temperaturanyň berlen iki componentli sistema mahsus bolan temperaturadygyny görkezýär. Ondan başgada kristallaşýan suwuk garyndynyň düzüminiň hem şol sistema üçin mahsus düzümdigini bellemek gerek. Ol garynda **ewtektiki** garyndy ýa-da **ewtektika** diýilýär. Berlen componentleriň mümkin bolan mukdar gatnaşyklaryndan alnan rasplawyň düzümleriniň içinde ewtektiki düzümlü garyndy iň pes kristallaşma temperaturasyna eýedir. Ol berlen garyndy üçin hemişelik ululyk bolup oňa **ewtektiki temperatura** diýilýär.

Ewtektika iki ýa-da birnäçe componentden ybarat bolan kesgitli özboluşly strukturaly, gyzdyrylyp eredilende componentleriň ählisine görä doýgunlaşan rasplaw emele getirýän garyndydyr. Gaty halyndaky ewtektikanyň düzümi bölekleri mikroskopyň aşagynda örän aýdyň görünýärler we birek-birekden mehaniki usul bilen ýa-da eredijileriň kömegi bilen bölünip bilýärler.

Eger-de başdaky iki componentli garyndy ewtektiki düzüme eýe bolsa, onda termiki analiziň netijesinde alnan sowadylma egrisinde componentleriň biriniň gaty halynda bölünip çykýanlygyna degişli döwülme nokady ýüze

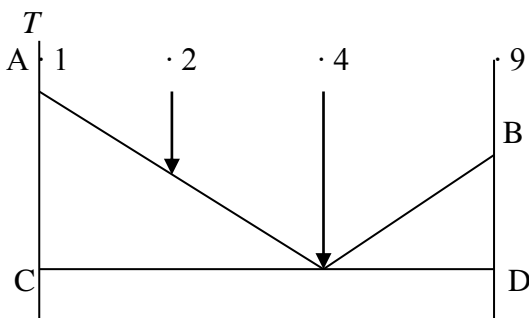
çykmaýar (5-nji egri), garyndy ewtektiki nokada çenli diňe suwuk halynda galýar. Şol nokada ýetende temperaturanyň peselmesi togtaýar. Egride gorizonta bölük ýüze çykýar. Bu temperaturada ewtektika kristallaşýar. Sistema üç fazaly ýagdaýyna geçýär. Sistema tutuşlagyna gaty halynda geçenden soň temperatura ýene-de pese düşüp başlaýar: sistema iki sany gaty fazaly ýagdaýa öwrülýär (komponentleriň her biriniň kristallary).

Iki komponentli suwyk sistemalaryň sowadylma egrileriniň gorizonta bölükleriniň uzynlyklary birmeňzeş däl. Iň uzyn gorizonta bölük ewtektiki düzümi bolan garyndynyň sowadylma egrisinde ýüze çykýar. Sebäbi, şol garyndydan ewtektiki nokada çenli komponentleriň hiç biri hem arassa görnüşinde gaty halynda çökmeýärler (sowadylma egrisinde döwürleme nokady ýok) we şonuň hasabyna ewtektikanyň kristallaşmasy başlanýança suwuklygyň massasy üýtgemän galýar.

Komponentler başga hili gatnaşyklarda alnanda sowadylma egrilerinde erginden komponentleriň haýsam bolsa biriniň kristallaşyp başlamagyna degişli döwürleme nokady ýüze çykýar. Şonuň hasabyna suwuk garyndynyň massasy azalyp başlaýar we onuň düzümi üýtgeýär. Temperaturanyň peselmegi dowam edýär. Bu prosess temperatura ewtektiki nokada çenli, ýgny rasplawyň düzümi ewtektikanyň düzümi bilen deňleşýänçe dowam edýär. Ewtektika düzümlü galan suwyk garyndynyň massasy bolsa sowadylma egrisiniň gorizonta böleginiň uzynlygyny kesgitleýär. Öz gezeginde galýan ewtektiki garyndynyň massasy bolsa komponentleriň biriniň kristallaşyp başlamagyna degişli döwürleme temperaturasynyň we ewtektiki temperaturanyň arasyndaky tapawut bilen kesgitlenýär: şol tapawut näçe uly bolsa, şonça-da galýan ewtektikanyň massasy azdyr.

Tejribeden alnan sowadylma egrileriniň esasynda **“temperatura - düzümi”** ereme diagramasyny gurýarlar (surat). Diagrammada dürli-dürli konsentrsiýalarda we

temperaturalarda sistemanyň komponentleriniň emele getirýän suwuk we gaty fazalarynyň arasyndaky deňagramlyk şekillendirilýär.



Ereýjilik diagrammasy

Bu diagramma fazalar düzgünnamsy nukdaý nazaryndan garalyň hem-de dürli düzümleri bolan garyndylar sowadylanda bolup geçýän üýtgeşmeleri yzarlalyň. Maddalar suwuk halyna birek-birekde çäksiz ereýärler, himiki birleşme emele getirmeyärler we arassa komponentler görnüşinde kristallaşýarlar diýip kabul edilýär. AE we BE egrilerden ýokarda ýerleşen sistemalar bir fazaly, diňe suwuk halyndadyrlar. Egrileriň özlerine **likwidus** (latynçadan "suwuklyk" diýen manyny berýär) çyzyklary diýilýär. AE çyzygyň üstündäki nokatlar **A** maddanyň kristallry bilen deňagramlyk ýagdaýynda duran suwuk garyndylaryň düzümlerine gabat gelýärler. BE çyzygyň üstündäki nokatlar bolsa **B** maddanyň kristallary bilen deňagramlykdaky suwyk garyndylaryň düzümlerini görkezýärler. **CD** göni çyzyga **solidus** (latynçadan "gaty" diýen manyny berýär) diýilýär. Likwidus egrileriniň kesişýän **E** nokadynda gaty komponentleriň ikisi hem, düzümi **E** nokada (ewtektika) gabat gelýän suwyk garyndy bilen deňagramlyk ýagdaýynda bolýarlar. **E** nokatda we **CD** çyzygyň uzaboýuna sistema wariýantsyzdyr: $C = 2 - 3 + 1 = 0$.

CD çyzykdan aşakda sistema diňe komponentleriň gaty garyndysyndan ybaratdyr. **E** nokada **ewtektiki nokat**, oňa

değişli **A** we **B** maddalarynyň garyndysyna bolsa, ýokarda bellişimiz ýaly, ewtetiki garyndy ýa-da ewtektika diýilýär.

Şu diagrammada arassa maddalaryň we käbir garyndylarynyň sowadylma prosesine seredeliň.

1- nji nokat. Sistema bir komponentli (arassa **A** madda) bolup **A** nokatdan ýokarda suwuk halynda. Şonuň üçin ol ýerde sistema bir wariantly:

$$C = 1 - 1 + 1 = 1.$$

Sowadylanda sistemanyň temperaturasy peselip başlaýar. **A** nokatda gaty fazanyň emele gelmegi sistemany wariantсыз ýagdaýa getirýär:

$$C = 1 - 2 + 1 = 0.$$

Temperatura togtaýar. Şol temperatyra sistemada doly derejede doňýar. Ondan soň ýene-de sowap başlaýar, temperatura peselýär.

9-njy nokat bilen kesgitlenýän arassa **B** madda hem edil şonuň ýaly özüni alyp barýar.

2 – nji nokat. **A** we **B** maddalardan ybarat bolan iki komponentli sistema. Ol **g** nokatdan ýokarda suwuk halynda bolup iki wariantlydyr. Olar ýaly sistemany häsiýetlendirmek üçin temperaturany we düzümi görkezmek zerurdyr. Ol parametrlere birek-birege bagly bolmazdan sistemanyň fazalarynyň sanyna we görnüşine degmezden kesgitli aralykda üýtgedilip biliner. Temperatura **g** nokada ýetende **A** madda kristallaşyp başlaýar. Sebäbi berlen sistemanyň düzümi ewtektikanyň düzümine garanynda **A** madda boýunça has baý. Şonda bölünip çykýan kristallaşma ýyllygy sistemanyň sowamagyny haýalladýar. Emma temperaturanyň peselmegini duruzmaýar. Gaty **A** maddanyň köpelmegi bilen rasplaw **B** madda boýunça baýlaşyp başlaýar. Şol sebäpli garyndynyň kristallaşma temperaturasynyň peselmegi dowam edýär. Gaty (**A** maddanyň kristallary) we suwuk fazalaryň mukdar gatnaşygy ryçag düzgüni bilen kesgitlenýär. Gaty fazanyň emele gelen wagtyndan başlap sistema bir wariantly ýagdaýa geçýär: $C = 2 - 2 + 1 = 1$. Onuň beýle bolmagy temperatura

bilen deňagramlyk ýagdaýyndaky erginiň düzüminiň arasynda baglanyşygyň barlygy bilen düşündirilýär. Şol baglanyşyk AE egri bilen aňladylýar. Şeýlelikde kristallaşma temperaturasyny bellemek bilen suwuklygyň düzümini kesgitleýärler we onuň tersine, düzümi bellemek bilen "A (gaty) - rasplaw" deňagramlyk sistemanyň (AE egri) degişli temperaturasyny tapýarlar.

Temperatura ewtektiki E nokada ýetende rasplaw maddalaryň ikisi boýunça hem doýgunlaşýar: täze faza, ýagny B maddanyň kristallary emele gelýär, sistema wariantсыz ýagdaýa geçýär. Şol temperaturada maddalaryň ikisi hem galan suwuklygyň düzümine meňzeş gatnaşekda gaty halyna çökýärler. Şol sebäpli kristallaşýan suwuklygyň düzümi üýtgemän galýar. Emma şonuň bilen birwagtda diňe A maddanyň kristallaryndan ybarat bolan gaty fazanyň düzümi bolsa üýtgäp başlaýar: onuň düzümine diňe A madda dälde, eýsem B madda hem girýär. Suwuklygyň iň soňky damjasy doňanda gaty maddanyň düzümi ilkinji rasplawyň düzümine gabat gelýär. Suwuk fazanyň gutarmagynyň hasabyna sistema bir wariantly bolup, temperatura ýne-de pese düşüp başlaýar. Gaty faza A we B maddalaryň kristallaryndan durýar.

2 – nji nokat üçin sowadyлма prosesiniň ýoly ereýjilik diagrammasynda ýolkajyklaryň üsti bilen görkezilen: likwidus (G nokat) çyzygyna çenli wertikal boýunça suwuklygyň üýtgeşsiz düzümine degişli temperaturanyň peselmegi, likwidus çyzygy boýunça suwuk fazanyň düzüminiň üýtgemegi, şonda gaty fazanyň düzümi (A maddanyň kristallary) hemişeligine galýar, solidus çyzygy boýunça gaty massanyň düzüminiň üýtgemegi.

4 – nji nokat. Bu ýerde suwuklyk ewtektiki düzümlidir. Temperatura ewtektiki E nokada ýetende komponentleriň ikisi hem birwagtda, edil arassa madda ýaly bolup, kristallaşýarlar. Sistema üç fazaly (suwuk we iki sany gaty) ýagdaýa geçýär. Temperaturanyň üýtgemesi galýar. Sowadyлма egrisinde diňe bir gorizonta bölük bar. Sistema gaty (A we B maddalaryň

kristallary) halyna doly geçenden soň temperatura ýne-de pese düşüp başlaýar. Ewtektiki E nokada çenli sistema iki wariantly: $C = 2 - 1 + 1 = 2$. E nokatda sistema wariantsyz:

$$C = 2 - 3 + 1 = 0.$$

Ondan aşakda bolsa bir wariantly:

$$C = 2 - 2 + 1 = 1. \text{ Diňe bir parametri erkin üýtgedip bolýar.}$$

Iki komponentli ulgamlar. Bug – suwuklyk ulgamlarda faza deňagramlylygy

Ýagdaý diagrammalary, olaryň arasyndaky baglanyşyk.

Konowalow

kanunlary. Azeotrop garyndylar. Ryçag (leňner)

düzgünnamasy.

Iki sany uçujy suwuklykdan emele gelen ergine **uçujy ergin** (garyndy) diýilýär. **Uçujy suwuklyk** diýip bolsa, adaty temperaturalarda üstündäki doýgun bugunuň basyşy ýeterlik derejede ýokary bolan suwuklyga aýdylžýar.

Uçujy garyndylary kowgy (peregunka) usuly bilen arassa komponentlere bölüp bolýar. Ol usul arassa suwuklyklary, olaryň tebigy tebigy ýa-da tehniki garyndylaryndan almak üçin giňden ulanylýar. Kowgy usuly ergin bilen deňagramlylykda duran buguň umumy basyşynyň kada – kanunlaryna esaslanýar.

Ideal erginler üçin sadaja aňlatmany ulanyp bolýar. Raul kanunyna laýyklykda uçujy suwuklygyň erginiň üstündäki bugunyň parsial basyşy onuň ergindäki molýar paýyna proporsionaldyr:

$$p_1 = p^0_1 \cdot x_1 ; \quad p_2 = p^0_2 \cdot x_2 ; \quad x_1 + x_2 = 1$$

Dalton kanuny boýunça erginiň üstündäki bugda suwuklyklaryň parsial basyşlary, olaryň bugdaky molýar paýlary (x_1 we x_2) bilen kesgitlenýär:

$$p_1 = p \cdot x_1 ; \quad p_2 = p \cdot x_2 ,$$

bu ýerde p – buguň umumy basyşy, ýagny

$$p = p_1 + p_2,$$

Bu gatnaşyklary bilelikde çözüp, alyp bolýar:

$$p^o_1 \cdot x_1 = p \cdot x'_1$$

$$p^o_2 \cdot x_2 = p \cdot x'_2$$

Birinjini ikinjä bölýäris:

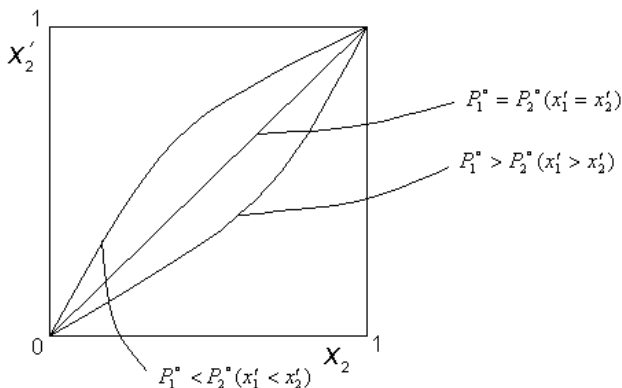
$$\frac{x'_1}{x'_2} = \frac{p^o_1 \cdot x_1}{p^o_2 \cdot x_2}$$

Görnüşü ýaly suwuk garyndynyň bugunyň düzümi arassa suwuklyklaryň buglarynyň basyşynyň gatnaşygy bilen kesgitlenýär. $p^o_1 = p^o_2$ bolan halatynda:

$$\frac{x'_1}{x'_2} = \frac{x_1}{x_2}$$

bugyň düzümi erginiň düzümi bilen doly gabap gelýär.

Beýleki halatlarda, ýagny ($p^o_1 \neq p^o_2$) şertde beýle deňlik bolamaýar. $p^o_1 > p^o_2$ bolsa, buguň düzüminde 1-nji komponentiň mukdary ikinjiňkä görä köp



bolýar:

Bugyň umumy basyşynyň kada-kanunlary has giňişleýin görnüşde:

$$\frac{dp}{dx_2} = \frac{dp_2}{dx_2} \left(1 - \frac{x_2 \cdot x'_1}{x_1 \cdot x'_2} \right)$$

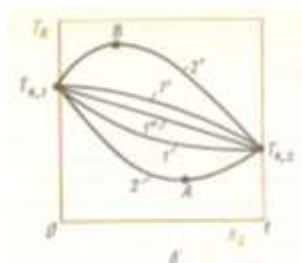
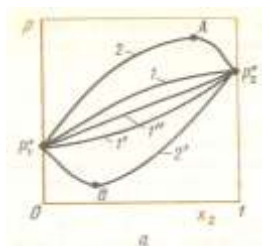
gatnaşyk bilen aňladylýar; bu ýerde $\frac{x_2 \cdot x_1'}{x_1 \cdot x_2'} = \alpha$ – bölünme

koeffisiýenti. Onuň bahasy berlen suwuk garyndynyň düzümi bilen buguň düzüminiň arasyndaky gatnaşygy görkezýär: egerde $\alpha = 1$ bolsa, erginiň komponentlerini kowgy usuly bilen bölüp bolmaýar; sebäbi, şonda $x_2 = x_2'$ we $x_1 = x_1'$ bolýar. Kowgy işini amala aşyrmak üçin $\alpha \neq 1$ bolmagy zerur, şonda α birlikden näçe köp tapawutlansa, şonça-da komponentleri bölmek ýeňil bolýar.

Bu deňleme matematiki çykarylanda komponentleriň ikisi hem birek–birekde çäksiz ereýärler, erginiň üstündäki bug garyndysy bolsa ideal erginleriň kanunlaryna boýun egýärler diýip kabul edilýär; berlen temperaturada arassa ikinji komponentiň doýgun bugunyň basyşy birinjinkä görä uly, ýagny $p^o_1 > p^o_2$ hasap edilýär.

Buguň umumy basyşynyň erginiň düzümine baglylygynyň iki sany görnüşine degişli, uçujy garyndylaryň iki dürlisini tapawutlandyryrlar: ekstremal nokatlary ($1, 1'$ we $1''$ -egriler) bolmadyk egriler we ekstremal nokatlary ($2, 2'$ - egriler) bolan egriler.

Buguň basyşynyň we gaýnama temperaturasynyň uçujy garyndynyň düzümine baglylyk diagramalarynyň birek-birege tersleýin görnüşdediklerini bellemek gerek (suratlara seret). Buguň basyşynyň egrisindäki "max" nokady (A), gaýnama temperaturasynyň egrisinde "min" nokada (A) gabat gelýär.



Buguň umumy basyşynyň (a) we gaýnama temperaturasynyň (b) erginiň düzümine baglylygy

Indi uçujy garyndynyň üstündäki buguň umumy basyşynyň hem-de bugda we erginde komponentiň otnositel mukdarynyň kada-kanunlaryna garalyň. Raul kanunyndan belli bolşy ýaly buguň parsial basyşy komponentiň ergindäki mukdarynyň ulalmagy bilen elmydama ýokarlanýar:

$$\frac{dP_1}{dx_1} > 0 \quad \text{we} \quad \frac{dP_2}{dx_2} > 0 ;$$

Emma erginiň üstündäki buguň umumy basyşy bolsa, erginiň düzüminiň üýtgemegi bilen ulalyp hem bilýär, kiçelip hem bilýär. Eger-de 2-nji komponentiň molýar paýynyň suwuk erginde ulalmagy bilen buguň umumy basyşy (p) hem

ýokarlanýan bolsa $\left(\frac{dP}{dx_2} > 0 \right)$, onda (1) deňlemä laýyklykda:

$$1 - \frac{x_2 \cdot x'_1}{x_1 \cdot x'_2} > 0 \quad \text{ýa-da} \quad \frac{x'_2}{x'_1} - \frac{x_2}{x_3} > 0, \text{ onda } \frac{x'_2}{x'_1} > \frac{x_2}{x_3}, \text{ şeýlelikde:}$$

$$\left. \begin{array}{l} x'_2 > x_2 \\ x'_1 < x_1 \end{array} \right\}$$

alýarys.

Indi, onuň tersine, ýagny 2-nji komponentiň molýar paýynyň erginde ulalmagy bilen buguň umumy basyşy peselýän bolsa, onda (1) deňleme boýunça:

$$x'_2 > x_2 \quad \text{we} \quad x'_1 < x_1$$

(2) we (3) deňsizlikler birinji Konowalow kanununy aňladýar: **iki sany suwuklykdan ybarat bolan ergine komponentleriň haýsy hem bolsa biriniň berlen temperaturada goşulmagy bilen buguň umumy basyşy ýokarlanýan bolsa, ýa-da berlen basyşda garyndynyň gaýnama temperaturasy peselýän bolsa, onda erginiň üstündäki bug şol komponente otnositel baýdyr.**

Uçujy garyndynyň birinji görnüşleri (1 , $1'$ we $1''$ - egriler) üçin ikinji komponentiň ergindäki mukdarynyň köpelmegi buguň umumy basyşyny (P) beýgeldýär, sebäbi

önüm $\frac{dP}{dx_2} > 0$. Şonda ikinji komponentiň bugdaky mukdary ergindäkiňkä görä köp.

Uçuýy garyndylaryň ikinji görnüşleri üçin (2, 2' - egriler) $P_1^{\circ}A$ we $P_2^{\circ}B$ aralykda $\frac{dp}{dx_2} > 0$ bolup, ikinji komponentiň bugdaky mukdary ergindäkä görä uly; $p_2^{\circ}A$ we $p_1^{\circ}B$ böleklerde bolsa, $\frac{dp}{dx_2} < 0$ bolany sebäpli 2-nji komponentiň bugdaky mukdary ergindäkä görä az.

Ekstremum nokatlarda (A we B) $\frac{dp}{dx_2} = 0$. Onda (1)

deňlemenden: $1 - \frac{x_2 \cdot x_1'}{x_1 \cdot x_2'} = 0$ bolýar: ýa-da $x_1' = x_1$ we $x_2' = x_2$

Alnan gatnaşyga ikinji Konowalow kanuny diýilýär: **buguň umumy basyşy – erginiň düzümi egrisinde (ýa-da gaýnama temperaturasy–erginiň düzümi egrisinde) ekstremum nokatlar, düzümi deňagramlylykda duran buguň düzümi bilen birmeňzeş bolan erginlere degişlidir.** Şolar ýaly düzümi bolan uçujy garyndylara **azeotrop (bölünmän gaýnaýan)** erginler diýilýär. Olar ýaly erginleri arassa komponentlere kowgy usuly bilen dargadyp bolmaýar. Olar özlerini bir komponentli ulgam ýaly alyp barýarlar. Standart basyşda **azeotrop** ulgamlaryň köpüsi üçin takyk gaýnama temperaturalary we düzümleri kesgitlenen we sprawoçniklerde berilýär.

Binar azeotrop erginler ($p = 1.013 \cdot 10^5$ Pa)

A	$t_{\text{gaýn}}(A), ^{\circ}\text{C}$	B	$t_{\text{gaýn}}(B), ^{\circ}\text{C}$	azeotrop $t_{\text{gaýn}}, ^{\circ}\text{C}$	Massa % A
HCl	-80	H ₂ O	100	108,6	20,6
H ₂ O	100	C ₂ H ₅ OH	78,3	78,1	4,0
C ₆ H ₆	80,2	C ₂ H ₅ OH	78,3	68,2	32,0

Uçuýy suwuk garyndy bilen bugyň arasyndaky deňagramlyk öwrenilende baglanyşyklaryň dört görnüşi ulanylýar:

$$P(P_1, P_2) - x_2; \quad P - x_2(x'_2)$$

$$T_{\text{gaýn}} - x_2(x'_2); \quad x'_2 - x_2$$

Özaralarynda çäksiz ereýän komponentlerden emele gelen we bugyň umumy basyşynyň egrisinde ekstremum nokatlary bolmadyk uçuýy suwuk garyndynyň diagrammalaryna garalyň (surata seret). $p - x_2$ egrini bugyň basyşynyň egrisi,

$t_k - x_2$ egrini bolsa gaýnama temperaturasynyň egrisi diýip atlandyrmak kabul edilen. Ideal erginler üçin:

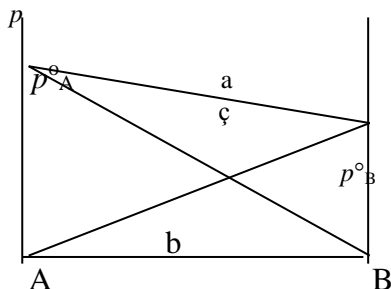
$$\frac{x'_1}{x'_2} = \frac{P_1^\circ}{P_2^\circ} * \frac{x_1}{x_2}; \quad \frac{P_1^\circ}{P_2^\circ} < 1 \quad x'_1 < x_1$$

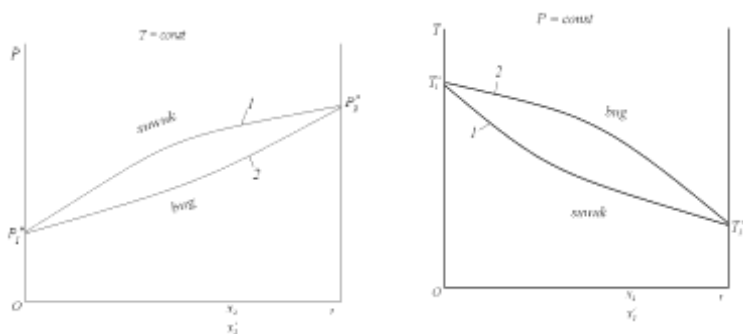
Goý dňzümi $x_{2,A}$ bolan uçuýy garyndynyň bugunyň umumy basyşy p_A (A nokat), B nokada degişli bugyň parsial basyşy $p_{2,B}$ deň bolsun (surata seret). Şol garyndynyň üstündäki bugyň düzümi $x_{2,B}$ Dalton kanunyna

$$x_{2,B} = p_{2,B} / p_A$$

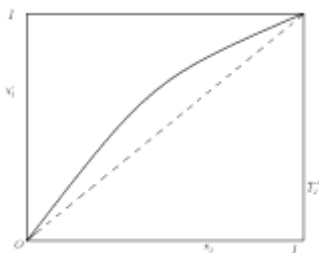
laýyklykda kesgitlenýär.

a – erginiň üstündäki bugyň umumy basyşy;
b we ç – komponentleriň erginiň üstündäki bugynyň parsial basyşlary.





1 – suwuklyk egrisi; 2 – bug egrisi.



Buguň basyşynyň uçujy
garyndynyň düzümine baglylygy

Raul kanunyndan sähelçe položitel gyşarmasy bolan erginler.

EAF ergri buguň umumy basyşynyň uçujy garyndynyň düzümine bolan baglanyşygy (buguň basyşynyň egrisi) aňladýar. EBF egri bolsa, şonuň bilen deňagramlylykda duran buguň düzümine baglanyşygyny görkezýär. Uçujy garyndynyň we buguň A we B nokatlardaky düzümi deňişlilke $x_{2,A}$ we $x'_{2,B}$ bahalara deňdirler.

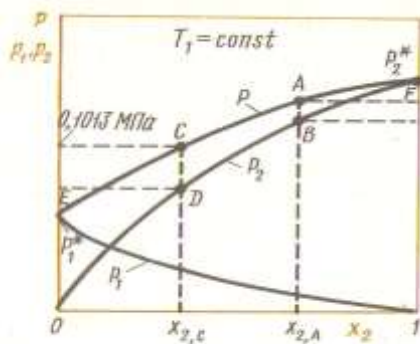
Goý uüujy garyndy $1,013 \cdot 10^5$ (1 atm) gaýnaýar we düzümi $x_{2,C}$ diýeliň. Şonda suwuk garyndynyň ştñndäki buguň düzümi:

$$x'_{2,B} = p_{2,D}/1,013 \cdot 10^5$$

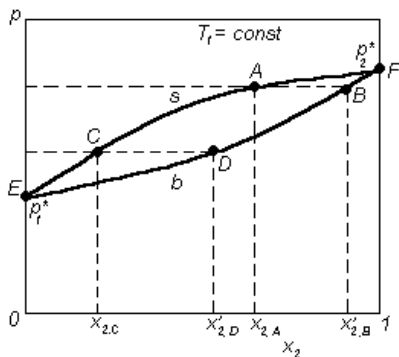
bolýar.

Indiki suratda ECF egri üçujy garyndynyň gaýnama temperaturasynyň, onuň düzümine bolan baglanyşygy görkezýär. EDF egri bolsa – şonuň bilen deňagramlylykda duran buguň düzümine bolan baglamnyşygy aňladýar. Uçujy garyndynyň we buguň C we D nokatlardaky düzümi degişlilikde $x_{2,C}$ we $x'_{2,D}$ bahalara deňdir. Soňky suratda EDBF egri berlen temperaturada buguň düzüminiň uçujy garyndynyň düzümine bolan baglanyşygy aňladýar. B we D nokatlarda buguň düzümi $x'_{2,B}$ we $x'_{2,D}$ bahalara deňdir. Şeýlelikde, ýokarda görkezilen grafikleriň dört hili görnüşleriniň arasynda takyk bagalyşyk bar. Grafikleriň bir görnüşinden peýdalanyňp, beýlekileri çyzyp bolýar.

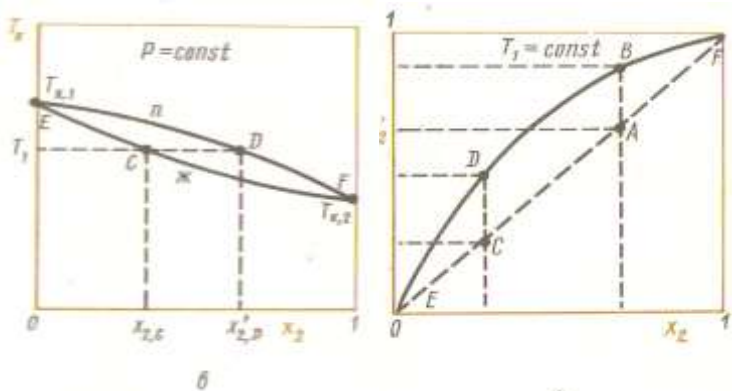
b



a



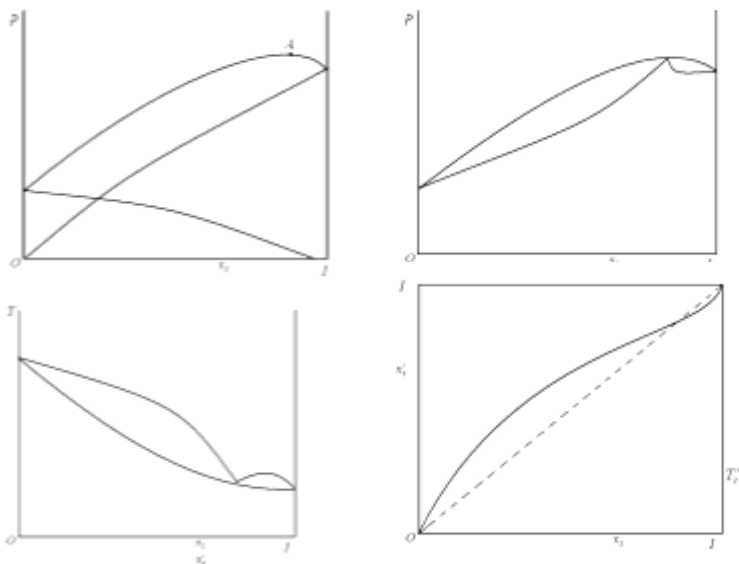
Buguň basyşynyň (*a,6*),



gaýnama temperaturasyň (θ) we buguň düzüminiň (z)
uçyjy garyndynyň düzümine baglylygy

ç) Buguň umumy basyşynyň egrisinde ekstremum nokatlary bolan ýagdaýy üçin:

Buguň basyşynyň gönümel baglanyşykdan ýokaryk gyşarmasyna položitel, aşak gyşarmasyna bolsa, otrisatel gyşarma diwmeklik kabul edilen.



Bu gyşarmalar uçujy garyndynyň molekularynyň özara täsirleşme energiýalarynyň otnositel ululyklaryna bagly. Dürli molekularyň arasyndaky özara täsirleşme energiýa şol bir maddanyň molekularynyň arasyndaky täsirden uly bolsa, onda egride otrisatel gyşarma ýüze çykýar, we onuň tersine.

Üç komponentli ulgamlar

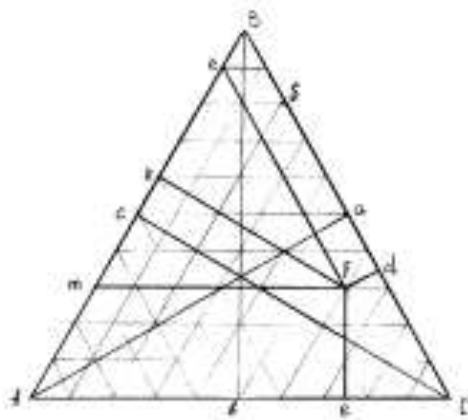
Üç komponentli ulgamlaryň düzümini we ýagdaýyny grafiki şekillendirmek.

Eredilen maddanyň garyşmaýan iki sany suwuk fazanyň arasynda paýlanma kanuny

Üç komponentli sistemada T we P hemişelik bolan şertlerde komponentleriň üçüsi üçin hem tekizlikde simmetriki şekil bolar ýaly deňtaraply üçburçlygy ulanýarlar (surat). Üçburçlygyň depelerinden beýiklikleri (Aa , Bb , Cc göni çyzyklar) göýberip, olaryň her birini on ýa-da takyklygy ýokarlandyrmak üçin ýigrimi sany deň kesime bölüp, alnan kesimlerden üçburçlygyň taraplaryna parallel çyzyklary geçirýärler. Şeýlelikde deňtaraply üçburçlygyň içinde tor emele gelýär (Gibbs-Rozebom üçburçlygy).

Üçburçlygyň her bir nokady (surata seret) üçlein sistemanyň belli düzümine gabat gelýär, şeýle-de sistemanyň her bir düzümi üçburçlykda degişli nokat bilen görkezilýär. Sistemanyň düzümini mol, şonuň ýaly hem massa ýa-da gowrum ülüşlerinde ýa-da prosentde aňlanmak amatly bolýar. Onuň üçin üçburçlygyň depeleri arassa A , B we C komponentlere degişli diýip kabul edilýerler. Meselem, A depede: 0 % B , 0 % C we 100 % A .

Deň taraply
üçburçlykda ulgamyň
düzüminiň aňladylşy

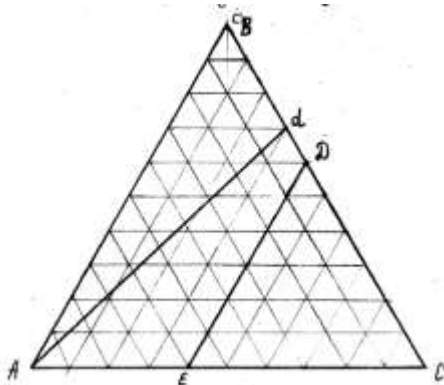


Üçburçlygyň her tarapy degişli maddalardan emele gelen ikileýin garyndylaryň düzümini görkezýär (üçünji komponent 0%). Meselem, BC tarapda B we C komponentleriň durli % gatnaşygyndan ybarat bolan garyndylar erleşdirilýerler (A komponent girmeyär). Şol tarapda *a* nokatda garyndynyň düzümi: 50 % B, 50 % C we 0 % A. Ikileýin garyndynyň düzümini görkezýän nokat taraplaryň ahyrlaryna näçe ýakynlaşdygyça şonça hem şol depedäki komponentiň prosent düzümi ulalýar. Hakykatdan hem *s* nokat B depä ýakyn bolany üçin berlen ikileýin sistemada şonun mukdary hem ulydyr (80 % B). Basgaça aýdylanda B komponentiň mukdary BC tarapda C nokatdan (depeden) başlap B depä çenli ulalyp, 100% - e etýär we onun tersine, C komponent B depede 0% - den başlap C depä çenli ulalyp, 100% - e çenli ýetýär.

Üçburçlygyň islendik tarapyna parallel geçirilen çyzygyň nokatlaryna degişli üçleýin garyndylaryň hemmesiniň düzüminde sol tarapyň garşysyndaky depä degişli komponentiň prosent mukdary hemişelikdir, beýleki iki komponentiň prosent mukdaplary bolsa durli gatnaşykda bolýarlar. Mysal üçin, üçburçlygyň AB tarapyna parallel geçirilen ED çyzygyň

nokatlary, düzüminde 40 % C bolan üçleini garyndylary görkezýärler (surat).

Üçburçlygyň
käbir hasiýetleri



Üçburçlygyň berlen tarapyndan garşydaky depä tarap ýakynlaşyldygyça sol depä degisli komponentiň mukdary garyndylaryň düzüminde artýar. Şeýlelikde, taraplara geçirilen bir parallel çyzykdan beýlekisine geçilende şol komponentiň mukdary 10 % - e ulalýar, eger beýiklikler 10 bölege bolünen bolsalar, ýa-da 5 % - e artýar, eger beýiklikler 20 bölege bölünen bolsalar. Mysal üçin, A komponentiň % mukdary BC tarapda nola deň bolup, A depä tarap gitdigiçe ulalýar we şoňa ýetende 100 % - e barabar bolýar.

Üçkomponentli sistemanyň düzümini üçburçlyk diagrammasynda iki usul bilen kesgitläp bolýar. **Gibbs usulynda** üçburçlygyň beýikligi 100 % diýip alynýar (surat). Berlen üçkomponentli sistemanyň düzümini aňladýan nokatdan üçburçlygyň her tarapyna perpendikulýar göýberýärler. Şol perpendikulýaryň uzynlyklary deňşililikde üçleýin garyndynyň düzüminde komponentleriň % mukdaryny görkezýärler. Mysal üçin, suratda F nokada degisli üçkomponentli garyndynyň düzümi: 10 % A (F_d – kesim), 30 % B (F_e – kesim) we 60% C (F_k – kesim). **Rezebom usuly** boýunça bolsa üçburçlygyň tarapy 100% diýip kabul edilýär. Bu usulda üçleýin garyndynyň düzümi üçburçlygyň bir tarapyndaky üç sany kesimiň uzynlyklary bilen kesgitlenýär.

Suratdan görnüşi ýaly F nokadyň üstünden üçburçlygyň iki (AC we BC) tarapyna parallel geçirilen çyzyklar AB tarapy üç kesime bölýärler. Onda F nokada degisli üçleň sistemanyň düzümi: 10 % A (Bn – kesim), 30 % B (Am – kesim) we 60 % C (mn – kesim).

Dentaraply üçburçlygyň ýne bir häsiýetini belleliň. Üçburçlygyň haýsy hem bolsa bir depesinden garşysyndaky tarapyň üstündäki nokada çenli geçirilen göni çyzygyň uza boýuna şol tarapa degişli iki komponentiň otnositel mukdar gatnaşygy hemişelikdir; üçünji komponentiň prosent mukdary bolsa şol tarapda 0%-den başlap depä tarap ulalýar. Mysal üçin, Ad göni çyzygyň hemme nokatlarynda B we C komponentleriň gatnaşygy 7: 3 dendir (surat). A komponent bolsa BC tarapda 0 % - den baslap, A depä tarap ulalyp, 100 %-e etýär. Üçburçlygyň bu häsiýetini üçkomponentli ulgamyň ereýjilik egrisini diagrammada görkezmek üçin ulanýarlar.

Eger iki sany garyşmaýan suwuklykdan (mysal üçin suw we benzol) ýbarat bolan ulgama, olaryň ikisinde hem gowy ereýän haýsy-da bolsa üçünji madda (uksus kislotsy) goşulanda, ol berlen temperaturada başdaky iki gatlakda hemişelik gatnaşykda ýaýraýar, başgaça aýdanynda paýlanma kanunyna boýun egýär: **berlen temperaturada iki suwuk fazada üçünji komponentiň konsentrasiýasynyň gatnaşygy onuň dürli mukdarlary üçin hemişelik ululykdyr.**

α we β fazalarda ýaýran maddanyň himiki potensialynyň deňagramlyk şertlerde şol iki fazada hem deň bolmalydygynyň $\mu_{i,\alpha} = \mu_{i,\beta}$ esasynda paýlanma kanunyny matematiki görnüşde çykaryp bolýar. Şonda üçünji madda fazalaryň ikisinde hem ideal ergin emele getirýär diýip hasap edilýär:

$$\mu_{i,\alpha}^0 + RT \ln x_{i,\alpha} = \mu_{i,\beta}^0 + RT \ln x_{i,\beta}$$

bu ýerde $x_{i,\alpha}$ we $x_{i,\beta}$ maddanyň α we β fazalarda mol paýlary; $\mu_{i,\alpha}^0$ we $\mu_{i,\beta}^0$ maddanyň degişlilikde şol fazalarda standart himiki potensialy:

$$\ln (x_{i,\beta} / x_{i,\alpha}) = (\mu_{i,\alpha}^0 - \mu_{i,\beta}^0) / (RT)$$

Alan deňlemäniň sag tarapy berien temperaturada hemişelik ululykdyr. Onda

$$x_{i,\beta} / x_{i,\alpha} = K$$

bu ýerde K – paýlanma koeffisienti.

Gowşak erginler üçin maddanyň mol paýlarynyň ornuna onuň konsentrasiýalarynyň gatnaşygyny ýazyp bolar:

$$K = c_{i,\beta} / c_{i,\alpha}$$

Bu deňlemeler paýlanma kanunynyň matematiki aňlatmalarydyr.

Käbir sistemalarda iki fazanyň arasynda ýaýraýan maddanyň bölejikleriniň ortaça ululygy, onuň molekulalaryň dissosiasiýasy ýa-da assosiasiýasy netijesinde dürli gatlakda birmeňzeş bolmaýar. Şolar ýaly bolanda paýlanma kanunyny şeýle görnüşde ýazýarlar:

$$K = c_{i,\beta}^n / c_{i,\alpha}$$

bu ýerde $n = M_{i,\alpha} / M_{i,\beta}$; $M_{i,\alpha}$ we $M_{i,\beta}$ – eredilen maddanyň α we β fazalardaky ortaça molekulýar massalary.

Uksus kislotasy hem beýleki, karbon kislotalary ýaly polýar däl eredijilerde (benzol, toluol we başgalar) esasan goşalaýyn molekulalar görnüşinde (wodorod baglanyşygynyň hasabyna) bolýarlar: $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$. Şonuň üçin onuň şol eredijilerdäki ortaça molekulýar massasy suwdakysyndan ýokary bolýar. Uksus kislotasynyň molekulalary suwda gosalanyp bilmeýärler, sebäbi suwuň polaýar molekulalarynyň özleri uksus kislotasy bilen wodorod baglanyşygyny emele getirýärler. Uksus kislotasynyň suwdaky az-kem dissosiasiýa derejesini hasaba almasaň hem bolýar.

Paýlanma kanuny erginden eredilen maddany ekstraksiýa usuly bilen bölüp çykarmak ýaly işlerde giňden ulanylýar. Ergindäki maddany başga eredijiniň kömegi bilen bölüp aýyrmaklyga **ekstraksiýa** diýilýär.

Ekstraksiýada ulanylýan matematiki deňlemäni almak üçin degişli bellikleri girizýärler:

m_0 – ekstragirlenýän maddanyň başdaky massasy; V_0 – şol maddanyň saklanýan ergininiň göwrümi; V_1 – bir gezek ekstraksiýa geçirmek üçin ulanylýan eredijiniň göwrümi; n – ekstraksiýanyň umumy sany; m_1, m_2, \dots, m_n – 1, 2, ..., n – nji ekstraksiýadan soň başdaky erginde galýan maddanyň massasy; $K_{\text{paý}}$ – ekstraksiýa edilýän maddanyň paýlanma koeffisienti

Onda bir gezek ekstraksiýa geçirilenden soň başdaky erginde m_1 (kg) eredilen madda galyp, m_e (kg) bolsa eredijiniň V_1 göwrümi bilen bölünip aýrylar. Paýlanma koeffisientini maddanyň ekstragirlenýän ergindäki konsentrasiýasynyň ekstraksiýa geçirip bölünip alnan ergindäki konsentrasiýana bolan gatnaşyk hökmünde kabul edip, paýlanma kanunyny aşakdaky görnüşde ýazyp bolýar:

$$K = m_1/V_0/(m_e/V_1),$$

Onda $K = m_1/V_0/((m_0 - m_1)/V_1) = m_1 V_1/((m_0 - m_1)/V_0)$
bu deňlemäni m_1 boýunça çözüp alýarys:

$$m_1 = \frac{m_0 K V_0}{(K V_0 + V_1)}$$

Ekstraksiýa ikinji gezek geçirilenden soň

$$K = \frac{\frac{m_2}{V_0}}{\frac{m_1 - m_2}{V_1}};$$

$$m_2 = \frac{m_1 \cdot K V_0}{K V_0 + V_1};$$

$$m_2 = m_0 \left(\frac{K V_0}{K V_0 + V_1} \right)^2$$

Soňky deňlemeleri bilelikde çözüp alyp bolýar

$$m = m_0 \left(\frac{K V_0}{K V_0 + V_1} \right)^n$$

Onda ekstraksiya n gezek geçirlerden soň başdaky erginde eredilen maddanyň m kg-y galýar.

Praktikadan we hasaplamalardan görnüşi ýaly ekstraksiya işlerinde ekstragentiň uly göwrümi bilen bir gezek ekstraksiya geçirileninden, onuň kiçi göwrümleri bilen birnäçe gezek geçirmekligiň has ýokary effekt berýändigini bellemek gerek.

Mysal. 298 K-de ($C_7H_6O_3$) salisil kislotasynyň benzol bilen suwuň arasynda ýaýramasy öwrenilende aşakdaky maglumatlar alnan:

c_1	0,0363	0,0668	0,0940	0,126	0,210
c_2	0,0184	0,0504	0,0977	0,146	0,329
c_1	0,283	0,558	0,756	0,912	
c_2	0,553	1,650	2,810	4,390	

bu ýerde c_1 we c_2 – salisil kislotasynyň erginiň suw we benzol gatlaklaryndaky deňşililidäki konsentrasiýalary, mol/L.

Analitiki we grafiki usullar bilen ýaýrama kanunynda ($K_{\text{paý}} = c_1^n/c_2$) salisil kislotasynyň ýaýrama koeffisiýentini $K_{\text{paý}}$, şeýle hem n - iň bahasyny tapyň?

Çözüdi:

Ilki bilen salisil kislotasynyň suw we benzol gatlaklaryndaky konsentrasiýalarynyň gatnaşyklaryny hasaplaýarys: c_1/c_2 : 1,97; 1,33; 0,96; 0,86; 0,64; 0,53; 0,34; 0,27; 0,21

Görnüşi ýaly gatnaşyklaryň bahalary hemişeligine galmaýar. Ol bolsa ýaýraýan maddanyň erginde molekulýar massasynyň üýtgeýändigini aňladýar. Şonuň üçin ýaýrama kanuny umumy görnüşde: $K_{\text{paý}} = c_1^n/c_2$ ulanýarys, bu ýerde n - ýaýraýan maddanyň molekulýar massasynyň üýtgemesini hasaba alýan ululyk.

Alnan deňlemäni logarifimläp aşakdaky görnüşe getirýäris:

$$\lg K = n \lg c_1 - \lg c_2$$

Bu aňlatmany analitiki usul bilen çözmek üçin meseläniň şertinde berlen konsentrasiýalaryň haýsy hem bolsa

iki jübütini degişlilikde ýerine goýup iki näbellili iki sany deňlemeden ybarat bolan ulgamy alýarys:

$$\lg K_{\text{paý}} = n \lg 0,0668 - \lg 0,0504$$

$$\lg K_{\text{paý}} = n \lg 0,756 - \lg 2,810$$

Bu deňlemeleriň çep taraplary deň bolany sebäpli sag taraplaryny deňläp ýazyp bolýar:

$$n \cdot \lg 0,0668 - \lg 0,0504 = n \cdot \lg 0,756 - \lg 2,82.$$

$$n \cdot (-1,174) - (-1,3) = n \cdot (-0,12) - 0,449$$

$$n(-1,174 + 0,12) = -0,449 - 1,3$$

$$n = 1,749 / 1,054 = 1,66$$

Tapylan ululygy ulgamdaky deňlemeleriň haýsy hem bolsa birine goýup:

$\lg K_{\text{paý}} = 1,66 \cdot \lg 0,0668 - \lg 0,0504$ ýaýrama konstantasyny kesgitleýäris:

$$\lg K_{\text{paý}} = 1,66 \cdot (-1,174) - (-1,3) = -0,65;$$

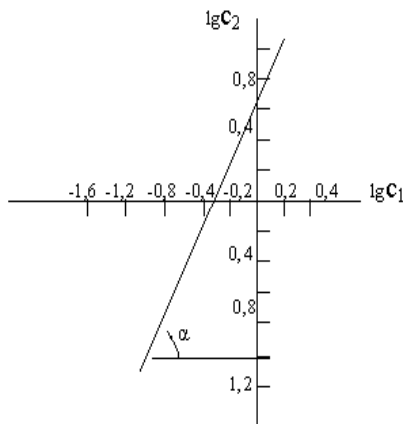
$$\lg K_{\text{paý}} = -0,65 = 1,35$$

$$K_{\text{paý}} = 0,22; \quad c^{1,66}_{i,\beta} / c_{i,\alpha} = 0,22$$

Meseläni grafiki çözmek üçin konsentrasiýalaryň arasyndaky baglanyşygy aşakdaky ýaly ýazyp $\lg c_2 = n \lg c_1 - \lg K_{\text{paý}}$ bu deňlemäniň $\lg c_2 = f(\lg c_1)$ koordinatada göni çyzygy berýändigine üns berýäris. Göni çyzygyň egilme burçynyň tangensi $n - e$ deň. Onuň ordinata okunda kesýän bölegi bolsa $\lg K$ deňdir. Grafigi gurmak üçin şertde berlen konsentrasiýalary logarifmleýäris.

$\lg c_1$	-1,440	-1,175	-1,027	-0,900	-0,678
$\lg c_2$	-1,735	-1,298	-1,010	-0,836	-0,483
$\lg c_1$	-0,548	-0,253	-0,122	-0,040	
$\lg c_2$	-0,257	+0,247	+0,449	+0,637	

Alnan netijeler boýunça grafik gurýarys:



Grafikden göni çyzygyň absissa okuna egilme burçunyň tangensini tapýarys:

$$\operatorname{tg} \alpha = \Delta \lg c_2 / \Delta \lg c_1 = 1,66 / 1,00 = 1,66$$

$$\text{Onda } n = \operatorname{tg} \alpha = 1,66$$

Ordinata okunda kesýän kesimi: $\lg K_{\text{paý}} = -0,66$ ýa-da $\lg K = -1 + 0,34$;

$$K_{\text{paý}} = 0,219 \text{ bolýar.}$$

Görnüşi ýaly paýlanma konstantasynyň we n -iň analitiki we grafiki kesgitlenen bahalary özaralarynda gabat gelýärler.

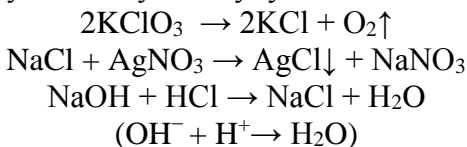
Himiki deňagramlyk

Ulgamyň deňagramlyk ýagdaýynyň kinetiki we termodinamiki häsiýetnamalary.

Täsir edişýän massalar kanuny. Deňagramlyk konstantasy.

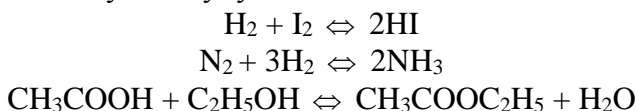
Himiki reaksiýalary gaýdymlyklary boýunça iki topara bölýärler: gaýdymly we gaýdymсыz reaksiýalar. Ahyryna çenli, ýagny reagirleşýän maddalardan iň bolmanda biri dolý

harçlanýança geçýän reaksiýalara gaýdymсыz (öwrulişiksiz), yzyna gaýtmaýan reaksiýalar diýilýär. Meselem:



Bu reaksiýalarda önümleriň iň bolmanda biri bölünip çykyp reaksiýa gatnaşmakdan galýar (birinji reaksiýada kislorod gaz görnüşinde, ikinjide - kümüş hloridi çökündi halýnda, üçünjide - suw ujypsyz dissosirlenýän madda hökmünde bölünip çykýarlar). Şonuň hasabyna ol reaksiýalar yzyna gaýtma mümkinçiliginden kesilip, ahyryna çenli, ýagny gaýdymсыz geçýärler.

Berlen şertlerde özara garşylykly ugurlar boýunça geçýän reaksiýalara gaýdymly (öwrulişikli), ýagny yzyna gaýdýan reaksiýalar diýilýär. Meselem:



Bu reaksiýalaryň deňlemelerindäki peýkamlaryň kömegi bilen olaryň iki tarapa hem geçip bilýändiglerini, ýagny gaýdymly reaksiýadyklaryny aňladýarlar.

Himiki reaksiýalaryň aglabasy gaýdymly geçýärler. Olaryň her biri berilen şertlerde özlere mahsus bolan deňagramlyk ýagdaýyna çenli özakmyna ýetýärler. Şol ýagdaýda reaksiýanyň garşylyklaýyn iki tarapa bolan tizlikleri deňleşýärler. Şeýlelikde, gaýdymсыz reaksiýalardan tapawutlylykda bu reaksiýalaryň netijesinde sistemada önümler bilen bir wagtda başdaky maddalaryň hemmesi-de bolup, onuň duzumi berilen şertlerde uýtgemem saklanýar.

Himiki deňagramlyk statiki (hereketsiz) ýagdaýa eýe bolman, eýsem daşky şertlerin uýtgemegi bilen süýşmäge ukyplydyr. Daşky şertlerin ilkinji bahalaryny kabul etmegi bilen bolsa deňagramlyk ýene-de başdaky ýagdaýyna dolanýar. Şeýlelikde himiki reýaksiýalar termodinamiki

deňnamgramlyk prosesleri ýaly geçip bilýärler, başgaça aýdanyňda olara termodinamiki deňagramlygyň umumy şertlerini doly ulanmak mümkin. Termodinamiki deňagramlyk prosesini termodinamiki gaýdymly (öwrülişikli) geçýänligini aňladýar.

Termodinamiki gaýdymly prosesi diýip daş töwerekde hiç-hili üýtgeşmeler (yz) galdyrmazdan, sistema ilkinji ýagdaýyna dolanyp barmagyna mümkinçilik berýän prosese aýdylýar. Eger-de şeýle bolmasa proses **termodinamiki gaýdymсыz** hasap edilýär. Üns beriň: prosesini gaýdymlylygy ýa-da gaýdymсыzlygy termodinamiki nukdaý nazardan himiýada ulanylýan himiki reaksiýalaryň gaýdymlylygy ýa-da gaýdymсыzlygy diýen düşüňjelerden tapawutlanýar. Hakykadan - da termodinamiki gaýdymlylyk prosesini geçiş usulyny (şertini) görkezýän düşüňje bolup, himiki gaýdymlylyk bolsa diňe reaksiýanyň öňe, şeýle hem yza geçip bilmek mümkinçiligini görkezýär. Gapma – garşy ugurlarynyň tizlikleri deňleşip deňagramlyk ýagdaýynda duran reaksiýa termodinamiki nukdaý nazardan hem gaýdymly proses hasap edilýär. Başgaça aýdanyňda prosesini gaýdymlylygy we deňagramlylygy gabat gelýärler: islendik termodinamiki gaýdymly proses şol bir wagtda deňagramlykdadyr we onuň tersine islendik deňagramlykdaky proses – termodinamiki gaýdymlydyr.

Himiki termodinamika deňagramlyk ýagdaýyndaky reaksiýa garyndysynda reagentleriň bolup biläýjek konsentrasiýalaryny, olara daşky şertleriň täsirini, şeýle hem gerekli önümiň çykymynyň maksimum ululygyny hasaplamaga mümkinçilik berýär. Bularyň önümçilikde ähmiýeti örän ulydyr.

Himiki reaksiýanyň deňagramlyk ýagdaýy mukdar tarapdan deňagramlyk konstantasy bilen häsiýetlendirilýär. Eger-de himiki reaksiýa



ideal gaz garyndysynda geçýän bolsa, onda himiki deňagramlygy reagentleriň deňagramlyk parsial basyşlarynyň üsti bilen aňladyp bolýar:

$$K_P = (p_D^d \cdot p_R^r) / (p_A^a \cdot p_B^b)$$

bu ýerde a, b, d, r - degişlilikde A, B, D , we R maddalaryň stehiometriki koeffisientleri; p_A, p_B, p_D, p_R - komponentleriň deňagramlyk parsial basyşlary; K_P - reaksiýanyň komponentleriniň parsial basyşlarynyň üsti bilen aňladylan deňagramlyk konstantasy, $(\text{basyş})^{\Delta v}$, onuň bahasy diňe temperatura bagly bolup, gazlaryň başky parsial basyşlaryna, şeýle hem umumy basyşa bagly däl. Bu aňlatma reaksiýa gatnaşýan maddalaryň deňagramlyk parsial basyşlaryny ozara baglanyşdyrýar.

Ideal gazlaryň ýagdaý deňlemesinden

$$p = (n/V) \cdot RT = c \cdot RT$$

peýdalanylýan reaksiýanyň deňagramlyk konstantasyny konsentrasiýalaryň üsti bilen hem aňladyp bolýar:

$$K_c = (c_D^d \cdot c_R^r) / (c_A^a \cdot c_B^b)$$

bu ýerde c_A, c_B, c_D, c_R - reagentleriň deňagramlyk molýar konsentrasiýalary, K_c - reaksiýanyň komponentleriniň molýar konsentrasiýalaryň üsti bilen aňladylan deňagramlyk konstantasy, $(\text{kons})^{\Delta v}$. Onuň bahasy diňe temperatura bagly bolup, reagentleriň başky konsentrasiýalaryna bagly däl.

Soňky deňleme ideal erginde geçýän reaksiýanyň deňagramlyk ýagdaýyny hem hasaplamaga mümkinçilik berýär. Deňagramlyk konstantasyny konsentrasiýalaryň molýar ululyklarynyň esasynda hasaplap bolýar.

Eger-de reaksiýa garyndysynda reagentleriň konsentrasiýalary molýar paýy görnüşinde berilen bolsa, onda:

$$K_x = (x_D^d \cdot x_R^r) / (x_A^a \cdot x_B^b)$$

bu ýerde x_A, x_B, x_D, x_R - komponentleriň deňagramlyk molýar paýlary, K_x - reaksiýanyň komponentleriniň molýar paýlarynyň üsti bilen aňladylan deňagramlyk konstantasy.

Belli bolşy ýaly reaksiýa gaz garyndysynda geçýän bolsa her bir komponentiň P_i parsial basyşy onun x_i polýar paýy bilen baglanyşyklydyr:

$$p_i = x_i \cdot p$$

bu ýerde p – sistemanyň umumy basyşy.

Şeýlelikde reaksiýanyň deňagramlyk hemişeligini dürli usullar bilen anlatmak bolýar. Olar (K_p , K_c , we K_x) reaksiýa gatnaşýan maddalaryň degişlilikde parsial basyşlaryny, konsentrasýalaryny we molýar paýlaryny özarasynda baglanyşdyrýarlar. **Şonuň üçin sňky deňlemelere täsir edişýän massalar kanuny diýilýär.**

Bu kanundan şeýle netije gelip çykýar: **deňagramlyk şertlerinde reaksiýa gatnaşýan maddalaryň biriniň konsentrasýanyň ýa-da parsial basyşynyň üýtgedilmegi deňagramlyk konstantasynyň san bahasynyň öňkiligine galmagyny üpjün eder ýaly beýleki reagentleriň konsentrasýalarynyň (ýa-da parsial basyşlarynyň) degişlilikdäki üýtgemelerine getirýär.**

Şeýlelikde deňagramlylyk garyndysynyň düzüminiň, ýagny komponentleriniň prosent mukdarynyň üýtgemegine garamazdan deňagramlyk konstantasynyň san bahasy berilen şertlerde hemişeligine galýar.

Ýokarda getirilen deňlemelerden (a) reaksiýa uçun deňagramlyk konstantasynyň aňlatmasynyň dürli usullarynyň arasyndaky baglanyşygyny alyp bolýar:

$$K_P = K_C \cdot (RT)^{\Delta v} = K_x \cdot (p)^{\Delta v}$$

bu ýerde $\Delta v = (d + r) - (a + b)$ reaksiýanyň dowamynda reagirleşýän gaz görnüşli maddalaryň mol sanynyň üýtgemegi.

Görnüşy ýaly K_p we K_c deňagramlyk konstantalaryndan tapawutlylykda K_x diňe temperatura bagly bolman, eýsem gaz garyndysynyň umumy basyşyna hem bagly ekeni. K_x ölçeg birliksiz ululykdygyny bellemek gerek.

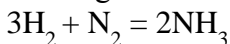
Eger-de reaksiýada gaz görnüşli reagentlar gatnaşmaýan bolsalar ýa-da gatnaşýan hem bolsalar ýöne olaryň mol sanlary üýtgemeyän bolsalar,

(ýagny $\Delta v = 0$) soňky deňlemeden alynýar:

$$K_p = K_c = K_x$$

Bular ýaly ýagdaýda dürli usullarda aňladylan deňagramlyk konstantasynyň san bahalary gabat gelýärler.

Reaksiýanyň tebigatyna baglylykda gaz görnüşli maddalaryň mol sanynyň üýtgemegi dürli hili bolup biler. Mysal üçin, ammiagyň emele gelme reaksiýasynda



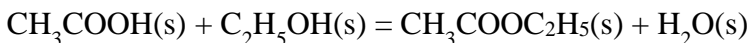
minus ikä ($\Delta v = 2 - 3 - 1 = -2$) deň. Onda bu reaksiýanyň deňagramlyk konstantalarynyň arasyndaky gatnaşygy şeýle ýazmak bolar:

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

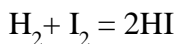
ýa-da

$$K_p = K_c / (RT)^2 = K_x / p^2$$

Eger-de reaksiýada gaz görnüşli reagentler gatnaşmaýan bolsalar, mysal üçin, eterifikasiýa reaksiýasynda (maddalaryň formulalarynyň ýanyndaky (s) bellikler olaryň suwuk halyndadygyny aňladýarlar):



ýa-da gatnaşýan hem bolsalar olaryň mol sany üýtgemeyän bolsa, mysal üçin, wodorod iodidiniň emele gelme reaksiýasynda:



alynýar:

$$K_p = K_c = K_x$$

Görnüş ýaly dürli usullarda aňladylan deňagramlyk konstantalarynyň san bahalary bular ýaly ýagdaýda gabat gelýärler. Şolar ýaly bolanda deňagramlyk konstantalaryny hasaplamaklyk ýönekeýleşýär: täsir edişýän massalar kanunynda reagentleriň konsentrasiýalarynyň ornuna, olara

proporsional bolan ulylyklary, meselem reagirleşýän maddalaryň mol sanlaryny, molýar prosentlerini we başgalary goýmak ýeterlikdir.

Deňagramlyk ýagdaýyndaky garyndynyň düzümini, önümiň çykymyny, başdaky maddalaryň öwrülişme derejesini hasaplanyşy

Reaksiýanyň deňagramlyk konstantasynyň bahasyndan peýdalanyňp reagentleriň berlen başlangyç konsentrasiýalary üçin deňagramlyk garyndynyň düzümini, önümiň çykymyny, başdaky maddalaryň öwrülişme derejesini hasaplap bolýar. Şonda dürli şertler bolup bilýär:

reaksiýada gaz görnüşli maddalaryň mol sany üýtgemän galýar, $\Delta v = 0$

Mysal üçin: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) = 2\text{HI}(\text{g}), \quad \Delta v = 0$

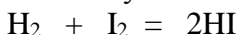
$\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}), \quad \Delta v = 0$

bular ýaly reaksiýalar üçin: $K_p = K_c = K_x = K$

HI emele gelme reaksiýasy üçin hasaplamalar geçireliň.

717 K-de reaksiýanyň

deňagramlyk konstantasy $K = 46,7$. Wodorodyň we ýodyň her biriniň başlangyç mukdarlary 1 mola deň, ýagny olar ekwiwalent gatnaşykda alnan diýeliň. Onda



Başlan. mol sanlar 1 1 0

Deňagr. mol sanlar 1- x 1- x 2 x

Bu ýerde: x- başlangyç maddalaryň reaksiýa giren mol sany (bu ýerde ol reagentleriň öwrülişme derejesine deň bolýar.)

Hasaplamalary geçirmek üçin deňagramlyk konstantasynyň aňlatmasynda maddalaryň mukdaryny goýmak ýeterlik bolýar:

$$K = (2x)^2 / ((1-x)(1-x)) = (2x)^2 / (1-x)^2$$

$$(K)^{1/2} = 2x / (1-x)$$

$$6,834 - 6,834 \cdot x = 2x$$

$$8,834 x = 6,834;$$

$$x = 6,834 / 8,834 = 0,78$$

Şeýlelikde wodorodyň we ýodyň öwrülişme derejesi 78 %-e deň bolýar.

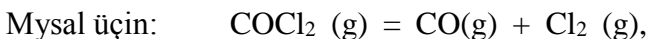
Deňagramlylyk garyndynyň düzümini hasaplaýarys:

H ₂	I ₂	HI
1- 0,78	1- 0,78	2 · 0,78
0,22 · 100 / 2	0,22 · 100 / 2	1,56 · 100 / 2
11 %	11 %	78 %

Şöňky setirimiz garyndynyň düzümi bolup, önümiň çykymynyň 78 %-e deňdigini hem görkezýär.

Hasaplamalardan we iş ýüzünden görnüşi ýaly başdaky maddalar diňe ekwiwalent gatnaşykda alnan halatlarda önümiň çykymy iň ýokary baha eýe bolýar. Beýleki gatnaşyklarda bolanda önümiň çykymy elmydama pes bolýar. Mysal üçin, başdaky maddalar 2:1 ýa - da 1:2 gatnaşykda alnanda önümiň çykymy 60 % töweregi bolýar.

b) reaksiýada gaz görnüşli maddalaryň mol sany ulalýar, $\Delta v > 0$



$$\Delta v = v_{\text{CO}} - v_{\text{Cl}_2} - v_{\text{COCl}_2}$$

$$\Delta v = 1 + 1 - 1 = 1$$

823 K-de we $1,013 \cdot 10^5$ Pa-da bu reaksiýanyň deňagramlylyk konstantasy

$$K_p = 1,45 \cdot 10^5 \text{ Pa}.$$

Reaksiýany geçirmek üçin fosgeniň 1 moly alnypdyr, şonda onuň öwürlişme deresi α diýeliň. Onda

	$\text{COCl}_2 = \text{CO} + \text{Cl}_2$		
Başlan mol sanlar	1	0	0
Deňagram mol sanlar	$1 - \alpha$	α	α

Deňagramlylyk ýagdaýynda reagentleriň umymy mukdary:

$$n = 1 - \alpha + \alpha + \alpha = 1 + \alpha$$

$\Delta v \neq 1$ bolanda hasaplamalarda diňe mol sanlardan peýdalanmak bolmaýar. Deňagramlylyk parsial basyşlary bilmek zerur bolýar.

$$K_P = p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{Cl}_2} / p_{\text{COCl}_2}$$

$$p_{\text{CO}} = p_{\text{Cl}_2} = \alpha \cdot p / (1 - \alpha)$$

$$p_{\text{COCl}_2} = (1 - \alpha) \cdot p / (1 + \alpha)$$

bu deňlemelerde p_{CO} , p_{Cl_2} , p_{COCl_2} - reagentleriň deňagramlylyk parsial basyşlary; p - ulgamyň umumy basyşy. Onda

$$K_P = \alpha^2 \cdot p^2 \cdot (1 + \alpha) / (1 - \alpha) p = \alpha^2 \cdot p / ((1 + \alpha) (1 - \alpha)) =$$

$$= \alpha^2 \cdot p / (1 - \alpha^2)$$

$$1,45 \cdot 10^5 = \alpha^2 \cdot 1,013 \cdot 10^5 / (1 - \alpha^2)$$

$$1,45 - 1,45 \alpha^2 = \alpha^2 \cdot 1,013$$

$$1,45 - 1,45 \alpha^2 = \alpha^2$$

$$2,463 \alpha^2 = 1,45$$

$$\alpha^2 = 1,45 / 2,463 = 0,59 ; \alpha = (0,59)^{1/2} = 0,77$$

Şeýlelikde fosgeniň öwrülişme derejesi 77% bolýar. Reagentleriň umumy mol sany $n = 1,77$ mol.

Indi reaksiýa garyndysynyň düzümini kesgitleýäris:

COCl ₂	CO	Cl ₂
1 - 0,77	0,77	0,77
0,23 · 100 / 1,77	0,77 · 100 / 1,77	0,77 · 100 / 1,77
13 %	43,5 %	43,5 %

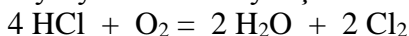
Önümiň çykymy 45 % bolýar.

Bular ýaly reaksiýalaryň deňagramlylyk düzümine umumy basyş hem täsir edýär.

$$K_P / p = \alpha^2 / (1 - \alpha^2)$$

Görnüşi ýaly basyşyň ulalmagy başky maddanyň öwrülişme derejesini peseldýär, önümiň çykymy azalýar.

Mysal. Wodorod hloridini okislendirip, hlory almaklygyň reaksiýasy deňleme boýunça



geçýär. 1,000 mol HCl bilen 0,480 mol O₂ garyşdyrylanda 0,402 mol Cl₂ emele gelýär. Eger-de sistemanyň

temperaturasy 659 K we basyşy $1,0133 \cdot 10^5$ Pa bolsa, reaksiýanyň deňagramlylyk konstantasyny (K_p) hasaplaň.

Çözüdi

Reaksiýanyň deňlemesinden görnüşi ýaly, 0,402 mol Cl_2 emele gelmegi üçin 0,804 mol HCl we 0,201 mol O_2 harçlanýar. Onda deňagramlylyk ýagdaýynda:

$$n_{\text{Cl}_2} = n_{\text{H}_2\text{O}} = 0,402 \text{ mol}$$

$$n_{\text{HCl}} = 1 - 0,804 = 0,196 \text{ mol}$$

$$n_{\text{O}_2} = 0,480 - 0,201 = 0,279 \text{ mol}$$

$$n = n_{\text{Cl}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{HCl}} + n_{\text{O}_2} = 0,402 + 0,402 + 0,196 + 0,279 = 1,279 \text{ mol}$$

Bu ululyklardan peýdalanyp reagentleriň molýar paýlarynyň üsti bilen aňladylan deňagramlylyk konstantasyny tapýarys:

$$K_x = \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot x_{\text{Cl}_2}^2}{x_{\text{HCl}}^4 \cdot x_{\text{O}_2}}; \quad x_i = \frac{n_i}{n};$$

$$K_x = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot n_{\text{Cl}_2}^2}{n_{\text{HCl}}^4 \cdot n_{\text{O}_2}} \cdot \frac{1}{n^{\Delta\nu}};$$

$$\text{bu ýerde } \Delta\nu = \nu_{\text{H}_2\text{O}} + \nu_{\text{Cl}_2} - \nu_{\text{HCl}} - \nu_{\text{O}_2} = 2 + 2 - 4 - 1 = -1 \text{ mol}$$

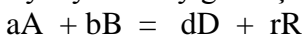
$$\text{Onda } K_x = (0,402)^2 \cdot (0,402)^2 / ((0,196)^2 \cdot 0,279) = 81,70$$

Basyş atm –da aňladylanda standart basyşy 1-e deň diýlip kabul edilýäni sebäpli:

$$K_p = K_x / p = 81,70 / (1,0113 \cdot 10^5) = 80,6 \cdot 10^{-5} \text{ (Pa)}^{-1} \text{ bolýar.}$$

Basyşyň we inert gazыň himiki deňagramlylyga täsiri

Himiki reaksiýany umumy görnüşde:



ýazyp, deňagramlylyk konstantasyny reagentleriň molýar paýlarynyň üstünden aňladýarys:

$$K_x = x_D^d \cdot x_R^r / (x_A^a \cdot x_B^b)$$

$x_i = n_i/n$ gatnaşygy göz önünde tutup deňlemeni alýarys

$$K_x = n_D^d \cdot n_R^r / ((n_A^a \cdot n_B^b) \cdot n^{\Delta v}),$$

bu ýerde $n = n_A + n_B + n_D + n_R$ gaz görnüşli maddalaryň umumy mol sany;

Δv - reaksiýanyň dowamynda reagirleşýän gazlaryň mol sanynyň üýtgemegi, mol.

Deňagramlylyk konstantasy K_x -yň ulgamyň umumy basyşyna bagly (K_p -den tapawutlylykda) ululykdygyny ýadymyza salýarys. Onda

$K_p = K_x \cdot p^{\Delta v}$ ýa-da $K_x = K_p / p^{\Delta v}$ gatnaşyklara laýyklykda, eger-de reaksiýa komponentleriň mukdarynyň (mol) ulamagy ($\Delta v > 0$) bilen geçýän bolsa, basyş ýokarananda K_x kiçeler, deňagramlylyk sagdan çepä süýşýär. Eger-de $\Delta v < 0$ bolsa, basyşyň ulalmagy deňagramlylygy çepden saga süýşirer. Ahyrynda, $\Delta v = 0$ bolanda, basyşyň üýtgemegi deňagramlylyga täsir etmez.

Eger-de komponentleriň garyndysyna, göwrümiň ulalmagynyň hasabyna, umumy basyş üýtgemezden, keseki (inert) gaz goşulsa, garyndyda maddalaryň umumy mukdary (mol) köpeliýär, ýokardaky deňlemede $n^{\Delta v}$ ($\Delta v > 0$) köpeldiji ulalýar. Basyşyň hemişeligiňe galýanlygy sebäpli, K_x -yň ululygy üýtgemeyär. Şonuň üçin, keseki gazyň goşulmagy sanawjynyň $n_D^d \cdot n_R^r$ ulalmagyna, maýdalawjynyň $n_A^a \cdot n_B^b$ bolsa kiçelmegine, başgaça aýdylanda himiki reaksiýanyň deňagramlylygynyň çepden saga süýşmegine getirer. $\Delta v < 0$ bolanda deňagramlylyk sagdan çepä süýşer; $\Delta v = 0$ bolan halatynda garyndynyň mol sanlarynyü üýtgemegi deňagramlylyga täsir etmez.

Keseki gazyň himiki reaksiýanyň deňagramlylygynyň süýşmrigine täsiri, şol goşundynyň hasabyna garyndynyň göwrüminiň ulalmagy (gaz garyndynyň basyşy hemişeligiňe galýar) bilen düşündirilýär. Bu täsir, edil keseki gaz goşulmadyk halatynda deňagramlylyga basyşyň peselmeginiň täsiri ýaly bolýar.

Himiki reaksiýanyň deňagramlylygynyň süýşmesiniň ugruny hil taýdan kesgitlemek üçin deňagramlylygyň **süýşme düzgüni** ulanylýar. Bu **düzgün Le Şatelýe prinsipi** ady bilen bellidir. Düzgün şeýle okalýar: **eger-de deňagramlylyk ýagdaýynda duran ulgama daşyndan täsir edilse, onda deňagramlylyk şol täsiriň gowşaýan tarapyna süýşer.**

Mysal $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$, $\Delta v = -2$ gaz garyndysynda basyş ulaldylsa deňagramlylyk çepden saga süýşer, sebabi, bu reaksiýa göwrümiň kiçelmegi bilen geçýär: azotyň 1 molundan we wodorodyň 3 molundan ammiagyň 2 moly emele gelýär. Göwrümiň kiçelmegi bolsa basyşy peselder, ýagny daşky täsir gowşar.

Reaksiýanyň $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$, $\Delta v = -1$ mol deňagramlylygyna basyşyň we inert gazynyň goşulmagynyň täsirine garalyň.

$$K_x = K_p / p^{\Delta v} = K_p / p^{-1} = K_p \cdot p$$

Gatnaşykdan görnüşi ýaly basyşyň ýokarlanmagy K_x –iň ulalmagyna getirýär.

Onda $K_x = x^2_{SO_3} / (x^2_{SO_2} \cdot x_{O_2})$ deňlemä laýyklykda deňagramlylyk çepden saga süýşýär, SO_3 –iň mukdary ulalýar, ýagny kükürt angidridiniň çykymy ýokarlanýar.

Inert gaz hökmünde azotyň reaksiýa garyndysyna goşulmagy bilen reagentleriň umumy sany (n) köpeliýär. Basyş hemişeligine galýanlygy sebapli,

K_x – iň ulylygy üýtgemeyär. Onda $K_x = n^2_{SO_3} \cdot n / ((n^2_{SO_2} \cdot n_{O_2}))$ deňlemede $n^2_{SO_3}$ kiçelmeli bolar, deňagramlylyk sagdan çepde süýşer, SO_3 –iň çykymy peseler.

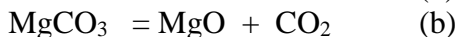
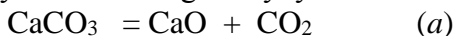
Şeýlelikde, deňagramlylygyň süýşme düzgünine laýyklykda berlen reaksiýa üçin, şeýle hil netijäni alyp bolýar:

(1) SO_2 – den we O_2 – den SO_3 – iň emele gelmesi göwrümiň kiçelmegi bilen geçýär. Basyşyň ulalmasynda, ýagny reaksiýa garyndysynyň gysylmasynda, şol täsiri gowşatmak üçin ulgamda molekulalaryň sanynyň azalýan tarapyna proses geçmeli. Netijede, basyş ýokarlananda reaksiýa çepden saga süýşer, SO_3 –iň çykymy ulalar.

(2) Hemişelik umumy basyşda azotyň reaksiýa garyndysyna goşulmagy, garyndynyň gowşadylmagyna, ýagny ulgamyň göwrüminiň ulalmagyna getirýär. Ol bolsa, azotyň inert gaz hökmünde ulgamda bolmadyk halatynda, basyşyň kiçelmeginiň deňagramlyyga bolan täsiri bilen deňbahaly bolýar. Deňagramlylygy sagdan çepä süýşirer, SO_3 -iň çykymy peseler.

Geterogen reaksiýa üçin deňagramlylyk konstantasyny aňlatmagyň aýratynlygy

Geterogen himiki reaksiýalaryň deňagramlylyk konstantalarynyň aňladylýşynda käbir aýratynlyklar bar. Geterogen reaksiýa mysal edip kalsiý we magniý karbonatlarynyň termiki dargamasyny:



görkezip bolýar. Bu reaksiýalaryň deňagramlylyk konstantalary:

$$K_{P(a)} = p(\text{CaO}_{(\text{gt})}) \cdot p(\text{CO}_2) / p(\text{CaCO}_{3(\text{gt})})$$

$$K_{P(b)} = p(\text{MgO}_{(\text{gt})}) \cdot p(\text{CO}_2) / p(\text{MgCO}_{3(\text{gt})})$$

Alnan deňlemelerde gaty maddalaryň parsial basyşlary ($p(\text{CaO}_{(\text{gt})})$, $p(\text{CaCO}_{3(\text{gt})})$, $p(\text{MgO}_{(\text{gt})})$, $p(\text{MgCO}_{3(\text{gt})})$) berlen temperaturada hemişelik ulylyklar diýip kabul edilýär. Onda

$$K_{P(a)} = p(\text{CO}_2)$$

$$K_{P(b)} = p(\text{CO}_2)$$

deňlikleri alýärys.

Ýene-de bir mysala garalyň: $3\text{Fe}(\text{gt}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{gt}) + 4\text{H}_2$

Bu reaksiýanyň deňagramlylyk konstantasy:

$$K_P = p^4(\text{H}_2) / p^4(\text{H}_2\text{O})$$

$$\text{ýa-da} \quad K'_P = p(\text{H}_2) / p(\text{H}_2\text{O})$$

$$K'_P = (K_P)^{1/4}$$

Görnüşü ýaly geterogen reaksiýalaryň deňagramlylyk konstantalarynyň aňlatmasynda diňe gaz halyndaky maddalaryň parsial basyşlary hasaba alynýär.

Mysal. 1130 K-de kalsiý oksidiniň $1,013 \cdot 10^5$ Pa basyşda duran uglerod dioksidine bolan standart himiki srodstvosyny (Gibbs energiýasynyň standart üýtgemesi) kesgitläň. Kalsiý karbonatynyň şol temperaturadaky dissosiasiýa basyşy $0,560 \cdot 10^5$ Pa-a deň.

Çözüdi.

Reaksiýanyň $CaO + CO_2 = CaCO_3$ belli bolan deňlemeden $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$ peýdalanylýp, standart Gibbs energiýasyny, ýagny başdaky reagentleriň himiki srodstvosyny hasaplap bolýar. Onuň üçin reaksiýanyň deňagramlylyk konstantasyny bilmek zerur:

$$K_p = \frac{1}{p_{CO_2}}$$

Standart ýagdaýy hökmünde basyş 1 atm diýlip kabul edilýänligi sebäpli, bu deňlemede CO_2 basyşyny atmosferada aňladýarys:

$$K_p = \frac{1}{0,56 \cdot 10^5} \cdot 1,013 \cdot 10^5 = 1,81$$

Onda standart himiki srodstwo

$$\Delta G_{1130}^\circ = -2,3 \cdot 8,31 \cdot 1130 \lg 1,81 = -21750 \cdot 0,26 = -5,57 \cdot 10^3 \text{ J}$$

Bu şertlerde reaksiýa özakymyna çepden saga geçýär.

Himiki reaksiýasynyň izoterma deňlemesi

Reaksiýanyň izoterma deňlemesi.

Standart himiki srodstwo we reagirleşme ukyby.

Himiki reaksiýa öwrenilende şol reaksiýanyň berilen şertlerde geçip bilmek mümkinçiligini, eger-de geçýän bolsa,

onda haýsy ugra we hähili çunlukda geçjekdigini bilmeklik örän möhümdir. Termodinamikanyň ikinji kanunundan belli boluşy ýaly basyş we temperatura hemişelik bolanda reaksiýanyň ugry Gibbs energiýasynyň (izobar potensialy) üýtgemeginiň alamaty bilen kesgitlenýär. Eger-de (a) reaksiýa gaz fazada geçýän bolsa, onda izobara potensialynyň üýtgemesini (ΔG) aşakdaky deňlemeden hasaplap bolýar:

$$\Delta G = RT \cdot (\ln(p'_D \cdot p'_R) / (p'_A \cdot p'_B) - \ln K_P)$$

bu ýerde p' – reagentleriň deňşililikde deňagramlyk däl, ýagny başlangyç parsial basyşlary; ΔG – himiki srodstwo (reagentleriň reagirleşme ukybyny kesgitleýän ululyk). Bu deňleme himiki reaksiýanyň **izoterma deňlemesi** ady bilen bellidir. Oňa **Want-Goff deňlemesi** hem diýilýär. Bu deňleme sistemanyň başlangyç düzümine baglylykda berilen temperaturada reaksiýanyň geçip bilmek ugruny we çuňluguny kesgitlemäge mümkinçilik berýär. Onuň üçin reagentleriň berlen konsentrasiýalary üçin deňlemeden ΔG hasaplamak ýeterlikdir. Hakykatdan-da ΔG alamatlary reaksiýanyň geçip bilmek ugruny görkezýän bolsalar, olaryň absolýut ululyklary prosesin nähili çuňlukda geçip bilmegini kesgitleýärler.

Izobara - izoterma şertlerinde geçýän proses üçin:

a) $\Delta G < 0$ bolsa, reaksiýa özakymyna çepden saga geçýär.

b) $\Delta G = 0$ proses deňagramlylyk ýagdaýynda.

ç) $\Delta G > 0$ proses özakymyna geçmeýär.

Ýokardaky deňlemeden görnüşi ýaly ΔG alamaty reagentleriň başlangyç düzümi, ýagny berilen parsial basyşlarynyň gatnaşygy $(p'_D \cdot p'_R) / (p'_A \cdot p'_B)$ we deňagramlyk konstantasynyň arasyndaky tapawut bilen kesgitlenýär:

$$\Pi_{P_i} < K_p \quad \text{bolsa, } \Delta G < 0$$

$$\Pi_{P_i} = K_p \quad \text{bolsa, } \Delta G = 0$$

$$\Pi_{P_i} > K_p \quad \text{bolsa, } \Delta G > 0$$

bu ýerde $\Pi_{P_i} = (p'_D \cdot p'_R) \cdot (p'_A)^{-1} \cdot (p'_B)^{-1}$ – reagentleriň başlangyç parsial basyşlarynyň köpeltmek hasyly.

Şeýlelikde, reaksiýanyň deňagramlyk konstantasy we komponentleriň sistemadaky başlangyç konsentrasiýalary (parsial basyşlary) belli bolsa, onda himiki reaksiýanyň izotermasynyn kömegi bilen hasaplamalaryň esasynda reaksiýanyň ugruny öňünden bilip bolýar.

Reaksiýanyň izoterma deňlemesi standart şertler, ýagny:

$$p'_A = p'_B = p'_D = p'_R = 1 \text{ atm (0,1013 MPa)}$$

üçin çözülenide

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_P \text{ (atm)}$$

bu ýerde ΔG^0 – reaksiýanyň Gibbs energiýasynyň standart üýtgemesi (izobara potensialy), ol **standart himiki srodstwo** ady bilen hem bellidir.

Basyş MPa-da aňladylan bolsa, himiki reaksiýanyň izoterma deňlemesini standart şertler üçin şeýle ýazyp bolýar:

$$\Delta G^0_T = RT \cdot \ln \Pi (p_i^0)^{v_i} - RT \cdot \ln K_P = -RT \cdot \ln K_P (p_i^0)^{-\Delta v}$$

$$\text{ýa-da } \Delta G^0_T = -RT \ln K^0,$$

$$K^0 = \Pi (\ddot{p}_i)^{v_i}; \quad \ddot{p}_i = p_i/p_i^0$$

bu ýerde \ddot{p}_i – komponentleriň otnositel parsial basyşlary; K^0 – standart deňagramlyk konstantasy.

(a) Reaksiýa üçin

$$K^0 = \ddot{p}_D^a \cdot \ddot{p}_R^r / (\ddot{p}_A^a \cdot \ddot{p}_B^b)$$

Gaz garyndydaky himiki reaksiýanyň **standart Gibbs energiýasy** (ΔG^0_T) diýip reaksiýa gatnaşýan komponentleriň her biriniň parsial basyşynyň standart ulylyga, ýagny 0,1013 MPa (1atm) deň bolan şertinde geçýän reaksiýanyň Gibbs energiýasyna aýdylýar.

Standart (K^0) deňagramlyk konstantasynyň basyşyň üstünden (K_P) aňladylan deňagramlyk konstantasy bilen baglanyşygy:

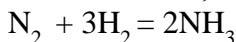
$$K_P = K^0/(p_i^0)^{\Delta v}$$

bu ýerde Δv – reaksiýanyň dowamynda gaz görnüşli maddalaryň mol sanynyň üýtgemesi, mysalmyzdaky reaksiýa üçin $\Delta v = d + r - a - b$.

Eger-de p^o_i atmosferada aňladylan (komponentleriň her biri üçin

$p^o_i = 1 \text{ atm}$) bolsa, onda $(p^o_i)^{\Delta v} = 1$ we $K_P(\text{atm}) = K^o$ bolýar. Görnüşi ýaly, bular ýaly şertde deňagramlyk konstantalaryň K_P we K^o bahalary deň bolýar. Eger-de p^o_i MPa aňladylan (komponentleriň her biri üçin $p^o_i = 0,1013 \text{ MPa}$) bolsa, onda $K_P = K^o \cdot 0,1013^{\Delta v}$ bolýar, bu ýerde K_P birligi (MPa) $^{\Delta v}$.

Maddalaryň kopüsi üçin emele gelme standart izobara potensialy 298 K- de tapylan we tablisalarda berilýärler. Şolardan peýdalanyň reaksiýanyň standart izobara potensialany hasaplap bolar. Meselem, reaksiýa



uçin:

$$\Delta G^o = 2 \cdot \Delta G^o_{f,\text{NH}_3} - \Delta G^o_{f,\text{N}_2} - 3\Delta G^o_{f,\text{H}_2}$$

$$\Delta G^o = 2 \cdot (-16,48) - 1 \cdot 0,0 - 3 \cdot 0,0 = -32,92 \text{ kJ} = -32,92 \cdot 10^3 \text{ J}$$

Öz gezeginde reaksiýanyň standart Gibbs energiýasyny bilmek bilen şol reaksiýanyň deňagramlyk konstantasyny tejribe geçirmezden, teoretiki kesgitläp bolýar:

$$\lg K_P = -\Delta G^o / (2,3 \cdot RT)$$

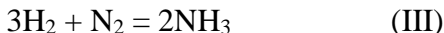
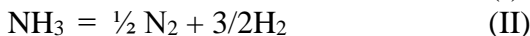
Meselem, ýökardaky reaksiýa üçin:

$$\lg K_P = -(-32,92 \cdot 10^3) / (2,3 \cdot 8,31 \cdot 298) = 5,78$$

$$K_P = 6,026 \cdot 10^5$$

Eger-de öwrenilýän reaksiýanyň başlangyç şertleri standart şertlerden uly tapawutlanmaýan bolsa, onda reaksiýanyň geçip biljek ugruna takmynan baha bermek üçin standart izobar potensialy orän amatly ululykdyr. Praktikadan görnüşi ýaly eger-de $\Delta G^o_{298} < -40 \text{ kJ/mol}$ bolsa, onda reaksiýa termodinamiki tarapdan mümkin we reagentleriň konsentrasiýalaryny üýtgedip onuň geçýän ugruna täsir edip bolmaýar, eger-de $\Delta G^o_{298} > +40 \text{ kJ/mol}$ bolsa reaksiýa termodinamiki tarapdan gadagan hasap edilýär; ahyrynda ΔG^o_{298} bahasy şol iki sany ululyklaryň aralygynda $-40 \text{ kJ/mol} < \Delta G^o_{298} < +40 \text{ kJ/mol}$ bolsa, onda reaksiýanyň ugruny anyklamak üçin izoterma denlemesiniň kömegi bilen hasaplamalary geçirmeli. Reaksiýanyň standart Gibbs

energiýasynyň we deňagramlyk konstantasynyň san bahalary reaksiýanyň denlemesiniň ýazylyşyna hem – de reagentleriň mukdaryna baglydyr. Meselem, gaz garyndysynda geçýän reaksiýanyň üç sany denlemesiniň



standart Gibbs energiýalaryň arasykdaky baglanyşyk şeýle:

$$\Delta G^\circ_{(\text{I})} = 2 \cdot \Delta G^\circ_{(\text{II})} = -\Delta G^\circ_{(\text{III})}$$

Onda (10) deňlemäni göz önünde tutup:

$$-RT \ln K_{P(\text{I})} = -2 \cdot RT \ln K_{P(\text{II})} = RT \ln K_{P(\text{III})}$$

ýa-da

$$-\ln K_{P(\text{I})} = -2 \cdot \ln K_{P(\text{II})} = \ln K_{P(\text{III})}$$

Potensirlenenden (logorifimden boşatmak) soň reaksiýalaryň deňagramlyk konstantalarynyň arasyndaky gatnaşyk tapylýar:

$$(K_{P(\text{I})})^{-1} = (K_{P(\text{II})})^{-2} = K_{P(\text{III})}$$

ýa-da

$$K_{P(\text{III})} = 1/K_{P(\text{I})} = 1/(K_{P(\text{II})})^{-2}$$

Bulardan peýdalanylýan bahasy belli bolan deňagramlyk konstantalary boýunça beýlekileri kesgitläp bolýar.

Deňagramlyk konstantasynyň temperatura baglylygy Himiki reaksiýanyň izobara we izohora deňlemeleri

Iş ýüzünde görnüşi ýaly himiki reaksiýanyň deňagramlyk ýagdaýyna temperatura güýçli täsir edýär. Himiki termodinamika deňagramlyk konstantasyny berlen temperaturada hasaplamaga mümkinçilik berýär, onuň üçin reaksiýanyň deňagramlyk konstantasyny haýsy hem bolsa bir temperaturada bilmek zerur, ondan başga-da onuň ýylylyk effekti belli bolmaly. Şeýlelikde, himiki deňagramlygyga temperaturanyň täsirini mukdar tarapdan kesgitläp bolýar.

Deňagramlyk konstantasynyň temperatura baglylygy himiki reaksiýanyň izobara

$$d \ln K_p / dT = \Delta H / (RT^2)$$

we izohora

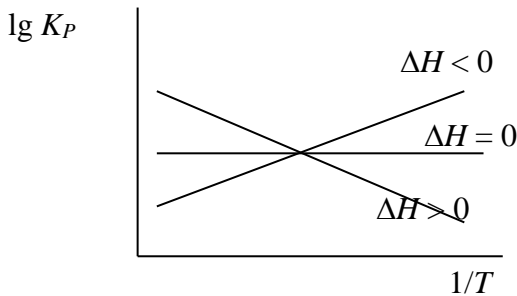
$$d \ln K_c / dT = \Delta U / (RT^2)$$

deňlemeleri bilen aňladylýar. Bu deňlemelerde ΔH we ΔU reaksiýanyň ýylylyk effektleri (p ýa-da V hemişelik bolan şertlere degişlilikde).

Görnüşi ýaly deňagramlyk hemişeliginiň temperatura baglylygy reaksiýanyň ýylylyk effektiniň alamaty we ululygy bilen kesgitlenýär. Eger-de reaksiýanyň ýylylyk efekty položitel (endotermiki reaksiýa) ýagny $\Delta H > 0$ bolsa, onda deňagramlyk konstantasynyň temperatura koeffisienti hem položitelidir:

$d \ln K_p / dT > 0$. Ol bolsa öz gezeginde endotermiki reaksiýanyň deňagramlyk konstantasynyň temperaturanyň ýokarlanmagy bilen elmydama ulalýandygyny we deňagramlygyň çepden saga süýşýändigini anladýar.

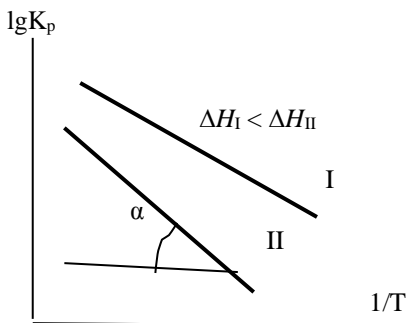
Eger $\Delta H < 0$ bolsa, onda $d \ln K_p / dT < 0$ we deňagramlyk başlangyç maddalara tarap süýşýär. Ahyrynda ýylylyk effekti orän kiçi bolsa, ýagny $\Delta H = 0$, onda deňagramlyk konstantasyna temperatura täsir etmeýär diýen ýaly (surat).



Deňagramlyk hemişeliginiň temperatura baglylygy

Şeýlelikde, ýylylyk effekteniň alamaty deňagramlygyň temperatura baglylykda süýşýän ugruny kesgitleýär ekeni. Ýylyk effektiniň absolýut bahasy bolsa temperaturanyň deňagramlyk konstantasyna täsiriniň derejesini kesgitleýär.

Temperaturanyň
deňagramlyk konstantasyna
täsiriniň reaksiýanyň ýylylyk
effektine baglylygy



Onuň absolýut bahasy näçe uly bolsa şonça-da temperaturanyň täsir etme derejesi ýokarydyr (surat). Reaksiýanyň izobara deňlemesini analitiki we grafiki çözüp bolýar. Ol deňlemäni takmynaň çözmek üçin ýylylyk effektini hemişelik, ýagny temperatura bagly däl diýip kabul edýärler. Analitiki çözülen deňlemäni kesgitli integrirläp alýarlar:

$$\ln (K_{P2} / K_{P1}) = (\Delta H / R) \cdot (1/T_1 - 1/T_2)$$

ýa-da

$$\lg(K_{P2} / K_{P1}) = (\Delta H / 2,3 R) \cdot (1/T_1 - 1/T_2)$$

bu deňlemelerde K_{P1} we K_{P2} deňşililikde T_1 we T_2 temperaturalarda reaksiýanyň deňagramlyk konstantalary. Eger-de reaksiýanyň deňagramlyk konstantalary iki sany temperaturada belli bolsalar, onda deňşli deňlemelerden onuň ýylylyk effektini hasaplap bolýar. Reaksiýanyň ýylylyk effekti tapylandan soň bolsa ol deňlemeleri deňagramlyk konstantalarynyň bahalaryny başga temperaturalarda kesgitlemek üçin ulanyň bolýar.

Reaksiýanyň izobara deňlemesini grafiki çözmek üçin ondan kesgitsiz integral alýarlar:

$$\ln K_P = - \Delta H / (RT) + \ln B'$$

ýa-da

$$\lg K_P = - \Delta H / (2,3 R T) + \ln B$$

Soňky deňlemelerden görnüşi ýaly deňagramlyk konstantasynyň temperatura baglylygy $\lg K_P - 1/T$ koordinatlarynda göni çyzyk bilen şekillendirilýär (suratlar

seret). Şol göni çyzygyň ýapgytlyk burçunyň tangensi boýunça reaksiýanyň ýylylyk effektini hasaplap bolýar:

$$\Delta H = -2.3 \cdot R \cdot \lg \alpha$$

Deňlemeler we suratlar reaksiýanyň deňagramlyk konstantasyna temperaturanyň täsiriniň şol reaksiýanyň ýylylyk effektiniň alamaty we absolýut bahasy bilen kesgitlenýändigini görkezýärler.

Mysal. . Reaksiýanyň $SO_2 + \frac{1}{2} O_2 = SO_3$ deňagramlylyk konstantasy 500 K-de $K_P = 588,9$ (basyş paskalda aňladylan), ýylylyk effekti bolsa

$\Delta H = -99,48$ kJ. Şol reaksiýanyň 700 K-däki deňagramlylyk konstantasyny kesgitleň (onuň ýylylyk effektini berlen temperatura interwalda hemişelik diýip kabul ediň).

Çözüdi.

$\Delta H = \text{const}$ bolan halatynda hasaplamalary geçirmek üçin deňlemeden

$$\lg \frac{K_{P_2}}{K_{P_1}} = \frac{\Delta H}{2,3 \cdot R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

peýdalanýarys.

$$\lg K_{P_2} = \lg K_{P_1} + \frac{-99,48 \cdot 10^3}{2,3 \cdot 8,31} \left(\frac{1}{500} - \frac{1}{700} \right)$$

$$\lg K_{P_2} = 2,77 - 5,2 \cdot 10^3 (2,0 - 1,43) \cdot 10^{-3} = 2,77 - 2,96 = -0,19 = -1 + 0,81$$

$$K_{P_2} = 0,6457$$

Görnüşi ýaly, temperaturanyň ýokarlanmagy ekzotermiki ($\Delta H < 0$) reaksiýanyň deňagramlylygyny sagdan çepä süýşirýär (K_P peselýär).

Elektrohimiýa

Elektrolit erginleriniň emele gelmegi. Güýçli we gowşak elektrolitler.
Dissosiasıya konstantasy we derejesi. Dissosiasıya derejesiniň konsentrasiýa
we eredejiniň tebigatyna baglylygy Güýçli elektrolitler teoriýasy. Güýçli elektrolitleriň termodinamiki häsiýetleriniň aýratynlyklary.

Elektrohimiýa fiziki himiýanyň bölümi bolup, ion sistemalaryň fiziki-himiki häsiýetlerini, şeýle-de zarýadly bölejikleriň (ionlaryň ýa-da elektronlaryň) gatnaşmagynda fazalar araçäginde geçýän hadysalary öwrenýär. Elektrohimiýa iki bölümden durýar. Elektrohimiki erginler teoriýasy bir fazaly sistemalaryň deňagramlylyk we deňagramlylyk däl häsiýetlerini öwrenýär. Elektrohimiki termodinamika bolsa zarýadlanýan fazalar araçäginde deňagramlylygyň umumy şertlerini, ol araçäkleriň gurluşyny öwrenýär.

Elektrolitler diýip eredijide ýa-da gyzdyrylyp eredilende ionlara dargaýan maddalara aýdylýar. Şonda erginiň elektroneýtrallygynyň bozulmaýanlygyny bellemek gerek: položitel zarýadlaryň jemi otrisatel zarýadlaryň jemine deňdir. Eredilen maddanyň ionlara dargama prosesine **elektrolitik dissosiasıya** diýilýär. Bu prosesiň elektrik togunyň täsirine sezewar edilmegine ýa-da edilmezligine garamazdan geçýändigini bellemek gerek. Elektrolit erginleri elektrik togyny geçirýärler (tok geçirijiler bolup elektrik dissosiasıyasy netijesinde emele gelen ionlar hyzmat edýärler).

Elektrolitik dissosiasıya teoriýasy bada–bat ykrar edilmedi. Ol teoriýa garşy birnäçe soraglar çykdy. Olaryň esasyalarynyň biri teoriýa elektrolitleriň erginde ionlara dissosirleýän güýjini görkezmeýär. Hakykatdan–da, mysal üçin, gaty duzlary ionlaşdyrmak üçin sarp edilmeli energiýa ýeterlik derejede uly: ion kristallaryň gözenek energiýalary

köpülenç birnäçe ýüz kJ/mol–da ölçenýär. Teoriýa bu energiýalaryň nämäniň hasabyna alynýandygyny we erginde ionlaşma prosesiniň özakymyna bolup bilmegini düşündirmeyär.

Soňky döwürlerde ylmy işleriň netijesinde maddalar eränlerinde kristallik gözenekleri dargatmaga, duzlaryň, kislotalaryň we başgalaryň elektrolitik dissosiasiyasyna gerek bolan energiýa ionlaryň solwatlaşma energiýasynyň hasabyna alynýandygy görkezilen. Ionlaryň eredijiniň molekulary bilen özara täsirine **solwatasiýa** diýilýär; suw erginleri barada gürrüň gidende bolsa **gidratasiýa** diýilýär. Meselem, nahar duzyň kristallik gözenek energiýasy

$\Delta H_{kr} = +788,3$ kJ/mol bolsa, onuň ionlarynyň gidratlaşma energiýasy

$\Delta H_{gidr} = -784,6$ kJ/mol deňdir. Bu iki ululygyň tapawudy (3,7 kJ/mol) nahar duzynyň bir molunuň ereme ýylylygyny görkezýär. Ene–de bir mysal hökmünde kaliý hloridine degişli ululyklary görkezip bolýar: $\Delta H_{kr} = 717,5$ kJ/mol;

$\Delta H_{gidr} = -700,4$ kJ/mol; $\Delta H_{ereme} = 17,1$ kJ/mol .

Soňky mysaldan görnüşi ýaly KCl-i suwda erände ep-esli mukdarda ýylylyk siňdirilýär (sistema sowayar). Başgaça aýdanynda kristallik gözenegi dargatmaga gerek bolan etmeýän (gidratlaşma energiýasyndan başga) energiýa daş – töwerekden alynýar.

XX asyryň başyna çenli elektrolitik dissasasiýa teoriýasy esasynda elektrik geçirijilik, osmos basyşy, döňme temperaturasy we başgalar barada köp sanly tejribeden alnan maglumatlar düşündirildi.

Elektrolitleri ionlara dargamaga ukyplary boýunça iki topara bölýärler: güýçli we gowşak. Güýçli elektrolitlere eredilende ionlara doly dargaýan maddalar degişlidir. Mysal üçin, organiki däl we organiki duzlaryň, organiki däl esaslaryň we kislotalaryň suwdaky erginleri güýçli elektrolitdirler. Gowşak elektrolitler erginde az – kem dissosirlenýärler. Olara mysal edip organiki kislotalaryň we esaslaryň hemmesini

diýen ýaly (uksus kislotasy, piridin) we käbir organiki däl birleşmeleri (sinil kislotasy, ammoniý gidrooksidi) görkezip bolar.

Elektrolitleriň güýçli we gowşak bolmaklygy eredijiniň tebigatyna baglylykda himiki birleşmeleriň iki sany dürli ýagdaýlaryny aňladýanlygyny bellemek gerek. Bir eredijide berilen elektrolit güýçli elektrolit bolup, beýlekide bolsa gowşak hem bolup bilýär. Meselem, kristal gurluşlary bolan NaI, LiCl ýaly maddalar suw erginlerde güýçli elektrolitleriň häsietlerini ýüze çykarýarlar, emma asetonda bolsa gowşak elektrolitler ýaly özlerini alyp barýarlar.

Gowşak elektrolitleriň suw erginlerine seredeliň. Olaryň dissosasiýasy dinamiki häsiete eýedir. Erginde elektrolitiň ionlara dargamagy we olaryň molekulalara birleşmesi üznüksiz geçip dur. Gowşak elektrolitleriň dissosasiýasy massalaryň täsir edişme kanunyna boýun egýär. Mysal üçin, uksus kislotasynyň suw ergininde dissosasiýa deňagramlygyny



mukdar tarapdan dissosasiýa derejesi we dissosasiýa konstantasy bilen häsietlendirip bolýar.

Elektrolitik dissosasiýa derejesi (α) diýip ionlara dargan molekulalaryň sanynyň (N_{diss}) molekulalaryň umumy sanyna (N_o) bolan gatnaşygyna aýdylýar:

$$\alpha = N_{\text{diss}}/N_o$$

Uksus kislotasynyň dissosasiýa deňlemesinden görnüşi ýaly:

$$\alpha = c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} / c = c_{\text{H}^+} / c;$$

Deňagramlyk konstantasyny (K_d) ionlaryň (c_{H^+} , $c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$) we molekulalaryň ($c_{\text{CH}_3\text{COOH}}$) deňagramlyk konsentrasiýalarynyň üsti bilen aňladyp bolýar:

$$K_d = (c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}) / c_{\text{CH}_3\text{COOH}}$$

Onda $c_{\text{H}^+} = c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \alpha \cdot c$; $c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = (1 - \alpha) \cdot c$ gatnaşyklary göz önünde tutup ýazyp bolýar:

$$K_d = \alpha \cdot c \cdot \alpha \cdot c / ((1 - \alpha) \cdot c)$$

ýa-da

$$K_d = \alpha^2 \cdot c / (1 - \alpha)$$

Alnan deňleme Ostwaldyň gowşadyлма kanuny ady bilen bellidir. Ol deňlemede c - erginiň konsentrasiýasy, mol/L.

Eger-de elektrolitiň dürli konsentrasiýaly erginleri üçin şol deňlemeden hasaplanan dissosasiýa konstantasy hemişelik ulygyna galýan bolsa, onda berilen elektrolit gowşak we Ostwaldyň gowşatma kanunyna boýun egýär diýilýär.

Dissosasiýa derejesiniň bahasy uly bolmadyk ($\alpha < 0,05$) halatynda,

$(1 - \alpha) \approx 1$ diýip kabul edip bolýar. Onda

$$\alpha = (K_d / c)^{1/2}$$

dissosasiýa derejesiniň kwadrat kök aşagynda elektrolitiň konsentrasiýasyna ters proporsionaldygy görünýär. Meselem, erginiň konsentrasiýay 100 gezek ýokarlananda onuň dissosasiýa derejesi 10 gezek artýar. Bu deňlemäni gowşak erginlerde dissosasiýa konstantasyny takmynan hasaplamak ($K_d = \alpha^2 \cdot c$) üçin hem peýdalanýarlar.

Elektrolit erginleriniň häsietleri ideal erginleriňkiden has tapawutlanýarlar. Bant-Goff tarapyndan elektrolit erginleri üçin osmos basyşynyň tejribeden alnan bahasynyň adaty deňleme

$$\pi = cRT$$

boýunça hasaplanandan uludygy görkezilen. Bu deňlemäni elektrolit erginleri üçin hem peýdalanyp bolar ýaly etmek niet bilen Bont-Goff düzediş koeffisientini (izotonik i) girizipdir:

$$\pi = i cRT$$

Izotonik koeffisienti adatça tejribelerden kesgitlenýär, elektrolit ergininiň häsiýetini ölçeyärler, ondan soň

$$i = \pi_{\text{tejr}} / \pi_{\text{teor}} = i cRT / cRT$$

gatnaşykdan hasaplaýarlar. Ol koeffisientiň fiziki manysy molekulalaryň elektrolitik dissosasiýasy bilen düşündirilýär: şonda erginde bölejikleriň sany köpeliýär:

$$i = (1 \text{ L erginde bölejikleriň sany}) / c \quad (\alpha = 0 \text{ bolanda})$$

Aşakdaky bellikleri girizeliň:

α – dissosasiýa derejesi; v – bir molekuladan emele gelýän ionlaryň sany; $\alpha \cdot c \cdot v$ – dissosasiýa netijesinde erginde emele gelen ionlaryň sany; $(1-\alpha) \cdot c$ – dissosirlenmäh galan molekulalaryň sany; c – erginiň başdaky konsentrasiýasy.

Onda
$$i = ((1 - \alpha) c + \alpha \cdot c \cdot v) / c = 1 - \alpha + \alpha v$$

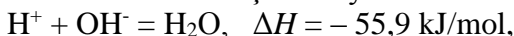
ýa-da
$$i = 1 + \alpha (v - 1)$$

Görnüşi ýaly izotonik koeffisienti dissosasiýa derejesi bilen bagly. Ol bolsa öz gezeginde erginiň konsentrasiýasyna bagly: ergin gowşadyldygyça α ulalýar we birlige ymtylýar ($\alpha \rightarrow 1$).

Dissosasiýa derejesi eredijiniň tebigatyna hem bagly: eredijiniň dielektrik geçijiligi näçe uly bolsa, şonçada elektrolitiň dissosasiýa derejesi ýokarydyr.

Güýçli elektrolitleriň teoriýasy boýunça olar erginde diňe ion görnüşinde bolýarlar. Olaryň erginleriniň optiki we spektral häsietleri öwrenilende dissosirleşmedik molekula tapylmandyr. Islendik güýçli molekulanyň 1 mol-ekwiwalenti islendik güýçli esas bilen täsir edişende deňiräk mukdarda ýylylyk

($\Delta H = - 55,9$ kJ/mol, 298 K-de) bölünip çykýar. Bu hadysa reagentleriň doly dissosirlenendigi we H^+ bilen OH^- ionlarynyň arasyndaky özara täsir bilen düşündirilýär:



Elektrolit erginlerinde elektrolit däl erginlerdäkä görä ideallýkdan gyşarma has ýokary bolýar. Ol ionlaryň sanynyň köpligi we olaryň arasynda özara elektrostatik täsiriň döreýänligi bilen düşündirilýär. Gowşak elektrolitleriň erginlerinde güýçli elektrolitleriň şol bir konsentrasiýaly erginlerindäkä görä ionlaryň özara täsir güýçleri pes. Sebäbini gowşak elektrolitleriň kem-käseýin dissosirlenmegi bilen düşündirýärler. Güýçli elektrolitleriň erginlerinde ionlaryň arasynda elektrostatik özara täsir uly, şol sebäpli olara ideal däl erginler hökmünde garalýar. Olaryň häsietleri öwrenilende aktiwlik usulyndan peýdalanýarlar.

Güýçli elektrolity umumy görnüşde $M_{v+A_{v-}}$ ýazyp, onuň dissosasiýasyny

$$M_{v+} A_{v-} = v_+ M + v_- A$$

deňleme bilen aňladyp bolýar.

Erginiň işjeňligi:

$$a = a^{v+}_+ \cdot a^{v-}_-$$

bu erde a_+ we a_- - degişlilikde položitel we otrisatel ionlaryň aktiwlikleri.

Ortaça aktiwlik:

$$a_{\pm} = (a^{v+}_+ \cdot a^{v-}_-)^{1/v}; \quad v = v_+ + v_-$$

Onda:

$$a = a_{\pm}^v$$

Kationyň we anionyň aktiwlikleri: $a_+ = \gamma_+ \cdot m_+$; $a_- = \gamma_- \cdot m_-$.

bu erde γ_+ we γ_- – kationyň we anionyň aktiwlik koeffisientleri; m_+ we m_- – kationyň we anionyň ergindäki molýal konsetrasiýalary (molýallygy).

$$m_+ = v_+ \cdot m; \quad m_- = v_- \cdot m;$$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm}$$

bu erde γ_{\pm} – ortaça aktiwlik koeffisienti; m_{\pm} – ionlaryň ortaça molýallygy

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v+} \cdot \gamma_-^{v-})^{1/v}$$

$$m_{\pm} = (m_+^{v+} \cdot m_-^{v-})^{1/v}$$

Şeýlelikde elektrik ergini belli bolan düşünjeler: aktiwlik a , aktiwlik koeffisienti γ , we molýallyk m bilen bir wagtda ortaça ion aktiwlik a_{\pm} , ortaça ion aktiwlik koeffisienti γ_{\pm} , ortaça ion molýallyk m_{\pm} diýen düşünjeler bilen häsietlendirilýär.

Mysal üçin, 1–1 walentli elektrolit (NaCl , HNO_3) dissosirlenende bir kation ($v_+ = 1$) we bir anion ($v_- = 1$) emele gelýär, onda ionlaryň jemi

$$v = v_+ + v_- = 1 + 1 = 2.$$

Şol elektrolit üçin:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{+} \cdot \gamma_{-})^{1/2}$$

$$m_{\pm} = m$$

$$a = a_{\pm}^2 = (m_{\pm} \cdot \gamma_{\pm})^2 = (m \gamma_{\pm})^2$$

1–2 walentli elektrolit (Na_2SO_4 , K_2SO_4) üçin bolsa:

$$\nu_{+} = 2, \quad \nu_{-} = 1; \quad \nu = 3$$

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{+}^2 \gamma_{-})^{1/3};$$

$$m_{\pm} = 4^{1/3} \cdot m$$

$$a = a_{\pm}^3 = (m_{\pm} \cdot \gamma_{\pm})^3 = (4^{1/3} \cdot m \cdot \gamma_{\pm})^3 = 4 \cdot m^3 \cdot \gamma_{\pm}^3$$

Güýçli elektrolitleriň teoriýasy Debaý-Hýukkel tarapyndan öňe sürülen. Teoriýa boýunça elektrolitler erginde doly dissosirlenen ýagdaýda diýip kabul edilen. Dürli zaryadly ionlaryň özara elektrostatik täsiriniň hasabyna polojitel zaryadly ionlaryň töwereginde otrisatel ionlaryň toplanmagynyň ähtimallygy ýokary, we onuň tersine otrisatel ionlaryň töwereginde polojitel zaryadly ionlaryň ýygnanma ähtimallygy has uly. Ionlaryň erginde beýle tertipli erleşmekliklerine ionlaryň ýylylyk hereketi garşylyk görkezip, olaryň tertipsizligini ýokarlandyrmaga ymtylýar. Netijede her bir uionyň töwereginde ionlaryň käbir aralyk ion atmosfera atly statistik paýlanmasy orun tutýar. Şonda merkezi ionyň töwereginde ters alamaty zaryadlaryň dykzlygy birneme ýokary bolýar. Merkezi iondan daşlanmagy bilen peselip, tükeniksiz uly aralykda dykzlyk nola ymtylýar.

Ion atmosferasynyň dykzlygy we radiusy erginiň konsentrasiýasyna bagly. Erginiň konsentrasiýasy näçe uly bolsa, şonça-da ion atmosferasynyň dykzlygy uly, radiusy bolsa kiçi. Meselem, 1–1 walentli elektrolitler üçin ($T = 298 \text{ K}$)

Kons. mol/l	0,0001	0,001	0,01	0,1
Radius, Å	394	96	30	9,6

Tejribelerden görnüşi ýaly γ_{\pm} erginiň konsentrasiýasyna bagly. Ondan başga-da γ_{\pm} bahasyna ergindäki bar bolan beýleki ionlar hem täsir edýärler. Elektrolit ergininiň umumy konsentrasiýasyny elektrohimiýada ion güýjiniň üsti bilen aňlatmak kabul edilen. **Erginiň ion güýji (I) her bir ionyň molýal konsentrasiýasynyň onuň zarýad sanynyň kwadratyna köpeltmek hasylynyň ergindäki hemme ionlar üçin alnan ýarym jemine deň:**

$$I = 1/2 (\sum m_i \cdot z_i^2)$$

bu ýerde m_i – berlen ionyň ergindäki molýal konsentrasiýasy; z_i – şol ionyň zarýad sany.

Mysal üçin, 0,01 molýal konsentrasiýaly elektrolit ergininiň ion güýjini hasaplalyň:

$$1) \text{ KCl} = \text{K}^+ + \text{Cl}^- \quad I = (1/2) \cdot (m_+ \cdot z_+^2 + m_- \cdot z_-^2) ;$$

$$I = (1/2) \cdot 0,01 \cdot 1^2 + (1/2) \cdot 0,01 \cdot 1^2 = 0,01$$

$$2) \text{ Na}_2\text{SO}_4 = 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$$

$$I = (1/2) \cdot (2 \cdot m_{\text{Na}^+} \cdot z_+^2 + m_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot z_-^2) = 0,01 \cdot 1^2 + (1/2) \cdot 0,51 \cdot 2^2 = 0,03$$

$$3) \text{ CuSO}_4 = \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$$

$$I = (1/2) \cdot 0,01 \cdot 2^2 + (1/2) \cdot 0,01 \cdot 2^2 = 0,04$$

Gowşadylan erginler üçin güýçli elektrolitleriň teoriýasy boýunça erginiň ortaça aktiwlik koeffisienti we ion güýji Debaý – Hýukkeliň kanuny bilen baglanyşýarlar:

$$\lg \gamma_{\pm} = - 0,510 (z_+ \cdot z_-) \cdot (I)^{1/2}$$

Görnüşi ýaly $\lg \gamma_{\pm} = f((I)^{1/2})$ koordinatalarynda göni baglanşyk berýär.

Erginleriň elektrik geçirijiligi

Udel, ekwiwalent we molýar tok geçirijiligi. Gowşak we güýçli elektrolitler.

Elektrolit erginleriniň elektrik geçirijiligini ölçemek

Elektrik geçirijilik maddanyň daşky elektrik meýdanynyň täsiri astynda elektrik toguny geçirip bilmek ukybyny aňladýar. Elektrik geçirijilik (W) elektrik garşylyga (R) ters bolan ulylykdyr:

$$W = 1/R;$$

$$R = \rho \ell/S;$$

$$W = (1/\rho) \cdot (S/\ell);$$

bu erde ρ – maddanyň udel elektrik garşylygy, $\text{Om} \cdot \text{m}$ ($\text{Om} \cdot \text{sm}$); S - onuň kese kesiminiň meýdany, m^2 , (sm^2);
 ℓ - onuň uzynlygy, m (cm).

Udel garşylygyga ters balan ululyk maddanyň udel elektrik geçirijiligine (κ) deňdir:

$$\kappa = 1/\rho, \quad \text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \quad (\text{Om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}).$$

Elektrolit erginiň udel elektrik geçirijiligi κ her biriniň meýdany 1m^2 (cm^2) bolan, birek-birekden 1m (cm) aralykda parallel goýulan iki sany elektrodyň arasynda erleşdirilen erginiň elektrik geçirijiligine deňdir.

Temperaturanyň ýokarlanmagy bilen erginiň süýgeşikliginiň peselmeginiň, ionlaryň gidatasiýasynyň azalmagynyň we gowşak elektrolit erginleriniň dissosasiýa derejesiniň ulalmagynyň hasabyna udel elektrik geçirijiligi ulalýar.

Basyşyň ulalmagy elektrolitiň dissosasiýa derejesini peseldýär, şonuň hasabyna udel elektrik geçirijiligi hem kiçelýär.

Şeýlelikde, erginiň udel elektrik geçirijiligi kesimi 1m^2 (cm^2) bolan erginiň üstünden 1 sekunta geçýän elektrik mukdaryna deňdir:

$$\kappa = (U_{++} + U_{-}) \alpha \cdot c \cdot F \cdot 10^{-3} \text{ (Om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}\text{)}$$

bu erde c – erginiň konsentrsiýasy, mol/l; α – dissosasiýa derejesi; U_{+} , U_{-} – kationyň we anionyň deňşilikde absolýut tizlikleri, $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; $\alpha c U_{+} F$, $\alpha c U_{-} F$ – anionlaryň we kationlaryň deňşilikde garşylykly taraplara geçiren elektrik mukdary. Berlen temperaturada erginiň konsentrsiýasyna baglylykda dissosasiýa derejesi we ionlaryň tizligi üýtgeýän ululyklardyr.

Erginleriň elektrik geçirijiligi öwrenilende **ekwiwalent elektrik** geçirijiligi (λ) diýen düşinjäni giňden ulanýarlar. **Ol fiziki manysy boýunça aralary 1m (cm) bolan iki sany parallel goýulan elektrodларыň arasynda ýereleşdirilen düzüminde 1 mol-ekw elektrolit saklaýan erginiň elektrik geçirijiligine deňdir.** Ekwiwalent elektrik geçirijiligiň konsentrsiýanyň hasabyna üýtgemesi gowşak elektrolitler üçin, esasan, dissosasiýa derejesi bilen, güýçli elektrolitler üçin bolsa ionara özara tasiri bilen baglydyr.

Udel we ekwiwalent elektrik geçirijilikleri

$$\lambda = \kappa \cdot V$$

gatnaşyk bilen bagllyşýar. Bu erde λ – ekwiwalent elektrik geçirijiligi,

$\text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot (\text{mol-ekw})^{-1}$; κ – udel elektrik geçirijiligi, $\text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$; V – erginiň göwşadyлма göwrümi (düzüminde 1 mol-ekw elektrolit saklaýan erginiň göwrümi), m^3 ; $V = 1/c$; c – erginiň konsentrsiýasy, $\text{mol-ekw}/\text{m}^3$.

Iş ýüzünde, adatça ýokarda berlen gatnaşykda göwrümi köpülenç sm^3 aňladýarlar:

$$\lambda = \kappa \cdot V \cdot 1000$$

bu erde λ – ekwiwalent elektrik geçirijiligi, $\text{Om}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot (\text{mol-ekw})^{-1}$; 1000 – litri cm^3 öwürýän koeffisient.

Soňky deňlemede udel elektrik geçirijiligiň bahasyny ýerine goýup

$$\lambda = (U_{+} + U_{-}) \alpha c F V 1000 \cdot 10^{-3} = (U_{+} + U_{-}) \alpha \cdot F$$

alýarys. Belli bolşy ýaly güýçli elektrolitler üçin $\alpha = 1$. Onda:

$$\lambda = (U_+ + U_-) F = F \cdot U_+ + \cdot U_- = \lambda_+ + \lambda_- ;$$

bu erde $\lambda_+ = F \cdot U_+$ we $\lambda_- = F \cdot U_-$ – kationyň we anionyň deňşililikde ekwiwalent elektrik geçirijilikleri, $\text{Om}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{ekw}^{-1}$; F – Faradeý hemişeligi.

Gowşak elektrolitler üçin:

$$\lambda = (U_+ + U_-) \cdot \alpha$$

ýazyp bolýar. Tükeniksiz gowşak erginler üçin umumy

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty+} + \lambda_{\infty-}$$

deňlemäni alýarys. Bu erde $\lambda_{\infty+}$ we $\lambda_{\infty-}$ – ionlaryň tükeniksiz gowşak erginlerdäki ekwiwalent elektrik geçirijilikleri. Ol deňleme elektrolitleriň gowşagyna–da, güýçlisine–de deňişli bolup, **ionlaryň erkin hereket etme kanuny** ady bilen bellidir. Ol kanuny aşakdaky görnüşde

$$\lambda_{\infty} = F(U_{\infty+} + U_{\infty-})$$

hem ýazyp bolýar. Bu erde $U_{\infty+}$ we $U_{\infty-}$ – ionlaryň tükeniksiz gowşadylan ergindäki absolýut tizlikleri. Ionlaryň köpüsi üçin bu ululyklar $T = 298 \text{ K}$ -de kesgitlenen we tablisalarda berilýär (goşundy 1). Ol ululyklar ionlaryň berlen görnüşi üçin hemişelik bolup, diňe temperatura we eredijiniň tebigatyna baglydyr.

Alnan gatnaşyklaryň esasynda ekwiwalent elektrik geçirijiligiň ergininiň konsentrasiýasyna baglylygynyň umumy aňlatmasyny çykaryp bolýar:

$$\lambda = \alpha \cdot \lambda_{\infty} - \text{gowşak elektrolitler üçin,}$$

$$\lambda = f \cdot \lambda_{\infty} - \text{güýçli elektrolitler üçin.}$$

Görnüşi ýaly gowşak elektrolitleriň ekwiwalent elektrik geçirijiliginiň konsentrasiýa baglylygy dissosiasiýa derejesiniň (α) üsti bilen aňladylýar; güýçli elektrolitleriň erginlerinde bolsa ekwiwalent elektrik geçirijiligiň konsentrasiýa bilen üýtgemegi elektrik geçirijilik koeffisienti (f) bilen şeritlendirilýär (başgaça aýdanyňda ionlaryň özara elektrostatik täsiriniň, olaryň tizligine täsiri bilen).

Elektrolit erginlerinde ionlar tertipsiz ýylylyk hereketini edýärler. Elektrik meýdanyna erleşdirilende olar ugrukdyrylan

hereket edip başlaýarlar: kation (polojitel zarýadly ion) katoda tarap, anion (otrisatel zarýadly ion) anoda tarap.

Ionlaryň cm/s –de ölçenilen, ugrukdyrylan hereketine ionlaryň hereket tizligi diýilýär. Potensialyň tapawudy (wolt – V) näçe uly bolsa, şonçada ionyň elektrik meýdanynda tizligi ýakary. Potensialyň tapawydy $1 V/cm$ bolan halatynda hereket tizligine **ionyň absolýut tizligi diýilýär ($cm^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$).**

Erginlerde elektrik geçirmeklik ionlar tarapyndan amala aşyrylýar. Özi hem ionlaryň ergindäki sanlaryna, olaryň walentligine we elektrik meýdanyndaky hereket tizliklerine baglylykda ionlaryň her bir görnüşi kesgitli elektrik mukdaryny geçirýär. Ionlaryň berilen görnüşiniň geçirilen elektrik mukdaryndaky paýyny aňlatmak üçin ionlaryň geçirme sanlary diýen düşünje girizilen. (i) Görnüşli ionlaryň geçirme sany, ýagny ionlaryň berilen görnüşiniň geçiren elektrik paýy (t_i), olaryň geçiren elektrik mukdarynyň (q_i) ergindäki ionlaryň hemmesiniň geçiren elektrik mukdaryna (q) bolan gatnaşygy bilen kesgitlenýär:

$$t_i = q_i / q$$

Onda ergindäki ionlaryň hemme görnüşleriniň geçirme sanlarynyň jemi 1–e deňdir.

Iki görnüşli ionlara (K^{Z+} we A^{Z-}) dissosirlenýän elektrolitiň KA kationlarynyň we anionlarynyň geçirýän elektrik mukdary:

$$q_+ = e \cdot z_+ \cdot c_+ \cdot U_+$$

$$q_- = e \cdot z_- \cdot c_- \cdot U_-$$

munda e – elektronyň zarýady; z_+ we z_- – kationyň we anionyň zarýad sanlary; c_+ we c_- – ionlaryň konsentrasiýasy; U_+ we U_- – ionlaryň absolýut hereket tizlikleri.

Onda kationlaryň geçirme sany:

$$t_+ = e \cdot z_+ \cdot c_+ \cdot U_+ / (e \cdot z_+ \cdot c_+ \cdot U_+ + e \cdot z_- \cdot c_- \cdot U_-)$$

Elektrolit ergini elektroneýtral bolany üçin :

$$z_+ \cdot c_+ = z_- \cdot c_-$$

deňleme has ýönekeýleşýär:

$$t_+ = U_+ / (U_+ + U_-)$$

Şonuň ýaly hem anionlaryň geçirme sanlary:

$$t_- = U_- / (U_+ + U_-)$$

Deňlemelerden görnüşi ýaly geçirme sanlary diňe berilen ionlaryň tebigatyna bagly bolman, eýsem garşy ionyň tebigatyna hem bagly ekeni.

Ionlaryň absolýut tizliklerini (U_+ we U_-) Faradeý hemişeligiine köpeldip kationyň we anionyň ion elektrik geçirijiligini alarys:

$$\lambda_+ = U_+ \cdot F; \quad \lambda_- = U_- \cdot F$$

Onda ionlaryň elektrik geçirme sanlaryny aňlatmak bolýar:

$$t_+ = \lambda_+ / (\lambda_+ + \lambda_-); \quad t_- = \lambda_- / (\lambda_+ + \lambda_-)$$

Ionlaryň predel elektrik geçirijilikleri ($\lambda_{\infty+}$, $\lambda_{\infty-}$) tablisalarda berilýärler.

Tejribeleriň üsti bilen ionlaryň geçirme sanlaryny ölçemekligiň manysy elektrolit ergini elektrolize sezewar edilende onuň üstünden göýberilen elektrik mukdaryny we onuň netijesinde katod we anod giňişliklerinde elektrolitiň konsentrasiýasynyň üýtgemegini kesgitlemeklige esaslanandyr.

Erginiň elektrik geçirijiligini ölçemekligiň gönümel usuly bolmansoň iş ýüzünde onuň elektrik toga bolan garşylygyny ölçeýärler. Şol maksat bilen kompensasiýa usulyny ulanýarlar, ýagny näbelli garşylygy belli garşylyk bilen deňeşdirýärler. Adatça olar ýaly deňeşdirmäni üýtgeýän tokda işleýän Kolrauş (reahord) köprüsünde geçirýärler. Onuň elektrik shemasy berlen. Ol esasan (AB) reahorddan (manganinden ýa-da garşylygy uly bolan başga splawdan ýasalan sim), (2) elektrolitik gapdan, (3) galwanometrdan, (4) garşylyk magazininden we (5) hereketli kontaktdan (reahordyň uza boýuna süýşirip bolýan) ybarat.

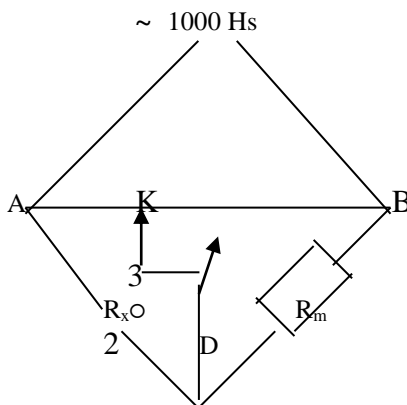
Erginiň elektrik geçirijiligini ölçemek üçin magazinde (R_m) garşylyk saýlaýarlar we hereketli kontakty reahord boýunça saga – çepe süýşirýärler. Şeýdip galwanometriň nol görkezmegine degişli kontaktyň ýerini tapýarlar. Ol bolsa köprüň deňagramlyk ýagdaýyna ýetendigini görkezýär. Şonda AK kesimde potensialyň üýtgemesi AD kesimdäki (elektolit

ergini) potensialyň üýtgemesine deňdir, şonuň ýaly – hem KB we DB kesimlerdeki potensial üýtgemeler hem deňdirler. Kirhgoff kanuny boýunça kompensasiýa wagty üçin ýazyp bolýar:

$$R_x / R_m = AK / KB$$

bu ýerde R_x we R_m – deňşililikde erginiň we magaziniň garşylyklary; AK we KB – kompensasiýa wagtynda reahordyň eginleriniň uzynlyklary. Onda gözlenýän garşylyk: $R_x = R_m \cdot AK / KB$

Reahord
köprüsiniň elektrik
shemasy



Elektrolit ergininiň garşylygyny ölçemek üçin peýdalanylýan kompensasiýa (Kolrauş köprüsini deňagramlaşdyrmak) usuly üýtgeýän tokda işleýän dürli köprüde ulanylýar. Olaryň bir görnüşi – reahord köprüsi (P – 38). Onuň kömegi bilen 30000 Om – a çenli garşylygy ölçäp bolýar.

Erginleriň elektrik geçirijiligini ölçemeklige esaslanan usullar toplumyna **konduktometriýa** diýilýär. **Konduktometrik titrleme**, ýagny erginiň elektrik geçirijiligini ölçemek bilen onuň konsentrasiýasyny kesgitlemeklik iş ýüzünde bu usulyň iň ähmiýetlisidir.

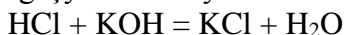
Konduktometrik usuly bilen reňkli we bulanyk erginleri titrlemek has hem ýerine düşýär, çünki bu erginlerde indikatorlaryň reňkleriniň üýtgeýşlerini duýmak örän kyn.

Konduktometrik usulynda ekwiwalent nokadyny tapmak üçin ergin titrlenende onuň elektrik geçirijiliginiň üýtgeýşini ölçeyärler: elektrik geçirijiliginiň üýtgeýşiniň titrlemäge sarp edilýän erginiň göwrümüne baglylygyny grafige geçirip, konduktometrik egrisini alýarlar we egriniň döwürleme ýeri boýunça ekwiwalent nokadyny tapýarlar.

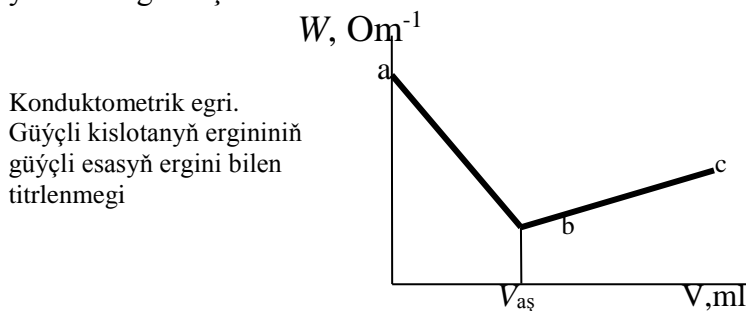
Konduktometrik titrlemede erginiň elektrik geçirijiliginiň üýtgeýändiginiň sebäbi onuň ionlarynyň titrlemek üçin damdyrylýan ergindäki ionlar bilen birigşip gowşak dissosirlenýän birleşmeleri ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$) ýa-da ereýjiligi pes bolan maddalary (meselem $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$) emele getirmegindedir.

Konduktometrik titrlemegiň duýgurlygy başdaky birigişýän we soň emele gelýän ionlaryň tizlikleriniň tapawudyna baglydyr. Şol tapawut näçe uly bolsa, şonça-da bu usulyň duýgurlygy ýokarydyr. H_3O^+ we OH^- ionlaryň tizlikleri beýleki ionlaryňkydan has uly bolany sebäpli konduktometrik usuly esas – kislota titrlemesi üçin ulanylanda örän ýokary duýgurlygy bilen tapawutlanýar.

Suratda güýçli kislota ergini güýçli esasyň ergini bilen titrlenende elektrik geçirijiliginiň üýtdeýşi görkezilen; mysal üçin, duz kislota kaliý gidrooksidiniň ergini bilen neýtrallaşdyrlanda geçýän reaksiýa:



ýa-da ion görnüşinde: $\text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{K}^+ + \text{OH}^- = \text{K}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$

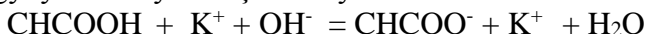


Netijede erginde has tiz H^+ ionlary haýal K^+ ionlaryna çalyşylýar, ol bolsa elektrik geçirijiliginiň peselmegine getirýär (egriň *ab* kesimi). Ekwiwalent nokadynda (*b*), ýagny ergin doly neýtrallaşanda elektrik geçirijiligi minimum bahasyna ýetýär (bu nokatda sistemanyň elektrik geçirijiligi diňe K^+ we Cl^- ionlarynyň tizlikleri bilen kesgitleýär). Ondan soň erginde has tiz OH^- ionlarynyň emele gelmeginiň hasabyna

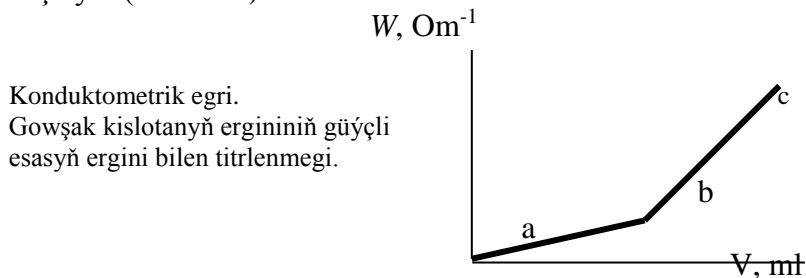
elektrik geçirijiligi ýenede artyp başlaýar (*bc* kesim). Egriden ekwiwalent nokady (V_a) tapylandan soň belli bolan $V_k * N_k = V_{aş} * N_{aş}$ deňlemeden kislotanyň

erginiň konsentrasiýasyny (N_k) hasaplap bolýar. Bu deňlemede V_k – kislotanyň nusgalyk üçin alnan göwrümi; $N_{aş}$ – aşgaryň konsentrasiýasy.

Gowşak kislota güýçli esas bilen, mysal üçin uksus kislotasy kaliý gidroksidi bilen titrlenende ilki erginiň elektrik geçirijiligi haýallyk bilen ulalýar (suratda *ab* kesim). Beýle bolmagy ionlara az–kem dissosirlenýän kislotanyň, ergin tetrlenende emele gelyän doly dissosirlenýän duz bilen çalyşylýanlygynyň hasabyna düşündirilýär:

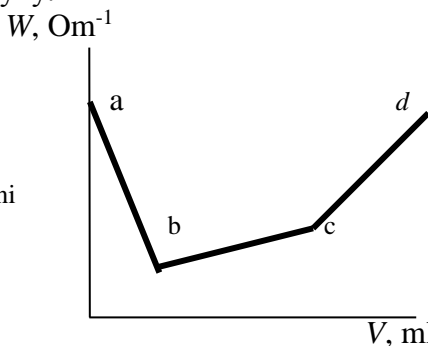


Ekwiwalent (*b*) nokada ýetilenden soň (gowşak kislota doly neýtrallaşýar) tizligi has ýokary bolan OH^- ionlarynyň köpelmiginiň hasabyna erginiň elektrik geçirijiligi çalt ulalyp başlaýar (*bc* kesim).



Konduktometrik usuly güýçleri dürli bolan iki sany kislotanyň garyndysaýny titlemekde hem ulanylýar. Onuň titleme egrisinde (surat sret) iki sany döwülme alynýar. Birinji döwülme güýçli kislotanyň konsentrasiýasyna degişli ekwiwalent (*b*) nokadyny berýär; ikinji döwülme (*c* nokady) bolsa – gowşak kislotanyňkyny.

Konduktometrik egrî.
Gowşak we güýçli kislotalaryň garyndysynyň güýçli esasyň ergini bilen titrlenme egrisi



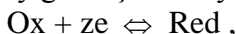
ab Kesimiň dowamynda güýçli kislota titrlenip tiz H^+ ionlar azalýar, *b* nokatda ol doly neýtrallaşýar. *bc* Kesimde gowşak kislotanyň doly dissosirleşýän duzynyň emele gelmeginiň hasabyna elektrik geçirijiligi birneme galyp başlaýar. Konduktometrik egride döwülme ýeri bolan *c* nokatda gowşak kislota doly neýtrallaşýar. *cd* Kesimde tiz OH^- ionlarynyň hasabyna erginiň elektrik geçirijiligi has çalt ulalýar. Şeýlelikde, bu usulyň kömegi bilen iki kislotanyň garyndysynda olaryň her biriniň konsentrasiýasyny aýratynlykda kesgitlep bolýar. Ol bu usulyň artykmaçlyklarynyň biridir.

Elektrik hereketlendiriji güýji (EHG) we elektrod potensialy

Wodorod şkalasynda elektrod potensialy.
Elektrod reaksiýalarynyň ýazylyş düzgüni.
Galwaniki elementiň EHG, onuň potensial kesgitleýji ionlaryň işjeňligine baglylygy. Nernst deňlemesi.

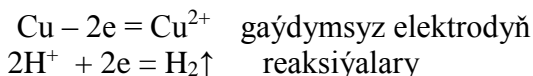
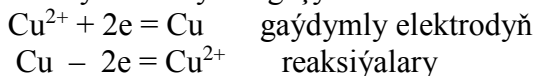
Elektrod azyndan iki sany fazadan ybarat bolan özboluşly elektrohimiýa sistemadyr. Fazalar araçäginde elektrod prosesi, ýagny fazalaryň komponentleriniň arasynda reaksiýa geçýär. Onuň netijesinde elektrik zarýadlar bir fazadan beýlekisine geçýärler. Şonda fazalaryň her biri elektrik zarýadyny kabul edýär, olaryň arasynda **ikileýin elektrik gatlagy** we oňa degişli **potensial** döreýär. Zarýadlanan bölejikleriň bir fazadan beýlekisine geçmekligi ol bölejikleriň elektrohimiýa potensiallarynyň şol fazalarda deň dälligi bilen düşündirilýär.

Elektrod prosesleri okislenme – dikelme (gaýtarylma) reaksiýalarydyr. Umumy görnüşde olary şeýle ýazýarlar.



bu erde Ox – maddanyň okislenen görnüşi; Red – onuň dikelen (gaýtarylan) görnüşi.

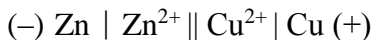
Gaýdymly (öwrülüşikli) we gaýdymсыz (öwrülüşiksiz) elektrodلary tapawutlandyrylar. Gaýdymly elektrodلarda elektrik togyň ugrunyň üýtgemegi bilen garşylyklaýyn reaksiýa geçip başlaýar; gaýdymсыz elektrodلarda bolsa birek–birege garşylyklaýyn bolmadyk reaksiýalar geçýärler:



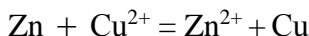
Gaýdymly elektrodlardan gaýdymly elektrohimiiki zynjyr, ýagny galwaniki element düzüp bolýar. Zynjyryň umumy reaksiýasy:



Gaýdymly zynjyra mysal hökmünde Daniel –Ýakobi elementini



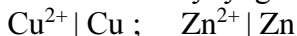
görkezmek bolýar. Ol zynjyryň reaksiýasy :



Elektroimiki sistemalar sihematiki ýazylanda, şeýle-de olarda geçýän reaksiýalaryň deňlemeleri ýazylanda aşakdaky düzgünleri berjaý etmeli:

1. elektrodlar (ýarymelementler) üçin;

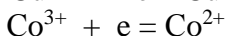
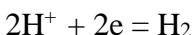
– wertikal çyzykdan çep tarapda erginde bar bolan maddalary, sag tarapda bolsa beýleki fazany emele getirýän maddalary, ýa-da elektrod materialyny görkezýärler:



Eger-de bir fazada birnäçe madda bar bolsa, onda olary otur bilen bölüp görkezmeli:

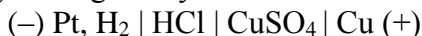


– elektrod reaksiýasynyň deňlemesi ýazylanda çep tarapda maddanyň okislenen görnüşini we elektronlary erleşdirmeli, sag tarapynda bolsa maddanyň dikelen görnüşini:



2. elektrohimiiki (galwaniki element) zynjyr üçin:

– çep tarapda potensialy has otrisatel bolan elektrody erleşdirýärler; eger-de elektrodalaryň erginleri birek – birek bilen galtaşýan bolsalar, onda ýazgyda olaryň arasyndy diňe bir wertikal çyzygy bilen görkezýäler:



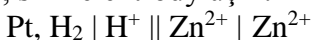
Erginleriň – arasynda duz köprüsi goýulan bolsa, olaryň arasynda iki sany wertikal çyzyk goýýarlar:



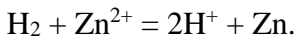
Elektrodyň esasy elektrik häsiýetnamasy onuň potensialydyr. Elektrohimiiki zynjyryňky bolsa onuň elektrik hereketlendiriji güýjidir (EHG).

Häzirki zamanda aýratyn elektrodyň potensialyny kesgitlemek boýunça hiç hili teoriýa we tejribe usullary tapylmady. Şol sebäpli dürli – dürli hasalamalar üçin elektrod potentsiallarynyň şertleýin bahalaryndan peýdalanylýar. Elektrod potentsiallaryny wodorod şkalasynda aňlatmak kabul edilen. **Standart wodorod elektrodynyň potensialy hemme temperaturada nola deň diýip hasap edilýär. Şeýlelikde standart wodorod elektrody baş deňeşdirme elektrody bolup hyzmat edýär (wodorod ionlarynyň ergindäki aktiwligi bire deň, gaz görnüşli wodorod 1 atm basyş bilen erginiň içinden geçirilýär).**

Berilen elektrodyň potensialynyň alamatyny wodorod şkalasynda kesgitlemek üçin wodorod elektrodyny çep tarapda görkezip, öwrenilýän sistemany elektrohimiiki zynjyr ýaly edip ýazýarlar. Meselem, sink elektrody üçin:



Elektrohimiiki zynjyrlary ýazmaklygyň düzgünine laýyklykda reaksiýanyň deňlemesi:



Şonda zynjyryň EHG – iniň položitel bolmagy üçin zynjyryň içinde elektrik togy çepden saga tarap geçmeli. Emma, hakykat ýüzünde zynjyryň içinde tok sagdan çepe akýar. Şol sebäpli seredilýän elementiň EHG – iniň, şeýle-de oňa deň bolan sink potensialynyň alamaty otrisatel hasap edilýär.

Elementiň EHG – i diýip gaýdymly elektrohimiiki zynjyryň elektrod potentsiallaryň tapawudyna aýdylýar. Elementiň EHG – ini kompensasiýa usuly bilen ölçeyärler. Onuň manysy öwrenilýän EHG – iň ululygyny normal element diýilýän kömekçi elementiň takyk belli bolan EHG – i bilen deňeşdirmekden ybaratdyr. Kömekçi element hökmünde Weston elementi ulanylýar. Ol elementiň EHG – i özüniň

hemişeligi we durnuklylygy bilen tapawutlanýar. Onuň temperatura baglylygy örän pes:

$$E_B = 1,01830 - 3,8 \cdot 10^{-5} (T - 293).$$

Egerde elektrohimiiki zynjyryň ýazgysynda element işlän wagty kationlar erginde çep elektroddan saga, şeýle-de elektronlar daşky zynjyr boýunça şol ugra tarap hereket edýän bolsalar, onda şol elektrohimiiki elementiň EHG – i položitel hasap edilýär. Şonda çep elektrod otrisatel, sag bolsa položitel zaryada eýe bolýar.

Eger-de Daniel –Ýakobi elementi şertleýin şeýle



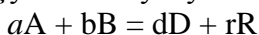
ýazylsa, onda elementiň EHG – i şertleyin otrisatel hasap edilýär.

Termodinamiki gaýdymly işleýän elektrohimiiki elementde basyş we temperatura hemişelik bolan şertlerde termodinamikanyň ikinji kanunyna laýyklykda Gibbs energiýasynyň üýtgemegi (W) maksimal peýdaly işe, ýagny elementden alynýan elektrik energiýa (zFE) deň:

$$W = -\Delta G = zFE$$

bu ýerde z – reaksiýa gatnaşýan elektronlaryň sany; F – Faradeý hemişeligi (96500 Kl/mol); E – elementiň elektrik hereketlendiriji güýji, W (ol elementiň iş edip bilijilik ukybyny kesgitleýär).

Elementde geçýän reaksiýany umumy görnüşde:



ýazyp, ol elementiň EHG – niň bahasyny tapalyň. Himiki reaksiýanyň izoterma deňlemesine laýyklykda bu reaksiýanyň Gibbs energiýasy

$$-\Delta G = RT(\ln K - \ln (a_D^d a_R^r / (a_A^a a_B^b))),$$

bu ýerde K – deňagramlyk konstantasy; a_D, a_R, a_A, a_B – reagentleriň başlangyç aktiwlikleri. Onda elementiň EHG – i üçin termodinamiki aňlatmany ýazyp bolýar:

$$E = (RT/(zF))(\ln K - \ln (a_D^d a_R^r / (a_A^a a_B^b))).$$

Bu aňlatma Nernst deňlemesi ady bilen bellidir.

Elektrodlaryň görnüşleri

Birinji we ikinji görnüşli elektrodlar.

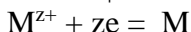
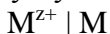
Okislenme - dikelme elektrodлары.

Elektrod potentsiallarynyň ionlaryň işjeňligine baglylygy.

Standart elektrod potentsialy.

A. I görnüşli elektrodlar. Bu elektrodларыň hataryna öz gezeginde dürli elektrodлар girýärler:

1) **kation boýunça gaýdymly elektrodлар.** Onuň shematiki ýzylyşy we reaksiýasy:



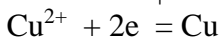
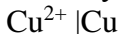
Elektrodyň potentsialy Nernst deňlemesi boýunça:

$$\varphi_{M^{z+} | M} = \varphi^{\circ}_{M^{z+} | M} + (RT/zF) \cdot \ln a_{+} = \varphi^{\circ}_{M^{z+} | M} + (0,059/z) \lg a_{+} \quad (T = 298 \text{ K})$$

bu ýerde a_{+} – ergindäki kationyň aktiwligi;

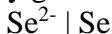
$\varphi^{\circ}_{M^{z+} | M}$ – elektrodyň standart potentsialy (ýagny $a_{+} = 1$ bolan şertlerde), onuň bahasy elektrodларыň köpüsi üçin ($T = 298 \text{ K}$ -de) kesgitlenen we tablisalarda berilýär. Mysal üçin, $\varphi^{\circ}_{Zn^{2+} | Zn} = -0,763 \text{ W}$. Arassa metalyň atomларыnyň aktiwligi bire deň diýip kabul edilýär.

Bu elektrodlara mysal häkmünde misiň duzynyň ergininde ýerleşdirilen mis plastinkasyny görkezmek bolar

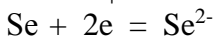


$$\varphi_{Cu^{2+} | Cu} = \varphi^{\circ}_{Cu^{2+} | Cu} + (0,059/2) \lg a_{Cu^{2+}} = \varphi^{\circ}_{Cu^{2+} | Cu} + 0,029 \lg a_{Cu^{2+}}$$
$$a_{Cu^{2+}} = \gamma_{\pm} m$$

2) **anion boýunça gaýdymly elektrodлар.** Bulara mysal edip selen elektrodyň görkezmek bolar:



onuň reaksiýasy:



we potentsialy: $\varphi_{Se^{2-} | Se} = \varphi^{\circ}_{Se^{2-} | Se} - (RT/zF) \cdot \ln a_{Se^{2-}}$;

ýa-da $\varphi_{Se^{2-} | Se} = -0,92 - 0,029 \lg a_{Se^{2-}} \quad (T = 298 \text{ K})$

Görnüşü ýaly anionyň aktiwliginiň ýokarlanmagy bilen elektrodyň potensialy peselýär.

I görnüşli elektrolaryň hataryna gaz we amalgama elektrodларыny hem goşýarlar. Gaz elektrodyna mysal edip wodorod elektrodyny görkezmek bolar:



Onda geçýän reaksiýa $\text{H}^+ + \text{e} = \frac{1}{2} \text{H}_2$

we oňa degişli potensial: $\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} = \varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}^\circ + (RT/F) \cdot \ln (a_{\text{H}^+}/P_{\text{H}_2}^{1/2})$

Belli bolşy ýaly wodorod elektrodynyň standart elektrody

$\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}^\circ = 0 \text{ W}$.

Onda $\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} = 0,059 \cdot \lg a_{\text{H}^+} - 0,059 \cdot \lg (P_{\text{H}_2})^{1/2} \quad (T = 298 \text{ K})$

Şeýle-de $\lg a_{\text{H}^+} = -\text{pH}$ göz önünde tutyp ýazyp bolýar:

$$\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} = -0,059 \cdot \text{pH} - 0,029 \cdot \lg P_{\text{H}_2} \quad (T = 298 \text{ K})$$

Indi amalgama elektrody barada. Amalgama elektrody berlen metalyň ionlary düzüminde bolan ergine ýerleşdirilen, şol metalyň amalgamasyndan ybarat bolan elektrohimiýa sistemadyr



Onda geçýän reaksiýa: $\text{M}^{z+} + z\text{e} = \text{M}(\text{Hg})$

we oňa degişli potensial :

$$\varphi_{\text{M}^{z+}|\text{M}, \text{Hg}} = \varphi_{\text{M}^{z+}|\text{M}, \text{Hg}}^\circ + (RT/F) \cdot \ln (a_{\text{Cd}^{2+}}/a_{\text{M}(\text{Hg})})$$

bu ýerde $a_{\text{Cd}^{2+}}$ we $a_{\text{M}(\text{Hg})}$ – metal ionlarynyň degişlilikde suw ergininde we amalgamada aktiwlikleri.

Bu elektrodlara mysal edip kadmiý – amalgama elektrodyny görkezmek bolar:



$$\varphi_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}, \text{Hg}} = \varphi_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}, \text{Hg}}^\circ + 0,029 \cdot \lg (a_{\text{Cd}^{2+}}/a_{\text{Cd}(\text{Hg})})$$

B) II görnüşli elektrodlar. Bu elektrod özüniň kyn ereýän birleşmesi bilen ötülen we şol birleşmäniň aniony bilen birmenzeş aniony bolan oňat ereýän duzuň erginine ýerleşdirilen metaldan ybarat bolan elektrohimiýa sistemadyr:



Onda geçýän reaksiýa : $\text{MA} + z\text{e} = \text{M} + \text{A}^{z-}$

we oňa degişli potensial:

$$\varphi_{\text{A}^{z-}|\text{MA}} = \varphi_{\text{A}^{z-}|\text{MA}}^\circ + (RT/F) \cdot \ln (a_{\text{MA}}/(a_{\text{M}} \cdot a_{\text{A}^{z-}}))$$

bu ýerde a_- – A^{z-} anionyň ergindäki aktiwligi; a_M – metalyň aktiwligi; a_{MA} – kyn ereýän birleşmäniň aktiwligi. Gaty maddalaryň aktiwlikleri (a_M we a_{MA}) 1- e deň diýip kabul edilýär. Onda $\phi_{A^{z-} | MA} = \phi_{A^{z-} | MA}^\circ + (RT/F) \cdot \ln(1/a_-)$ ýa-da $\phi_{A^{z-} | MA} = \phi_{A^{z-} | MA}^\circ - (RT/F) \cdot \ln a_-$.

II gärnüşli elektrodlar elektrohimiýa ölçeg işlerinde deňeşdirme elektrody hökmünde giňden ulanylýar. Sebäbi olaryň potensiallary ýeterlik derejede durnukly.

Bu elektrodlara mysal edip kalomel we hlor – kümüş elektrodларыny görkezmek bolar. Kalomel elektrodyny şeýle ýazýarlar:



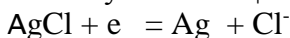
Onuň reaksiýasy: $\frac{1}{2}Hg_2Cl_2 + e = Hg + Cl^-$

we potensialy: $\phi_{Cl^- | Hg_2Cl_2} = \phi_{Cl^- | Hg_2Cl_2}^\circ - (RT/F) \cdot \ln a_{Cl^-}$

ýa-da $\phi_{Cl^- | Hg_2Cl_2} = 0,268 - 0,059 \lg a_{Cl^-}$ ($T = 298 K$)

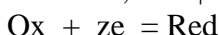
Adatça kalomel elektrodyny taýýarlamak üçin kaliý hloridiniň dürli konsentrsiýaly (0,1 m, 1,0 m we doýgun) erginlerini ulanýarlar. 298 K- de olaryň potensiallary kesgitlenen we tablisalarda berilýär: 0,334 W, 0,28 W we 0,24 W.

Hlor-kümüş elektrody: $Cl^- | AgCl, Ag$



$\phi_{Cl^- | AgCl} = 0,222 - 0,059 \lg a_{Cl^-}$ ($T = 298 K$)

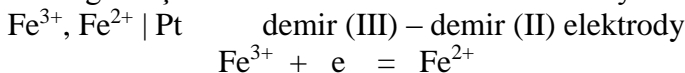
Ç) **Okislenme – dikelme elektrodлары.** Belli blşy ýaly elektrodyň potensialyny kesgitleýän reaksiýalaryň hemmesi okislenme – dikelmedirler. Emma şoňa garamazdan sada maddalar, ýagny gazlar, metallar gatnaşmazdan geçýän reaksiýalary bolan elektrodлары aýratyn topara bölmeklik kabul edilen we olara okislenme – dikelme (redoksi) elektrodлары diýip at berlen. Şeýlelikde, **redoksi elektrod** berilen maddanyň okislenen we gaýtarylan (dikelen) görnüşleri düzüminde bolan ergine ýerleşdirilen inert metaldan (esasan platinadan) ybarat sistemadyr. Ony umumy gärnüşde şeýle ýazýarlar:



onuň potensialy:

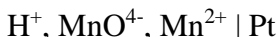
$$\varphi_{\text{Ox, Red}} = \varphi^{\circ}_{\text{Ox, Red}} + (0,059/z) \cdot \lg(a_{\text{Ox}}/a_{\text{Red}}) \quad (T = 298 \text{ K})$$

bu ýerde a_{Ox} we a_{Red} – maddanyň deňşililikda okislenen we dikelen görnüşleriniň aktiwlikleri. Bu elektroda mysal:



$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} = \varphi^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} + 0,059 \cdot \lg(a_{\text{Fe}^{3+}}/a_{\text{Fe}^{2+}})$$

Redoksi elektrolaryň has çylşyrymlylary hem bar. Olara mysal edip MnO_4^- we Mn^{2+} ionlaryndan ybarat bolan sistemany görkezmek bolar:



Görnüş i ýaly bularda zarýadyny üýtgetýän ionlardan başga H^+ iony hem reaksiýa gatnaşýar:



Onda onuň potensialy:

$$\varphi_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}} = \varphi^{\circ}_{\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}} + (0,059/5) \cdot \lg(a_{\text{MnO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^8 / a_{\text{Mn}^{2+}}^8)$$

Bular ýaly elektrodalaryň reaksiýalarynyň deňlemelerini tablisalardan peýdalanyp ýazmaklyk maslahat berilýär (goşundy 2).

Elektrohimiki zynjyrlaryň görnüşleri

Himiki zynjyrlar: iki we bir elektrolitliler.

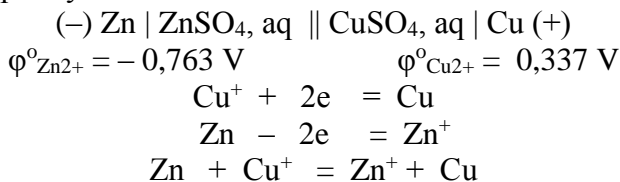
Konsentasion zynjyrlar: geçirmesi bolmadyklar we geçirmesi bolanlar.

Diffuziýa potensialy.

Elektrohimiki ulgamyň düzümine girýän elektrodalaryň tebigatyna we häsiýetlerine baglylykda himiki we konsentrasiýa zynjyrlaryny tapawutlandyryýarlar.

Himiki zynjyrlar. Bularda elektrodlar birek-birekden himiki häsiýetleri boýunça tapawutlanýarlar we elektrik energiýanyň çeşmesi bolup himiki reaksiýa hyzmat edýär. Himiki zynjyrlary hem öz gezeginde iki topara bölýärler: iki we bir elektrolitliler.

Iki elektrolitlilere mysal edip, sink - mis elementini görkezip bolýar:

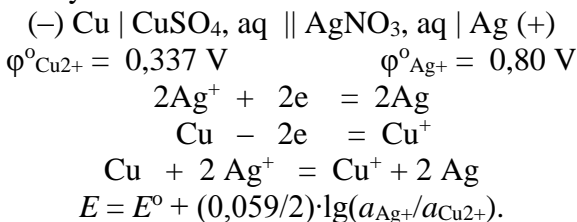


Görnüşü ýaly, okislenme görnüşde geçýän reaksiýasy bolan elektrod otrisatel, gaýtarylma görnüşde geçýän reaksiýasy bolan elektrod bolsa položitel hasap edilýär.

Galwaniki elementde geçýän himiki reaksiýanyň hasabyna döreýän EHG sag we çep elektrodларыň potentsiallarynyň tapawudy bilen kesgitlenýär:

$$\begin{aligned} E &= \varphi_{\text{Cu}^{2+}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}} = \varphi^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}} + (0,059/2) \cdot \lg a_{\text{Cu}^{2+}} - \varphi^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}} + \\ & \quad + (0,059/2) \cdot \lg a_{\text{Zn}^{2+}} \\ E &= E^{\circ} + (0,059/2) \cdot \lg(a_{\text{Cu}^{2+}}/a_{\text{Zn}^{2+}}). \end{aligned}$$

Ýene-de bir mysal:



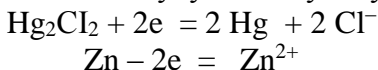
Görnüşü ýaly, bu elementde mis elektrody otrisatel polýus bolýar. Öňküde bolsa, ol položitel polýusdy. Beýle bolmagy, berlen elektrodyň elektrohimiki alamatynyň hemişelik bolman, eýsem, elementiň beýleki elektrodynyň potentsialyna baglydygyny aňladýar.

Bir elektrolitli himiki zynjyrlar iki görnüşde bolup bilýärler. Olaryň birinjisine mysal edip elektrodларыň I we II görnüşlilerinden düzülen elementi görkezip bolar: $(-) \text{Zn} | \text{ZnCl}_2, \text{aq} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg} (+)$

Bu elementde zink hloridiniň ergini elektrodларыň ikisi üçin hem umumy. Ergindäki kationlar zink elektrody üçin,

anionlar bolsa, kalomel elektrody üçin potensial kesgitleji ionlar bolup hyzmat edýärler.

Elementiň elektrodlarynyň reaksiýalary:



Elementiň umumy reaksiýasy

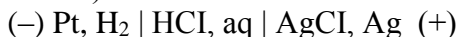
$$\text{Zn} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 = 2\text{Hg} + \text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^-$$

$$E = E^\circ - (0,059/2) \cdot \lg(a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2) = E^\circ - (0,059/2) \cdot \lg(a_{\pm})^3$$

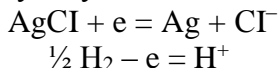
$$a_{\pm} = (a_+ \cdot a_-^2)^{1/3}; \quad a_{\pm}^3 = a_+ \cdot a_-^2$$

$$E = E^\circ - (3 \cdot 0,059/2) \cdot \lg(a_{\pm})$$

Ýene-de bir mysal (gaz elektrodyndan we II görnüşli elektroddan düzülen):



Bu elementde elektodlaryň ikisi üçin hem duz kislotasynyň ergini umumy elektrolit bolup hyzmat edýär. Elementiň elektrodlarynyň reaksiýalary:



Elementiň umumy reaksiýasy: $\text{AgCl} + \frac{1}{2} \text{H}_2 = \text{Ag} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

Eger-de $p_{\text{H}_2} = 1$ atm bolsa, onda ($T = 298$ K):

$$E = E^\circ - 0,059 \cdot \lg(a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}) = E^\circ - 0,059 \cdot \lg a_{\pm}^2; \quad a_{\pm} = (a_+ \cdot a_-)^{1/2}; \quad a_{\pm}^2 = a_+ \cdot a_-$$

ýa-da

$$E = E^\circ - 1,118 \lg a_{\pm};$$

$\text{pH} = -\lg a_{\pm}$ gatnaşygy göz önünde tutup:

$$E = E^\circ + 1,118 \cdot \text{pH};$$

$$\text{pH} = (E - E^\circ)/1,118$$

erginiň pH-ny hasaplap bolýar. Bu gatnaşyklardan duz kislotasynyň berlen konsentrasiýaly ergininiň ortaça aktiwlik koeffisientini (γ_{\pm}) hem hasaplap bolýar:

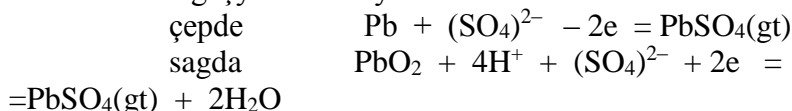
$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m, \quad \gamma_{\pm} = m / a_{\pm}$$

Bir elektrolitli himiki zynjyrlaryň ikinji görnüşinde elektrodlarynyň ikisinde hem reaksiýalar elektrolitiň anionynyň gatnaşmagynda geçýärler. Oňa mysal edip, gursun akkumulýatorynda geçýän elektrod reaksiýalaryny görkezip

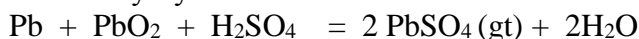
bolýar. Bu akkumulýator kükürt kislotasynyň erginine gurşun we gurşun dioksidi ýerleşdirilip, alnan galwaniki elementleriň birnäçesinden düzülen himiki tok çeşmesidir:



Elektrodlarda geçýän reaksiýalar:



Elementiň reaksiýasy:

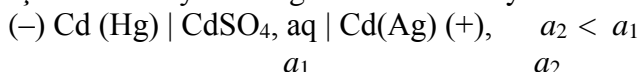


Bu reaksiýa öwrülişikli geçýär. Akkumulýator tok çeşmesi hökmünde işlände reaksiýa çepden saga özakymyna geçýär, himiki energiýa elektrik energiýasyna öwrülýär. Peýdaly iş bitirilýär, akkumulýatoryň EHG-i peselýär, ýagny zarýadsyzlanýar. Akkumulýatory başlangyç durkuna eltmek üçin daşky tok çeşmesinden peýdalanylýar, reaksiýany garşylyklaýyn tarapa geçeriýaly edilýär. Ulgam gaýtadan zarýadlanýar.

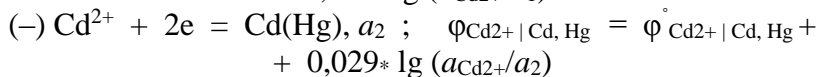
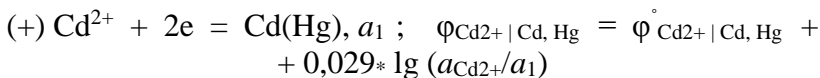
Konsentrasiýa zynjyrlary. Tebigaty boýunça birmeňzeş bolup diňe elektrod reaksiýasyna gatnaşýan maddalaryň aktiwlikleri boýunça tapawutlanýan iki sany elektroddan ybarat bolan elektrohimiki sistema **konsentrasiýa zynjyry** diýilýär. Bu zynjyrdaky elektrik energiýasy maddalaryň konsentrasiýalarynyň deňleşme işliniň hasabyna alynýar. Olary öz gezeginde iki topara bölýärler: geçirmesi bolmadyklar we geçirmesi bolanlar.

Geçirmesi bolmadyk zynjyrlary dürli usullar bilen düzüp bolýar:

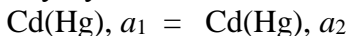
a) tebigaty boýunça birmeňzeş bolan, emma konsentrasiýalary boýunça tapawutlanýan we şol bir elektrolit erginine ýerleşdirilen iki sany amalgama elektrodларыndan. Musal üçin: kadmiý – amalgama elektrodларыndan:



Elektrodларыň reaksiýalary we potensiallary:



Elementiň umumy reaksiýasy we EHG – i:



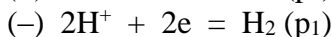
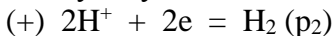
$$E = (\varphi_{\text{Cd}^{2+} | \text{Cd, Hg}})_{\text{sag}} - (\varphi_{\text{Cd}^{2+} | \text{Cd, Hg}})_{\text{çep}} = 0,029 \lg(a_1/a_2)$$

Görnüşi ýaly, bu zynjyrdaky elektrik energiýasy elektrodlardaky kadmiý amalgamasynyň aktiwlikleriniň ($a_2 > a_1$) deňleşme prosesiniň hasabyna alynýar. Himiki reaksiýa geçmeýär. EHG elektrodларыň standart potensiallaryna bagly däl.

b) tebigaty boýunça birmeňzeş bolan, emma elektrolarda gazyň basyşlary bilen tapawutlanýan we şol bir elektrolit erginine ýereleşdirilen iki sany gaz elektrodларыndan.

Mysal, $(-) \text{Pt, H}_2 | \text{HCl, aq} | \text{H}_2, \text{Pt} (+)$

bu elementiň elektrod reaksiýalary:



Elementiň umumy reaksiýasy we onuň EHG – i:

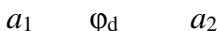


Bu zynjyrdaky EHG elektrodларыň standart potensiallaryna bagly däl. Elektrik energiýasy elektrodlardaky wodorodyň basyşynyň ($p_2 > p_1$) deňleşme prosesiniň hasabyna alynýar. Himiki reaksiýa geçmeýär.

Geçirmesi bolan konsentrasiýa zynjyry diýip iki sany birmeňzeş elektrodly we tebigaty boýunça birmeňzeş, emma konsentrasiýalary bilen tapawutlanyp gönümel araçäkleri bolan iki sany elektrolit erginli elemente aýdylýar. Erginler erkin garyşyp bilmez ýaly, adatça, olaryň arasynda äýjikli diafragma goýarlar.

Dürli konsentasiýaly elektrolit erginleriniň araçäginde diffuziýa potensialy atly potensial döreýär. Onuň döremegi kationyň we aninyň tizlikleriniň dürliligi bilen düşündirilýär.

Geçirmesi bolan konsentrasiýa zynjyryna mysal edip, iki sany kümüş elektrodyndan düzülen elementi

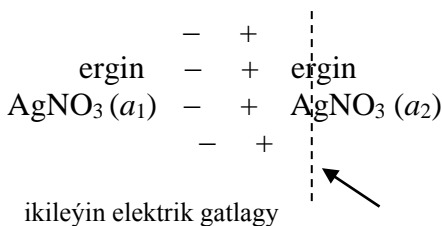


görkezip bolar.

$a_1 < a_2$ diýip hasap edilse erginleriň araçäginde AgNO_3 –ynyň ionlarynyň diffuziýasy sagdan çep geçär. Şonda NO_3^- - anionyň tizligi ($68,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) Ag^+ – kationyň tizliginden ($59,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) uly bolany üçin erginleriň araçäginde NO_3^- ionlar has çalt kesip geçär.

Şeýlelikde araçägiň çep tarapynda otrisatel zaryadlaryň, sag tarapynda bolsa položitel zaryadlaryň artykmaçlygy ýüze çykar. Başgaça aýdylanda bu ýerde ikileýin elektrik gatlagy we diffuziýa potensialy döreýär:

Elektrohimiki zynžyrlarda diffuziýa potensialynyň dāremegi geçirilýān fiziki- himiki barlag işleriniň takyklygyny peseldýār. Şonuň üçin ony āýyrmaklygyň aladasyny edýārler. Şol masksat bilen iki erginiň araçäginde duz kāprüsini ýerleşdiýārler.



Adatça, ony KCl – iniň doýgun ergini bilen doldurýarlar. Şonda diffuziýa potensialynyň peselmegi ol duzuň ionlarynyň (K^+ , Cl^-) tizliklerinde ($69,9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $73,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) uly tapawudyň ýoklygy bilen düşüdirilýār.

Galwaniki elementiň EHG – ni we elektrodyň potensialyny ölçemek

Kompensasiýa usuly. Weston elementi (normal element).
Deňşdirme elektrodлары.

Galwaniki element diýip himiki reaksiýany geçirmegiň hasabyna elektrik toguny almaga mümkinçilik berýän azyndan iki sany elektroddan ybarat bolan gurala aýdylýar. Onuň esasy häsietnamalarynyň biri – EHG, ýagny elektrodларыnyň arasyndaky potensiallaryň maksimum tapawudy. Bular ýaly tapawut bolsa diňe galwaniki element deňagramlylyk şertlerinde duran ýagdaýynda bolup bilýär. Galwaniki elementiň EHG – i onuň peýdaly iş ukybyny kesgitleýär. Hakykatdan-da:

$$W = - \Delta G = zFE$$

Başga şertlerde, ýagny elementiň üstünden elektrik togy geçýän halatda deňagramlyk buzulýar, onuň elektrod potensialларыnyň tapawudy maksimum baha eýe bolmaýar. Ol EHG – ine deň däl, oňa naprýaženiýe, ýa-da güýjenme diýilýär.

Şeýlelikde, EHG –ini ölçemekligiň esasy şerti elementiň üstünden geçýän tok örän az mukdarda bolmaly ýa-da düýbinden geçmeli däl. Şonuň üçin adaty woltmetr bilen EHG – ini ölçäp bolmaýandygyny bellemek gerek. Sebäbi ölçeg işlerini geçirmek üçin woltmetr elektrohimiýa sistema sapýlanda onuň üstünden tok geçmeginiň hasabyna peýkamjyk süýşip potensialларыň tapawudyny kesgitleýär. Olar ýaly bolanda galwaniki elementiň deňagramlygy bozulýar.

EHG ölçemekligiň kompensasiýa usuly sistemanyň üstünden geçýän toguň güýji nola deň bolan şertlerde potensialларыň tapawudyny kesgitlemäge mümkinçilik berýär. Suratda galwaniki elementiň EHG ölçemegiň kompensasiýa shemasy görkezilen. Ol daşky hemişelik tok çeşmesinden (B), reahorddan (RB), ýokary duýgurlygy bolan galwanometrden (G), normal elementden (W.E.), öwrenilýän elementden (G.E.),

çalşyýydan (Ç), gysga wagtlaýyn sapýýydan (A) we hereketli kontaktdan (K) ybarat. Bu usul daşky tok çeşmesiniň EHG – i bilen ölçenilýän

EHG – i kompensirlemäge esaslanan. Zynjyr açaryň kömegi bilen sapýlanda batareýanyň EHG tutuşlygyna RD reahordda peselýär. Reahord – uzaboýuna deň derejede üýtgeýän sim görnüşli garşylyk, lineýka dartylygy. Ol ýerde naprýaženiýanyň uza boýuna peselmegi onuň uzynlygyna göni proporsional. Hereketli kontaktyň kömegi bilen reahorddan potensiallar tapawudynyň (0-dan E_B aralygynda) islendigini geregiňçe alyp bolýar (E_B –batareýanyň EHG – i).

Elektrik zynjyra öwrenilýän element özüniň EHG – i bilen batereýäniň EHG – niň garşysyna bolar ýaly edip sapýlýar. Şol maksat bilen batereýa we element birek – birege birmeňzeş polýuslary bilen sapýlýarlar (shema seret).

Hereketli kontakty RD reahord boýunça süýşürüp we aram–aram (A) açar bilen zynjyry çatyp ölçenilýän EHG – i takyk kompensirläp bolýan ýeri tapýarlar: şonda gapdal zynjyrdan tok geçmeýär; ony galwanometriň peýkamynyň nolda duranlygy bilen kesgitläp bolýar. Aýdalyň kompensiya (K) nokatda amala aşdy. Onda elektrik shemanyň bu ýagdaýy üçin şeýle proporsiýa düzüp bolýar:

$$\begin{aligned} E_B &= RD \\ E_{G.E} &= RK \\ E_{G.E} &= E_B \cdot RK/RD \end{aligned}$$

bu ýerde $E_{G.E}$. we E_B – degişlilikde elementiň we batereýanyň EHG–leri.

Alnan deňlemenden gönümel $E_{G.E}$ bahasyny hasaplap bolmaýar, sebäbi, E_B belli däl ululyk. Şonuň üçin gapdal zynjyra öwrenilýän elementiň ornuna, (Ç) çalşyjnynyň kömegi bilen EHG–i takyk belli bolan ýörite normal (weston) elementini sapýarlar. Onuň EHG – ini hem öňki ýaly edip

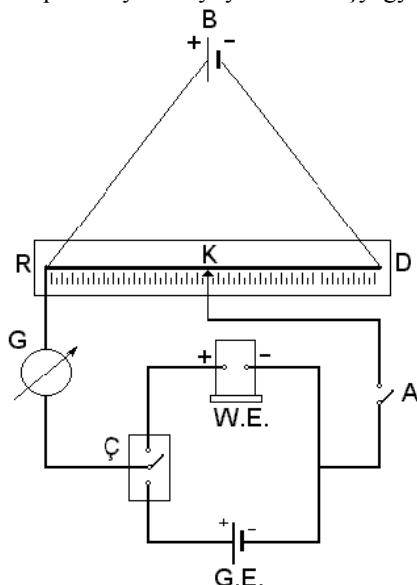
kompýensirleýärler. Goý kompensasiýa (K') nokatda boldy diýeliň. Onda: $E_{W.E} = E_B \cdot RK'/RD$

Soňky deňlemeleri deňeşdirip alýarys:

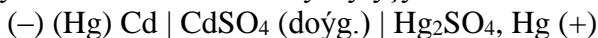
$$E_{G.E} = E_{W.E} \cdot RK/RK'$$

Bu deňlemeden $E_{G.E}$ hasaplap bolýar.

Kompensasiýa usulynyň elektrik çyzgysy



Ölçeg işlerinde normal element hökmünde Weston elementini ulanýarlar. Onuň bir elektrody kadmiý sulfatynyň doýgun erginine ýerleşdirilen 12,5 % -li kadmiý amalagamasyndan ybarat sistema. Beýlekisi – simap sulfat elektrody. Elementiň shematiki ýazylyşy:



Bu elementiň EHG ýokary derejede durnuklylygy we temperatura koeffisientiniň örän pesligi bilen tapawutlanýar

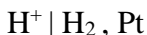
$$E = 1,018 - (T - 293) \cdot 4,0 \cdot 10^{-5}$$

Weston elementiniň reaksiýasy:



Ölçeg işlerinde bu element zynjyra diňe gysga wagtlaýyn sapmak üçin niýetlenendigini bellemek gerek.

Häzirki wagtda elektrod potentsiallarynyň absolýut ululyklaryny kesgitlemegiň hiç hili usuly tapylanok. Şonuň üçin praktiki maksatlar bilen şertli ululyklardan peýdalanýarlar. Şertleýin elektrod potentsiallaryny wodorod şkalasynda aňlatmaklyk kabul edilen. **Şol maksat bilen esasy deňeşdirme elektrody hökmünde standart wodorod elektrodyny ulanýarlar.** Onuň potentsialyny hemme temperaturada nola deň diýip alýarlar.



$$a_{\text{H}^+} = 1, p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$$

$$\varphi_{\text{H}_2}^\circ = 0$$

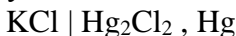
Berlen elektrodan we standart wodorod elektrodynyň düzülen galwaniki elementiniň EHG – ine şertleýin elektrod potentsialy diýilýär. Ol element shematiki ýazylanda hökmany suratda çep tarapda standart wodorod elektrodyny görkezýärler: Meselem: $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{H}^+ || \text{CuSO}_4 | \text{Cu}$

$$\varphi_{\text{H}_2}^\circ = 0 \quad \varphi_{\text{Cu}} - ?$$

Şeýlelikde elektrod potentsiallaryna galwaniki elementleriň aýratyn bir görnüşi hökmünde garamak bolýar

$$E = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{H}_2}^\circ = \varphi_{\text{Cu}}$$

Deňeşdirme elektrody hökmünde 2 – nji görnüşli elektrodlar hem giňden ulanylýar. Olar özleriniň potentsiallarynyň durnuklylygy bilen tapawutlanýarlar. Şolar ýaly elektrod bolup, mysal üçin, kolomel we hlor – kümüş elektrodлары hyzmat edýärler:

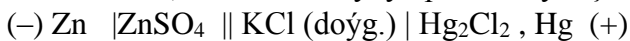


$$\varphi = \varphi^\circ - (RT/F) \cdot \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Görnişi ýaly olaryň potentsiallary ergindäki hlor ionlarynyň aktiwligine bagly. Wodorod şkalasynda olaryň potentsiallary hlor ionynyň dürli konsentrasiýalary üçin takyk kesgitlenen we tablisalarda berilýärler. Mysal üçin, KCl

doýgun ergininde 298 K – de kalomel elektrodynyň potensialy 0,241 W – a, hlor – kümüşiňki bolsa 0,222 W – a deň.

Şol elektrodalaryň kömegi bilen öwrenilýän elektrodynyň potensialyny ölçemek üçin degişli galwaniki element düzýärler. Meselem , sink elektrodynyň potensialy ölçenende :



$$\varphi_{\text{Zn}} - ?$$

$$\varphi_{\text{K}} = 0,241$$

W

$$E = \varphi_{\text{K}} - \varphi_{\text{Zn}} ; \quad \varphi_{\text{Zn}} = \varphi_{\text{K}} - E = 0,241 - E$$

Galwaniki elementleriň EHG – ini ölçemeklige esaslanan elektrohimiýa usullar toplumyna potensiyometriýa diýilýär. Ol galwaniki elementde geçýän reaksiýanyň termodinamiki parametrlerini kesgitlemek üçin giňden ulanylýar:

$$\Delta G = -zFE$$

deňlemeden reaksiýanyň Gibbs energiýasy hasaplanýar. EHG – ni dürli temperaturalarda ölçemek bilen reaksiýanyň ΔS hasaplap bolýar:

$$d\Delta G/dT = -\Delta S;$$

$$d\Delta G/dT = -zF dE/dT$$

ýa-da:

$$\Delta S = zF dE/dT$$

Belli bolan deňlemeden:

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

alýarys:

$$-zFE = \Delta H - TzF dE/dT$$

ýa-da:

$$\Delta H = -nFE + TzF dE/dT$$

reaksiýanyň ýylylyk effektini tapyp bolýar. Elementiň standart EHG – ni bilmek bilen reaksiýanyň deňagramlyk konstantasyny kesgitläp bolýar:

$$\Delta G^\circ = -zFE^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -RT \lg K$$

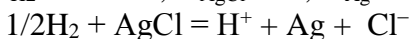
$$\lg K = zF \cdot E^\circ / RT$$

Şeýlelikde, elementiň EHG – ini ölçemek bilen reaksiýanyň ΔG , ΔH , ΔS , K tapmak mümkin. EHG – ini ölçemek bilen elektrolit ergininiň ortaça aktiwligini a_{\mp} we

ortaça aktiwlik koeffisientini γ_{\pm} kesgitläp bolýar: mysal üçin, HCl ergini üçin kesgitlemeler geçirmek maksady bilen biri wodorod ionlary H^+ , beýlekisi Cl^- ionlary boýunça gaýdymly (öwürlişikli) bolan elektrodlardan ybarat bolan galwaniki elementi düzýärler:



$$P_{H_2} = 1 \text{ atm.}; \quad a_{AgCl} = 1; \quad a_{Ag} = 1$$



$$a_{\pm} = (a_{H^+} \cdot a_{Cl^-})^{1/2}$$

gatnaşygy göz önünde tutup ýazýarys:

$$E = E^{\circ} - (2 \cdot RT/F) \cdot \ln a_{\pm}$$

Eger-de $T = 298 \text{ K}$ bolsa:

$$E = E^{\circ} - 0,118 \cdot \lg a_{\pm}; \quad \lg a_{\pm} = (E - E^{\circ})/0,118$$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m; \quad \gamma_{\pm} = a_{\pm}/m$$

Güýçli elektrolitler üçin γ_{\pm} termodinamiki parametrleriň esasyalarynyň biri bolup durýar; elektrolitleriň köpüsi üçin dürli konsentrasiýaly erginlerde γ_{\pm} kesgitlenen we tablisalarda berilýärler. Ol ulylyklar, mysal üçin, elektrod potensialy hasaplananda ulanylýar:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + (RT/(nF)) \cdot \ln a_{+}$$

Sink elektrody üçin $1,0 \text{ m ZnSO}_4$ erginde $\gamma_{\pm} = 0,043$ ($T = 298 \text{ K}$). Onda:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + 0,029 \lg \gamma_{\pm} m = -0,763 + 0,029 \cdot \lg(0,043 \cdot 1)$$

$$\varphi = -0,805 \text{ W.}$$

Erginiň pH – ny potensiometrlik usul bilen kesgitlemek üçin dürli elektrodlardan peýdalanýarlar. Mysal üçin, wodorod, hingigron we aýna. Olara pH – y ölçemek üçin indikator elektrodлары hem diýilýär. Sebäbi olaryň potensiallary ergindäki H^+ ionlarynyň konsentrasiýasyna bagly. Mysal üçin, wodorod elektrodyna garalyň:

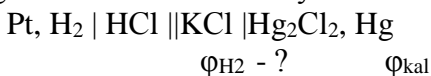


Eger-de p_{H_2} we $T = 298 \text{ K}$ bolsa:

$$\varphi_{H_2} = 0,059 \cdot \lg a_{H^+}; \quad pH = -\lg a_{H^+};$$

$$\text{Onda: } \varphi_{H_2} = -0,059 \cdot pH; \quad pH = -\varphi_{H_2}/0,059;$$

φ_{H_2} ölçmek üçin wodorod elektrodyndan we *həyşy* hem bolsa bir deňesdirme, mysal üçin, kalomel elektrodyndan galwaniki element düzýärler:



Bu elementiň EHG – ini ölçäp :

$$E = \varphi_{kal} - \varphi_{H_2} \quad \text{we} \quad \varphi_{H_2} = E - \varphi_{kal}$$

deňlemlerden wodorod elektrodynyň potesialyny hasaplaýarlar.

Himiki kinetika

Himiki reaksiýalaryň geçmeginiň termodinamiki we kinetiki ölçegleri.

Himiki reaksiýalaryň kinetikasyny tejribeleriň üsti bilen öwrenmegiň usullary.

Himiki reaksiýanyň tizligi we tizlik konstantasy, onuň tertibi we molekulýarlygy.

Himiki reaksiýalar öwrenilende himiki termodinamikanyň usullary bilen bur hatarda himiki kinetikanyň usullaryny hem giňden ulanýarlar. Himiki termodinamika reaksiýanyň ýyýylyk effektini hasaplamaga, şeýle hem reaksiýanyň berilen şertlerde geçip biljekdigini ýa-da gezip bilmejekdigini we gezip bilýän bolsa nähili çuňlykda geçjekdigini öňünden aýtmaga mümkinçilik berýär. Emma durmuşda reaksiýanyň geçmek mümkinçiligini bilmek ýeterlik bolman, eýsem onuň geçiş tizligini bilmek hem zerurdyr. Şol soraga himiki kinetika jogap berýär.

Himiki kinetika himiki prosesleriň geçiş mehanizmini we tizligini, şeýle-de olaryň dürli faktorlara baglylygyny öwrenýär.

Himiki reaksiýanyň tizligi w berlen komponentiň mukdarynyň göwrüm birliginde wagt birligi geçende üýtgemegi bilen kesgitlenýär:

$$w = \pm (1/v)(dn_i/dt)$$

bu ýerde n_i - berlen komponentiň V göwrümde reaksiýanyň başyndan t wagt geçenden soňky galan mukdary, mol.

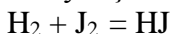
Egerde-de reaksiýa sistemasynyň göwrümi üýtgemeyän, ýagny $V = \text{const}$ bolsa, deňleme ýönekeýleşýär:

$$w = \pm dc_i/dt$$

we reaksiýanyň tizligi berlen maddanyň konsentrasiýasynyň (c_i) wagt birliginde üýtgemegi bilen kesgitlenýär.

Reaksiýanyň tizligi hemişe položiteldir. Emma reaksiýanyň geçmegi bilen başdaky maddalaryň konsentrasiýasy azalýan (suratda kinetiki egrisi 1) bolsa, reaksiýanyň önüminiňki bolsa artýar (kinetiki egrisi 2). Netijede dc_i/dt drobyň alamaty položitel, şeýle hem otrisatel bolup biler. Onuň alamaty reaksiýanyň tizligi haýsy hem bolsa bir önümiň (položitel alamat) ýa-da haýsy hem bolsa başdaky maddalaryň biriniň (otrisatel alamat) konsentrasiýasynyň üýtgemegi bilen kesgitlenmegine baglydyr. Şonuň üçin reaksiýanyň tizligi položitel bolar ýaly kinetiki deňlemede sag tarapyndaky alamat dc_i/dt drobyň degişli alamaty bilen alynýar.

Eger-de himiki reaksiýany belli bir deňleme bilen aňladyp bolýan bolsa, onda başdaky maddalaryň sarp edilme we önümleriň emele gelme tizlikleri özaralarynda ýönekeý stehiometrik gatnaşyklar bilen baglydyrlar. Meselem, aşakdaky reaksiýa boýunça:

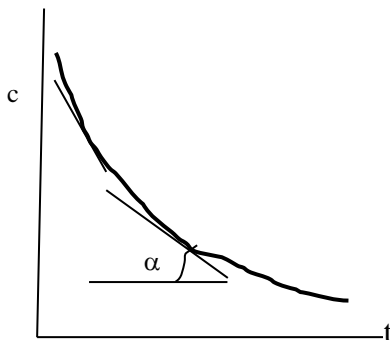


HJ emele gelme tizligi wodorodyň we ýodyň sarp edilme tizliginden iki esse uludyr (wodorodyň bir molyndan we ýodyň bir molyndan ýodly wodorodyň iki moly emele gelýär). Onda reaksiýa gatnaşýan maddalar boýunça reaksiýanyň tizligi

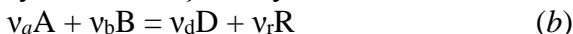
$$w = -dc_{\text{H}_2}/dt = -dc_{\text{J}_2}/dt = + (1/2)dc_{\text{HJ}}/dt$$

c

Reaksiýanyň dowamynda
başdaky maddanyň
konsentrasiýasynyň üýtgemegi



Şeýlelikde, reaksiýanyň tizligi şol reaksiýa gatnaşýan islendik maddanyň konsentrasiýasynyň wagt boýunça üýtgemegi bilen aňladylýar. Şolar ýaly tizlige **hakyky tizlik** diýilýär, ol reaksiýanyň berlen wagtdaky tizligini aňladýar. Onda aşakdaky



deňleme bilen geçýän reaksiýanyň tizligini şeýle aňladyp bolar:

$$w = - (1/v_a)dc_A/dt = - (1/v_b)dc_B/dt = + (1/v_d)dc_D/dt = + (1/v_r)dc_R/dt$$

bu ýerde v_a, v_b, v_d, v_r – stehiometrik koeffisientler.

Bulardan görnüşi ýaly reaksiýanyň tizligini öwrenmek üçin reaksiýa girýän maddalaryň hemmesiniň konsentrasiýasynyň üýtgeýşini yzarlamak hökman däl-de, eýsem diňe haýsy hem bolsa biriniňkini yzarlamak ýeterlikdir (reaksiýanyň başdaky maddalary, şeýle hem önümleri bolup biler).

Himiki kinetikada reaksiýanyň ortaça tizligi w diýen düşünje hem ulanylýar. Ol t_1 –den t_2 –ä çenli wagt aralygynda reagirleşýän maddanyň konsentrasiýasynyň c_1 den c_2 –ä çenli üýtgemegini aňladýar:

$$w = \pm (c_2 - c_1)/(t_2 - t_1)$$

Kinetiki hasaplamalarda bu düşüňjeleriň ikisinden hem peýdalanmaly bolýar.

Reaksiýanyň tizliginiň reagirleşýän maddalaryň konsentrasiýalaryna baglylygyny aňladýan **postulat** himiki kinetikanyň esasy kanunydyr: **ýagny her bir berlen wagtda reaksiýanyň tizligi reagenyleriň reaksiýasynyň deňlemesindeki stehiometrik koeffisientleri görkezme derejesinde bolan konsentrasiýalarynyň köpeltmek hasyjyna deňdir (massalaryň täsir edişme kanuny)**. Onda (b) reaksiýanyň tizligini şeýle aňladyp bolar:

$$w = k c_A^{va} c_B^{vb}$$

bu ýerde k – proporsionallyk koeffisienti, oňa reaksiýanyň **tizlik hemişeligi** diýilýär. Ol berilen reaksiýanyň reagirleşýän maddalaryň hersiniň konsentrasiýasy bire deň bolandaky tizligine deňdir. Şonuň üçin oňa reaksiýanyň **udel tizligi** hem diýilýär. Şeýlelikde tizlik hemişeligi belli bir şertlerde geçýän berilen reaksiýa üçin mahsus bolan hemişelikdir. Onuň ululygy reagirleşýän maddalaryň konsentrasiýasyna bagly bolman, eýsem diňe temperatura baglydyr. Reaksiýanyň tizligi bolsa hemişelik ululyk bolmaýar: ol reagentleriň konsentrasiýasyna bagly bolup, reaksiýanyň geçmegi bilen peselýär.

Tizlik hemişeligi dürli reaksiýalaryň tizliklerini deňeşdirmek üçin amatly ululykdyr. Şonuň üçin himiki kinetikada reaksiýalaryň tizligini öwrenmek üçin geçirilýän tejribeleriň hemmesinde diýen ýaly berilen şertlerde tizlik hemişeligini tapýarlar.

Tizlik hemişeliginiň san bahasynyň wagty we reagirleşýän maddalaryň konsentrasiýasyny aňlatmak üçin saýlap alnan birliklere baglydygyny bellemek gerek. Tizlik konstantasynyň ölçeg birligi ony hasaplamak üçin ulanylýan kinetiki deňleme bilen kesgitlenilýär, başgaça aýdanynda **reaksiýanyň tertibine** baglydyr. **Reaksiýanyň tertibi** bolsa, şol reaksiýanyň kinetiki deňlemesine girýän konsentrasiýalaryň görkezme derejesi bilen kesgitlenýär. **Kinetiki deňleme** diýip reaksiýanyň tizligini reagirleşýän maddalaryň konsentrasiýalary bilen baglanyşdyrýan deňlemä aýdylýar

$$(w = k c_A^{v_a} c_B^{v_b}).$$

Kinetiki deňlemede (v_a) we (v_b) (b) reaksiýanyň deňşililikde A we B maddalar boýunça hususy tertipleridir. Reaksanyň umumy tertibi $n = a + b$. Reaksalar tertipleri boýunça nolunjy ($n = 0$), birinji ($n = 1$), ikinji ($n = 2$), üçünji ($n = 3$), şeýle hem drob ululykda bolup bilýärler.

Himiki öwrülişmäniň bir elementar aktynda gatnaşýan bölejikleriň sany boýunça **reaksiýanyň molekulýarlygy** kesgitlenýär. Reaksalar şoňa baglylykda monomolekulýar, biomolekulýar we üçmolekulýar bolup bilýärler. Reaksiýanyň üçden ýokary molekulýarlygy bolmaýar. Şeýlelikde, reaksiýanyň molekulýarlygy onuň geçiş mehanizmi bilen baglansykly ululykdyr.

Diňe bir stadiýada geçýän elementar reaksiýanyň tertibi onuň molekulýarlygyna deňdir, sebäbi stehiometrik deňleme bular ýaly reaksiýanyň geçiş mehanizmine doly gabat gelýär. Umuman alnanda reaksiýanyň tertibi onuň tizliginiň konsentrasiýa bolan baglansygyny häsiýetlendirip, diňe empiriki, ýagny tejribeden tapylan ululyk bolany sebäpli reaksiýanyň molekulýarlygy bilen gabat gelmän hem bilýär.

Reaksiýanyň tertibiniň we onuň molekulýarlygynyň gabat gelmezliginiň sebäpleriniň biri reaksiýanyň çylşyrymly ýol bilen geçmegidir. Şol sebäpleriň ýene biri hem reaksiýa gatnaşýan maddalaryň haýsam bolsa biriniň has köp mukdarda alynmagydyr. Şonda şol reagentiň konsentrasiýasy reaksiýanyň dowamynda üýtgemän, hemişeligine galýar diýmek bolar. Şeýlilikde reaksiýanyň umumy tertibi berilen madda boýunça hususy tertibiň ululygyna peseler. Meselem, gandyň inwersiýasy ýa-da çylşyrymly efiriň suwda sabyňlaşmasy ýaly biomolekulýar reaksiýalar suwuň has köp mukdarda gatnaşmagynda kinetiki nukdaý nazardan birinji tertipli reaksiýalardyr.

Şeýlelikde, reaksiýanyň kinetiki deňlemesini reaksiýanyň stehiometrik deňlemesiniň esasynda çykarmak bolmaýar, ony diňe reaksiýanyň tizliginiň reagentleriň

konsentrasiýalaryna baglylygyny tejribelerde öwrenmek bilen alyp bolýar. Alnan kinetiki deňleme boýunça bolsa reaksiýanyň tertibi barada netije çykarýarlar. Reaksiýanyň tertibine görä ol deňlemeler dürli görnüşde bolýarlar .

Himiki kinetikanyň reaksiýanyň tizliginiň reagirleşýän maddalaryň konsentrasiýasyna baglylygyny öwrenýän bölümi **formal kinetika** ady bilen bellidir.

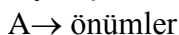
Gomogen himiki reaksiýalaryň kinetiki tarapdan toparlara bölünişi

I, II, III tertipli kinetiki gaýdymсыz reaksiýalar. Ol reaksiýalar üçin kinetiki deňlemeler. Ýarym öwrülişme (ýarym dargama) wagty (periody).

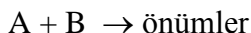
Reaksiýalaryň tertibini we tizlik konstantasyny tejribelerden kesgitlemek.

Birinji tertipli reaksiýalar. Bu reaksiýalaryň toparyna izomerleşme, maddalaryň gyzdyrylanda dargama we radioaktiw dargama reaksiýalary girýärler. Şeýle-de reagirleşýän maddalaryň biriniň konsentrasiýasynyň aşa köp bolanlygy sebäpli üýtgemän galýan şertlerinde geçýän bimolekulýar reaksiýalar hem birinji tertipli reaksiýalara degişlidirler (mysal üçin, gowşak erginlerde geçýän gandyň inwersiýasy ýa-da çylşyrymly efiriň suw bilen sabynlaşma reaksiýasy).

Birinji tertipli reaksiýa üçin



ýa-da A madda boýunça birinji tertipli formal tarapdan ýönekeý reaksiýa üçin



(B maddanyň konsentrasiýasy üýtgemän galýar diýip hasap edilýär) tizlik

$$-dc/dt = k \cdot c$$

differensial deňleme bilen aňladylýar.

Integrirlenende alynýar:

$$\ln c = -kt + \ln c_0,$$

ýa-da

$$\ln c = (-k / 2,3) t + \lg c_0.$$

Onda tizlik hemişeligi

$$k = (1/t) \cdot \ln(c_0/c) = (2,3/t) \cdot \lg(c_0/c),$$

bu ýerde c_0 – A maddanyň başdaky konsentrasiýasy (reaksiýa başlanmanka) ; c – şol maddanyň reaksiýanyň başyndan t wagt geçenden soňky konsentrasiýasy; k – reaksiýanyň tizlik hemişeligi, onuň ölçeg birligi (wagt)⁻¹.

Birinji tertipli reaksiýalar kinetiki tarapdan öwrenilende deňlemä konsentrasiýalar gatnaşyk görnüşinde girýändikleri sebäpli, konsentrasiýalaryň ornyna, olara proporsional halda üýtgeýän haýsy hem bolsa başga ululyklary ulanmak bolýar. Eger-de şol deňlemede konsentrasiýanyň ornuna oňa proporsional bolan ululyk goýulsa, onda proporsionallyk koeffisienti gysgalýar we logarifmlenilýän ululyk üýtgemän galýar.

Deňleme $\lg c = -kt$ koordinatasynda göni çyzygyň deňlemesini aňladýar (surat). Grafikden we deňlemeden:

$$\operatorname{tg} \alpha = -k/2,3$$

reaksiýanyň tizliginiň hemişeligini kesgitläp bolýar:

$$k = -2,3 \cdot \operatorname{tg} \alpha.$$

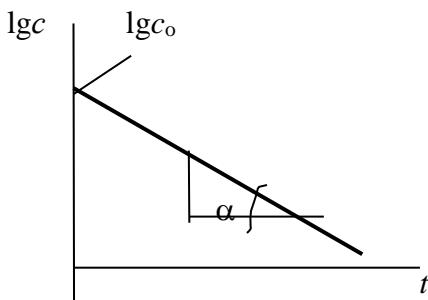
Göni çyzygy $t = 0$ çenli ekstrapolirläp (uzaldyp) $\lg c_0$ bahasyny tapýarlar.

Reaksiýanyň tizligini häsiýetlendirmek üçin tizlik hemişeligi diýen düşünje bilen bir hatarda **ýarymöwrülişme (ýarymdargama) wagty** $t_{1/2}$ diýen düşünjani hem ulanýarlar. Maddanyň alnan mukdarynyň ýarysynyň reagirleşmegi üçin gerek bolan wagta **ýarymöwrülişme wagty** diýilýär. Deňlemeden ýarymöwrülişme wagty üçin (ýagny $c = c_0/2$) alýarys:

$$t_{1/2} = \ln 2/k = 2,3 \cdot \lg 2/k,$$

ýa-da

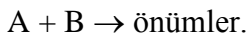
$$t_{1/2} = 0,693/k.$$



Birinji tertipli reaksiýada konsentrasiýanyň logarifminiň wagta görä üýtgemegi.

Görnüşi ýaly birinji tertipli reaksiýanyň ýarymöwrülişme wagty maddanyň başdaky mukdaryna bagly däl we reaksiýanyň tizlik hemişeligine ters proporsional ululyk ekeni.

Ikinji tertipli reaksiýalar. Bulara musal hökmünde çylşyrymly efirin aşgar bilen sabynlaşmasyny görkezip bolar. Ikinji tertipli reaksiýany shematik görnüşde ýazalyň:



Reagentleriň başdaky konsentrasiýalary deň bolan halatynda, ýagny $c_{0A} = c_{0B} = c_0$, reaksiýanyň tizliginiň aňlatmasy:

$$-dc/dt = k \cdot c_A \cdot c_B = k \cdot c^2.$$

Integrirläp alarys:

$$1/c = kt + 1/c_0 ,$$

ýa-da

$$k = (1/t) (1/c - 1/c_0) = (1/t) \cdot (c_0 - c) / (c_0 \cdot c).$$

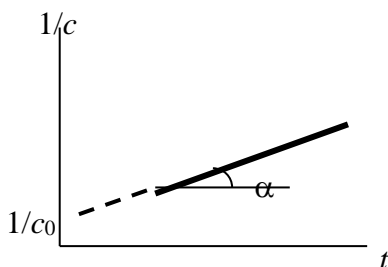
Deňleme $1/c - t$ koordinatasynda gönümel baglanyşygy aňladýar (surat). Deňlemeden we grafikden peýdalanyp öwrenilýän reaksiýanyň tizlik hemişeliginiň ortaça bahasyny kesgitläp bolýar:

$$k = \text{tg} \alpha$$

Deňlemeden bolsa, şol reaksiýanyň tizlik hemişeligini reaksiýanyň başyndan geçen dürli wagtlar üçin hasaplap bolýar. Ikinji tertipli reaksiýanyň tizlik hemişeliginiň ölçeg birligi: $(\text{kons})^{-1} \cdot (\text{wagt})^{-1}$. Görnüşi ýaly tizlik hemişeliginiň bahasy diňe wagtyň däl-de, eýsem, konsentrasiýanyň hem aňladylan ölçeg birligine baglydyr. Şonuň üçin ikinji tertipli reaksiýanyň (birinjiden tapawutlylykda) kinetiki hasaplamalarynda konsentrasiýany oňa proporsional bolan ululyklara çalyşmak bolmaýar.

Deňleme ýarymöwrülişme wagty üçin (ýagny $c = c_0/2$) çözülenide alynýar:

$$t_{1/2} = 1/(k c_0)$$



Ikinji tertipli
reaksiýada konsentrasiýanyň
wagta bolan baglanyşygy

Görnüşi ýaly ikinji tertipli reaksiýanyň ýarymöwrülişme wagty $t_{1/2}$ reagirleşýän maddanyň başdaky konsentrasiýasyna ters proporsionaldyr. Başgaça aýdanynda reaksiýanyň dowamynda ýarymöwrülişme wagty hemişeligine galmaýar (birinji tertipli reaksiýanyňkydan tapawutlylykda).

Eger-de ikinji tertipli reaksiýada reaksiýa girýän maddalaryň başdaky konsentrasiýalary deň bolmasa, ýagny $c_{0A} \neq c_{0B}$, onda onuň tizligini aşakdaky differensial deňleme bilen aňladyp bolýar:

$$- dc/dt = k c_A c_B.$$

Onda $c_A = c_{0A} - x$ we $c_B = c_{0B} - x$ göz önünde tutup ol deňlemäni gaýtadan ýazýarlar :

$$dx/dt = k (c_{0A} - x)(c_{0B} - x)$$

bu ýerde x – A we B maddalaryň konsentrasiýalarynyň reaksiýanyň başyndan t wagta çenli azalmagy.

Soňky deňlemäni wagt boýunça noldan t çenli we x boýunça noldan x çenli integrirläp alýarlar:

$$k = 1/(t \cdot (c_{0A} - c_{0B})) \cdot (\ln((c_{0B}(c_{0A} - x))/c_{0A}(c_{0B} - x))) = \\ = 2,3/(t(c_{0A} - c_{0B})) \cdot (\lg((c_{0B}(c_{0A} - x))/c_{0A}(c_{0B} - x)))$$

Reaksiýanyň önümleriniň biri katalizator hökmünde hyzmat edýän **awtokatalitiki** reaksiýalar hem ikinji tertipli reaksiýalaryň hataryna girýärler. Bu reaksiýalarda katalizatoryň konsentrasiýasy wagtyň geçmegi bilen ulalýar, onda tizligiň differensial deňlemesi hem üýtgeşýär :

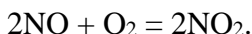
$$dx/dt = k(c_{0A} + x)(c_{0B} - x).$$

Integrirlenenden soň aşakdaky görnüşe gelýär:

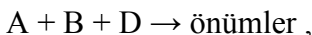
$$k = 2,3/(t \cdot (c_{0A} + c_{0B})) \cdot \lg(c_{0B}(c_{0A} + x)/(c_{0A}(c_{0B} - x)))$$

Bu reaksiýalaryň mysaly hökmünde asetonyň ýodlaşma reaksiýasyny görkezmek bolar.

Üçünji tertipli reaksiýalar. Bu reaksiýalara H_2 , O_2 , Cl_2 , Br_2 ýaly maddalar bilen NO özara täsir edişmesi deňşlidir :



Reagirleşýän maddalaryň her biri üçin aýratynlykda hususy tertibi bire deň bolan ýagdaýynda üçünji tertipli reaksiýanyň stehiometrik deňlemesini shematik şeýle:



aňladyp bolýar.

Reaksiýanyň başdaky konsentrasiýalary deň edilip alynanda, ýagny

$c_{0A} = c_{0B} = c_{0D} = c_0$, reaksiýanyň tizliginiň differensial deňlemesi :

$$-dc/dt = k c_A c_B c_D = k c^3$$

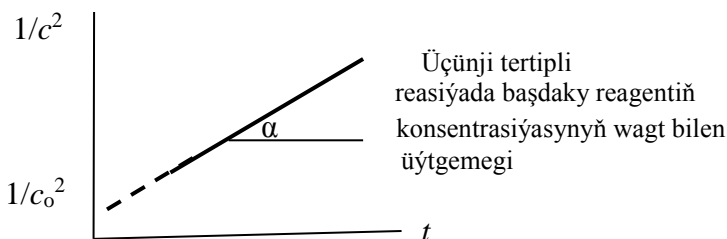
Ony integrirläp alýarys:

$$1/c^2 = 2k t + 1/c_0^2 ,$$

ýa-da

$$k = (1/2t) \cdot (1/c^2 - 1/c_0^2)$$

Deňleme $1/c^2 - t$ koordinatasynnda gönümel baglansygy berýär (surat).



Deňlemeden we grafikden peýdalanyň reaksiýanyň tizlik hemişeliginiň ortaça bahasyny tapyp bolýar : $\text{tg} \alpha = 2k$,

ýa-da

$$k = \text{tg} \alpha / 2$$

Deňlemeden bolsa şol reaksiýanyň tizlik hemişeligini reaksiýanyň başyndan geçen dürli wagtlar üçin hasaplap bolýar. Üçünji tertipli reaksiýanyň tizlik hemişeliginiň ölçeg birligi: $(\text{kons.})^{-2} \cdot (\text{wagt})^{-1}$.

Deňleme ýarymöwrülişme wagty üçin (ýagny $c = c_0/2$) çözülenide alynýar:

$$t_{1/2} = 3/(2kc_0^2).$$

Şeýlelikde, n tertipli reaksiýalar üçin tizlik hemşeligini we ýarymöwrülişme wagtyňy umumy görnüşde aşakdaky deňlemeler bilen

$$k = 1/((n-1)t) \cdot (1/c^{(n-1)} - 1/c_0^{(n-1)});$$

$$t_{1/2} = \text{const} / (k c_0^{(n-1)})$$

aňladyp bolýar. Bu deňlemeler tertibi drob sana deň bolan reaksiýalara hem degişlidir.

Tizlikleri reagirleşýän maddalaryň konsentrasiýalaryna bagly bolmaýan reaksiýalar hem gabat gelýärler. Bular ýaly reaksiýalara **nol tertipli reaksiýalar** diýilýär. Onda olaryň kinetiki deňlemesi:

$$dx/dt = k$$

bu ýerde x – emele gelýän önümiň konsentrasiýasy.

Integrirlenende alynýar:

$$k = x/t.$$

Nol tertipli reaksiýalarda tizlik reagentleriň konsentrasiýalary bilen däl-de, eýsem başga faktorlar bilen kesgitlenýär. Mysal üçin, fotohimiki reaksiýalarda ýuwdulan ýagtylyk mukdary ýa-da katalitiki reaksiýalarda katalizatoryň mukdary bilen kesgitlenýär.

Himiki reaksiýanyň tizliginiň we tizlik konstantasynyň temperatura baglylygy

Want-Goff düzgünnamasy. Arrenius deňlemesi.

Tejribeleriň esasynda reaksiýanyň teribini we işjeňleşme energiýasyny kesgitlemegiň usullary.

Himiki reaksiýalaryň tizligi temperaturanyň ýokarlanmagy bilen ylalýar. Gomogen reaksiýalar üçin bu baglanyşygy Want–Goff düzgünnamasy bilen aňladýarlar:

temperatura her bir 10 gradusa galdyrylanda reaksiýanyň tizligi 2–4 esse ýokarlanýar, ýagny:

$$k_{T+10}/k_T = 2 - 4 = \gamma$$

bu ýerde k_{T+10} – reaksiýanyň tizlik hemişeliginiň ($T + 10$) temperaturadaky bahasy; k_T – şol reaksiýanyň tizlik hemişeliginiň T temperaturadaky bahasy; γ – reaksiýanyň tizliginiň temperatura koeffisenti.

Temperaturanyň uly bolmadyk aralygy üçin Want – Goff düzgünnamasy aşakdaky görnüşde ýazylyp biliner:

$$k_2/k_1 = \gamma^{(T_2 - T_1)/10},$$

ýa-da

$$\lg(k_2/k_1) = ((T_2 - T_1)/10) \cdot \lg \Delta T_{\text{gaýn}}$$

bu ýerde k_1 we k_2 – deňşilikde T_1 we T_2 temperaturalarda reaksiýanyň tizlik hemişelikleri .

Reaksiýanyň tizliginiň temperatura baglylygy has takyk görnüşde Arrenius deňlemesi bilen aňladylýar:

$$\ln(k/dT) = E/(RT^2)$$

bu ýerde k – tizlik hemişeligi; T – temperatura, K; R – uniwersal gaz hemişeligi 8,31 J/(mol·K); E – aktiwleşme energiýasy, J/mol .

Çakyşma teoriýasy boýunça **işjeňleşme energiýasy** diýip reaksiýa girýän bölejiklere çakyşanlarynda netijeli özara täsir edişip bilmekleri üçin gerek bolan minimum artykmaç energiýa (1 mol hasabynda) aýdylýar. Energiýalary E deň ýa-da ondan uly bolan bölejiklere **işjeň bölejikler** diýilýär. Ol energiýa reaksiýanyň energetiki päsgelçiligini ýeňip geçmäge gerek bolan energiýadyr. Çakyşýan bölejikleriň energiýalarynyň jemi berilen reaksiýa üçin mahsus bolan aktiwleşme energiýasyna deň ýa-da ondan uly bolsa, onda şol çakyşmalar ýerine düşüp, bölejikler özara täsir edişip bilýärler.

Isjeňleşme energiýasy reaksiýanyň kinetiki parametri bolup, reaksiýanyň tizliginiň temperatura baglylygyny häsiýetlendirýär. Berilen temperaturada hemme şertleri deň bolan iki sany reaksiýanyň aktiwleşme energiýasy pes bolanyň tizligi ýokarydyr. Emma temperaturanyň ýokarlanmagy bilen reaksiýanyň tizliginiň ulalmak derejesi deňşdirilinde aktiwleşme energiýasy beýik bolan reaksiýanyňky ýokarydyr.

Reaksiýanyň aktiwleşme energiýasyny tejribeden alnan maglumatlaryň esasynda tapýarlar. Arrenius deňlemesini T_1 -den T_2 -ä çenli integrirläp alýarlar:

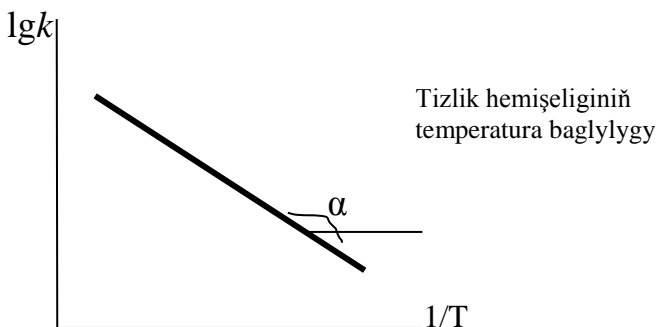
$$\ln(k_2/k_1) = (E/R) \cdot (1/T_1 - 1/T_2),$$

ýa-da

$$\lg(k_2/k_1) = (E/2,3R) \cdot (1/T_1 - 1/T_2)$$

Bu deňlemeleriň kömegi bilen iki temperaturada tizlik hemişeliginiň belli bahalaryndan peýdalanyň reaksiýanyň **işjeňleşme** energiýasyny hasaplap bolýar.

Ondan son reaksiýanyň tizlik hemişeligini başga temperaturalarda kesgitläp bolýar.



Dürli tamparaturalarda tizlik hemişeligi belli bolup Arrenius deňlemesi kesgitsiz integrirlenenden soň alynýan aňlatma:

$$\lg k = -E / (2,3 \cdot R \cdot T) + \text{const}$$

Bu deňlemä degişli bolan $\lg k - 1/T$ grafiki baglanyşmadan peýdalanyň hem reaksiýanyň aktiwleşme energiýasyny tapyp bolýar. Grafikden (surat) we deňlemeden:

$$\text{tg} \alpha = -E / (2,3 \cdot R)$$

ýa-da

$$E = -2,3 \cdot R \cdot \text{tg} \alpha.$$

Bu kesgitleniş usulynda göni çyzygyň keselik burçynyň kütäk bolmagynyň hasabyna $\text{tg} \alpha < 0$. Görnüşi ýaly aktiwleşme energiýasynyň ölçeg birligi uniwersal gaz hemiýeliginiň ölçeg birligine baglydyr.

Reaksiýanyň tizligine katalizator güýçli täsir edýar. Reaksiýanyň dowamynda harçlanman diňe onun tizligine täsir edýan maddalara **katalizatorlar** diýilýar. Katalizatorlaryň täsiri astynda himiki reaksiýalaryň tizliginiň üýtgemek prosesina **kataliz** diýilar. Kataliz položitel (reaksiýanyň tizligi ýokarlanýar) we otrisatel (reaksiýanyň tizligi peselýar) bolup bilýar. Reaksiýanyň önümlerine hem katalizator häsiýetine eýe

bolup bilýar (awtokataliz, ol hem položitel we otrisatel bolup biler).

Poločitel katalizde reaksiýanyň aktiwleşme energiýasy peselýar, ýagny reaksiýanyň geçiş mehanizmi üýtgeýar, başgaça aýdanynda reaksiýa başga, energetiki tarapdan has amatly ýol bilen geçýar. Şonyň bilen katalizatoryň täsiri astynda reaksiýanyň tizliginiň ulalmagyny düşündirýarlar.

Reaksiýanyň tizligini ölçemeklik reagirleşýän maddalaryň biriniň konsentrasiýasynyň reaksiýanyň başyndan wagtyň geçmegi bilen üýtgemegini kesgitlemekligine esaslanandyr. Birinj tertipli reaksiýalar kinetiki tarapdan öwrenilende konsenrasiyanyn ýerine onuň üýtgmegine proporsional bolan ululyklary peydanamak bolýar. Sebäbi birinji tertipli reaksiýanyň kinetiki deňlemesine

$$k = (1/t) \cdot \ln(c_0/c)$$

konsentrasiýalaryň gatnaşygy girýar. Eger-de şu deňlemelerde konsentrasiýanyň ýerine oňa proporsional bolan ululyk goýulsa, onda proporsionallyk koeffisienti gysgalyar, şeýlelikde logarifmiň ýanyndaky ululyk üýtgemän galýar. Meselem, trosnik gandynyň inwersiýasy (gidrolizi) öwrenilende gandyň konsentrasiýasyny ýagtylygyň polýarlaşma tekizliginiň aýlanma burçuna çalşyryp bolýar:

$$k = (1/t) \cdot \ln((\alpha_0 - \alpha_\infty)/(\alpha_t - \alpha_\infty)),$$

bu ýerde $(\alpha_0 - \alpha_\infty) = \text{const} \cdot c_0$ – başlangyç konsentrasiýa proporsional bolan ululyk; $(\alpha_0 - \alpha_\infty) = \text{const} \cdot c_0$ – reaksiýanyň başyndan t wegt geçenden soň galan konsentraiýa proporsional bolan ululyk.

Çylşyrymly efiriň sabyňlaşmasy öwrenilende hem şonuň ýaly edip emele gelýän kislotanyň konsentrasiýasyny nusgaluklary titlemäge sarp edilýän aşgar ergininiň göwrümine çalşyryp bolýar:

$$k = (1/t) \cdot \ln((V_0 - V_\infty)/(V_t - V_\infty))$$

Reaksiýanyň geçmegi bilen reagirleşýän maddalarynyň konsentrasiýasy üznüksiz üýtgeýar. Şonuň üçin

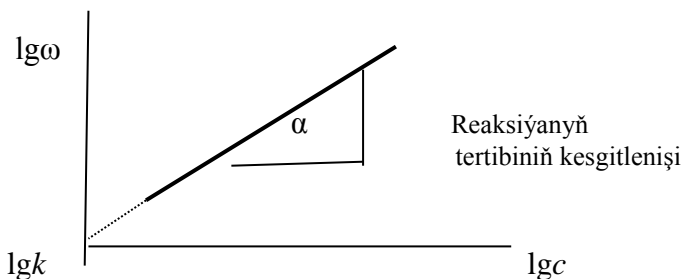
konsentrasiýany örän çalt ölçemegi gurnamaly (fiziki - himiýa analizin usullary) ýa-da alnan nusgalykda reaksiýanyň tizligini has peseltmeli (himiki barlag). Nusgalygy has sowadyp ýa-da ýokary derejede gowşadyp we başga usullardan peýdalanyň reaksiýanyň tizligini peseldip bolýar.

Eger-de reaksiýa gaz fazada molekulalaryň sanynyň üýtgemegi bilen geçiýän bolsa, onda onuň geçiş tizligini wagtyň dowamynda garyndynyň basyşynyň üýtgeýşini ölçemek bilen amala aşyrmak bolýar.

Reaksiýanyň tertibini kesgitlemek üçin reagirleşýän maddalaryň wagtyň geçmegi bilen konsentrasiýalarynyň üýtgemeginiň tejribelerde tapylan bahalary gerek. Berilen madda boýunça reaksiýanyň tertibini tapmak usullary iki topa bölünýärler: differensial we integral.

Differensial usullar reaksiýanyň tizliginiň deňlemesiniň differensial görnüşini ulanmaklyga esaslanandyr ($dc/dt = k \cdot c^n$). Tejribeden alnan maglumatlar boýunça kinetiki ergini (komponentiň konsentrasiýasynyň wagta bolan baglanyşygy) gyrýarlar. Reaksiýanyň tizligi şol egrä dürli nokatlarda galtaşma çyzygyny geçirip grafiki deňleme usuly bilen kesgitlenýär. Geçirilen galtaşma çyzygyň keselik burçubyň tangensi konsentrasiýanyň wagt boýunça proizwodnysyna (üýtgemesine), başgaça aýdanynda berilen madda boýunça berilen wagtda reaksiýanyň tizligine ($\omega = dc/dt$) deňdir (syrat). Onda

$$n = (\lg \omega_1 - \lg \omega_2) / (\lg c_1 - \lg c_2).$$



Berilen madda boýunça n tertipli reaksiýanyň tizliginiň aňlatmasyny

$$\omega = k \cdot c^n,$$

logarifmläp

$$\lg \omega = \lg k + n \cdot \lg c,$$

$\lg \omega - \lg c$ koordinatasynda göni çyzygyň deňlemşini alýarlar. Alnan göni çyzygyň egilme burçunyň tangensi berlen reaksiýanyň tertibine deňdir ($\operatorname{tg} \alpha = n$), $\lg \omega$ okunda kesilýän bölek bolsa $\lg k$ deňdir (surata seret).

Kinetiki egrä dürli nokatlarda geçirilen galtaşma çyzygynyň egilme burçunyň tangensi kesgitlenende göýberilýän näтактыklyklar (differensial usulynyň esasy ýetmezçiligi) reaksiýanyň tizligi hasaplananda uly näтактыklyga getirýär. Integral usullary has takyk maglumatlary berýär.

Integral usullarynda reaksiýanyň tizligini kesgitlemek üçin kinetiki deňlemeleri integral görnüşde ulanýarlar. Şonuň üçin dürli wariantlardan peýdalanýarlar:

a) deňlemäni seçip almak usuly. Bu usul reaksiýanyň başyndan dürli wagt geçenden soň reagirleşýän maddanyň tejribeden tapylan konsentراسیalaryny reaksiýanyň kinetiki deňlemelerine goýup görmeklige esaslanandyr. Berilen temperaturada tejribeden alnan maglumatlar deňlemelere goýulanda haýsy deňleme boýunça tizlik hemişeligi üýtgemeyän ululyga eýe bolsa, şol deňleme-de reaksiýanyň tertibini kesgitleýär:

$$k = (2,3/t) \cdot \lg c_0/c, \quad \text{I tertipli}$$

$$k = (1/t) \cdot (1/c - 1/c_0), \quad \text{II tertipli}$$

$$k = (1/2t) \cdot (1/c^2 - 1/c_0^2), \quad \text{III tertipli}$$

bularda c_0 – başdaky konsentراسیýa; c – reagentiň reaksiýanyň başyndan dürli wagt geçenden soňky konsentراسیasy.

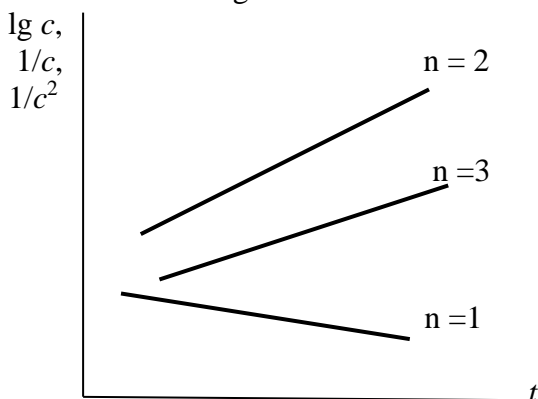
b) garfiki usuly. Bu usuly ulanmak üçin deňlemeleri degişlilikde aşakdaky görnüşde ýazylýar: $\lg c = -k/(2,3 \cdot t) + \lg c_0$,

$$1/c = +k t + 1/c_0,$$

$$1/c^2 = +2 k t + 1/c_0^2$$

Bu deňlemelerden görnüşi ýaly başdaky maddanyň konsentrasiýasynyň wagta bagly bolan grafigi berlen reaksiýanyň tertibine deňişli koordinatalarda göni çyzyk görnüşinde bolmaly (surat). Alnan göni çyzyklaryň egilme burçlarynyň tangensleri boýunça reaksiýanyň deňişli tertibiniň tizlik hemişeligini hasaplaýarlar:

$$\begin{array}{ll} k = -2,3 \cdot \operatorname{tg} \alpha, & \text{I tertipli} \\ k = \operatorname{tg} \alpha, & \text{II tertipli} \\ k = \operatorname{tg} \alpha/2 & \text{III tertipli} \end{array}$$



Dürli tertipli reaksiýalarda başdaky maddanyň konsentrasiýasynyň dürli funksiýalarynyň wagta baglylygy
ç) ýarymöwrülişme periody boýunça kesgitlemek

usuly

Ýarymöwrülişme wagty $t_{1/2}$ üçin deňişli deňlemelere $c = 0,5 \cdot c_0$ goýup alýarlar:

$$\begin{array}{ll} t_{1/2} = 0.693 / k, & \text{I tertipli} \\ t_{1/2} = (1/k) \cdot c_0, & \text{II tertipli} \\ t_{1/2} = (3/2) \cdot k \cdot c_0^2 & \text{III tertipli} \end{array}$$

Bu usul bilen reaksiýanyň tertibini kesgitlemek üçin öwrenilýän maddanyň başdaky konsentrasiýasyny üýtgedip birnäçe tejribe geçirýärler we şol maddany ýarymöwrülişme wagty tapýarlar. Ýokardaky deňlemelerden görnüşi ýaly, eger-de ($n = 1$) bolsa, onda ýarymöwrülişme wagty maddanyň başdaky konsentrasiýasyna bagly däl. Onda bular

ýaly reaksiýada her bir indiki ýarymöwrülişme wagty geçenden soň öwrenilýän maddanyň galan mukdarynyň ýarysý reagirleşer.

Eger-de ($n = 2$) bolsa, onda ýarymöwrülişme wagty başdaky konsentrasiýa ters proporsionaldyr; eger-de ($n = 3$) bolsa, onda ýarymöwrülişme wagty başdaky konsentrasiýanyň kwadratyna ters proporsionaldyr. Şeýlelikde $t_{1/2} - c_0$ baglanyşygyň esasynda öwrenilýän madda boýunça reaksiýanyň tertibini ýeňillik bilen kesgitlep bolýar.

n Tertipli reaksiýanyň ýarymöwrülişme wagtyňy hasaplamagyň aňlatmasyny umumy görnüşde şeýle ýazyp bolýar:

$$t_{1/2} = \text{const}/c_0^{(n-1)}$$

Ýarymöwrülişme wagtyndan peýdalanyp reaksiýanyň tertibini kesgitlemek üçin reagentiň iki dürli c_0^I we c_0^{II} başdaky konsentrasiýalaryny alyp tejribe geçirýärler. Alnan maglumatlary deňlemä goýup, ony c_0 we $t_{1/2}$ iki sany bahalary üçin logarifmläp

$$\lg t_{1/2}^I = \lg(\text{const}) - (n - 1) \cdot \lg c_0^I,$$

$$\lg t_{1/2}^{II} = \lg(\text{const}) - (n - 1) \cdot \lg c_0^{II},$$

we ilkinjiden soňkyny aýyryp

$$\lg t_{1/2}^I - \lg t_{1/2}^{II} = (n - 1) \cdot (\lg c_0^{II} - \lg c_0^I)$$

alýarlar:

$$n - 1 = (\lg t_{1/2}^I - \lg t_{1/2}^{II}) / (\lg c_0^{II} - \lg c_0^I)$$

ýa-da

$$n = \lg(t_{1/2}^I / t_{1/2}^{II}) / \lg(c_0^{II} / c_0^I) + 1$$

Bu deňlemeden reaksiýanyň tertibini berilen reagent boýunça tapyp bolýar.

Kataliz

Kataliziň aýratynlyklary we katalizatorlaryň
(kataliz we himikideňagramlyk, katalizatorlaryň saýlap-
seçijiligi, işjeňligi).

Awtokataliz. Katalizatoryň reaksiýasynyň kinetiki parametrine
täsiiri.

Gomogen kataliz. Aralyk birleşmeleriň emele gelmeginiň roly.
Kislota-esas katalizi.

Kataliz tebigatda we adamyň durmuşynda himiki
öwrülişmeleri amala aşyrmagyň esasy serişdesi bolup hyzmat
edýär. Ammiagyň, azot kislotasynyň we dürli dökünleriň,
kükürt kislotasynyň häsirki zaman önümçiligi katalitik
reaksiýalary ulanmaga esaslanýar. Nebiti gaýtadan işlemekligiň
katalitiki ýollary bu pudakda örän uly tehniki öwrülişiklere
getirip, motor ýangyjynyň we beýleki gymmat bahaly
önümleriň hilini ýokary galdyrdy.

Aralyk basgançaklarda reaksiýa gatnaşyjylar bilen täsir
edişip, reaksiýanyň soňunda bolsa himiki üýtgemän galýan
maddalaryň täsiiri bilen himiki reaksiýalaryň oýanmagyna ýa-
da olaryň tizliginiň üýtgemegine **kataliz** diýilýär. Ol
maddalaryň özlerine bolsa **katalizator** diýilýär. Reaksiýanyň
tizlenmegi polojitel, haýallanmagy bolsa otrisatel kataliz hasap
edilýär. Reaksiýanyň tizligini peseltýän maddalara **ingibitor**
hem diýilýär. “Kataliz” grekçeden dargama diýen manyny
berýär. Katalizatoryň himiki reaksiýanyň tizligine täsirini onuň
himiki öwrülişmeleriň iň bolmanda bir basgançagynda
işjeňleşen kompleksiniň emele gelmegine gatnaşýanlygy bilen
düşündirilýär. Katalizatoryň termodinamiki mümkin bolmadyk
prosesi oýandyryp bilmeýändigini bellemek gerek. Sebäbi, ol
diňe aralyk birleşmeleriň düzümine girýär; prosesiniň
termodinamiki mümkinçiligi bolsa, mysal üçin p we T
hemişelik şertlerde, ulgamyň izobara potensialynyň
üýtgemeginiň alamaty bilen kesgitlenilýär. Ol bolsa öz

gezeginde, belli bolşy ýaly, ulgamyň diňe başky we ahyrky ýagdaýlaryna bagly.

Katalizator öwrülişikli reaksiýalaryň deňagramlyk ýagdaýyna täsir etmeýär. Ol diňe deňagramlyk ýagdaýa ýetmekligiň wagtyna täsir edýär. Mysal üçin, 717 K temperaturada HI katalizatoryň barlygyna ýa-da ýoklygyna bagly bolmazdan 22 % dargaýar:

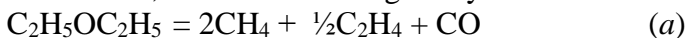


Kataliži gomogen we geterogen görnüşlere bölýärler. Gomogen kataližde reagirleşýän maddalar we katalizator bir fažada bolýarlar (erginde ýa-da gaty garyndyda). Ferment kataližini hem gomogen kataližniň hataryna goşýarlar . Fermentler – janly tebigatda ýaşayyş işjeňlik proseslerini katalitiki sažlaýan belok tebigaty bolan maddalardyr .

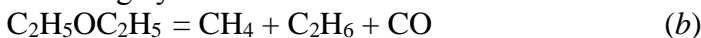
Geterogen kataližde katalizator başga fažada bolup, himiki reaksiýa fažalar araçäginde geçýär. Katalizator gaty fažada, reagentler bolsa suwuk ýa-da gaž fažada bolan şertlerde geçýän katalitiki reaksiýalar uly praktiki ähmiýete eýedirler.

Belli bolşy ýaly himiki reaksiýanyň aglabasy işjeňleşen kompleksiň üstünden geçýärler. Onuň düzümi, gurluşy we häsiýetleri ulgamyň kinetiki ölçeglerini (reaksiýanyň tižligini, onuň ugruny, daşky şertleriň oňa täsirini) kesgitleýärler. İşjeňleşen kompleksiň emele gelmegi üçin ep-esli artykmaç energiýa (işjeňleşme energiýasy) talap edilýär.

Meselem, dietil efiriniň dargamasy



üçin $E_0 = 216 \text{ kJ/mol}$, ($\Delta G^0 = - 78 \text{ kJ/mol}$). Katalizator hökmünde ýod ulanylanda efiriň dargama tižligi has ýokarlanýar ($\sim 10^5$ gezek), netijede etan, metan we uglerod (II) oksidi emele gelýär :



Başgaça aýdanynda katalizatoryň bolmagy diňe tžligi üýtgetmän, eýsem reaksiýanyň ugruny hem üýtgetýär. Emma

ol katalizator termodinamiki mümkin bolmadyk prosesi oýandyrandygyny aňladmaýar. Hakykatdan-da soňky reaksiýa üçin hem izobar potensialynyň üýtgemesi 0 - dan has kiçi ($\Delta G^{\circ} = -168 \text{ kJ/mol}$) bolup onuň termodinamiki mümkinçiligini aňladýar.

Bu reaksiýalaryň tižlik konstantalary üçin deňlemeleri

$$k_a = A_a \cdot e^{(-E_a/RT)} ; \quad k_b = A_b \cdot e^{(-E_b/RT)}$$

ýažyp, A_a bilen A_b deň diýip aşakdaky gatnaşygy alyp bolýar :

$$k_b / k_a = e^{(E_a - E_b)/RT}$$

bu ýerde $E_b = 142 \text{ kJ/mol}$ – (b) reaksiýanyň aktiwleşme energiýasy.

Onda:

$$k_b/k_a = e^{74000 / (8,31 \cdot 700)} = e^{12,7}$$

$$\ln(k_b/k_a) = 12,7$$

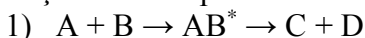
$$\lg(k_b/k_a) = 12,7/2,3 = 5,45$$

$$k_b/k_a = 2,8 \cdot 10^5$$

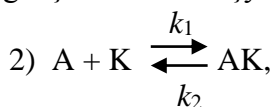
Şeýlelikde katalizatoryň gatnaşmagynda işjeňleşme energiýasy peselip reaksiýanyň tizrliginiň ep-esli deregede ($\sim 10^5$) ýokarlanýalygy subut edildi.

Tizrligiň bular ýaly üýtgemeleri beýleki reaksiýalarda-da bolýar. Olaryň hemmesinde hem katalizatoryň roly işjeňleşme enersiýanyň peselmegine we şonuň hasabyna reaksiýanyň tizlenmegine getirýär.

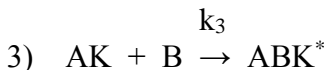
Geçiş ýagdaý teoriýasyny öňünde tutup kataliziň täsirini, umuman şeýle düşündirip bolýar. A we B maddalaryň arasyndaky reaksiýa katalizator gatnaşmadyk ýagdaýynda işjeňleşen AB kompleksiň emele gelmegi bilen geçýär:



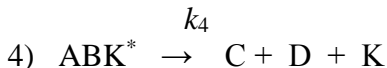
Katalizator gatnaşan halatynda proses birnäçe basgançakda amala aşýar:



bu ýerde düzümine katalizator girýän aralyk onüm öwürlişikli emele gelýär. Indiki başgançakda işlenleşen kompleks emele gelýär:

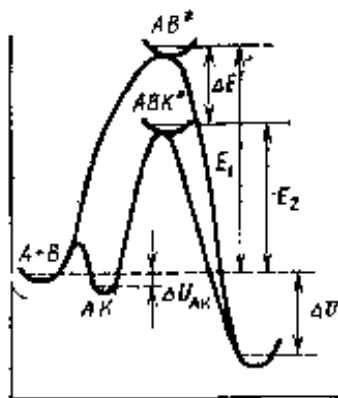


Soňky başgançakda işlenleşen kompleks önümlere we katalizatora dargaýar.



Suratda katalizatorly we katalizatorsyz geçýän reaksiýalaryň mysaly energetiki ýoly şekellendirlen. Görnüşi ýaly katalitiki prosesde aralyk önümiň ekzotermiki emele gelmesi göz önünde tutulýar, ondan soň reagirleşýän ulgamyň potensial energiýasy işlenleşen kompleksiň ABK^* emele gelmegi bilen baglylykda ýokarlanýar. Şonda katalizatorsyz reaksiýanyň ýolundaky işlenleşme energiýadan (E_i) soňky reaksiýanyňkyň pesdigi görünýär. Ol AB^* we ABK^* işlenleşen kompleksleriň emele gelmekleri üçin zerur bolan energiýalaryň tapawudyda ΔE deňdir.

Temperaturanyň we katalizatoryň reaksiýanyň tizligine täsirini deňeşdirip şeýle netigä gelip bolýar: temperaturanyň ýokarlanmagy, işlenleşme energiýasy (E) hemişeligine galýan şertlerde, işlenleşme molekulalaryň sanynyň ulalmagynyň hasabyna reaksiýany tizlendirýär. Bu usulyň birnäçe ýetmezçilikleri bar: birinjiden, gyzdymaklyga goşmaça energiýa sarp edilýär, reaksiýany geçirmek üçin çykdajylar artýar. Ikingiden, reagirleşýän maddalar gyzgyna durnuksyz bolan halatlarda bu usuly reaksiýany tizlendirmek üçin asla ulanmak bolmaýar.



Reaksiýnyň ýoly

Katalitiki (E_1) we katalitiki däl (E_2)
reaksiýalaryň energetiki ýolynyň şekili

Ýokarda belleşimiz ýaly katalizator reaksiýanyň tizligine işjeňleşme energiýasynyň üýtgemeginiň üsti bilen täsir edýär. Şonuň hasabyna temperaturany beýgeltmezden reaksiýany ýeterlik derejede tizlik bilen geçürýäniň ýaly etmäge mümkinçilik berýär. Bu iki usuldan ýrlikli peýdalanyp önümçiligi gurnamagyň örän onatly şertlerini tapýarlar.

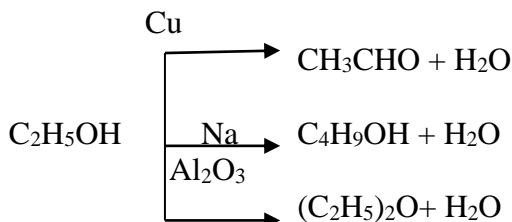
Reaksiýa garyndysyna düşen keseki maddalar katalizatora dürli-dürli täsir edýärler: käbirleri bitarap, beýlekileri katalizatoryň täsirini güýçlendirýär; üçünjileri ony peseldýär. Katalitiki prosesi tizlendirýänlere **promotorlar** ýa-da **işjeňleşdirijiler** diýilýär. Mysal üçin, aşgar sulfatlarynyň sähelçe goşuntgysy

SO_2 – niň SO_3 – e çenli katalitiki okislenmesinde V_2O_5 – iň işjeňligini 100 gezek dagy ýokarlandyrýar. Katalizatoryň işjeňligini peseldýän maddalara **katalitiki awy** diýilýär. Hadysaň özüne bolsa **katalizatoryň zäherlenmegi** diýilýär. NH_3 – y sintezleme reaksiýasynda demir katalizator üçin kislorod we onuň birleşmeleri katalitiki awy bolýarlar. Kükürt kislotasynyň önümçiliginde ulanylýan platina

katalizatory myşşak birleşmeleriniň örän az mukdaryna hem duýgur bolup, özüniň işjeňligini ýitirýär.

Reaksiýanyň önümleriniň hasabyna tizlenýän reaksiýalara **awtokatalitiki** diýilýär. Awtokatalizde reaksiýanyň geçmegi bilen onuň önüminiň, ýagny katalizatoryň konsentrasiýasy köpeliýär. Bu reaksiýalara sözüň göni manysynda katalitiki diýip hem bolmaýar, sebäbi, katalizatoryň konsentrasiýasy prosesde hemişeligine galmaýar.

Katalizator hemme reaksiýalaryň tizligine täsir etmeýär. Ol diňe bir reaksiýanyň ýa-da reaksiýalaryň belli bir toparynyň tizligini üýtgedýär. Dürli ýollar bilen geçmegi mümkin bolan reaksiýanyň birini tizlendirip bilýär. Katalizatoryň bu häsiýetine **saýlap - seçijiliik** diýilýär. Meselem, etil spirtinden katalizatoryň tebigatyna baglylykda dürli önümleri alyp bolýar.



Katalizatoryň bu häsiýetleri önümçilikde gerekli önümi almak üçin giňden ulanylýar.

Geterogen kataliz

Geterogen kataliziň teoriýasy.

Geterogen - katalitik prosesleriň aýratynlyklary.
Katalizatorlaryň promotirlenmegi (işjeňleşmegi) we
zäherlenmegi.

Geterogen kataliziň mehanizmi barada esasy garaýyşlar.

Iş ýüzünde köp halatda geterogen kataliz gaty katalizatoryň suwuk ýa-da gaz gurşawa ýerleşdirilmegi bilen bagly bolýar. Şolar ýaly bolanda reaksiýa iki fazanyň araçäginde, ýagny katalizatoryň üstünde geçýär.

Katalizatoryň tebigatyna baglylykda berlen proses düýbünden aýry ugurlar boýunça geçip bilýär. Katalitik täsiriň beýle saýlap-seçijiligi aralyk maddalar teoriýasy boýunça dürli katalizatorlarda himiki tebigaty başga bolan aralyk birleşmeleriň emele gelmegi bilen bagly bolýar. Şol teoriýa laýyklykda araçäk üstde ýerleşýän molekulalaryň häsiýetleri energetiki tarapdan göwrümdäki molekulalaryň häsiýetinden tapawutlanýar: ýylylygyň çykmagy bilen bagly bolýar. Şol ýylylyk molekulalary işjeňleşdirip, täsir edişmäge has ukyply ýagdaýa geçirýär.

Şeýleleked katalitiki täsiriň bolmagy üçin katalizatoryň özünde reagentleriň biri ýa-da birnäçesi bilen fiziki ýa-da himiki täsirleşme ukyp bolmaly. Şonda katalizatoryň diňe reagirleşýän madda bilen täsirleşme ykyby wajyp bolman, eýsem emele gelýän aralyk birleşmeleriň durnuksyz bolmagy, beýleki reagent bilen täsir edişip ýenillik bilen reaksiýanyň önümlerine we katalizatora dargamasy wajypdygyny bellemek gerek.

Katalizator reaksiýanyň kinetiki parametrlerine güýçli täsir edýär. Gaz fazada we gaty katalizatorlarda geçýän reaksiýanyň ýolyna garalyň. Diagrammadan görnüşi ýaly katalizatorsyz proses üçin potensiýal energiýanyň egrisi adaty görnüşde bolup, işjeňleşme energiýanyň E_{k-syz} ulylygyna

ýokary galyp, ahyrky önümleriň energiýa derejesine çenli peselýär .

Proses katalizatoryň gatnaşmagynda ilki bilen başdaky maddalar katalizatoryň üstünde adsorbirlenýärler. Reaksiýanyň geçmegi üçin katalizatoryň üstünde işjeňleşen kompleks emele gelmeli. Ulgam potensiyal päsgeçiligi geçenden soň katalizatoryň üstünde reaksiýanyň adsorbirlenen önümleri galýar. Olar deK_Ç aralykda desorblaşyp gaz faza geçýärler. Bu reaksiýada katalizatoryň gatnaşmagyna bagly bolmazdan ýylylyk effekti hemişeligine galýar .

Bu ýollaryň energetiki parametrleri tapawutlanýar. Katalizatorly ýolyň potensiyal barýeriniň beýikligi has pes. Şonuň hasabyna hem reaksiýa has tizlenýar.

$$k = k_o e^{(E/RT)}$$

$$k_{k-ly} / k_{k-syz} = e^{(E/RT)}$$

$$k_{k-ly} / k_{k-syz} = e^{(40000/8,31 \cdot 500)} = e^{(400/41,55)} = e^{(400/41,55)} = e^{9,63}$$

$$\ln(k_{k-ly} / K_{k-syz}) = 9,63$$

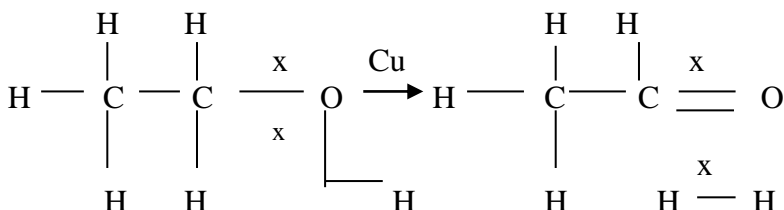
$$\lg(k_{k-ly} / k_{k-syz}) = 9,63/2,3: \quad k_{k-ly} / k_{k-syz} = 1,51 \cdot 10^4$$

Geterogen kataliziň birnäçe teoriýasy bar. Olaryň tapawudy esasan katalizatoryň üst ýagdaýynyň tebigatyna we işjeň üst ýerleriniň tebigatyna garaýyşda bolýar. Häzirki zamanda, esasan, üç sany teoriýa öňe sürülýar: multiplet, işjeň ansamlar we elektron.

Multiplet teoriýa laýyklykda üst birleşmeleriň emele gelmeginde üstün işjeň atomlarynyň toparlary, ýagny multipletleri (dupletler, tripletler, kwadrupletler, sekstetler) gamaşýarlar. Olar kesgitli geometriki we energetiki häsiýetlere eýe bolýarlar. Bu teoriýa işjeň merkezleriň geometrik gurluşyny reagirleşýan maddalaryň molekulalarynda atomlaryň gurluşy bilen gönümel baglanyşykda goýýar.

Mysal üçin, etil spirtitiň misde degidrlenmesi, şol teoriýa laýyklykda dupletde geçýär. Şonda CH₂ we OH toparlaryň wodorod atomlary katalizatoryň bir atomyna,

kislorodyň atomy we CH_2 - toparyň uglerod atomy bolsa başgasyna dartylýar:

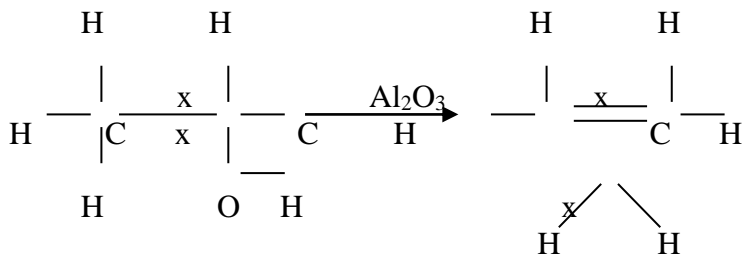


Siklogeksanyň degidririlenme reaksiýasynyň geçmegini geometriki kybaplaşma prinsipiniň esasynda aňsat düşündirip bolýar:



Şol prinsipe laýyklykda bu reaksiýanyň katalitiki geçmegi üçin multiplet sekstet görnüşde bolmaly. Onda berlen reaksiýa üçin katalizator bolup geksagonal gözenekli we sekstetiň atomlarynyň arasy 0,25 mm toweregi bolan metallar hyzmat edip bilerler diýip çak edip bolýar. Şolar ýaly geometriki häsiýetleri bolan metallardan Ni, Co, Zn, Pt, Pd ýalylar bellidir. Bu metallar, hakykatdan-da, berlen reaksiýa üçin katalizator bolup bilýarler. Multipletde atomlaryň arasy hem katalitiki täsirde uly rol oýnaýar. Hakykatdan-da katalizatoryň üstünde multiplet kompleksini emele getirýän reaksiýa girýan molekularyň atom ara uzaklyklary multiplietiňki bilen kybapdaş bolanda katalitiki täsir ýuze çykýar. Mysal üçin, katalizatoryň atomlarynyň arasy dupletde başga hili bolanda etil spirtiniň degidririlenmesiniň ugry üýtgäp biler.

Geterogen kataliziň başga teoriýasy manysy boýunça multiplet teoriýa garşy gelýär. Şol teoriýa laýyklykda işjeň merkezler dogry kristallik gözenegiň kesgitli ýerleri bilen bagly bolmaýarlar. Bu teoriýa boýunça kristallik gözenek katalitiki prosese düýbinden täsir etmeýär.



Geterogen kataliziň başga teoriýasy manysy boýunça multiplet teoriýa garşy gelýär. Şol teoriýa laýyklykda işjeň merkezler dogry kristallik gözenegiň kesgitli ýerleri bilen bagly bolmaýarlar. Bu teoriýa boýunça kristallik gözenek katalitiki prosese düýbinden täsir etmeýär. Kristalyň üstünde elmydama berlen kristallik gözenegiň düzgünleri boýunça ornaşmadyk birnäçe atomdan durýan toparlar bar. Atomlar ansambly diýip atlandyrylýan, şol atomlar topary hem işjeň merkezler bolup hyzmat edýärler. Kristallik jisimiň katalitiki täsiri tertipli ornaşan atomlaryň däl - de, hut şol merkezleriň hasabyna ýüze çykýar diýip düşündirilýär. Ony subut etmek üçin kömüriň üstüne platinanyň örän az, ýagny kristallik gözenegi emele getirmäge ýetmejek mukdary çalyňan; olar komüriň adsorbsiýa üstünde uly bolmadyk toparlar-ansamblar görnüşinde ýerleşýärler.

Goşundylar

TDS – 8. 417–81 (fiziki ululyklaryň birlikleriniň **hakara ulgamy SI**)

laýyklykda fiziki ululyklaryň we olaryň birlkleriniň belgileriniň ýazylyşyna

UNS BERIŇ! .

- fiziki ululyklaryň belgileri kursiw, ýagny gytak şriftde ýazylýar;
- olaryň birlkleriniň belgileri adaty, ýagny dik şriftde ýazylýar. (Goşundylara seret)

Goşundy 1

Suw erginlerde ionlaryň aňrybaş (predel)
($\lambda_{\infty+}$ we $\lambda_{\infty-}$) molýar elektrik geçirijilikleri
(T = 298 K)

Kation	$\lambda_{\infty+}, \text{Om}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	Anion	$\lambda_{\infty-}, \text{Om}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
1	2	3	4
Ag^+	61,9	Br^-	78,1
$1/3 \text{Al}^{3+}$	63,0	BrO_3^-	55,8
$1/2 \text{Ca}^{2+}$	59,5	Cl^-	76,3
$1/2 \text{Cd}^{2+}$	54,0	ClO_3^-	64,6
$1/2 \text{Co}^{2+}$	54,0	ClO_4^-	67,3
$1/3 \text{Cr}^{3+}$	67,0	$1/2 \text{CO}_3^{2-}$	69,3
Cs^+	77,2	F^-	55,4
$1/2 \text{Cu}^{2+}$	56,6	HCO_3^-	44,5
$1/2 \text{Fe}^{2+}$	53,5	$1/2 \text{HPO}_4^{2-}$	57,0
$1/2 \text{Fe}^{3+}$	68,0	$\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$	36,0
H^+	349,8	HS^-	65,0
$1/2 \text{Hg}^{2+}$	63,6	HSO_3^-	50,0
$1/2 \text{Hg}_2^{2+}$	68,6	HSO_4^-	52,0
K^+	73,5	I^-	76,8
Li^+	38,5	IO_3^-	41,0

1	2	3	4
$\frac{1}{2} \text{Mg}^{2+}$	53,0	IO_4^-	54,5
$\frac{1}{2} \text{Mn}^{2+}$	53,5	MnO_4^-	61,3
Na^+	50,1	NO_2^-	72,0
NH_4^+	73,5	NO_3^-	71,46
$\frac{1}{2} \text{Ni}^{2+}$	54,0	OH^-	198,3
$\frac{1}{2} \text{Pb}^{2+}$	70,0	$\frac{1}{3} \text{PO}_4^{3-}$	69,0
Rb^+	77,8	$\frac{1}{2} \text{S}^{2-}$	-
$\frac{1}{3} \text{Sc}^{3+}$	64,7	$\frac{1}{2} \text{SO}_3^{2-}$	72,0
$\frac{1}{2} \text{Sr}^{2+}$	59,4	$\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$	80,0
Ti^+	74,7	HCOO^-	54,6
$\frac{1}{2} \text{Zn}^{2+}$	54,0	CH_3COO^-	40,9

Goşundy 2 **Suw ergilerinde standart**
elektrod potentsiallary (25 °C)

Elektrod	Reaksiýa	φ^0 , V
Birinji görnüşli elektrodlar		
Kation boýunça öwrülişikli elektrodlar		
$\text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	- 0,763
$\text{Fe}^{2+} \text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	- 0,440
$\text{Ni}^{2+} \text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	- 0,250
$\text{Fe}^{3+} \text{Fe}$	$\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}$	- 0,036
$\text{Cu}^{2+} \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	+ 0,337
$\text{Ag}^{+} \text{Ag}$	$\text{Ag}^{+} + \bar{e} = \text{Ag}$	+ 0,799
$\text{Au}^{3+} \text{Au}$	$\text{Au}^{3+} + 3 \bar{e} = \text{Au}$	+ 1,498
Anion boýunça öwrülişikli elektrodlar		
$\text{Se}^{2-} \text{Se}$	$\text{Se} + 2 \bar{e} = \text{Se}^{2-}$	- 0,92
$\text{I}^{-} \text{I}_2$	$\frac{1}{2} \text{I}_2 + \bar{e} = \text{I}^{-}$	+ 0,536
Gaz elektrodlar		
$\text{H}^{+} \text{H}_2, \text{Pt}$	$\text{H}^{+} + e = \frac{1}{2} \text{H}_2$	0,000
$\text{O}_2 (\text{OH})^{-}, \text{Pt}$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \bar{e} = 2(\text{OH})^{-}$	+ 0,401
Ikinji görnüşli elektrodlar		
$\text{Cl}^{-}, \text{AgCl}, \text{Ag}$	$\text{AgCl} + e = \text{Ag} + \text{Cl}^{-}$	+ 0,222
$\text{Cl}^{-}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$	$\frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + e = \text{Hg} + \text{Cl}^{-}$	+ 0,268
Oksilenme - gaýtarylma elektrodlar		
$\text{Cr}^{3+} \text{Cr}^{2+} (\text{Pt})$	$\text{Cr}^{3+} + e = \text{Cr}^{2+}$	- 0,408
$\text{Sn}^{4+} \text{Sn}^{2+} (\text{Pt})$	$\text{Sn}^{4+} + 2e = \text{Sn}^{2+}$	+ 0,150
$\text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{2+} (\text{Pt})$	$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	+ 0,771
$\text{Ti}^{3+} \text{Ti}^{+} (\text{Pt})$	$\text{Ti}^{3+} + 2e = \text{Ti}^{+}$	+ 1,250
$\text{H}^{+}, \text{MnO}_4^{-} \text{Mn}^{2+} (\text{Pt})$	$\text{MnO}_4^{-} + 8\text{H}^{+} + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1,510

Goşundy 3

Käbir fiziki we himiki hemişelikleriň bahalary

Awogadro hemişeligi	$N_A = 6,0229 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Ýagtylygyň wakumdaky tizligi	$c = 2,997925 \cdot 10^8 \text{ m/s}$
Massanyň atom birligi	$m.a.b. = 1,660565 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Elektronyň massasy	$m = 9,1083 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Elektronyň zarýady	$\bar{e} = 1,60206 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Faradeý hemişeligi	$F = N_A \cdot \bar{e} = 96485 \text{ C/mol}$
Dalton hemişeligi	$D = 1,66033 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Plank hemişeligi	$h = 0,66252 \cdot 10^{-33} \text{ J}\cdot\text{s}$
Protonyň massasy	$m_p = 1,67239 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Neýtronyň massasy	$m_n = 1,67470 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Bolsman hemişeligi	$k = 1,3805 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
Uniwersal gaz hemişeligi	$R = 8,3144 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ $R = 0,082 \text{ L}\cdot\text{atm/(mol}\cdot\text{K)}$ $1 \text{ eV} = 96,4905 \text{ kJ/mol}$
Elektronwolt	
273 K-de we $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ -da (normal şertde) ideal gazyň molýar göwrümi	$V = 22,414 \text{ L}$ $V = 22,415 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$
Termodinamiki temperatura	$T \text{ K} = t \text{ }^\circ\text{C} + 273,15$
Normal atmosfera basyşy	$1 \text{ atm} = 101,325 \text{ kN}\cdot\text{m}^{-2} =$ $= 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Suwuň üçleýin nokadynyň temperaturasy	$273,16 \text{ K} \text{ (} 0,01 \text{ }^\circ\text{C)}$
basýşy	611 Pa

Goşundy 4

Türkmen elipbiýi
(türkmen elipbiýinde 30 harp bar)

Şekili	Ady	Aýdylyşy	Şekili	Ady	Aýdylyşy
A a	a	a	N n	en	n
B b	be	b	Ñ ñ	eň	ň
Ç ç	çe	ç	O o	o	o
D d	de	d	Ö ö	ö	ö
E e	e	e	P p	pe	p
Ä ä	ä	ä	R r	er	r
F f	fe	f	S s	es	s
G g	ge	g	Ş ş	şe	ş
H h	he	h	T t	te	t
I i	i	i	U u	u	u
J j	j	j	Ü ü	ü	ü
Ž ž	že	ž	W w	we	w
K k	ka	k	Y y	y	y
L l	el	l	Ý ý	ýe	ý
M m	em	m	Z z	ze	z

Goşundy 5

Latyn elipbiýi
(latyn elipbiýinde 24 harp bar)

Şekili	Ady	Aýdylyşy	Şekili	Ady	Aýdylyşy
1	2	3	4	5	6
A a	a	a	N n	en	n
B b	be	b	O o	o	o
C c	se	s, k	P p	pe	p
D d	de	d	Q q	ku	k
E e	e	e	R r	er	r
F f	ef	f	S s	es	s

1	2	3	4	5	6
G g	ge	g	T t	te	t
H h	ha	ukrainça g nemesçe h	U u	u	u
I i (J j)	i (ýot)	i (ý)	V v	we	w
K k	ka	k	X x	iks	ks, kz
L l	el	l	Y y	ipsilon	i
M m	em	m	Z z	zet	z

Bellik: Kåbir has atlarda, ýewropa dillerinden medisina adalgalaryna geen, w (dubl-we) harpy duş gelýår.

Goşundy 6

Grek elipbiýi (grek elipbiýinde 24 harp bar)

Şekili	Ady	Şekili	Ady
A α	alfa	N ν	ni (nýu)
B β	beta	Ξ ξ	ksi
Γ γ	gamma	O o	omikron
Δ δ	delta	Π π	pi
E ε	epsilon	Ρ ρ	ro
Z ζ	zeta	Σ σ ς	sigma
H η	eta	T τ	tau
Θ θ	teta	Υ υ	ipsilon
I ι	ýota	Φ φ	fi
K κ	kappa	X χ	hi
Λ λ	lamda	Ψ ψ	psi
M μ	mi (mýu)	Ω ω	omega

Goşundy 7

Grek (kähalatlarda latyn) sanlrynyň kökünden emele getirilýän goşulmalar (pristawki)

$\frac{1}{2}$	gemi -	7	gepta -
1	mono -	8	okta -
$1\frac{1}{2}$	geckwi - (latyn)	9	nona - (latyn)
2	di -	10	deka -
3	tri -	11	undeka -
4	tetra -	12	dodekas -
5	penta -	20	eýkosi -
6	geksa -	30	triakonta -

Goşundy 8

Birlikleriň onlarça esselerini we ülüşlerini hem-de olaryň atlaryny emele getirmek üçin köpeldijiler we öňünden gelyän goşulmalar (pristawki)

Köpeldiji	Öňündäki goşulmanyň ady	Öňündäki goşulmanyň belgisi
1	2	3
10^{15}	peta	P
10^{12}	tera	T
10^9	giga	G
10^6	mega	M
10^3	kilo	k
10	deka	da
10^{-1}	desi	d
10^{-2}	santi	c*
10^{-3}	milli	m

1	2	3
10^{-6}	mikro	μ
10^{-9}	nano	n
10^{-12}	piko	p
10^{-15}	femto	f
10^{-18}	atto	a

$$1 \text{ m (metr)} = 10^2 \text{ cm (santimetr)} = 10^3 \text{ mm (millimetr)} = 10^6 \mu\text{m (mikrometr)} = 10^9 \text{ nm (nanometr)}.$$

$$1 \text{ m (metr)} = 10^6 \mu\text{m (mikrometr)} = 10^6 \mu \text{ (mikron)} = 10^9 \text{ m}\mu \text{ (millimikron)} = 10^9 \text{ nm (nanometr)}.$$

$$1 \text{ m}\mu = 1 \text{ nm}$$

(*) Metriň ýüzden bir üleşini görkezýän "**santi**" goşulmanyň halkara belgisiniň "**c**" bolýandygyna üns bermeli. Mysal üçin, 200 santimetr, 25 kwadrat santimetr, kub santimetrde 1,5 gram ýalylar, degişlilikde 200 cm, 25 cm² we 1,5 g/cm³ bolýar.

Goşundy 9

Halkara ulgamynda (SI) esasy birlikleriň ady we belgisi

Fiziki ululygyň ady	Fiziki ululygyň belgisi	Fiziki ululygyň birliginiň ady	Fiziki ululygyň birliginiň belgisi
Uzynlyk	l	metr	m
Massa	m	kilogram	kg
Wagt	t, τ	sekunt	s
Elektrik togunyň güýji	I	amper	A
Termodinamiki temperatura	T	kelwin	K
Madda mukdary	n	mol	mol
Ýagtylyk güýji	J	kandela	cd

Halkara ulgamyň ýörite atlary bolan önüm birlikleri

Fiziki ululyk	Birlik		Esasy we goşmaça birlikleriň üstünden aňladylyşy
	Ady	Belgisi	
Ýygylýk	gers	Hz	s^{-1}
Güýç	nýuton	N	$m \cdot kg \cdot s^{-2}$
Basyş	paskal	Pa	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-2}$
Energiýa	joul	J	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2}$
Kuwwat	watt	W	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3}$
Elektrik mukdary	kulon	C	$A \cdot s$
Elektrik naprýajeniýasy	volt	V	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-1}$
Elektrik sygymy	farad	F	$m^{-2} \cdot kg^{-1} \cdot s^4 \cdot A^2$
Elektrik garşylygy	om	Ω	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-2}$
Elektrik geçirijiligi	simens	S	$m^{-2} \cdot kg^{-1} \cdot s^3 \cdot A^2$

Goşundy 11

**Fiziki ululyklaryň käbirleriniň
we olaryň birlikleriniň belgileri**

Fiziki ululyk		Birlik	
Ady	Belgisi (kursiw şrift)	Ady	Belgisi (adaty şrift)
1	2	3	4
Uzynlyk	l	metr	m
Wagt	t, τ	sekunt	s
Massa	m	kilogram	kg
Madda mukdary	n	mol	mol
Elektrik togunyň güýji	I	amper	A
Termodinamiki temperatura	T	kelwin	K
Beýiklik	h	metr	m
Dinamiki süýgeşiklik	η	paskal-sekunt	Pa·s
Kinematiki süýgeşiklik	ν	sekuntda kwadrat metr	m ² /s
Basyş	p	paskal	Pa
Osmos basyşy	Π, π	paskal	Pa
Diametr	d	metr	m
Elektrik sygymy	C	farad, santimetr (1 cm = 1,113·10 ⁻¹² F)	F, cm
Himiki çeşmäniň elektrik sygymy	C	amper-sagat (sagat) (1 A·sag = =3,6·10 ¹³ C)	A·sag (A·h)
Elektrik zarýady	Q, q	kulon	C
Elektronyň zarýady	e	kulon	C
B maddanyň mukdary	$n_B, n(B)$	mol	mol
B ekwiwalentleriniň madda mukdary	$n_{ekw}(B)$	mol	mol
Ýylylyk mukdary	Q	joul	J
Elektrik mukdary	Q, q	kulon	C

1	2	3	4
Reaksiýalaryň tizlik konstantasy (hemişeligi)	k	minus bir derejede sekunt (1-nji tertipli); mol-sekunda litr (2-nji tertipli)	c^{-1} L/(mol·s)
Himiki deňagramlylyk konstantasy	K	deňagramlylykda bar bolan reagentleriň sanyna bagly	
B maddanyň molýar konsentrasıýasy	c_B ýa-da $c(B)$	litrde mol	mol/L
B maddanyň molýal konsentrasıýasy	$c_m(B)$	kilogramda mol	mol/kg
B maddanyň massa konsentrasıýasy	γ_B , ρ_B ýa-da $\rho(B)$	litrde gram	g/L
B maddanyň ekwiwalentleriniň molýar konsentrasıýasy	$c_{ekw}(B)$	litrde mol	mol/L
Diffuziýa koeffisiýenti	D	sekunda kwadrat metr	m ² /s
B maddanyň molýar massasy	M_B	molda gram	g/mol
B maddanyň ekwiwalentleriniň molýar massasy	$M_{ekw}(B)$	molda gram	g/mol
Elektrik naprýaženiýe	U	wolt	V
Elektrik meýdanynyň güýjenmesi (naprýaženiýe)	E	metrde wolt	V/m
Üst dartylma	σ	metrde nýuton (kwadrat metrde joul)	N/m
Göwrüm	V	kub metr	m ³
Molyar göwrüm	V_n	molda litr	L/mol
Udel göwrüm	V_m, ϱ	kilogramda litr	L/kg
Dykyzlyk	ρ	kub metrde kilogram (kub santimetrde gram)	kg/m ³ g/cm ³

1	2	3	4
Meýdan	S, A	kwadrat metr	m^2
Ionlaryň tizligi	u	volt-sekuntnda kwadrat metr	$\text{m}^2/(\text{v} \cdot \text{s})$
Himiki potensial	μ	molda joul	J/mol
Elektrik potensialy	V, φ	volt	V
Molýar elektrik geçirijilik	λ_m	molda simens kwadrat metr	$\text{S} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$ ($\text{S} = \Omega^{-1}$)
Udel elektrik geçirijiligi	W	metrde simens	S/m
Iş	W	joul	J
Güýç	F	nýuton	N
Elektrik garşylyk	R, r	om	Ω
Udel elektrik garşylyk	ρ	om-metr	$\Omega \cdot \text{m}$
Ýylylyk sygymy	C	kelwinde joul	J/K
Molýar ýylylyk sygymy	C_n	mol-kelwinde joul	J/(mol·K)
Ýylylyk geçirijilik	λ	metr-kelwinde wat	W/(m·K)
Ýygýlyk	ν	gers	Hz
Energiýa	E	joul	J
Içki energiýa	U	joul	J
Içki energiýanyň üýtgemesi	ΔU	joul	J
Içki energiýanyň molýar üýtgemesi	ΔU	molda joul	J/mol
Gibbs energiýanyň üýtgemesi	ΔG	joul	J
Gibbs energiýanyň molýar üýtgemesi	ΔG	molda joul	J/mol
Entalpiýanyň üýtgemesi	ΔH	joul	J
Entalpiýanyň molýr üýtgemesi	ΔH	molda joul	J/mol
Entropiýanyň üýtgemesi	ΔS	kelwinde joul	J/K
Entropiýanyň molýr üýtgemesi	ΔS	mol-kelwinde joul	J/(mol·K)

Goşundy 12

Wagtlayynça ulanmaga rugsat berilýän ulgamlara girmeyän birlikler

Ululygyň ady	B i r l i k		SI birlikleri bilen gatnaşygy
	ady	belgisi	
Uzynlyk	deňiz mili	n mile	1852 m
Massa	karat (rus)	kar (rus)	$2 \cdot 10^{-4}$ kg
Tizlik	uzel	kn	0,514 m/s
Aýlanma ýygylygy	sekuntda aýlaw	áy/s	1 s^{-1}
	minutda aýlaw	áy/min	1 min^{-1}
Basyş	bar	bar	10^5 Pa

Goşundy 13

Ulgamlara girmeyän käbir birlikleriň SI birlikleri bilen gatnaşygy

Ulylygyň ady	B i r l i k		
	Ady	Belgisi	SI birligi bilen gatnaşygy
Uzynlyk	angstrem	Å	10^{-10} m
	mikron	μ	10^{-6} m
Meýdan	ar	a	100 m ²
Massa	sentner	q	100 kg
Güýç, aram	dina	dyn	10^{-5} N
	kilogram-güýç	kgf	9,80665 N
	gram-güýç	gf	$9,80665 \cdot 10^{-3}$ N
	tonna-güýç	tf	9806,65 N
Basyş	kwadrat santimetrde kilogrm-güýç	kgf/cm ²	98066,5 Pa
	millimetr suw sütüni	mm H ₂ O	9,80665 Pa
	millimetr simap sütüni	mm Hg	133,322 Pa
Iş, energiýa	erg	erg	10^{-7} J
Kuwwat	at güýji (türkmen)	a. g. (türkmen)	735,499 W
Dinamiki süýgeşiklik	puaz	P	0,1 Pa·s
Kinematiki süýgeşiklik	stoks	St	10^{-4} m ² /s
Ýylylyk mukdary	kaloriýa	cal	4,1868 J
Aýlanma burçy	aýlaw	r	2π rad = 6,28 rad

**SI birlikleri bilen deň derejede ulanmaga
rugsat berilýän ulgamlara girmeyän
birlikler**

Ululygyň ady	B i r l i k		SI birlikleri bilen gatnaşygy
	ady	belgisi	
Massa	tonna	t	10^3 kg
	massanyň atom birlihi	m.a.b	$1,66 \cdot 10^{-27}$ kg
Wagt	minut	min	60 s
	sagat	sag (türknen)	3600 s
	gije-gündiz (sutka)	sut	86400 s
Tekiz burç	gradus	...°	$(\pi/180)$ rad = $= 1,74533 \cdot 10^{-2}$ rad
	minut	...'	$(\pi/10800)$ rad = $= 2,90888 \cdot 10^{-2}$ rad
	sekunt	...''	$(\pi/648000)$ rad = $= 4,84813 \cdot 10^{-2}$ rad
Göwrüm	litr*	l**	10^{-3} m ³
Meýdan	gektar	ga (rus)	10^4 m ²
Energiýa	elektron-wolt	eV	$1,60219 \cdot 10^{-19}$ J

(*) Ýokary takyklykdaky ölçeglerde ulanmak maslahat berilmeyär.

(**) Birlihiň «l» belgisi, görnüşi boýunça 1-lik sana örän meňzeş.

Şol sebäpli, olaryň arasynda garym-gatymlygyň döremegi mümkin bolan ýagdaýynda, «litriň» belgisini baş harpy «L» bilen belgilemäge rugsat berilýär.

EDEBIÝATLAR

1. Türkmenistanyň Konstitusíasy. Aşgabat, 2008.
2. Gurbanguly Berdimuhamedow. Ösüşiň täze belentliklerine tarap. Saýlanan eserler. I tom. Aşgabat, 2008.
3. Gurbanguly Berdimuhamedow. Ösüşiň täze belentliklerine tarap. Saýlanan eserler. II tom. Aşgabat, 2009.
4. Gurbanguly Berdimuhamedow. Garaşsyzlyga guwanmak, Watany, Halky söýmek bagtdyr. Aşgabat, 2007.
5. Gurbanguly Berdimuhamedow. Türkmenistan – sagdynlygyň we ruhubelentligiň ýurdy. Aşgabat, 2007.
6. Türkmenistanyň Prezidenti Gurbanguly Berdimuhamedowyň Ministrler Kabinetiniň göçme mejlisinde sözlän sözi. (2009-njy ýylyň 12-nji iýuny). Aşgabat, 2009.
7. Türkmenistanyň Prezidentiniň «Obalaryň, şäherleriň, etrapdaky şäherçeleriň we etrap merkezleriniň ilatynyň durmuş-ýaşayyş şertlerini özgertmek boýunça 2020-nji ýyla çenli döwür üçin» Milli maksatnamasy. Aşgabat, 2007.
8. «Türkmenistany ykdysady, syýasy we medeni taýdan ösdürmegiň 2020-nji ýyla çenli döwür üçin Baş ugry» Milli maksatnamasy. «Türkmenistan» gazetiniň, 2003-nji ýylyň, 27-nji awgusty.
9. «Türkmenistanyň nebitgaz senagatyny ösdürmegiň 2030-njy ýyla çenli döwür üçin Maksatnamasy». Aşgabat, 2006.
10. Ö. Atdaew, A. Annamuhamedowa. Fiziki himiýa boýunça (himiki termodinamika) mysallar we maseleler. Aşgabat. Türkmen politehniki instituty, 2001.
11. Ö. Atdaýew, A. Annamuhamedowa, M. Annamyradow. Elektrolit erginleri boýunça laboratoríýa işleri. Aşgabat. Türkmenistanyň bilim ministrligi, 1995.
12. Ö. Atdaew. Fiziki himiýa dersinden tejribe işleriniň toplумы. Aşgabat, 2004.

13. Ö. Atdaýew, A. Annamammedowa, M. Annamyradow. Himiki kinetika boýunça laboratoriya işleri. Aşgabat. Türkmenistanyň bilim ministrligi, 1995.
14. И. В. Кудряшов, Г. С. Каретников, Сборник примеров и задач по физической химии. М., Высшая школа, 1986.
15. Краткий справочник физико – химических величин. Под ред. А. А., Равделя и А. М. Понамаревой. М., Химия, 1983.
16. Практикум по физической химии. Под ред. И.В. Кудряшова М., Высшая школа, 1986.
17. А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. Физическая химия. М., Высшая школа, 1988.

Mazmuny

Giriş. Fiziki himiýa dersi.	-----	7
Himiki termodinamikanyň esaslary	-----	11
Himiki termodinamikanyň birinji kanuny	-----	16
Gess kanuny, onuň termodinamiki esaslandyrylyşy	-----	21
Ýylylyk sygymy.		
Onuň temperatura baglylygy	-----	28
Termodinamikanyň ikinji kanuny	-----	36
Entropiýa.	-----	40
Plank postulaty	-----	45
Termodinamiki potenciallar	-----	47
Termodinamikanyň ikinji kanuny we statistika	-----	57
Erginleriň termodinamikasy	-----	62
Aňyrçäk gowşadylan erginler	-----	70
Fazalar deňagramlylygyň termodinamikasy	-----	75
Iki komponentli izimorf ulgamlaryň suwuklanma diagrammalary	-----	85
Iki komponentli izimorf däl ulgamlaryň suwuklanma diagrammalary	-----	90
Iki komponentli ulgamlar. Bug – suwuklyk ulgamlarda faza deňagramlylygy	-----	97
Üç komponentli ulgamlar	-----	106
Himiki deňagramlylyk	-----	114
Deňagramlylyk ýagdaýyndaky garyndynyň düzümini, önümiň çykymyny, başdaky maddalaryň ovrülişme derejesini hasaplanyşy	-----	120
Basyşyň we inert gazyň himiki	-----	123
deňagramlylyga täsiri	-----	123
Geterogen reaksiýa üçin deňagramlylyk konstantasyny aňlatmagyň aýratynlygy	-----	126

Himiki reaksiýasynyň izoterma deňlemesi	-----	127
Deňagramlyk konstantasynyň temperatura baglylygy.		
Himikireaksiýanyň izobara we izohora deňlemeleri	-----	131
Elektrohimiýa	-----	135
Erginleriň elektrik geçirijiligi	-----	143
Elektrik hereketlendiriji güýji (EHG)		
we elektrod potensialy	-----	152
Elektrodlaryň görnüşleri	-----	156
Elektrohimiiki zynjyrlaryň görnüşleri	-----	159
Galwaniki elementiň EHG – ni we elektrodyň potensialyny ölçemek	-----	165
Himiki kinetika	-	171
Gomogen himiki reaksiýalaryň kinetiki tarapdan toparlara bölünişi.		176
Himiki reaksiýanyň tizliginiň we tizlik konstantasynyň temperatura baglylygy		182
Kataliz		190
Geterogen kataliz		196
Goşundylar		200
Edebiýatlar		215