TÜRKMENISTANYŇ BILIM MINISTRLIGI

Magtymguly adyndaky Türkmen döwlet uniwersiteti

N.GULLYÝEW, D.GADAMOW, A.ÖWEZDURDYÝEW,
H.ISGENDEROW

FIZIKI HIMIÝA

Okuw gollanma

Aşgabat 2010

N.Gullyýew, D.Gadamow, A.Öwezdurdyýew, H.Isgenderow
Fiziki himiýa. Okuw gollanma. -A.: 104 sah.

Giriş

Türkmenistanyň Hormatly Prezidenti Gurbanguly Berdimuhamedowyň çykyşlarynyň fiziki-himiýa dersinde tutýan orny.

Beýik Galkynyşlar we täze özgertmeler zamanynda hormatly Prezidentimiziň alyp barýan işleri Watanymyzyň ilatynyň hal ýagdaýlaryny ýokarlandyrmaga ugrukdyrylan. Şol bir wagtda hem fiziki-himiýa dersiniň watanymyzyň durmuş-ykdysady ýagdaýlaryny ösdürmekde uly ähmiýeti.

Bilişimiz ýaly fiziki-himiýa tebigatda bolup geçýän himiki we fiziki hadysalaryň arabaglanşygyny öwrenýär. Häzirki wagtda örän çalt ösýän himiýanyň bu ugry fizika bilen himiýanyň araçäginde ýerleşen. Iki ylmyň teoretiki we eksperimental usullarny we öz hususy usullarny ulanmak bilen fiziki himiýa, himiki reaksiýalaryň we onuň bilen ugurdaş fiziki hadysalaryň hemme taraplaýyn giňişleýin ulanýar.

Fiziki himiýa araçäk ylym bolmak bilen tebigatyň dürli dialektiki ýagdaýlaryny öwrenýär we çylşyrymly hadysalary düşündirmekde uly ähmiýete eýe. Biofizika, biohimiýa, geohimiýa, geofizika, astrofizika ylymlary ýaly fizhimiýa hem çalt ösýän ylmlara degişli. Fiziki himiýanyň bu ylymlar bilen arabaglanşgy örän uly.

Fiziki himiýa himiki prosesleriň kanunlaryny öwrenmekde köp işler bitirýär.

Fiziki himiýanyň esasy umumy meselesi bolup, himiki prosesleriň wagtdaky geçişini we molekulalaryň gurluşy hem-de häsiýetleri esasynda, dürli ýagdaýlardaky ahyrky netijäni (deňagramlylyk ýagdaýynda) öwrenmeklige ugrukdyrlan. Häzirki zamanorganiki däl, analitiki we organiki himiýa fiziki-himiýanyň kanunalaýyklyklaryndan we usullarndan peýdalanýarlar. Himiki tehnologiýada fiziki-himiýanyň goldawyndan giňişleýin peýdalanylýar. Halk hojalygynyň beýleki ugurlarynda hem fiziki-himiýa giňişleýin ulanylýar. Bu aýdylanlardan bolsa fiziki-himiýanyň örän wajyp okuw dissiplinasydygyna göz ýetirýäris.

Fiziki himiýa dersiniň gysgaça taryhy

Fiziki himiýanyň ösmeginde orta asyr alymlary örän uly işleri bitiripdirler. Olar dürli fiziki –himiki usullar bilen himiki täsirleşmeleri öwrenipdirler.

Rus alymlaryndan M.W.Lomonosow 1752-1754-nji ýyllarda Russiýanyň Ylymlar akademiýasynda ilkinji bolup fiziki himiýa dersi boýunça leksiýa okapdyr we öz golýazmasyny galdyrypdyr. Ol golýazmanyň ady “Hakyki fiziki himiýa giriş” diýilipdir.

Himiki reaksiýalardaky agramyň hemişelik kanuny Lomonosowa degişli. XVIII asyryň ikinji ýarymynda fiziki himiýa boýunça köpsanly ylmy açyşlar ýerine ýetirilipdir. Fiziki himiýanyň ösmeginde termodinamikanyň iki kanunynyň açylmagy örän uly orun tutýar. Eger-de XIX asyrda esasan maddalaryň häsiýetlerini öwrenmek, olaryň gurluşny öwrenmezden duran bolsa, XX asyrda molekulalaryň we kristallaryň hem-detäze teoretiki usullaryň ulanylmagy bilen molekulalaryň gurluşlaryny öwrenip fiziki-himiki netijeler çykarylýar. Atomyň, molekulalaryň gurluşy, teoretiki kwant mehanikanyň usullarny, statistiki mehanikany we ýokary matematikanyň ulanmaklygy esasynda alyp barýarlar. Häzirki zamanda bolsa kibernetikanyň usullary, matematiki modelirleme we başgalar barha giňişleýin ulanylýarlar. Has hem täze eksperimental fiziki, fiziki himiki usullaryň giňişleýin ulanmaklygy fiziki himiýanyň kuwwatyny has hem artdyrýar.

Fiziki himiýanyň häzirki zaman ugurlary hökmünde termodinamika we kinetika ugurlary has giň öwrenilýär. Bu ugurlarda bolsa kwant mehanikanyň, atom-molekulýar fizikanyň, kompýuter ulgamynyň we fiziki barlag usullarnyň ähmiýeti has hem artýar.

Fiziki himiýanyň barlag usullary.

Oňa maddalaryň gurluşyny, himiki termodinamikany, erginler hakyndaky okuwy, üst hadysalaryny, elektrohimiýan, himiki kinetikany we katalizi, fotohimiýany fiziki-himiki barlag usullary bolan kwantmehaniki, statistiki fizika, termodinamika ýaly usullar bilen barlamak girýär.

I. TERMODINAMIKANYŇ ESASLARY

I.1. Termodinamikanyň birinji kanuny.

I.1.1. Energiýa. Energiýanyň saklanmak we öwrülmek kanuny.

Materiýanyň esasy häsiýetlerine onuň hereketi girýär. Energiýanyň ölçegine materiýa girýär. Plankyň teoriýasyna görä E – energiýa

$$E=h\cdot\upsilon$$

bilen aňladylýar. Bu ýerde h –Plankyň hemişeligi, υ –ýygylyk.

A.Eýnşteýn ýagtylygyň energiýasyny kesgitlemek üçin

$$E=mc^2$$

formulany teklip edipdir, bu ýerde m –massa, c –ýagtylygyň wakuumdaky tizligi.

Erkin boý hereketli massanyň energiýasy

$$E=\frac{mv2}{2}$$

bu ýerde υ – tizlik.

Elektrik togynyň energiýasy $E=\varepsilon\cdot\Delta V_p$; bu ýerde ε –elektrik mukdary, ΔV_p –elektrostatik potensialyň tapawudy.

Görşümiz ýaly energiýanyň dürli ölçegli formulalary bar, olar biri-birlerinden hil taýdan tapawutlanýarlar.

Energiýanyň bir görnüşinden beýleki görnüşe geçmegi, mysal üçin elektrik togynyň molekulalarynyň haotik hereketine geçmegi, hemişe 1 joul elektrik energiýa 0,239 kal öwrülýär, ýagny molekulalaryň hereket energiýasyna öwrülýär diýilýär. Emma bu öwrülşigiň nähili fiziki mehanizminiň bardygy entäk ylymda belli däl. Bu ýagdaýlardan bolsa hemme hereketleriň formalarynyň mukdar taýdan birligi, olaryň hil taýdan hem umumy birliginiň olmalydygyny görkezýär. Diýmek olar özara öwrülişikli we olaryň hereketleri bozulmasyz. Bu ýagdaýlary başgaça energiýa öwrülişikleriniň ekwiwalentlik kanuny diýip atlandyrýarlar, ýagny energiýanyň saklanmak we öwrülmek kanuny diýip atlandyrýarlar.

Diýmek energiýa döredilmeýär we dargadylmaýar. Ähli hadysalarda we hallarda jemleýji energiýa ulalanoklar we kiçelmeýärler, hemişeligine galýarlar. Energiýanyň saklanmak we özgermek kanuny ähli fiziki hadysalar üçin uniwersal.

Ýylylyk we iş.

Energiýa özgermeleri esasan iki formada bolup bilýär, ýagny olara ýylylyk we iş diýilýär.

Ýylylyk bu molekulalaryň haotik hereketlerindäki çaknyşmalar, ýagny ýylylyk geçirijilik, ýylylyk siňdirijilik ýa-da şöhelelendirmek diýip düşündirilýär. Emma ýylylyk nämedigi barada fiziki düşünje entäk ýok. XVIII asyrda ýylylyk geçirijilik "ýylylyk döredýän" diýen bölejikler diýip hem ulanypdyrlar. Soňky asyrlarda bu termin hem aýryp taşlapdyrlar, sebäbi ýylylygy düşündirmekde onuň ähmiýeti ýitipdir.

Ýylylyk diýen düşünjäni düşündirmekde fizikanyň molekulýar, teplo, kwant, atom, ýadro we beýleki ugurlaryny giňişleýin ulanmak meselesi dur. Atom, ýadro, elementar bölejikler, kwant fizika ýaly ylymlaryň giňişleýin ulanmaklygy gerek.

Bu ugurda atomlarda gurluşy, ondaky bolup biljek bölejikleriň hereketleri, olaryň özara baglanyşyklarynyň has giňişleýin öwrenilip, degişli netijeler çykarmaly. Entäk atomdaky bölejikleri fiziki häsiýetleri, giňişlikdäki tutýan orunlary, täsirleşmek mümkinçilikleri, elektrik, magnit we grawitasion özaratäsirleşmeleri entäk çuňňur öwrenilmedik. Bu işleri ýola goýmak üçin bolsa, ilki bilen, atomlardaky bölejikleriň kwant sanlarny degişli fiziki-matematiki subutnamalaryň esasynda giňişleýin öwrenip soňra atomlaryň berýän spektlerini çuňňur we takyk siňdirme we şöhlelenme esasynda çözmek zerur. Bu işleriýerlikli alyp barmak üçin bolsa tebigy hadysalaryň birligini, ýagny gözlenilýän "superbirleşmäniň" fiziki-matematiki subutnamalary tapyp öwrenmek zerur. Bulardan başgada elektromagnit özaratäsirleşmäni peýdalanyp grawitasionelektromagnit (GEM) özaratäsirleşmäni şkalasyny düzip, ondan soňra tebigatyň hadysalarnyň birligi esasynda çözmeli we ol ýerden maddalarda GEM tolkunlarynyň haýsy diapozonda köp energiýany daşyna çykaryp bilýändigini anyklap ýylylyk hakynda minimal düşünjeler alyp bolar diýip ynanýarys.

I.1.2. Termodinamikanyň dersi, usuly we çäkleri

Termodinamika dürli energiýalaryň geçişleriniň iş we ýylylyk görnüşindäkileri öwrenýän ylym. Onuň öz kanunlary bar. Bular öwrenilende has çuňňur energetic özgermeler doly düşündirilmeýär. Energiýalar hem aýratyn hallarda ýagny içki energiýa diferensirlenmedik ýagdaýda öwrenilýär. Diýmek termodinamika dersi we usuly elementar bölejikler ýagdaýyndaky şertlerde kwant mehanikanyň esasynda entäk öwrenilmedik. Şu sebäplere göräde termodinamikadiňe köpsanly molekulalardan durian jisimleriň ýylylyk we iş baradaky işlerini düşündirmäge çalyşýar. Bu usulda jisimiň ýa-da jisimleriň toplumy bolup durýar. Oňa termodinamiki sistema ýa-da ýöne sistema diýilýär.

Sistemalary gmogen we geterogen diýip atlandyrýarlar. Gomogen sistemanyň beýlekilerinden görünýän üstleri bilen tapawutlanýanlaryna faza diýilýär. Her bir fazanyň meňzeş häsiýetleri bolýar. Eger-de sistema daşky sreda bilen täsirleşmeýän bolsa, onda oňa izolirlenen sistema diýilýär. Termodinamika material sistemanyň umumylykdaky ölçenilýän häsiýetleri bolan temperaturany, basyş, massany, dykyzlygy, fazanyň fiziki düzümini we beýleki fiziki häsiýetlerini öwrenýär. Bu parametrlere termodinamiki parametrler diýilýär, olar bolsa termodinamiki sistemanyň ýagdaýlaryny kesgitleýär. Termodinamiki häsiýetleriň haýsy hem bolsa biriniň üýtgemegi termodinamiki sistemanyň ýagdaýlarynyň üüýtgemegine getirýär.

Termodinamikada esasan deňagramly ýagdaýlar ýagny haçan-da temperature, basyş, elektrostatiki potensial we käbir başgalaryň üýtgemeýän ýagdaýlary öwrenilär. Egerde aýdylan parametrler üýgeýän bolsa, onda oňa deňagramly däl sistema diýilýär.

Statistiki fizikadaky usullarda termodinamikadaky alynan netijeler hem ulanylýarlar we tersine. Netijede termodinamiki statistika, ýa-da statistiki termodinamika emele gelen.

Termodinamika esasan tejribelere we termodinamiki kanunlara esaslanan bolsa oň klassiki ýa-da fenomonologiki termodinamika diýilýär.

Eger-de termodinamika ýylylyk maşynlary teoretiki esaslaryny berýän bolsa oňa tehniki termodinamika diýilýär. Himiki hadysalary öwrenýän termodinamika himiki termodinamika diýilýär.

Eger-de termodinamika ýylylyk maşynlaryň teoretiki esaslaryny berýän bolsa oňa tehniki termodinamika diýilýär. Himiki hadysalary öwrenýän termodinamika himiki termodinamika diýilýär.

I.1.3. Ýlylygyň we işiň ekwiwalentliligi

Ýylylyk bilen işiň özara gatnaşyklarynyň hemişelik ekwiwalentliligi 1842-1957-nji ýyllrda Joul öz tejribeleriniň netijesinde anyklanan. Ýylylygyň we işiň siklindäki özara baglanyşygy aşakdaky ýaly aňladyp bolýar.

$$\oint \delta A = J \oint \delta Q$$

bu ýerde A –iş, Q –ýylylyk mukdary. Sikldäki arabaglanşyk

I.1.4 Içki energiýa. Termodinamikanyň birinji kanuny

Formula.

bu ýerden görnüşi ýaly integrallar sikl üçin däl.

$$\int_1^2 \delta A \neq \int_1^2 \delta Q$$

eger-de δQ- δA=dU diýsek, onda

$$dU = \delta Q - \delta A$$

ýa-da ahyrky hadysa üçin

$$\int_1^2 dU = \int_1^2 \delta Q - \int_1^2 \delta A$$

Termodinamikanyň birinji kanuny

eger-de aýlaw ýagdaýyna geçsek onda

$$\oint dU = \oint \delta Q - \oint \delta A = 0$$

U- sistemanyň ýagdaýynyň funksiýasy

$$U_2-U_1=\int_1^2 \delta Q - \int_1^2 \delta A$$

I.1.5. Ýylylyk sygymy

Jisimiň ýylylyk sygymy C (udel ýa-da mol), onuň ýylylygynyň üýtgemesiniň Q, $\Delta t=t_2-t_1$ aralygyndaky 1 gram ýa-da bir mol maddanyň gyzdyrlanda ýa-da sowadylanda siňdiriýän ýa-da şöhlelendirän ýylylygynyň 1^0C-dakysyna aýdylýar. Munuň üçin t_2-t_1 temperaturadan orta ýylylyk sygymy tapýarlar.

$$Cp = \frac{Qp}{t_2 - t_1}$$

$$C_v = \frac{Qp}{t_2 - t_1}$$

ýa-da

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\partial t}\right) = limC_p = \lim_{t_2 - t_1} \frac{Qp}{t_2 - t_1}$$

I.1.6. Entalpiýa (ýylylyk saklaýjylyk)

Haçan-da termodinamikanyň birinji kanuny, giňelme işlerine degişli bolsa, onda oňa entalpiýa diýilýär we ol H bilen belgilenýär. Onda $\delta Q=dU-pdV$ bolsa,

P –const. bolanda

$Q_p=U_2-U_1+P(\upsilon_2-\upsilon_1)$ ýa-da $Q_p=(U_2+P\upsilon_2)-(U_1+P\upsilon_1)=H_2-H_1$

Diýmek, ol: $H \equiv U+PV$ bu toždestwo görnüşinde

Ýagdaý funksiýasy –H Gibbsiň funksiýasy

$H=U+pV$ –entalpiýa

$$dH=dU+pdV+Vdp$$

$$W = \int_{V1}^{V2} pdV$$

W-iş

$\Delta H = H_2 - H_1 = Q$

dH=q –entalpiýanyň artdyrmasy, daşky täsiriň netijesinde. Bu ýerde q –tükeneksiz az ýylylyk. Ol dt-temperatura üýtgände alynýan ululyk.

I.1.7. Ýylylyk sygymy

Ýylylyk sygymy $C = \frac{q}{dt}$

q –tükeneksiz az ýylylyk.

$$C_p = \left(\frac{q}{dt}\right)P \quad \text{we} \quad C_v = \left(\frac{q}{dt}\right)V$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)P \text{ we } \quad C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)V \quad \text{Ýagdaý funksiýalar}$$

I.1.8. Birinji başlangyjyň peýdalanylşy.

Himiki reaksiýalaryň ýylylyk effekleriniň temperatura baglylygy. Hikolsiniň redaksiýasy bilen. 16 sah

Himiki reaksiýa geçýän materialistik sistemany göz öňüne getireliň, onuň stehiometrik deňlemesi:

$$\upsilon_A A + \upsilon_B B ... = \upsilon_2 L + \upsilon_M M + ... \qquad (1)$$

bu ýerde U_2 - stehiometrik koeffisientler; A,B,L,M-reaksiýa gatnaşýan maddalaryň simwollary.

Egerde, reaksiýa t,p=const ýagdaýda geçýän bolsa we iş ýerine ýetirilmeýän bolsa, ýagny W^I=o emma ΔH=Q bolsa, ýa-da sistemanyň entalpiýasynyň artdyrylmasy, sistemanyň daşky sredadan ýylylyk formasyndaky siňdirmesi ýylylyk mukdaryna deň. Bu ulylyga reaksiýanyň ýylylygy, ýylylyk effekti ýa-da reaksiýadaky entalpiýanyň artdyrmasy diýilýär. Himiki reaksiýalar peýdaly iş ýerine ýetirip, ýa-da ýetirmän bilýär.

Reaksiýanyň ýylylyk effektini p=const bolanda köplenç Qp bilen belgileýärler. Reaksiýanyň ΔH entalpiýasyny (ýylylyk effektini) hemişe başky (1) we soňky (2) maddalaryň birmeňzeş temperaturasyna degişli edýärler:

$$\Delta H=(H_2)_t-(H_1)_t$$

Muňa garamazdan reaksiýa döwründe sistemanyň temperaturasy dürli ýagdaýlara görä üýtgäp biler, haçanda p=const bolanda. Bu ýagdaýda

$$\Delta H=\sum Q$$

Deňlemäniň sag tarapynda sistemadaky ähli ýylylyk mukdarlarynyň jemi görkezilýär.

Köplenç ΔH entalpiýanyň artdyrmasyny 1mol haýsy hem bolsa bir madda degişli hasaplaýarlar.

$$1\ \text{mol}\ NH_{3\text{-}e}(t,p=const,W^1=0):$$

$$\tfrac{1}{2}\ N_2+\ N_2\rightarrow NH_3$$

reaksiýa degişli.

Edil şuňa meňzeş, haçanda v,t = const, W '=o bolanda içki energiýanyň artdyrmasyny ΔU= Q görnüşinde ýazyp bolýar. Bu ulylyk energiýa mukdaryna deň bolup, bu prosesde daşky sredadan sistemanyň ýylylyk görnüşinde kabul eden energiýasy.
(reaksiýanyň ýylylygy v=const – da).

Köplenç halatlarda akýan reaksiýa p=const bolanda bolýar, şu sebäpli entalpiýa bilen bagly gatnaşyk himiýa üçin içki energiýa bilen deňeşdirilende uly ähmiýete eýe. Bir hilli sredada v=const esasan gazlarda bolýar. Gaty we suwuk jisimlerde v=const ýagdaýda himiki reaksiýalary geçirip bolanok. Emma termadinamikanyň kömegi bilen bu reaksiýa gabat gelýän içki energiýanyň artdyrmasyny hasaplap bolar.

Gessiň kanuny.

Egerde entalpiýa ýagdaý funksiýasy bolsa, onda: ΔH-yñ umumy artdyrmasy, başlangyç ýagdaýdan reaksiýanyň önümi görüşine geçmegi, onuň ýoluna bagly däl. Bu ýagdaýa Gessiň kanuny diýilýär.

Gess bu kanuny 1840-njy ýylda himiki reaksiýalarda bölünip çykýan ýylylyk mukdaryny öwrenende jemläpdir. Onuň işleri eksperimol ýagdaýa esaslanan bolupdyr. Edil şonuň ýaly ΔU hakynda hem aýdyp bolar.

Egerde reaksiýa t,p=const we W '=o ýagdaýda geçýän bolsa onda sistemanyň entalpiýasy azalýar (ΔN<O), onda reaksiýa döwründe ýylylyk (Q <O) bölünip çykýar. Egerde şeýle reaksiýa p=const we Q=o (adiobatiki ýagdaý), onda temperatura ýokarlanýar, sistemanyň entalpiýasy bolsa üýtgemän galýar: $(H_1)_{t\ 1} = (H_2)\ t_2$. Bu reaksiýa ekzatermik reaksiýa diýilýär.

Egerde t,p = constant ýagdaýda we W ' = o bolsa onda entalpiýanyň artdyrmasy noldan uly, ýagny

$$\Delta H=(H_2)_{t\ 2} - (H_1)_{t\ 1} > O$$

bu ýagdaýda reaksiýa daşyndan energiýany siňdirmek netijesinde ýerine ýetýär.

Q = o bolanda bolsa, onda temperatura peselýär, onuň entalpiýasy bolsa (p = const)
üýtgemän galýar:

$$(H_1)_{t\ 1} = (H_2)_{t\ 2}, \ t_1 > t_2$$

Şeýle reaksiýa endotermik reaksiýa diýip atlandyrýarlar.

I.1.9. Kirhgofyň formulasy.

$$Cp=\left(\frac{q}{dt}\right)_p \quad \text{we} \quad C_v=\left(\frac{q}{dt}\right)_v \qquad (2)$$

deňlemeleriň kömegi bilen ΔH = 1(t) baglylygy kesgitlemek aňsat. P = const ýagdaýda her bir reaksiýa gatnaşýan maddanyň molýar ýylylyk sygymyny **C**pi bilen belgilenilse, onda ähli emele gelen maddalaryň umumy ýylylyk sygymy

$$Cp_2 = \upsilon_2 \hat{C}_2 + \upsilon_M \hat{C}_M + ...,$$

başdaky alynan maddalaryň umymy ýylylyk sygymy bolsa

$$Cpi = \upsilon_A \hat{C}_A + \upsilon_B \hat{C}_B + ...,$$

Reaksiýanyň geçmegi netijesinde ähli sistemanyň ýylylyk sygym(1) aşakdaky ýaly artar:

$$\Delta Cp = Cp_2 - Cp_1 = (\upsilon_2 \hat{C}_2 + \upsilon_M \hat{C}_M + ...) - (\upsilon_A \hat{C}_A + \upsilon_B \hat{C}_B + ...)$$

2-nji deňlemä esaslanyp $\hat{C}pi$ önüme derek $(\frac{\partial Hi}{\partial t})p$ goýsak onda:

$$\Delta C_p = \left[\upsilon_2 \left(\frac{\partial H2}{\partial t}\right)p + \upsilon_M \left(\frac{\partial HB}{\partial t}\right)p + \cdots\right] - \left[\upsilon_A \left(\frac{\partial HA}{\partial t}\right)p + \upsilon_B \left(\frac{\partial HB}{\partial t}\right)p + \cdots\right] =$$

$$= \left\{\frac{\partial}{\partial t}\left[(\upsilon_L H_L + \upsilon_M H_M + \cdots) - (\upsilon_A H_A + \upsilon_B H_{B+\dots}\right] \right\}p$$

bu ýerde H – 1mol i maddanyň entalpiýasy.

Kwadrat skopkalardaky aňlatmalar entalpiýasynyň başky we ahyrky ýagdaýlaryndakyny aňladýar, ýa-da himiki reaksiýanyň ýylylyk effektini ΔH entalpiýanyň artdyrmasyny aňladýar. Şeýlelikde Kirhgowyň deňlemesi:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{dt}\right)p = \Delta C_p \qquad (3)$$

Bu deňlemäni (kanuny) Kirhgofyň adyna atlandyrýarlar. Bu deňleme reaksiýanyň ýylylygynyň temperatura baglylygyny we sistemanyň ýylylyk sygymynyň üýtgemesini görkezýär.

Bu ýerde:

- egerde reaksiýanyň önümleriň ýylylyk sygymy başky maddalaryň ýylylyk sygymyndan uly bolsa(ΔCp>0), onda temperaturanyň ýokarlanmagy ΔH-yň has polojitel bolmagyna, onda bu ýagdaýda temperaturanyň ýokarlanmagy reaksiýanyň has endotermikdigini görkezýär.

- Egerde reaksiýanyň önümleriniň ýylylyk sygymy başlangyçlaryňkydan pes bolsa, ($\Delta Cp<0$) onda temperaturanyň ýokarlanmagy ters täsir edýär, ýagny reaksiýanyň pes endotermikligine (köp ekzotermikligi) aňladýar.
- Egerde başlangyç we ahyrky önümleriň ýylylyk sygymlary meňzeş bolsa, onda temperaturanyň üýtgemesi ΔH –yň ulylygyna täsir edenok.

Kirhgofyň (3)-nji deňlemesiniň kömegi bilen islendik temperaturadaky ΔH entalpiýanyň artdyrmasyny kesgitläp bolýar, haçanda (ΔH_0) haýsy hem bolsa (to)
bir temperanyň ulylyklary we ýylylyk sygymynyň başky we ahyrky maddalarynyň temperatura baglylygy belli bolanda:

$$\Delta H = \int_{to}^{t} \Delta Cpdt + \Delta H\,o$$

Şulara meňzeş U = const ýagdaý üçin hem ýazyp bolýar.

$$\left(\frac{\partial \Delta U}{dt}\right)V = \Delta C_V \quad \text{we} \quad \Delta U = \int_{t_1}^{t_2} \Delta C_V\, dt + \Delta U_o$$

Gaty we suwuk maddalar üçin Cv - ulylygy eksperimental kesgitläp bolanok, emma ony termiki giňelme izotermiki gysylma koeffisientleri bilen kesgitläp bolýar.

I.1.10. Ideal gazlar.

Ideal gazlar aşakdaky üç kanuna boýun egýärler:
- Joulyň kanuny – ideal gazyň içki energiýasy diňe temperatura bagly, ol
P we V – bagly däl.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)t = 0 \quad \textit{ýa-da } U = U(t)$$

Boýl – Mariottyň we Awagadronyň kanuny.
Ol şeýle ýazylyp bilner pV = n f (t) (4)

bu ýerde n – gazyň mol sany, f (t) – uniwersal funksiýa, ol diňe temperatura bagly we ähli gazlar üçin ol birmeňzeş. Gazlaryň temperatura şkalasy

$$f(t) = Rv$$

bu ýerde R – proprosionallyk koeffisienti V – gaz şkalasynyň temperaturasy onda

(4) – nji formula

$$pV = nRV$$

R – iň bahalary basyş, göwrümiň we temperaturanyň ölçeg birliklerine bagly. Gaz şkalasynda ulanmak üçin suwuň üçleýiň reper nokady kabul edilen, ol

273,16 K (O º C) – deň.

R – iň dürli P we V ölçeglerdäki bahasy aşakdaky tablisada getirlen.

Ölçeg birligi			R-iň bahasy
P	**V**	**PV**	
Pa	**m^3**	**y**	**8,314 J/molK**
Atm	**Dm^3**		**0,08205 dm^3/atm**
Atm	**Sm^3**		**82,05 sm^3/atm**
		kal	**1,987 kal/molK**

I.2.1. Termodinamikanyň ikinji kanuny.

Termodinamikanyň ikinji kanuny we onuň dürli kesgitlemeleri.

Termodinamikanyň ikinji kanunya düşünmek üçin öwrülýän we öwrülmeýän hadysalaryna düşünmeli. Ýapyk material sistemada hemişelik mukdardaky madda bar bolup, ol daşky sreda bilen ýa-da ýylylyk geçirijilik ýa-da iş edip täsirleşip bilýän bolsa, onda şeýle sistemany material taýdan gabalan ýa-da ýapyk diýip atlandyrýarlar. Mysal üçin iki sany gazy (T = const) goşup (wodorod bilen kömürturşy gazy) soňra olary täzeden aýyrmak üçin olary has pes temperatura çenli sowadyp bölüp bolýar. Bu ýagdaýa öwrülýän ýagdaý diýilýär. Emma bu täsirleşmä daşky sreda hem gatnaşdy, olaryň hem sistemasyny başlangyç ýagdaýa getirip bolsa, onda şeýle sistema öwrülýän sistema diýilýär. Egerde sistemalar başky ýagdaýlaryna doly gelmese, onda oňa öwrülmeýän sistema diýilýär.

Prinsip boýunça ähli hadysalaryň öwrülişiklidigine şübhe ýok.

Termodinamikanyň ikinji kanuny boýunça tebigatda öwrülmeýän prosesler bar. Oňa mysal bolup gazlaryň boşlukdaky giňelmesi ýa-da energiýanyň bir jisimden beýleki jisime geçmeginde emele gelýän temperaturanyň soňky tapawudy bolup biler.

Esasy düşünjeler.

Termodinamikanyň ikinji kanunyny şeýle aýdyp bolar: islendik ýapyk material sistema üçin hal funksiýasy bar, ony entropiýa diýip atlandyrýarlar we ony S harpy bilen belgileýärler. Ol funksiýa örän kiçi gaýdymly prosesda şeýle ýazylyp biliner.

$$dS = q_{\text{gaýd}}/T$$

$q_{\text{g-syzda}}$ gaýdymsyzda bolsa

$$dS >< q_{\text{gaýdyms.}}/T$$

ýa-da umumy görnüşde

$$dS \overset{\leq}{\underset{\geq}{=}} q/T$$

bu ýerde T – T (t) temperaturanyň uniwersal funksiýasy, ol islendik sistema üçin bir. Ony absopit termodinamiki temperatura diýip atlandyrýarlar we Kelwiniň termodinamiki şkalasynda ölçeýärler.

Egerde biz sistemany doly izolirlesek, ýagny daşky sredadan ýylylyk alynyp berilmese, ýagny sistema adiobatik Q = O bolsa, onda

$$dS - q/t \geq 0 \quad dS \geq 0$$

Onda izolirlenen (adiobatik) sistema gaýdymly hadysadaky entrogiýa üýtgewsiz, gaýdymsyzda bolsa artýar.

Egerde sistema izolirlenen bolmasa onda entropiýanyň azalmagy daşky sistemadaky jisimleriň entropiýasynyň artmagyna getirýär.

$$\Delta S_{\text{daşky}} \geq -\Delta S$$

ΔS – daşky sredanyň entropiýasynyň artmasy.

Islendik tükeniksiz az gaýdymly we gaýdymsyz prosesler üçin sistemanyň kabul edýän ýylylyk mukdary

$$q=dH-VdP=W`$$

$$TdS \geq dH - Vdp + W^1 \text{ ýa-da}$$

$$TdS \geq dU - PdV + W^1$$

Bu ugurda ilki 1824-de fransuz injeneri Karnonyň aýdan ideýalary termodinamikanyň ikinji başlangyjynyň döredilmegine sebäp bolan. Bu ideýa ýylylykdogryjy teoriýasynda peýdalanyp peýdaly täsir koeffisienti baradaky düşünjäni düzýär. Klauzis, hem-de B Tomson (Kelwin) hem Karnonyň bu işiniň goldapdyrlar.

Klauzinsyň postulaty – ýylylyk öz-özünden has sowuk jisimden has ýyla geçip bilmez. Bu postulat birtaraplaýyn soňra bolsa kämil bolan Plankyň postulaty:

Periodiki täsirediji maşyny gurup bolmaz, ýüki galdyrýan we ýylylyk gabyny sowadýan periodiki täsirediji maşyny gurup bolmaz diýipdir.

Plankyň postulaty termodinamikanyň ikinji başlangyjynyň esasyny düzýär.

Ony aýlaw hadysasynda ulanyp göreliň, ol ýylylyk maşynlaryň esasynda bolup ony Karnonyň sikli diýip atlandyrýarlar.

Görşümiz ýaly umumy iş $W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4$

umumy ýylylyk mukdary $Q_1 + Q_2 = Q_1 – (Q_2)$

bu ýerde termodinamikanyň birinji kanunyna görä

$\Delta U=0$, onda

$Q_1- |Q_2| -W=Q_1+Q_2-W=\Delta U=0$ ýa-da

$Q_1 - |Q_2| = Q_1-Q_2=W$

diýmek işçi jisim (sistema) tarapyndan ýerine ýetirlen işiň mukdary (Karnonyň sikliniň dowamyndaky) ýylydyjylardan alnyp sowadyjylara berilen ýylylyk mukdarynyň tapawudyna deň diýilýär.

$\eta_{gaýd} = \frac{(Q1-Q2)}{Q_1} = \frac{W}{Q_1}$ muňa Karnonyň sikliniň peýdäli täsir koeffisiýenti diýilýär.

Bu ululyk $1 \geq \eta \geq 0$

Egerde Karnonyň siklini sagat peýkamynyň ugryna geçirsek ýagny ABCDA we ADCBA onda bu ýerde ΔU=Q-A emele geler bu ulylyga kitapda üns berilenok. Bu tebigatyň hadysalary esasynda, şeýle tapawut berýän bolmaly.

Galan ýagdaýlary tejribede öwremek we teoretiki taýdan subut etmek zerur. Bu ýerde tebigatyň gözlenilýän „superbirleşmesiniň“ ýetmezçiligi mese-mälim aýan bolýar. Superbirleşmede bolsa tebigatyň ähli hadysalarynyň birligi göz öňünde tutylyp, bu bolýan we düşnüksiz tebigy hadysalary düşündirip bilýän umumy kanun göz öňünde tutulýar. Ol kanun barada käbir maglumatlar edebiýatlar ýüze çykýarlar.

I.3. Dürli prosesleriň entropiýasy. Entropiýanyň statistiki analoglary. Termodinamiki ähtimallyk. Bolsmanyň formulasy. Plankyň postulatlary we absolýut entropiýa (termodinamikanyň ikinji kanuny)

I.3.1. Dürli prosesleriň entropiýasy

Bilişimiz ýaly sistemanyň entropiýasy –ol sistemanyň ýagdaýnyň funksiýasy, onuň özgermesi getirlen ýylylygyň jemine deň, ýagny deňagramly ýagdaýda siňdirlen ýylylygyň mukdary deň. Entropiýa birboluşly, üznüksiz we gutarnykly ýagdaý funksiýa. Entropiýa ýlylyk sygymynyň birliginde bolup, kaloriýa graduslarda mollarda ölçenilýär. (kal/gradus·mol) ýa-da (kal/gradus·g).

Bu birlige käte entropiýa birligi diýilýär.

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right) deňagr. \equiv S_2 - S_1 \quad (8.1)$$

Integralyň içindäki S –diferensial funksiýa

$$\left(\frac{\delta Q}{T}\right) de\check{n}agr \equiv dS \qquad (8.2)$$

(8.1) we (8.2) aňlatmalar S funksiýanyň kesgitlemeleri bolup, ol entropiýa diýip atlandyrylýarlar.

Eger-de sikl de sistemanyň geçiş ýagdaýynyň biri deňagramsyz beýlekisi deňagramly ýol bols, ýagny aýlawly proses umuman deňagramsyz bolsa, onda şeýle formula ýazýarlar:

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right) de\check{n}agr - syz + \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right) de\check{n}ag - ly < 0$$
(8.3)

(8.3) deňlikdäki aýlaw hadysasynda sistemanyň entropiýasynyň üýtgemeýändigi aňlatmaýar. Sistemanyň entropiýasy ýagdaý funksiýasy hökmünde ilkibaşdaky ýagdaýyny alýar we onuň üýtgemesi nola deň. Getirlen funksiýanyň ýylylyklarynyň jemi bolsa noldan kiçi, diýmek daşky gurşaw sikl netijesinde sistemadan belli bir mukdardaky getirlen ýylylygyň mukdaryny alan. Eger-de aýlaw göni bolsa onda sowadyjy deňagramly aýlawdakydan (Q_1) köp ýylyk alýar, ýagny gyzdyryjydan sowadyja köp ýylylyk geçýär. (8.3)-nji deňlemeden alýarys:

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right) \text{deňagramsyz} < \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{\mathrm{T}}\right) \text{deňagramly}$$
(8.4)

Deňsizligiň sag tarapyndaky integral (8.1)-e deň. Onda

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right) \text{deňagramsyz} < S_2 - S_1$$
(8.5)

Bu deňsizlik differensial görnüşde, şeýle ýazylyp biliner:

$$dS > \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{deňagramsyz}}$$
(8.6)

(8.2) we (8.6)-njy aňlatmalary goşup alýarys:

$$dS \geq \left(\frac{\delta Q}{T}\right)$$
(8.7)

Haçanda daşky sreda bilen sistemanyň arasynda ýylylyk çalyşygy (δQ=0) ýok bolsa, onda sistema adiobatik diýilär we ol aşakdaky görnüşi alýar:

$$dS \geq 0 \qquad (8.8)$$

$$S_2 - S_1 \geq 0 \qquad (8.9)$$

Şeýlelikde adiobatik sistemanyň entropiýasy deňaframly hadysalarda hemişelik, emma deňagramsyz ýagdaýlarda bolsa ol artýar. Eger-de entropiýa hemişelik bolsa, onda hadysa deňagramly, sistema bolsa deňagramlylyga tükeneksiz kiçi ýakyn.

Daşky sreda bilen ýylylyk we iş çalyşmasyny geçirýän sistemanyň entropiýasynyň artmagy ýa-da kiçelmegi mümkin. Şu sebäpden goýlan meseläni çözmek üçin sistemany izolirläp almak gerek.

Seňagramlylyk ýagdaýynda

$$(dS)U \cdot V = 0 \text{ we } (\partial^2 S)U \cdot V < 0 \qquad (8.10)$$

Bu ýrede U-energiýa, V-göwrüm.

I.3.2. Entropiýanyň statistiki analoglary

(8.1) we (8.2) deňlemeler entropiýany kesgitleýji, sistemanyň entropiýasynyň termodinamiki üýtgemesini kesgitlemek üçin ýeketäk başlangyç deňleme bolup durýar diýip hasaplanylýar. Ony tapmaklyk getirilen ýylylygy deňagramly proseslerde diňe hasaplamalaryň esasynda ýerine ýetirilýär. (8.1) deňlemedäki elementar ýylylygy kaloriýa koeffisiýentleri bilen çalyşyp aşakdakylary alýarys.

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{e}{T} dV + \frac{C_\vartheta}{T} dT \qquad (8.11)$$

$$dS = \frac{h}{T} dp + \frac{C_p}{T} dT \qquad (8.12)$$

(8.11) we (8.12)-nji formulalar entropiýanyň doly differensialy bolup, ol V,T ýa-da p,T boýunça üýtgeýän funksiýa. Bu deňlemeleriň koefisiýentleri degişli üýtgemäniň entropiýasynyň hususy önümi bolup durýar.

(8.11)-nji formulada mol ideal gaz üçin kaloriki koeffisiýentlerini goýup: l=p=RT/V, h=-V=-RT/p, C_υ we C_p temperature bagly däl hasaplap (bu ýagdaý T-niň kiçi aralyklarda bolup biler), integrirläp ($V_1 \rightarrow V_2$) alarys:

$$S_2 - S_1 = \int_{V_1}^{V_2} \frac{P}{T} dV + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_\vartheta}{T} dT = R\, ln \frac{V_2}{V_1} + C_\vartheta ln \frac{T_2}{T_1} \qquad (8.13)$$

$$S_2 - S_1 = -\int_{P_1}^{P_2} \frac{V}{T} dp + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = -R\, ln \frac{P_2}{P_1} + C_p ln \frac{T_2}{T_1} \qquad (8.13a)$$

V_1 we T_1 (ýa-da P_1we T_1) ululyklary hemişelik saklap, onda S_1 we hemişelik agzalary birleşdirip, alarys:

$$S_2 = R\, lnV_2 + C_v lnT_2 + (S_1 - R\, lnV_1 - C_v lnT_1) \qquad (8.14)$$

$$S_2 = -R\, lnp_2 + C_p lnT_2 + (S_1 + R\, lnp_1 - C_v lnT_1) \qquad (8.14a)$$

Bu formulalardaky S_2-däki ikilik belligi aýyryp we ýaýlaryň içindäkileri degişlilikde S_0' we S_0 simwollar bilen belläp (olar hemişelik) bir mol ideal gaz üçin

$$S = S_0' + R\, lnV + C_v lnT_1 \qquad (8.14)$$

$$S = S_0 \ + R\, lnp + C_p lnT \qquad (8.14a)$$

Bu ýerde S_0' we S_0 –integrirlemäniň hemişeligi. (8.13) we (8.14) ideal gazlar üçin nätakyk, sebäbi C_υ we C_p hemişelik ululyklar däl. (8.13) we (8.13a) formulalar diňe kiçi temperature aralygynda ulanylyp bilner. Temperature interwalyny hiňeltmek üçin Cp ýylylyk sygymyny Cp.o- hemişelik ýylylyk sygymynyň we $C_{üýtgeýän}$ – üýtgeýän ýylylyk sygymy, ol molekulaara hereket bilen bagly.

$C_p=C_{p.o}+C_{bn}.$

Onda (8.13a) formula goýup

$$S_2 - S_1 = -R\ln\frac{P_2}{P_1} + C_{p.o}\ln\frac{T_2}{T_1} + \int_{T_1}^{T_2}\frac{C_{üýtdeýän}}{T}dT$$

Muny kesgitsiz integral görnüşinde

$$S = S_0 - R\ln p + C_{p.o}\ln T + \int \frac{C_{üýtdeýän}}{T}dT$$

(8.15)

Bu deňleme islendik temperature interwalyndaky ideal gaz üçin ulanylyp bilinear. Bu ýerde So –ideal gazyň entropiýa konstanty.

Ikinji kanundan çykýan deňlemeler So-yň we entropiýanyň absolýut bahalarny hasaplamaga ulanylyp bilinenok.

I.3.3. Termodinamiki ähtimallyk.

Termodinamiki funksiýanyň energiýa ýaýraýşynyň statistiki ähtimallygyny berlen sistema üçin E-energiýa, V-göwrüm, we her bir bölejigiň sortynyň $N_1 \ldots N_k$ (izolirlenen sistemada) sanlaryna bagly.

E-den E+ΔE aralykda, klassiki sistema üçin ýagdaýlaryň deňlik ähtimallygy prinsipden peýdalanyp

ρ(p,q) =

$$\begin{cases} \rho_0 = const & haçanda \ \ E \le H(p,q) \le E + \Delta E \\ 0 & haçanda \ H)p,q) \ \le E; H(p,q) > E + \Delta E \end{cases} \quad (8.16)$$

Bu ýerde $\rho_{(p,q)}$

Normirlenen dykyzlyk üçin $\rho_{(p,q)}$. Normirlemegiň şertlerine görä

$\rho_o\ \Delta\Gamma(E) = \rho_o\ \Delta\Omega(E)=1$

bu ýerde ΔΓ(E) –energetik gatlagyň faza giňişligindäki göwrümi,

ΔΩ(E) – degişli normirleýji ululyk.

Kwant sistema üçin

$$\omega_1 = \begin{cases} \omega_0 - da\ E \leq E \leq E_i \leq E + \Delta E; \\ 0 - da\ E_i < E\ we\ E_i > E + \Delta E \end{cases}$$

Normirlemek şerti $\omega_0 \Delta\Omega(E)=1$; bu ýerde ΔΩ(E) energiýanyň berlen bahalary üçin kwant ýagdaýlarynyň sany.

Egerde gabyň iki böleginde hem, X-izolirlenen sistemadaky makroskopik parameter ýa-da parameter toplumy, ΔX –onuň özgermesi, ΔΩ(x) –normirlenen faza göwrümi, ol ΔX bagly, onda ähtimallyk

$\Omega(x) = \beta\Delta\Omega(x)=\Delta\Omega(x)/\Delta\Omega(E)$ (8.17)

Ýagny berlen izolirlenen sistemanyň makroskopik ýagdaýynyň ähtimallygy, ol faza göwrüminiň ýagdaýyna proporsional. ΔΩ(x)-makroskopik ýagdaýyň statistiki agramy diýilýär.

I.3.4. Bolsmanyň formulasy.

Statistic termodinamika ΔΩ(x) ululygy makroskopik izolirlenen sistemanyň entropiýasynyň ýagdaýyny:

$S(x)=k \ln \Delta\Omega(x)$ (8.18)

Bu ýerde $k=1{,}38\cdot10^{-23}$J/kkal –Bolsmanyň hemişeligi.

(8.18)-nji formula entropiýanyň statistiki kesgitlenilşini diýip kanul edilen. Ol Bolsmanyň prinsipiniň ýazgysy. Entropiýa makroýagdaýyň statistiki agramynyň logarifmine proporsional ululyk. Ol ýagdaýyň ähtimallygy bilen usullaryň sanyna bagly.

I.3.5. Plankyň postulatlary. Entropiýanyň absolýut bahalary.

(8.11) we (8.12) –nji formulalar boýunça entropiýanyň

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{l}{T}dV + \frac{C_v}{T}dT \qquad (8.11)$$

$$dS = \frac{h}{T}dp + \frac{C_p}{T}dT \qquad (8.12)$$

absolýut bahalaryny kesgitläp bolanok. Bu ýagdaý üçin termodinamikanyň iki kanundan çykmaýan Plank tarapyndan formulirlenen (1912) postulatlar mümkinçilik berýär. Onda indiwidual kristallik maddanyň absolýut noldaky entropiýasy nola deň.

So=O (8.19)

Plankyň postulaty indiwidual maddalaryň ideal gurulan kristallaryna degişli. Beýle ideal kristallara ideal gaty jisimler diýilýär.

Postulata görä $S = \int_{\partial}^{T} \frac{C_p}{T}$dT bolanda ol ideal gaty jisimlere degişli.

I.3.6. Häsiňetlendiriji funksiýalar.

Termodinamikanyň birinji we ikinji kanunlarynda alynýan gatnaşyklaryň maglumaty.

9.0. Ýapyk sistema häsiýetlendiriji funksiýalar :

içki energiýa U (S * V) (1)

entalpiýa H (S * p) = U + p V (2

Gelimgolsyň energiýasy F (T * V) = U – T S (3)

Gibbsiň energiýasy G (T * p) = H – TS (4)

Häsiýetlendiriji funksiýalaryň ýapyk sistemadaky tükeniksiz az üýtgemesindäki artdyrylmasy sistemanyň funksiýasynyň doly differensiýaly bilen aňladylýar :

$$dU = TdS - pdv \;; \qquad dH = TdS + Vdp$$
$$dF = - SdT - pdv \;; \qquad dG = - SdT + V\alpha p \qquad (5)$$

Bu ýerden :

$$T = (\partial U/\partial S)_V = (\partial H/\partial p)_S \;; \quad p = -(\partial U/\partial V)_S = -(\partial F/\partial V)_T$$

$$V = (\partial H/\partial p)_S = (\partial G/\partial p)_T \;; \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$
(6)

S – entrapiýa $\Delta S = S_2 - S_1 = \sum_i \vartheta_i S_i$; ϑ_I – tizligi

V – entalpiýa $\Delta H = H_2 - H_1 = \sum_i \vartheta_i H_i$ - reaksiýanyň ýylylygy

I.3.7. Izohor – izotermik potensial.

Prossesiň işi umumy ýagdaýda prossesiň ýolyna bagly. Deňagramsyz prossesiň işi deňagramlynyňkydan kiçi . Termodinamikanyň birinji kanunyna esaslanyp :

$$\delta A = \delta Q - dU \le TdS - dU \qquad (7).$$

Deňagramly prosses üçin

$$\delta A = dA_{d-ly} = TdS - dU \qquad (8).$$

Deňagramsyz prosses üçin

$$\delta A_{d-syz} < TdS - dU \qquad (9).$$

Onda

$$dA_{d-ly} > \delta A_{d-syz}$$

Şeýlelikde deňagramly prossesde iş maksimal .

Adiobatiki deňagramly ýagdaýda

$$dA = - dU \quad \text{we} \quad A_{maks} = U_1 - U_2$$

$$F = U - TS \quad \text{(Gelimgolsyň ebergiýasy)}$$

T – const. bolanda

$$A_{maks} = F_1 - F_2 = -\Delta F \qquad (10).$$

Bu ýerde F – ýagdaý funksiýasy , ýa – da ony izohor – izotermik (ýa-da izohor) potensialy diýip atlandyrýarlar .

I.3.8. Izobar – izotermik potensial .

Bu ýagdaýda

$$\delta A = pd\vartheta + \delta A^I \qquad (11)$$

Bu ýerden δA^I – ähli elementar işleriň jemi / giňelme işindeň beýlekiler /. Oňa elementar peýdaly işler hem diýilýär .

A^I – bolsa peýdaly iş.

$$\delta A^I \le TdS - dU - pd\vartheta \qquad (12)$$

$$\le A^I \; T (S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) - p (\vartheta_2 - \vartheta_1)$$

$$A^I \le (U_1 - TS_1 + p\vartheta_1) - (U_2 - TS_2 + p\vartheta_2) \qquad (13)$$

$$G \equiv U - TS + p\vartheta \equiv F + p\vartheta \equiv H - TS \qquad (14)$$

Onda

$$A^I \le G_1 - G_2 = -\Delta G \qquad (15)$$

$$A^I_{maks} = G_1 - G_2 = -\Delta G \qquad (16)$$

(16)-njy formuladaky G – funksiýa izobapr – izotermik (izobar) potensiýaly ýa-da hemişelik basyşdaky erkin energiýa diýip atlandyrylýar.

I.3.9. Maksimal işiň deňlemesi .

F we G – ýagdaý funksiýalary prossesiň maksimal işi bilen baglylygyny kesgitlemäge mümkinçilik berýär .

$$A_{maks} = - T \; -T[(\partial(F_2 - F_1)/dT]_{\vartheta} \; - (U_2 - U_1) \quad (17)$$

$$F_2 - F_1 = - A_{maks} \text{ we } U_2 - U_1 = Q_{\vartheta} \quad \text{onda}$$

$$A_{maks} = - Q_{\vartheta} + T \left(\frac{\partial A_{maks}}{\partial T}\right) \quad (18)$$

(18)-nji formula maksimal işiň ýa-da Gibbs – Gelimgolsyň deňlemesi diýilýär.

I.3.10. Termodinamiki potensial.

Izohor – izotermik ($-\Delta G$) we isobar – izotermik ($-\Delta F$) potensiallar sistemanyň ýagdaý funksiýanyň toparyna degişli we olar termodinamiki potensiallar diýip atlandyrylýarlar. Olar deňagramly ýagdaý üçin :

$$dU \leq TdS - pd\vartheta \quad (19)$$

Hemişelik S we ϑ-de

$$(dU)_{S,\vartheta} \leq 0 \quad (20)$$

Deňagramsyz izohor – izotropik prosseslerde bolsa (S = const, ϑ = const) içki energiýa kiçelýär , haçanda U-nyň ulylygy maksimum bolanda sistema deňagramlylyga gelýär . Deňagramlylyk ýagdaýynda :

$$(\partial U)_{S,\vartheta} = 0 \qquad (\partial^2 U)_{S,\vartheta} > 0 \quad (21)$$

Onda entalpiýanyň özgermesi

$$dH = d(U + p\vartheta) \leq TdS + \vartheta dp \quad (22)$$

Hemişelik S we p – de

$$(\partial H)_{S,p} \leq 0 \quad (23)$$

Deňagramlylyk şertinden

$$(\partial H)_{S,p} = 0 \qquad (\partial^2 H)_{S,p} > 0 \quad (24)$$

Onda U , H , F we G – iň doly differensial deňlemeleri :

Içki energiýanyň üýtgemesi $dU = TdS - pd\vartheta$

Entalpiýanyň üýtgemesi $dH = TdS + \vartheta dp$

Gelimgolsyň energiýasynyň üýtgemesi $dF = -SdT - pd\vartheta$

Gibbsiň energiýasynyň üýtgemesi $dG = -SdT - \vartheta dp$

Bu deňlemeler ýapyk topary düzýärler . Bu ýerde T we S – parametrler ýylylyk bilen , P we ϑ bolsa iş bilen bagly parametrler .

I.3.11 Doly potensial .

Her bir fazanyň F funksiýasynyň önümlerini göwrüme görä alyp,aşakdaky ýaly ýazýarlar :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \vartheta}\right)_T = -p \; ; \qquad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_\vartheta = -S \qquad (1)$$

Bu ýerde ∂F – Gelimgolsyň energiýasynyň temperatura görä özgermesi ýokordaky deňlemelere görä

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \vartheta}\right)_T = \left[\frac{\partial f\left(u, T\right)}{\partial \vartheta}\right] = -p = f^I(u,T) \qquad (2$$

Bu deňleme fazanyň ýagdaýynyň deňlemesi, ol ölçenilýän fazanyň esasy termodinamiki häsiýetlerini baglanyşdyrýar .

Bu ýerde F – erkin energiýa , T – temperature , S – entrapiýa , ϑ – göwrüm, häsiýetlendiriji funksiýalar .

Şuňa meňzeşlikde ýagdaýyň deňlemesi islendik häsiýetlendiriji funksiýadan differensirlemek bilen alyp bolýar . $U = f(S, \vartheta)$; $H = f(S, p)$; $F = f(\vartheta, T)$; $G = f(p, T)$ (3)

Bu häsiýetlendirijiler : U – içki energiýa , H – entalpiýa , F – Gelimgolsyň energiýasy , G – Gibbsiň energiýasy , onda

$$l = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\vartheta \qquad (4)$$

Bu deňlemede l – ideal gazlar üçin alynýan basyş , ol umumy termodinamiki ulylyk bolup , islendik sistema üçin haçanda termodinamikanyň iki kanuny hem dogry .

I.3.12. Ideal we real gazlaryň termodinamiki potensialy

.

Bir mol ideal gazyň U içki energiýasy temperatura baglylykda aşakdaky ýaly deňleme bilen aňladylýar :

$$U = U_o + \int_o^T C_\vartheta dT \qquad (5)$$

Mol ideal gazyň entalpiýasy :

$$H \equiv U + pV + RT = U_o + \int_o^T (C_\vartheta + R)dT = U_o + \int_o^T C_p T$$

Bilişimiz ýaly S entropiýa aşakdaky görnüşde tapylýar

$$S = S_o^I + R \ln V + C_\vartheta \ln T$$

$$S = S_o - R \ln p + C_p \ln T_2$$

S_o^I we S_o – integrirlemäniň hemişeligi .

Ideal gazlaryň izotermik potensialy basyşyň ýa-da göwrümiň funksiýasy bolup , integrirlemek bilen aňsatlyk bilen doly F we G – differensiýalyndan hemişelik temperaturada tapylýar .

Mol ideal gaz üçin

$$dF = - pdv = - \quad dv \qquad (7)$$

bu ýerden

$$F = F(T) - RT \ln V$$

we

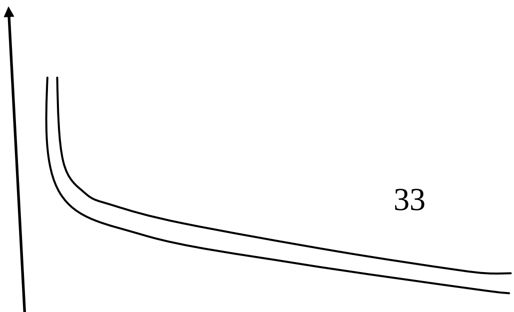
$$dG = Vdp = \frac{RT}{p} dp$$

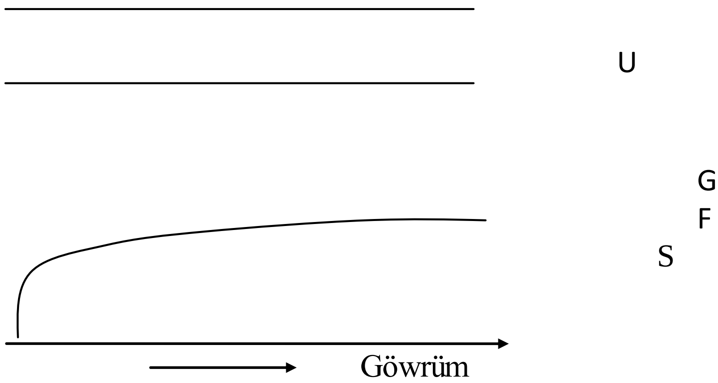
bu ýerden

$$G = G(T) + RT \ln p \qquad (8)$$

Ideal gazyň göwrüme görä termodinamiki Potensialynyň baglylygy

H





I.3.13. Uçyjylyk .

Lýuisiň usuly bilen täze f funksiýa girizilýär . Bu funksiýa termodinamiki uçyjylyk ya-da umumylaşdyrlan uçyjylyk , ya-da has gysga uçyjylyk diýilýär .

Mol gaz üçin , G – isobar potensiala baglylykda

$$G \equiv G(T) + RT \lg f \qquad (1)$$

Termodinamiki uçyjylyk – f dürli basyşlarda we temperaturalarda her bir real gaz üçin gerek , toržestwadan f funksiýanyň ulylygy gazyň basyşyň azalmagy bilen basyşyň ulylygyna ýakynlaşýar .

$$\mathrm{Lim}\, f / p = 1 \quad (p \quad O) \qquad (2)$$

belli bolşy ýaly

$$\Delta G = G_2 - G_1 = RT \ln \frac{f_2}{f_1} \qquad (3$$

Şu sebäplere görä ΔG – ni tampak kynçylygy real gazlaryň basyşa we temperatura baglylykdaky uçyjylygyna baglylygyň hasaba alynmaly bolýar. (2) we (3) deňlemeler gazlaryň uçyjylygyny hasaplamak üçin esas bolýar . (3)-nji formulany basyşa (T – const) görä differensirläp alýarys .

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial p}\right)_T \qquad (4)$$

ya-da

$$d \ln f = \frac{V}{RT}\, dp ,$$ ony 1 we 2 aralykda integrirläp

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = \int_{p_1}^{p_2} V dp \qquad (5)$$

$$\sigma = \frac{f}{p} = \ell$$

= f/p – aktiwlik koeffisiýenti , ýa-da gazyň uçyjylyk koeffisiýenti.

I.3.14. Klapeýron – Klauziusyň deňlemesi .

Deňagramlylykda saklaýan , birnäçe fazada duryan arassa maddanyň toplumynda , maddanyň bir fazadan başga faza geçmegi mümkin . Şeýle geçişlere faza geçişleri ýa-da agregat ýagdaýlaryň öwrülmesi diýilýär .

Geliň bir fazanyň (1) beýleki (2) faza deňagramly hemişelik basyşda we temperaturada geçişine seredeliň . Içki energiýanyň degişli özgermesi

$$U_2 - U_1 = T (S_2 - S_1) - p (V_2 - V_1)$$

bu ýerden

$$U_2 - TS_2 + pV_2 = U_1 - TS_1 + pV_1$$

Bu ýagdaýda deňlemäniň iki tarapyndaky jem madda üçin (G_1 we G_2) izobar potensialy 1 we 2 fazalarda deň . Onda

$$G_2 = G_1 \qquad (1)$$

Ýagny , iki fazadaky arassa maddanyň massa birliginde deňagramly ýagdaýda özara deň. Egerde entrapiýanyň başky S_1 we soňky S_2 ýagdaýlary üçin

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} \quad \text{we} \quad S_2 - S_1 = \frac{Q}{T} = \frac{\lambda}{T} \qquad (2)$$

Bu ýerde λ – faza öwrülmesiniň ýylylygy (1) we (2) ýagdaýlarda . Onda

$$\lambda = T \frac{dp}{dT} (V_2 - V_1) \qquad (3)$$

bolýar we

$$L = \frac{\lambda}{M} = T \frac{dp}{dT} (\vartheta_2 - \vartheta_1) \qquad (4)$$

M – molekulýar agram .

(3) we (4) deňlemeler Klapeýron – Klauziusyň deňlemeleri diýilýär we ol faza geçişleriň , agregat ýagdaýlaryň öwrülmeleriniň umumy termodinamiki deňlemesi diýilýär .

I.3.15. Birinji görnüşli faza geçişleri .

Birinji görnüşli faza geçişleri diýip , iki sany bile bolan deňagramly fazadaky, entropiýasy we göwrümi bir fazadan beýleki faza geçende böküp özgerýän faza geçişlerine aýdylýar. Olara eremek , bugarmak , gatydan bugarmak we şuňa meňzeş agregat özgermeler degişli :

Eremek : Eremeklik ýylylygy – gaty fazadan suwuk faza geçmek hemişe položitel . Bu ýagdaýda basyşyň üýtgemegi bilen eremek temperaturasy üýtgeýär .

$$\frac{dP}{dT} = \mathcal{L}_1 erem / (T(\vartheta_1 2 - \vartheta_1 1) \qquad (1)$$

Bugarmak : Bugarmak temperaturasy – ergin ýagdaýdan gaz halyna geçmek . Eremek ýylylygy – položitel .

$$\lambda = T \frac{dp}{dT} * V \qquad (2)$$

ýa-da

$$\lambda = RT^2 \frac{dp}{dT} * \qquad + RT^2 \frac{d \ln p}{dT} \qquad (3)$$

Dürli erginleriň bugarmak ýylylygy olaryň normal gaýnamak temperaturasy bilen kanunalaýyk bagly . Trautonyň düzgünine görä (1884) dürli erginleriň , normal gaýnamak nokadynda , bugarmasynyň mol entropiýasy meňzeş .

$$\Delta S_{bug} = \frac{\lambda_{bug}}{T_{gaý}} \approx 20 - 22 \text{ kal / mol. grad.} \qquad (4)$$

I.4. Erginleriň termodinamikasy .

I.4.1. Ergin düşünjäniň kesgitlemeri .

Üýtgeýän düzümli faza ýa-da düzümini belli bir predele çenli yzygider üýtgedip bolýan faza ergin diýip aýdylýar . Diýmek erginler bular birhilli iki we ondan köp maddalaryň molekulalarynyň , (hususy ýagdaýlarda atomlaryň we ionlaryň) öz aralarynda fiziki we himiki özara täsirlaşmeleri bolan garyndylardyr .

Solwatlaşmak – dürli molekulalaryň birleşmesi . Mysal üçin Solwatlaşmak – eredilen maddanyň molekulalarynyň eredijiniň molekulalary bilen gowşak kompleksleriniň uly molekulalary emele getirmezden , erginiň birhilligini bozmazdan emele getirmegine aýdylýar .

Käte erginde esasy bölekleriň üst gatlagynyň çylşyrymly gurluşlary bolan mikrokristallardan durmaklygy olaryň kolloid erginlerdigini , ýagny colloid sistemadygyny görkezýär .

Erginler adaty ýagdaýlarda termodinamiki durnukly , kolloid ergiler bolsa köplenç durnuksyz . Erginleri garmak bilen olaryň dürli düzümlerini alyp bolýar . Erginiň esasy ýagdaý parametrleri bolup basyş , temperatura we konsentrasiýa hasaplanýar. Konsentrasiýany dürli usullar bilen dürli birliklerde aňladyp bolýar . Eredilen maddanyň mukdary agram birliklerinde we mollarda :

Eredijiniň ýa-da erginiň – agram birliginde , mollarda we göwrüm birliklerinde aňladylyp bilner .

Agram mukdary , grammlarda ω , $\sum \omega_i$, gram molekula ýa-da mol konsentrasiýa – n_1 , n_2 , n_3 , … n_i , $\sum n_i$, erginiň göwrümi v_1 , v_2 , v_3 , … v_i .

I.4.2. Erginiň düzümini kesgitlemegiň dürli usullary .

I). Maddanyň mukdaryny erginiň mukdaryna bolan gatnaşygy :

1 . W_i – agram bölegi – komponentiň massasynyň erginiň massasy birliginde :

$$W_I = \frac{\omega_i}{\Sigma\omega_i} \qquad (1)$$

P_i – present agramda – komponentiň massasynyň erginiň massasynyň ýüzden bir bölegine :

$$P_i = 100\ W_i \qquad (2)$$

2. X – mol böleginde – bir mol erginde komponentiň mol sany :

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (3)$$

Geterogen deňagramlylykda komponent termini başgada bolmagy hem mümkin.

Mol bölekler erginleriň teoretiki (termodinamiki) öwrenilmeginde has oňaýly . (3)-nji formuladan görnüşi ýaly .

$$\sum x_i = 1$$

3. Göwrüm bölegi γ_i – erginiň göwrüm birligindäki arassa komponendiň göwrümi.

$$\frac{\gamma_i}{V_i} = \frac{V_i}{V} = \frac{V_i n_i}{V} \quad (4)$$

Bu ýerde V_i – berlen komponendiň parsial göwrümi .

4. Mol – göwrüm konsentrasiýa – mollyk C_i – erginiň göwrüm birligindäki mol sany .

$$C_i = \frac{n_i}{V} \quad (5)$$

Erginiň göwrüm birligi – litr , mol – göwrüm birligi – molýarlylyk . Konsentrasiýanyň bu aňlatmasy analitiki himiýada giňişleýin ulanylýar . Esasan hem ekwiwalent – göwrüm konsentrasiýada , ýa-da erginiň 1 litrindäki komponendiň gram – ekwiwalendiniň sany.

II). Maddanyň mukdarynyň eredijiniň belli mukdaryna gatnaşygy .

5. r_i - mol gatnaşygy – komponendiň mol sanynyň bekomponendiň moluna gatnaşygy, adaty ýagdaýda eredijiniň molyna gatnaşygy .

$$r_i = \frac{n_i}{n_1} \qquad (6)$$

6. Mol-agram gatnaşygy – komponendiň mol sanynyň , beýleki belli komponendiň agram mukdaryna gatnaşygy 1000 g eredijide komponendiň mol sanynyň mol-agram gatnaşygy molýallylyk m_i diýip atlandyrýarlar .

$$m_i = \frac{n_i}{\omega_i} = \frac{n_i * 1000}{n_1 M_1} \qquad (7)$$

Bu ýerde M_1 – eredijiniň molekulýar agramy .

Konsentrasiýa başga birliklerde hem aňladylyp bilner. Bir birlikden beýlekilere geçmek üçin ýörite deňlemeleri ulanýarlar.

Binar ergin üçin V (litr) göwrümde birinji komponent üçin n_1 – mol , molekulýar agramy M_1 , n_2 mol ikinji komponent üçin M_2 bolanda mol-göwrüm konsentrasiýa C_2 (mol/l) we mol bölegi X_2 üçin :

$$C_2 = \frac{n_2}{V} = \frac{n_2 p * 1000}{\omega_1 + \omega_2} = \frac{1000\ p\ m_2}{n_1 M_1 + n_2 M_2} = \frac{1000\ p\ X_2}{M_1 + X_2(M_1 - M_2)}$$

(8)

Bu ýerde ρ – ergniň dykyzlygy . m_2 – molýarlyk bilen X_2 mol böleginiň arasyndaky baglylyk :

$$m_2 = \frac{n_2 * 1000_0}{\omega_1} = \frac{1000 \;\; n_2}{n_1 M_1} = \frac{1000 \;\; X_2}{\left(1 - X_2\right) M_1} \qquad (9)$$

I.4.3. Ideal gazlaryň garyndylary . Ideal gazlaryň garyndylarynyň termodinamiki funksiýalary.

Klapeýron – Mendeleýewiň deňlemesine boýun bolýan ideal gazlaryň garyndysy ideal erginidirler.

Ideal gazyň içki energiýasy komponentleriň içki energiýasynyň jemine deň.Olaryň her bir n_i U_i^0 deň , ýagny arassa komponendiň içki energiýasy , ergindäki komponendiň massasyna deň , onda :

$$U = \sum n_i \; U_i = \sum n_i \; \overline{U_i^o} \qquad (10)$$

Bu ýerde U_i^o – arassa komponendiň içki energiýasy.

Şeýlelikde gazlaryň ideal ergininiň komponendiň parsial içki energiýasy,arassa gazlaryň mol içki energiýasyna deň.

Ideal gaz ergininiň S – entrapiýasy , n_i , S_i komponentleriň entrapiýasynyň jemine deň , olaryň her biri garyndyda degişli göwrümde bolýar.

Her komponendiň moly üçin :

$$S_i = S_{i,o} + \int_O^T C_p , dT + R \ln V_i = S_p (T) + R \ln V_1$$

(11)

Bu ýerde S_i (T)-ag gazlaryň jemi , ideal gazyň entropiýasynyň temperature baglylygy.

V_i – göwrüm ,   - komponendiň 1 molyna düşýän göwrüm, V – gaz garyndysynyň doly tutýan göwrümi, ýagny $\bar{V}_i = \frac{V}{n_i}$

10-njy deňlemäni n_i köpeldip we $n_i \bar{S}_i$ – ni goşup ähli komponentler üçin alarys.

$$S = \sum n_i S_i = \sum n_i S_i(T) + R\sum n_i \ln\frac{V}{n_i} = \sum n_i S_i(T) - R\sum n_i \ln$$

(12)

Bu ýerde $C_i = \frac{n_i}{V}$ - berlen komponendiň ergindäki konsentrasiýasy. Ideal gazlar üçin :

$$V = \frac{\Sigma n_i\ RT}{P} \quad ;$$

$$C_i = \frac{n_i}{V} = \frac{n_i}{\Sigma n_i} * \frac{P}{RT} = \frac{X_i\, P}{RT}$$

C_i – niň bahasyny (12)-ä goýup

$$S = \sum n_i S_i(T) - R\sum n_i \ln x_i + R\sum n_i \ln RT$$

$$S = \sum n_i S_i(T) - R\sum n_i \ln p_i - R\sum n_i\, ln RT$$

Bu deňlemelerdäki temperatura T we p – umumy basyşa bagly (1-nji setiri) ýa-da T-diňe temperatura bagly (2-nji setirde),alýarys :

$$S = \sum n_i S_i^I(T,p) - R\sum n_i \ln x_i \qquad (13^a)$$

$$S = \sum n_i S_i^{II}(T) - R\sum n_i \ln p_i \qquad (13^b)$$

(10) bilen (13^a) ýa-da (13^b)-ni ulanyp ideal gaz üçin izohor potensialyň deňlemesi.

$$F = U - TS = \sum n_i U_i^o - T\sum n_i S_i(T) + RT\sum n_i \ln C_i \qquad (14^a)$$

$$F = \sum n_i U_i^o - T\sum n_i S_i^I(T,p) + RT\sum n_i \ln x_i \qquad (14^b)$$

$$F = \sum n_i U_i - T\sum n_i S_i^{II}(T) + RT\sum n_i \ln p_i \qquad (14^ç)$$

Himiki potensialyň komponentiniň konsentrasiýa baglylygyny tapmak üçin (14)-nji deňlemäni hemişelik V we T görä n_i differensirläp we $C_i = \dfrac{n_i}{V}$ gatnaşygy göz öňünde tutyp alarys :

$$M_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{\vartheta,T/n}$$

$$= U_i^o - TS_i(T) + RT\frac{\partial}{\partial n_i}\left(\sum n_i \ln\frac{n_i}{V}\right)$$

Netijede bu ýerde $C_i = x_i\frac{P}{RT} = \frac{P_i}{RT}$

$$M_i = q_i(T) + RT\ln C_i \qquad (15)$$

$$M_i = q_i^I(T) + \ln p_i \qquad (16)$$

$$M_i = q_i^{II}(T,p) + RT\ln x_i \qquad (17)$$

Berlen ýagdaý üçin himiki potensialyň ululygy üç aňlatmadan şol bir ululygy berýär.

Bu aňlatmadan $q_i(T)$ – konsentrasiýasy bilen deň bolan komponentiň himiki potensialy ; $q_i^I(T)$ - parsial basyşdaky komponentiň himiki potensialy 1 at (bu ululyk komponentiň arassa ýagdaýdaky isobar potensialyna deň ,ol p = 1 we T – temperaturada); $q_i^{II}(T,p)$ - himiki potensial (komponentiň izobar potensialy,arassa görnüşde p – basyşda we T – temperaturada .

I.4.4. Erginleriň doýan bugunyň basyşy

Gaz haldaky faza suwuk ergin (doýan bug) bilen deňagramly ýagdaýda, ol ergindäki komponentleriň ählidi doýan gazda hem bolýar we doýan bugyň basyşy komponentleriň parsial basyşlarynyň jemine deň bolýar. Parsial basyşyň göni ölçeniş usuly ýok. Daltonuň kanunyna esaslanyp ideal gaz garyndylary üçin

$$P_i = PX_i`$$

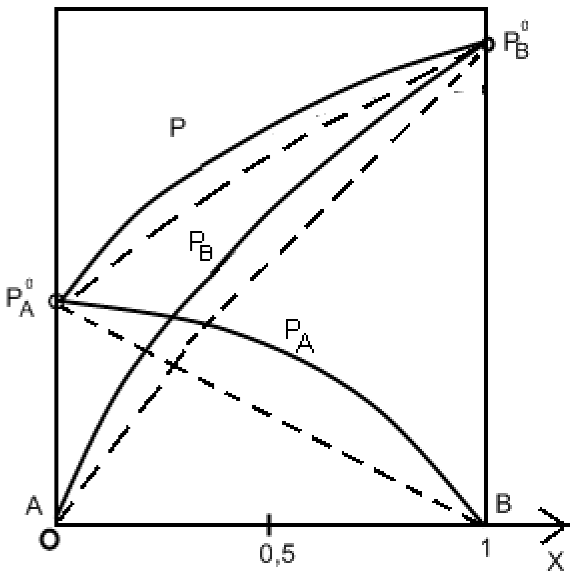
Bu ýerde P –doly basyş; P_i –parsial basyşwe X_i` -gaz garyndysynyň komponendiniň mol bölegi. Parsial basyş diýip X_i komponendiň mol böleginiň ölçegi.

P –doýan buguň doly basyşy (doly basyş) we parsial basyş erginiň temperaturasynyň we düzüminiň funksiýasy. Hemişelik temperaturada A we B binary düzümli erginiň komponendiniň ýagdaýy bir üýtgeme bilen, ýagny haýsy hem bolsa bir komponendiň konsentrasiýasy bilen kesgitlenýär.

Mol bölek konsentrasiýany kesgitlemek üçin çemeli usul.

Ikinji komponendiň mol bölegini X_2, ergininkini bolsa X bilen belälliň. Onda birinji bölegiň mol bölegi X_1 bolar. X_1=1-X

Konsentrasiýanyň üýtgeme araçägi X_1 we X_2-niňki 0→1 çenli. Surata seret.



-nji surat. Binar erginiň bugunyň doly we parsial basyşlary. (basyşyň we düzümiň diagrammasy)

Çyzgydan dörnüşi ýaly basyşyň artmagy bilen X-yň bahalary A madda üçin artýar, B madda üçin bolsa peselýär, bu ýagdaýda P=f(x) P_1^0 we P_2^0 arassa erginleriň egrisiniň çetki nokatlary bolup durýar. Umumy basyş X-yň islendik bahalaryna $P=P_1+P_2$

Ikinji komponent üçin himiki potensial

$\mu_2=q_2^1(T)+RT \ln p_2$ (2)

Deňagramly fazalardaky komponenetleriň himiki potensiallary özara deň. Onda (2) formula suwuk ergin üçin hem dogry. Arassa ergin ikinji komponent üçin, şol temperaturada:

$\mu_2=q_2^1(T)+RT \ln p_2^0$ (3)

onda

$\mu_2=\mu_2^0(T)+RT \ln \frac{P_2}{P_1}$ (4)

ýokary temperaturalarda we basyşlarda erginiň bugy ideal gaz däl, onda erginiň komponendiniň himiki potensialy:

$$\mu_2=\mu_2^0(T)+RT \ln \frac{f_2}{f_2^{`}} \qquad (5)$$

bu ýerde f_2 –erginiň ikinji komponendiniň parsial uçujylygy. f^1 –şu komponendiň şol temperaturadaky arassa erginiň uçujylygy.

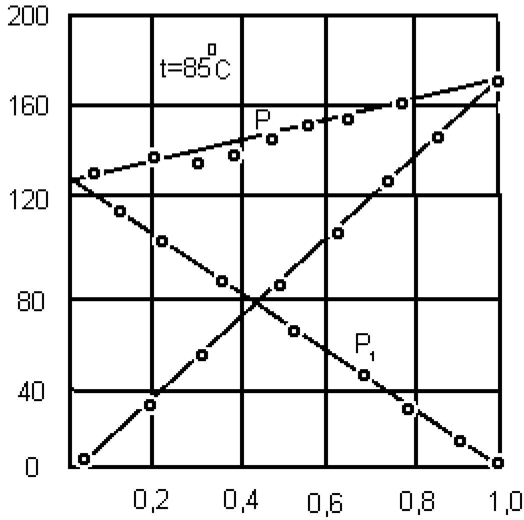
12.2 Raulyň kanuny. Ideal erginler. Rauliniň kanunyndaky üýtgemeler

Sada eredijiniň bugunyň parsial basyşynyň binary ergine görä baglylygy

$P_1=P_1^0X_1^0= P_1^0(1-x)$ (6)

\\

p-x baglaşykly diagrammada ol aşakdaky ýaly berilýär.



(6)-njy deňlemäni başga görnüşde şeýle ýazyp bolýar:

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = x \qquad (7)$$

-nji surat. Erginiň bugunyň basyşy: dibromuropan-dibrometan

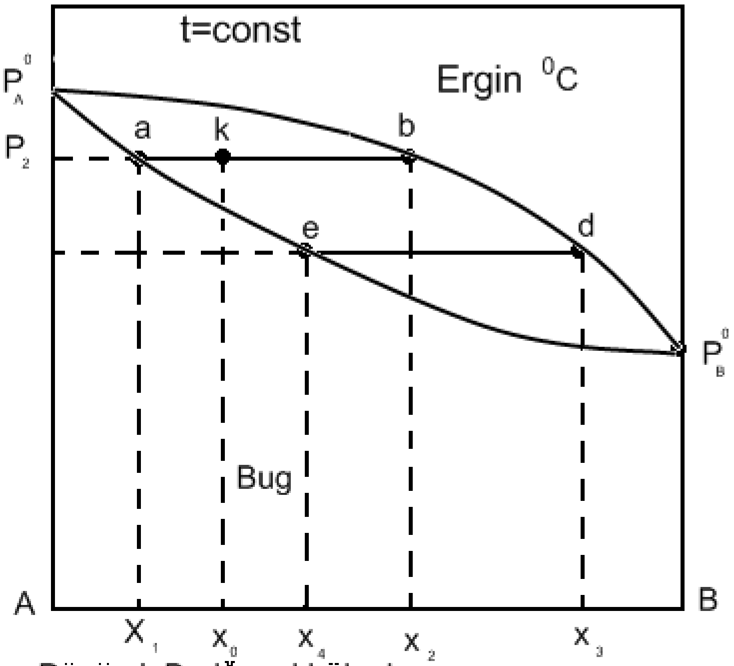
Bu deňleme eredijiniň bugunyň parsial basyşynyň otnositel peselmeginiň eredilen maddanyň mol bölegine deňdigini görkezýär. (6) we (7) formulalar Raulyň kanunynyň aňlatmalary bolup durýar. Ol kanun 1886-njy ýylda (6)-njy formula ýaly ýazylan. Emma bu kanun hemme ýagdaýlarda ulanylyp bilinenok. Ýokary temperaturalarda, ýagny haçanda ýokary basyşlarda Raulyň deňlemesi öz takyklygyny ýitirip başlaýar. Şol sebäpli gazlaryň termodinamiki häsiýetlerini P-basyş bilen däl-de, f-uçujylyk bilen baglanyşdyrylsa, onda Raulyň kanuny şeýle ýazylar.

$f_i=f_i^0 x_i=f_i^0(1-x)$ (8) f_i –uçujylyk

ähli temperaturalarda, ähli konsentrasiýalarda Raulyň kanunyna tabyn bolýan erginlere ideal (kämil) erginler diýilýär.

I.4.5. Konowalowyň birinji we ikinji kanunlary

Binar ergniň bugunyň umumy basyşy 12._ suratda görkezilen. Argument hökmünde buguň düzümi berilen, ol parsial basyşyň egrisi bilen kesgitlenilýär we suwuk ergniň düzüminden tapawutlanýar. Şeýle ýol bilen buguň düzüminiň beýleki argumentlere baglylykdaky ergniň doýan bugunyň umumy basyşynyň sistemanyň häsiýetlerine baglylygynyň kömegi bilen ikinji egrisini alyp bolýar. _-nji suratda binar ergin buguň izoterma deňagramlylygy shematik diagrammasy görkezilen.



Düzümi, B-niň mol bölegi.

Surat. Binar sistemanyň düzüm-basyş diagrammasy

Bu diagrammada p –doly düzümiň basyşynyň häsiýetlendirýär we ol figuratiw nokat diýip atlandyrylýar. Ýokarky egri doýan bugyň basyşynyň ergininiň düzüminde baglylygyny aňladýar, aşaky egri bolsa doýan buguň basyşynyň buguň düzümine baglylygyny görkezýär. Şeýlelikde tekizlik üçtekizlige bölünýär. Ondaky ýokarky tekizlik x we p –leriň bahalaryny ergin fazadaky eredilen üýtgeýän düzümi aňladýar. Aşaky meýdan üýtgeýän düzümli gazy aňladýar. Aralykdaky meýdanlar iki fazalary sistema degişli. Onda ergin we doýan bug bolup bilýar.

Ýokarky egri suwuklyk şahasy, aşaky egri bolsa bug şahasy diýip atlandyrylýar.

Izotermik gysylmada x_1 doýmanyň buguň düzümindäki sistemanyň figuratiw nokady Wertikal boýunça ýokary hereketlenýär, buguň konsentrasiýasy a nokatda P-basyşda başlanýar. Suwuklygyň ilkinji damjasy x_2 düzümli, emele gelen erginde A komponendi konsentrirlenen buga görä az saklanýar.

Basyşyň izotermik kemelmegi bilen suwuklygyň x_3-düzümi (S-figuratiw nokat) d nokatda bugaryp başlaýar we x_4 (e-nokatda) düzüm bug berýär, emele gelen bug A komponendi bugarýan ergine görä köp saklaýar. Diýmek buga A komponent deňagramly ergine görä köp bolýar, onuň artmagy bilen bolsa buguň doly basyşy artýar.

Aýdylanlara görä şeýle netijä gelip bolar: doýan bugda deňagramly ergindäkä görä, goşylanda buguň doly basyşyny artdyrýan komponentlere otnositel baý. Bu Konowalowyň birinji kanuny diýlip atlandyrylýar, ol 1881-nji ýylda hödürlenilen we durnukly erginler üçin dogry.

Konowalowyň ikinji kanunynda ideal erginlerdäki kanunlaryndan uly tapawutly položitel we otrisatel gyşarmalar maksimumlaryň we minimumlaryň döremegine getirýandigine garalýar. Onda buguň basyşynyň egrisi ýa-da erginiň gaýnamak temperaturasynyň berýän ekstremumlarynyň buguň egrisiniň we suwuklygyň egrisiniň ekstremum nokatlarda galtaşýandygy görkezilýär. Bilşimiz ýaly, şeýle erginlerde düzüm kowmada üýtgemeýär we olar hemişelik temperaturada gaýnaýralar. Şeýle erginleri azetrop (bölünmän gaýnaýan) erginler diýilýär.

I.4.6. Suw bugy bilen kowmak

Haçanda erginiň bugunyň parsial basyşy Raulyň kanunyndan položitel gyşarma uly bolsa onda käbir kritiki ululyklar esasynda, täze hadysa esasynda egriň iki garyşmaýan doýmadk dürli faza emele getirýär, olaryň düzümleri hem dürli bolýar. Bu hadysa suwuklyklaryň ereýjiliginiň özara çäklenmesi diýilýär. Şeýle ýagdaýlarda:

$P=P_i+P_2^0$ (9)

Olaryň gaýnamak temperaturalary, aýratynlykdaky gaýnamak temperaturalaryndan pes bolýar. Şeýlelikde az uçýan ergin, pes temperaturalarda buga geçirilip bilner. Şu sebäplere görä suw bugy bilen kawmaklyk ulanylýar.

I.4.7. Erginiň komponenetleriniň aktiwligi

Real erginiň komponendiniň himiki potenialy bug-ideal gaz üçin:

$M_i=\mu_i^0\ (T) + RT\ \ln\frac{P_i}{P_i^0}$

bug-real gaz üçin

$\mu_i=\mu_i^0\ (T) + RT\ \ln\frac{f_i}{f_i^0}$

ideal gazyň himiki potensialy bilen deňeşdirilende

$\mu_i=\mu_i^0\ (T) + RT\ \ln\ x$

$\frac{P_i}{P_i^0}$ ýa-da $\frac{f_i}{f_i^0}$ real erginleriň deňlemesindäki x_i –mol komponentiniň termodinamiki aktiwligi diýilýär.

I.4.8.Erginlerden ekstraksiýa

Bölme kanunyndan –bir eredijide eredilen maddadan maddany başga bir eredijini goşmak bilen birinji bilen goşman alyp bolýar. Eredilen maddany erginden şeýle bölüp almaklyga erginlerden ekstraksiýa diýilýär. $K_{bölme}$= bölme koeffisiýentini suw – efir garyndysyndan aýryanda

$K_{bölme}=\frac{c_{ef}}{C_{suw}}$

Ýa-da $K_{bölme}=\frac{m(1-x)}{b}:\frac{mx}{a}$

Bu ýerde $x=\frac{a}{a+b\ K_{bölme}}$

Bu ýerde m-madda gramlarda, b –efiriň litrdäki ekstraksiýasy suw ergininde mx gram madda; x –erginde galan maddanyň bölegi; a –suw ergini.

I.4.9. Suwlarda gazlaryň ereýjiligi. Gazlaryň ideal ereýjiligi. Gaty maddalaryň ideal ereýjiligi . Dürli erginlerde deňagramlylyk. Temperaturanyň üýtgemesi

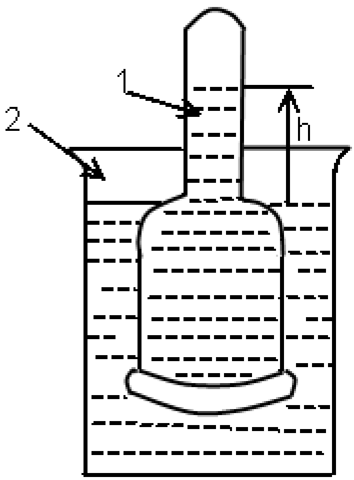
I.4.10. Krioskopiýa usuly

Erginleriň gatamak temperaturasyny öwrenmeklige krioskopiýa diýilýär. Eger-de T_0-arassa suwuk erginiň gatamagyň başlangyç temperaturasy we T_1,T_2, …ş.m. –erginleriň gatalmagynyň başlangyç temperaturasy.

Gatalmagyň başlangyjynyň temperaturasynyň peselmegi T_0-T_i erginiň konsentrasiýasynyň artmagy bilen has ulalýar. T_0-T_i =ΔT diýip belgilesek onda:

$$\Delta T = K\frac{\omega_2}{M_2} = K_m$$

Bu ýerde K –berlen eredijä mahsus hemişelik, ol soňky formuladan hasaplanylyp tapylyp biliner. M_1 we M_2-komponendiň molekulýar agramy, olaryň ω_1 weω_2-ergindäki agram mukdary.



Osmos basysyny olcemek ucin enjam. 1-icki gap; 2 - dasky gap

I.4.11. Eginiň osmos ýagdaýy

Ergindäki deňagramlylyk temperaturanyň we basyşyň garalýan fazanň ähli ýerlerinde deň bolanda we düzümiň şol bir fazada onuň ähli ýerinde deň bolanda bolýar. Haçanda komponenetleriň arasynda himiki potensialyň tapawudy bar bolsa, onda diffundirlenmek esasynda ýokary himiki potensialdan pes himiki potensiala tarap deňagramlylyk boýunça dowam edýär. Käte dürli komponenetleriň garşylykly hereketleri bir taraplaýyn geçiş bilen amala aşyrylýar. Bu ýagdaýda molekulalar bir tarapa bolsa geçip bilmeýärler. Bu ýagdaýa ýarym syzyjylyk diýilýär.

suratdan görnüşi ýaly 1-nji erginden erediji, 2-nji ergine maddalar, mysal üçin 1-gapdan ikä geçip bilýär, emma 2-den 1-e geçip bilenok. Suwuň ýa-da beýlekileriň 1-den 2-ä öz-özünden geçmekligine osmos geçişi diýilýär. Birlik meýdanyna duşýän güýje bolsa osmos basyşy diýilýär we ony π –harpy bilen belgilýärler, onuň birligi atmosfera.

$$\frac{\pi}{C} = \pi V l \quad \text{atm/mol}$$

bu ýerde C –konsentrasiýa, V –göwrüm, l –beýiklik.

I.4.12. Osmos basyşynyň termodinamikasy

Arassa erediijiniň himiki potensialy μ_1^0. Bu ýagdaýda t –temperatura, P_1 daşky basyş hemişelik hasaplanýar. Erginde bolsa X_1-yň we P_2 –niň böleginiň we goşmaça gidrostatik basyşyň ergindäki üýtgemegi bilen μ_1 erginiň himiki potensialy üýtgeýär. Bu üýtgemäni X_1 we P_2-niň $\mu_1=\mu^0$ deňlemäni $d\mu_1^0$ differensirlemek bilen tapyp bolýar, onda:

$$d\mu_1 = \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x_1}\right)P_2 T\, dx_1 + \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial P_2}\right)x_1 T\ dP_2 = d\mu_1^0 = 0$$

(1)

emma

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial P_2}\right)x_1 T = \frac{\partial^2 G}{\partial n_1 \cdot \partial P_2} = \left(\frac{\partial V}{\partial n1}\right)p_T = \overline{V_1}$$

(2)

Belli bolşy ýaly

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial P_2}\right)p_T = RT\ \left(\frac{\partial\ \ ln a_1}{\partial x_1}\right)p, T$$

(3)

(1), (2), (3) –nji deňlemelerden

$a_1 = \frac{P_1}{P_1^0}$

onda $\pi = -\frac{RT}{V_1} \ln \frac{P_1}{P_1^0}$

(4)

bu ýerde P_1 we P_1^0 erginiň we arassa eredijiniň üstündäki doýan buguň basyşy. (4)-nji formula osmos basyşynyň termodinamiki deňlemesi.

I.4.13. Ýokary molekulýar birleşmeleriň erginlerniň termodinamikiasy

Ýokary molekulýar birleşmeleriň molekulalarynyň ululygy sebäpli olarda ýylylyk ululyklarnyň süýşmesi erginlerde uly däl. Eredijiniň aktiwligi

$$\ln a_1 = \frac{\Delta\mu_i}{RT} = \ln\varphi_1 + \left(1 - \frac{\overline{V_2}}{\overline{V_1}}\right)\varphi_2 + D\varphi_2^2$$

bu ýerde φ_1 we φ_2 –komponendiň göwrüm bölegi, V_2/V_1 –polimeriň we eredijiniň mol göwrümlerdäki gatnaşygy; D –komponendiň energiýa täsirleşmesiniň ululygy, $\Delta\mu_i$ –himiki potensialyň ujypsyz üýtgemesi. П –osmos basyşynyň C_2 –mol –göwrüm konsentrasiýasy, q_2 –göwrüm –agram konsentrasiýa $q_2=\omega_2/\upsilon$

onda $C_2 = \frac{n}{\vartheta} = \frac{\omega_2}{\vartheta M_2} = \frac{q_2}{M_2}$

bu ýerden

$\frac{\pi}{q_2} = \frac{RT}{M_2}$ –getirilen osmos basyşy

Nitrat sellýulozanyň dürli erginlerdäki getirilen osmos basyşynda

$M_2 = \frac{RT}{\lim \frac{\pi}{q_2}} = 76000$ –molekulýar agram

Formuladan M_{2i}-niň M_0-monomeriň molekulýar agramy

Onda $P_i = \frac{M_{2i}}{M}$ polimerleşmek derejesi.

I.5. Gazlarda we erginlerde himiki deňagramlylyk

I.5.1. Himiki deňagramlylyk. Himiki deňagramlylygyň şertleri.

Gazlaryň himiki täsiri basyşa hem bagly. Basyşyň üýtgemegi bilen reaksiýa ugruny hem üýtgedip biler. Görşümiz ýaly himiki reaksiýalar önümli. Reaksiýa göni ýa-da ters hem bolup bilýär. Haçanda göni we ters reaksiýalaryň tizligi deň bolanda himiki deňagramlylyk ýüze çykýar. Daşky şertleriň tükeniksiz az üýtgemegi deňagramlylyk ýagdaýynyň tükeniksiz az üýtgemegine getirýär. Şeýlelikde himiki deňagramlylygy termodinamiki deňagramlylyk ýaly alyp bolýar.

Sistemanyň G-izobar potensialyň üýtgemegi:

$$\Delta G = -SdT + Vdp + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \ldots$$

Komponendiň massasynyň üýtgemesi $dn_1, dn_2, \ldots$

Onda $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + .. = \nu_1^1 A_1^1 + \nu_2^1 A_2^1 + \ldots$

Bu ýerde $A_1, A_2, \ldots$ başlangyç madda bolsa,

$$\frac{dn_1}{-\upsilon_1} = \frac{dn_2}{-\upsilon_2} = \cdots = \frac{dn_1'}{\upsilon_1'} = \frac{dn_2'}{\upsilon_2'} = \cdots = dx$$

υ_i-steohimetrik koeffisiýent

X –himiki üýtgeme, her komponendiň massasyny görkezýär, ol diňe kesgitli himiki reaksiýa degişli. Eger-de sistemada köpdürli reaksiýalar bolýan bolsa, onda olaryň her haýsyny himiki üýtgemesi $x_1, x_2, \ldots$ bolýar.

Haçanda izobar potensial üçin G – p,T we x üýtgeýänleriň funksiýasy, onuň hususy funksiýasy

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)p,T = \sum \nu_i\mu_i$$

Hemişelik basyşda we temperaturada

$$(\partial G)\cdot p,T = \sum(\nu_i\mu_i)dx$$

Bu ýagdaýda $dG<0$, onda $\sum(\nu_i\mu_i)<0$ sebäbi dx –kesgitlemä gara položitel. Reaksiýa deňagramlylyk ýagdaýynda bolanda

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)p,T = \sum(\nu_i\mu_i) = 0$$ himiki deňagramlylygyň deňlemesi.

Onda F üçin

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)V,T = \sum(\nu_i\mu_i)$$

$$(\partial F)\cdot V,T = \sum(\nu_i\mu_i)dx$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)V,T = \sum(\nu_i\mu_i)=0$$

I.5.2. Massanyň täsir kanuny

Himiki reaksiýa gatnaşýan konsentrasiýanyň ýa-da parsial basyşlarynyň arasyndaky baglylygy massanyň täsir kanuny diýip aňladylýar.

Massanyň täsir kanunyny himiki deňagramlylygyň formulasyndan çykaryp bolýar. Deňagramlylyk koeffisiýentiň hemişeligi Kp″

$$Kp'' = \frac{P_{H_2}^3 P_{N_2}}{P_{NH_3}^2} = \frac{1}{K_p}$$

Bu formula $3/2H+1/2N_2 = NH_3$ üçin.

I.5.3. Himiki reaksiýanyň izobar potensialy

Himiki reaksiýa deňagramly geçmedik ýagdaýnda sistemanyň izobar potensialy $\sum\nu_i\mu_i<0$ ýaly üýtgeýär. Ony tapmak üçin parsial basyşlary P_i bilen belgiläp alynýar:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)p,T = \sum(\nu_i q_i^1)(T) + RT\sum\nu_i \ln P_i$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)p,T = -RT\ln Kp + RT\sum\nu_i \ln P_t$$

$$(\Delta G)p,T = \left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)p,T = -RT\ln Kp + RT\sum\nu_i \ln P_i$$

Bu ýerde ΔG –reaksiýanyň izobar potensialy. Ahyrky deňlemä himiki reaksiýanyň izotermasy diýilýär.

$\Delta G^0 = RT\ln Kp$

ΔG^0 – reaksiýanyň standart izobar potensialy.

$(\Delta G)p,T = (\Delta F)_{V,T}$

ΔF –himiki reaksiýanyň erkin energiýasy ýa-da izobar potensialy diýilýär.

I.5.4. Ideal we ideal däl sistemada himiki deňagramlylyk

Ideal we ideal däl gazlar üçin T =const bolanda

$$K_f = \frac{f_1^{\nu'_1} f_2^{\nu'_2} \dots}{f_1^{\nu_1} f_2^{\nu_2} \dots}$$

K_f –basyşa bagly däl, K_p –real gazlarda deňagramly ýagdaýda P basyşa bagly.

$$K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 P_{N_2}}; \quad K_f = \frac{f_{NH_3}^2}{f_{H_2}^3 f_{N_2}}$$

$3H_2+N_2+2NH_2$ –üçin

Bu ýerde K ideal gaz üçin deňagramly parsial basyş. Ol esasan T –temperatura bagly.

I.5.5. Üç komponentli sistemalar

Üç komponentli sistemada bolup geçýän fiziki-himiki hadysalary düşündirmek üçin özara perpendikulýar bolan oklaryň bäşisini almak zerur. Ol oklarda temperaturany, basyşy, dürli fazalaryň mol göwrümi we fazanyň düzümine girýän birinji we ikinji komponentleriň mol bölekleri ýerleşdirmek bolsa mümkin däl. Şeýle diagrammanyň dört ölçegli giňişlikdäki oklarynda: temperatura, basyş, komponentleriň mol bölekleri hem diagrammany basyşy hemişelik alyp üç komponentli sistemany gurup bolýar. Şeýlelikde düzüm baglanşygyny faza sanyna görä deňagramly sistemada başlangyç düzüme görä we hemişelik basyşdaky temperaturanyň üýtgemesine görä alyp bolýar.

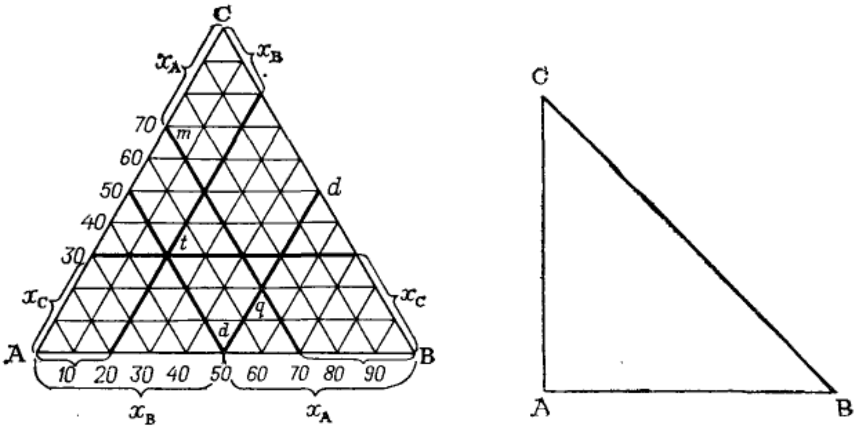
Köplenç ýagdaýlarda diagrammany has sadalaşdyrmak üçin basyşy we temperaturany hemişelik alýarlar.

Üç komponentli sistemanyň ýagdaý diagrammasyny guranlarynda ony tekizlikde şekillendirip, oňa perpendikulýar ugurda temperaturany (basyş hemişelik) goýýarlar, ýa-da basyşy alyp (temperatura hemişelik) ýerleşdirýärler. Köplenç halatlarda birinji ululy ulanýarlar.

I.5.6. Gibbs – Rozebomyň üç burçlygy

Üç komponentli sistemanyň düzümini şekillendirmekde köp ýagdaýlarda Gibbs – Rozebomyň üçburçlygyndan peýdalanýarlar. Üç sany A, B we C arassa komponentlerine degişli alynýar. Üçburçlygyň taraplary üç binar ssitema degişli bolýar. Olar A we B; B we C hem-de C we A. Üçburçlygyň içindäki islendik nokat üç komponentli sistemanyň düzümini kesgitleýär. Düzüm molda, massada ýa-da göterimlerde aňladylyp biliner.

Üçburçlygyň her tarapyny 100 sany dürli böleklere bölýärler. 1 – nji surat. Onda her tarap on bölege bölünen:



1 – nji surat. a. Üç komponentli sistemanyň düzümini deňýanly üçburçlyk düzümi bilen şekillendirilişi. b. Düzümiň gönüburçly üçburçlylygy.

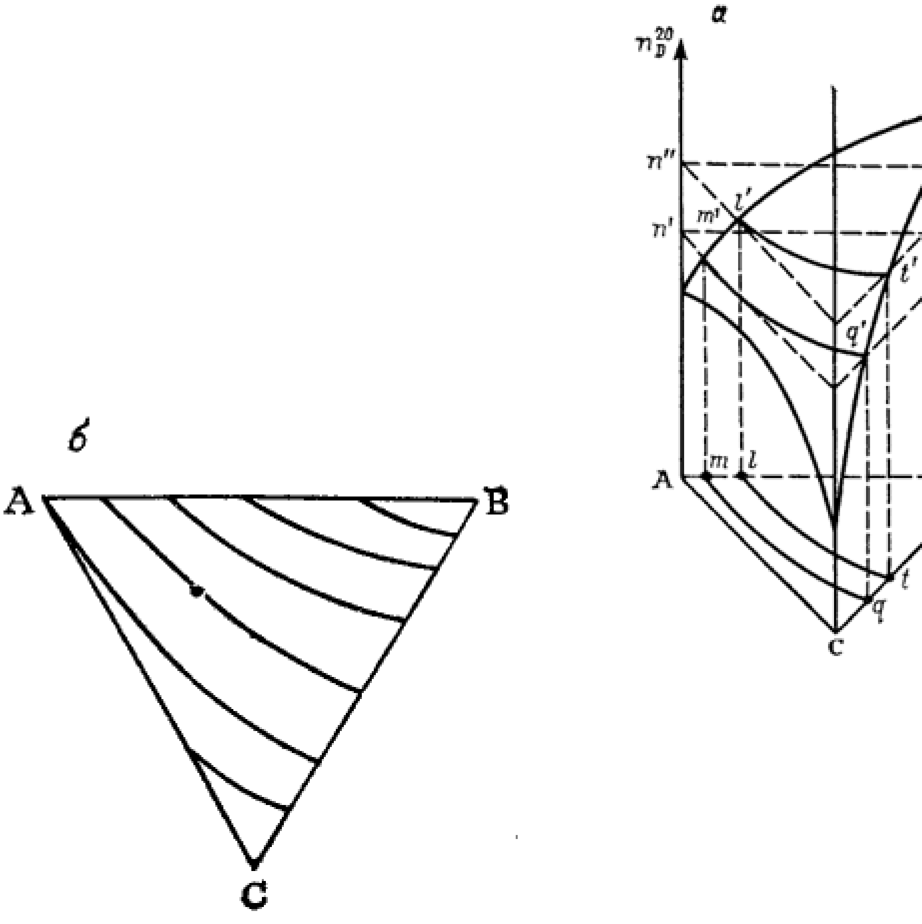
Her bir komponentiň içindäkiler degişli depelerde 100% deň hasaplanylýar, onuň gapma-garşysyndaky depede bolsa ol nola deň. Onda kesimlerboýunça garşy tarapa seredenimizde her bir kesişmelerde degişli komponendiň mukdary artýar. Üçburçlygyň tarapyna parallel her bir gönidäki ähli nokatlar hemişelik düzümdäki komponende deň, ol garşylykly depede ýerleşen, bu ýagdaýda beýleki iki komponendiň düzümi üýtgeýär.

t nokatdaky ergińiň düzümini tapmak üçin, onuň üstinden üçburçlygyň iki tarapyna parallel çyzyklary geçirmeli. Bu çyzyklar bilen kesilenler degişli komponendiň köplügini aňladýar, üçünjini bolsa olaryň tapawudy bilen tapýarlar. Mysal üçin t nokatdan AB tarapa parallel geçirlen çyzyk AC ýa-da BC tarapda 30% madda degişli kesimi kesýär. AB (ýa-da BC) tarapy kesýän çyzyk AC parallel bolup 20% madda degişli kesimi kesýär. Erginde A komponende degişli bolan kesimde 50% madda degişli kesimi kesýär. Edil şular ýaly b suratdaky gönüburçly üçburçlyk hem giň ulanylýar.

I.5.7. Göwrüm diagrammasy

Üç komponentli sistemanyň baglylygyny grafiki şekillendirmek üçin giňişlik diagrammasyny ulanýarlar. Ol diagramma prizma görnüşinde şekillendirilýär. Onuň ýanlary arassa binar sistema degişli bolup durýar. Prizmanyň esasy üçburçlykdan durýar.

Bu diagrammada konsentrasiýanyň bahalaryna sistemanyň häsiýetleri perpendikulýar ýerleşdirilýär. Ol T ýa-da P hemişelik bolan şertlerde ýerine ýetirilýär, ýa-da olaryň ikisiniň hem hemişelikliginde alynýar. Şeýlelikde giňişleýin diagramma alynýar.(2 – nji surat)

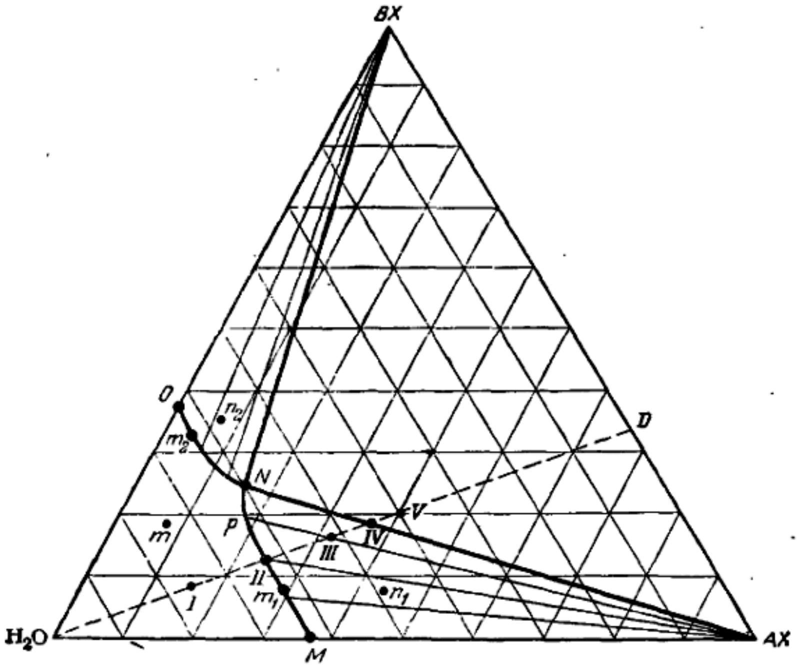


2 – nji surat. Döwülme görkezijisiniň üç düzümli ergindäki baglanşygy. a – Döwülme görkezijisiniň üsti; b – döwülme görkezijisiniň esasyna proeksiýasy, n_D^{20} = konstantda.

Bu diagrammada göwrümleýin bolup, sistemanyň ýagdaýy üst görnüşinde aňladylýar. Egerde göwrüm diagrammany esasa parallel tekizlik bilen kessek, onda kesimdäki nokatlar barlanýan maddanyň bahalarynyň hemişelik häsiýetlerini aňladýar. ol ýagdaý üçburçlyk görnüşinde bolup tekiz diagrammany görkezýär, onuň ýüzýän egri çyzyklaryna izoçyzyklar diýilýär. Ol sistemanyň degişli ýagdaýyny aňladýar a we b suratlar

I.5.8. Bir meňzeş ionly iki duzyň ereýjilik diagrammasy

Umumy ionly iki duzyň ergindäki faza deňagramlylygyna seredeliň. 3 – nji suratda AX – BX – H_2O sistemanyň faza diagrammasy getirlen:



3 – nji surat. Umumy iony bolan iki duzdan we suwdan durýan sistemanyň üçburçly faza diagrammasy.

Onda X – umumy ion. Sistema hemişelik temperaturada bolup, suwuk ergîniň we AX we BX kristallaryň bolmaklygyna şert döredilen.

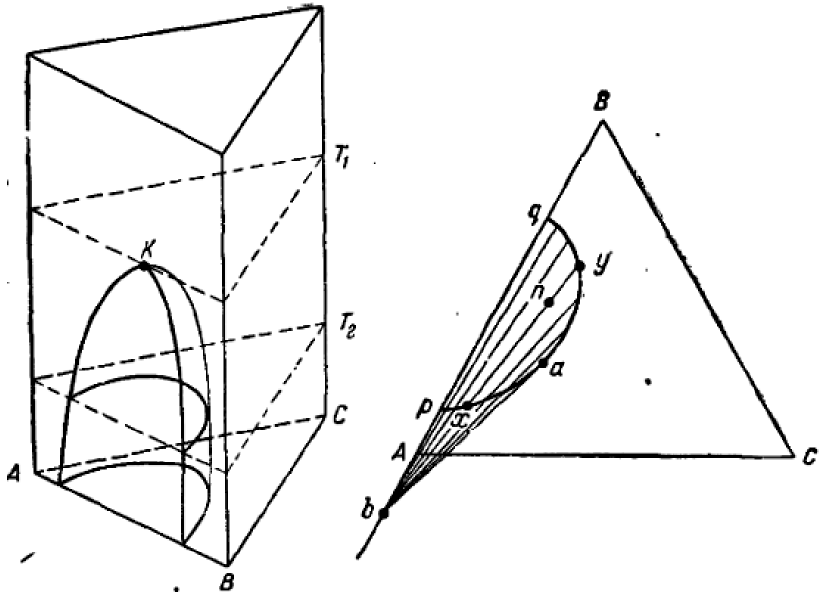
Üçburçlygyň depelerinde arassa H_2O, AX, BX komponentler ýerleşdirilýär. M – nokatda suwuk ergin iki duzy hem saklaýar, emma olara görä doýan. MN çyzykda m, nokatda AX duza görä ergin doýan, emma NO çyzykda bolsa, mysal üçin m_2 nokatda ergin BX duza görä doýan. N nokatda ergin iki duza görä hem doýgun. n_1 we n_2 nokatlarda sistema iki fazadan dur. Onda doýan ergin we degişli duzlaryň kristallary bar. AX – BX – N oblastlarda bilelikde doýan ergin we iki kristallik faza bar, olar dürli gatnaşyklarda bolup sistemanyň düzümine bagly.

Bu ýagdaýlar üç fazaly sistemanyň düzüminde, hemişelik basyşda, ýa-da temperaturada erginde suwuk we kristal ýagdaýlaryň bolup bilýändigini degişli T we P konstant ýagdaýlarda görkezýär.

I.5.9. Üç suwuklygyň çäkli ereýjiligi

Üç komponentli suwuk sistemalar suwuk maddalardan durup bilýärler. Olaryň erginiň düzümini berip bilýärler, şol sanda-da ereýjiligi özara çäkli bolanlarynyda. Soňky ýagdaýda sistemada gatlaklanma emele gelýär. Sistemanyň figuratiw nokady, ol sistemanyň içinde ýerleşýär, ol iki erginiň faza figuratiw ýagdaýyny aňladýar. Bu ýagdaýda sistema ikä bölünýär. Iki komponentli sistemalar ýaly üç komponendiň özara eredijiligi temperatura bagly. Käte kritiki temperaturada, olaryň özara çäksiz ereýjiligi hem emele gelip bilýär

A we C hem-de B we C komponentleriň sada degişli ýagdaý diagrammasynda çäksiz ereýjilik, emma A bilen B özara çäkli ereýjilige eýe bolup bilýär. 4 – nji suratda suwuk üç komponentli sistemanyň gatlaklanyş oblastynyň ýagdaý diagrammasy berilen



а б

4 – nji surat. Gatlaklaýyn oblastly üç komponentli sistemanyň suwuk ýagdaýynyň diagrammasy.
a. – giňişlik diagrammasy; b – bilen T_2 temperaturadaky göwrüm diagrammasynyň tekizlik bilen kesileni.

4 – nji suratda ereýjiligiň K – kritiki temperaturasy gapdal AB gönüniň ýokarsynda tekizlikde ýerleşen. Käbir sistemalarda kritiki temperatura prizmanyň içinde, käte depelerinde, ýa-da sistemanyň beýleki ýerlerinde bolup bilýär.

I.6. Üst hadysalary. Adsorbsiýa

I.6.1. Adsorbsiýa barada umumy düşünje

Islendik geterogen prosesler, mysal üçin, himiki birleşmäniň emele gelmegi ýa-da dargamasy gaty jisimleriň, gazlaryň we suwuklyklaryň eremekligi, bugarma, kowgy we ş. m. Şonyň ýalyda geterogen kataliziň hadysalary we elektrohimiki hadysalar, gaty jisim gaz üstündäki üst bölünmesinde geçýärler. Galtaşýan fazalaryň üst bölünmelerindäki maddalaryň ýagdaýy fazalaryň içindäkilerden tapawutlanýarlar. Suwuklyk bilen gazyň arasynda üst dartylmasy emele gelýär. Edil şonuň ýalyda iki suwuklyk fazalaryň arasynda hem üst dartylmasy bolup geçýär.

Şeýlelikde üst hadysalary uly teoretiki we amaly ähmiyete eýe. Bulary öwrenip, ondaky molekulalaryň energiýa we tebigy özara täsirleşmelerine baha berip bolýar. Rezine goşylýan doldyrgyçlar, pigmentler, gaty çalgylar ýalylarwajyp himiki senagatyň önümçiliginde, geterogen katalizda, bölmeklikde, arassalamakda, gazlaryň we suwuklyklaryň barlagynda we başgalarda giňişleýin ulanylýar. Üst hadysalary poluprowodnik tehnikasynda, metallurgiýada, elektrohimiýada, korroziýadan, dürli materiallaryň dispergirowaniýadan, reňklemekde, ýuwyjylyk täsirinde we ş.m.

I.6.2. Adsorbsiýa

Adsorbent özüniň üsti näçe ösen boldygyça şonça hem göwrüm fazadan şonçada maddany köp siňdirýär. 1 g adsorbente düşýän üste onyň udel üsti diýilýär. Işjeň adsorbentler öz üstlerine köp madda siňdirýärler we olaryň udel üstleri şonça hem köp. 1903 –

nji ýylda Swet Warşawa şäherinde, ol adsorbentleri reňkli maddalary bölmek üçin peýdalanypdyr. Häzirki wagtda hromotografiýa usullarynyň onlarça görnüşleri ylymda, bilimde we önümçilikde giňişleýin ulanylýar. Adsorbentler durmuşda hem giňişleýin ulanylýar, mysal üçin suwy arassalamakda maddalary bölmekde we başgalarda.

I.6.3. Adsorbsion täsirleşmäniň görnüşleri

Adsorbant we adsorbendiň bölejikleriniň arasyndaky özara täsirleşme dürli häsiýetlere eýe.

Molekulýar güýçler esasan elektrokinetik dispersion güýçler bolup, olar elektronlaryň we beýleki bölejikleriň täsiri bilen molekulalaryň arasynda ýüze çykýarlar. Bu ýagdaýda bölejikleriň elektrik, magnit we grawitasion güýçleriniň özara täsirleşmesi esasynda ýüze çykýarlar. Bu güýçlere dispersion güýçler diýilýär. Olar fulktuirleýji güýçleriň täsiri bilen ýagtylygyň dispersiýasynaalyp barýar. Olaryň köplenç elektrostatiki güýçleri ýeterlik uly bolýar we ol güýçlere oriýentasion güýçler diýilýär. Olar adsorbsiýada polýar molekulalaryň üstlerinde emele gelýärler we olaryň hemişelik elektrohimiki göteriji häsiýetleri bolanlygy sebäpli induksion güýçleri bolýar. Bu güýçleriň hemmesi adsorbsion güýçlere degişli bolup durýar. Adsorbsion özara täsirleşmesiniň özbolyşlylygy bolup adsorbirleýji molekula diňe bir merkez bilen täsirleşmän, eýsem ol birnäçe adsorbsion üst merkezleri bilen täsirleşýär. Ol ion, anion ýa-da molekula bilen, koordinasion baglanşyklary emele getirip täsirleşýär. Şu sebäpli jemi dispersion täsirleşme hemişe bir merkez bilen molekulýar asossiasiýanyň umumylyklary köp.

Adsorbsiýa hadysasynda wodorod baglanşygy, adsorbentiň molekulasy bilen ionlaryň we degişli toparlaryň üstleriniň arasynda köp gabat gelýär.

I.6.4. Genriniň deňlemesi

Adatça işjeň adsorbentleriň üsti birhilli däl, ol olaryň alnyşwe gurluş özbolyşlyklary bilen bagly. Üstiň birhilli dälligi adsorbsiýanyň hadysasynyň düşündirilişini kynlaşdyrýar. Şu sebäbe görä sada kanunalaýyklygy almak üçin birhilli üstlere ýüz tutmaly. Birhilli üstlere mysal bolup 3000 ^{O}C çenli temperaturada toplanan gurumy almak bolýar. Onuň bölekleriniň üsti grafitiň kristalynyň bazis granlaryndan durýar.

Maddalaryň deňagramlylygy gaz we suwuk, suwuk we gaty ýagdaýlarda degişli deňagramlylyga eýe bolýar. Adsorbsion deňagramlylygyna sada bölünmäniň deňagramlylygyna sada bölünmäniň deňagramlylygy ýaly seredip bolýar:

gazdaky molekula ↔ adsorbentdäki molekula (adsorbsion kompleks)

Egerde C_a – maddanyň konsentrasiýasy, adsorbsion gatlakdaky bir göwrüm birliginde mol san bilen aňladylsa we adsorbent gatlagyň işjeňlik koeffisienti - γ_a, gazyň konsentrasiýasy C / göwrüm birliginde / we gazdaky işjeňlik koeffisient $\boldsymbol{\gamma}$ bellenilse onda:

$$\frac{c_a \gamma_a}{c\gamma} = K \qquad (1)$$

ýa-da

$$c_a = K \frac{\gamma}{\gamma_a} \cdot c \qquad (2)$$

K – deňagramlylyk konstantasy, ol konsentrasiýa bagly däl we hemişelik temperaturada hemişelik $\boldsymbol{\gamma \approx 1}$ bolanda

$$c_a = K \frac{c}{\gamma_a} \qquad (3)$$

$\gamma_a \neq 1$, $\gamma_a \approx 1$ bolanda

$$c_a = Kc \qquad (4)$$

Ideal gazyň konsentrasiýasy c = p/RT bolsa

$$c_a = \frac{K}{RT} \cdot p \qquad (5)$$

a – adsorbendiň doly mukdary 1 g, adsorbent gatlakda berlen göwrümde $\upsilon_a = s\tau$
s – udel üst, τ – gatlagyň galyňlygy.

$$a = \upsilon_a c_a = s\tau c_a \qquad (6)$$

ol 1 g adsorbentdäki mol sanlary aňladýar.

$$\alpha = \frac{a}{s} = \tau c_a \qquad (7)$$

ýokardaky deňlemelerden

$$a = \upsilon_a K c = \upsilon_a \frac{K}{RT} \cdot p \qquad (8)$$

υ_a = const bolanda

$$a = K_{a,p} p \qquad (9)$$

bu ýerde

$$K_{a,p} = \upsilon_a K/RT \qquad (10)$$

Şeýlelikde az basyşlaradaky gazyň a – adsorbsion ulylygy (1 g adsorbent üçin) ýa-da basyşyň konsentrasiýasyna proporsional. Adsorbsiýanyň bu gatnaşygy gazyň ereýjiliginiň Genriniň deňlemesine meňzeş (4),(5),(8),(9) ýa-da (10) adsorbsiýanyň izoterma deňlemeleriniň sada görnüşleri. Olar Genriniň adsorbsiýa izotermasy diýilýär, onuň hemişeligi bolsa Genriniň konstantasy diýilýär.

I.6.5. Lengmýuriň deňlemesi

Adsorbatyň molekulasynyň adsorbendiň üstünde ýerleşip biljek orunlary çäkli. Başga söz bilen aýdylanda C_a monomolekulýar gatlakdaky konsentrasiýa C_{am} predele çenli artyp bilýär. Pes temperaturalarda fiziki adsorbirlenen molekulalar köplenç lokallaşan, ýokary temperaturalarda bolsa lokalizirlenmedik. Himiki adsorbsirlenýän molekulalar lokalizirlenen. Adsorbsiýanyň lokallaşdyrylan izotermasynyň deňlemesini çykarmak üçin himiki ýa-da kwazihimiki (lokallaşdyrlan fiziki adsorbsiýa üçin) reaksiýa seredeliň:

gazyň molekulasy + adsorbendiň üstündäki erkin orunlar ↔ lokallaşdyrlan adsorbsion kompleks

Adsorbat – adsorbat özara täsirleşmesini we emele gelýän adsorbsion kompleksleriň goňşy boş orunlara täsirini hasaba alymasa, onda bu reaksiýanyň deňagramlylyk konstantasy K:

$$K = \frac{\alpha}{p\alpha_0} = \frac{\theta}{p\theta_0} \qquad (11)$$

bu ýerde α_O we

$$\theta_0 = \frac{\alpha_0}{\alpha_m}$$

Erkin orunlaryň üst konsentrasiýasy we olar bilen üstleri degişlilikde doldyryp grafitiň ýanlarynyň bazis üsti alynýar.

Doldyrlan we baş orunlaryň üstdäki umumy soňy

$$\alpha + \alpha_0 = \alpha_m \qquad (12)$$

ýa-da kesgitlemä degişlilikde

$$\theta + \theta_0 = 1 \qquad (13)$$

onda

$$K = \frac{\alpha}{p(\alpha_m - \alpha)} = \frac{\theta}{p(1-\theta)} \qquad (14)$$

onda

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \qquad (15)$$

$$p = \frac{\theta}{K(1 - \theta)} \qquad (16)$$

$$\alpha = \frac{a_m Kp}{1 + Kp} \qquad (17)$$

ýa-da

$$a = \frac{a_m Kp}{1 + Kp} \qquad (18)$$

Bu deňlemeler Lengmýuryň adsorbsiýa izotermasynyň formulalary.

II. Himiki deňagramlyk

II.1. Ýokary basyşda gaz garyndylary himiki deňagramlylyk.

Ýokary basyşda gaz garyndylary ideal hasaplanýar. Bu ýagdaýda massalaryň täsirleşme kanuny şu aşakdaky deňleme boýunça aňladylýar.

$$K_f = \frac{f_1^{\nu_1'} f_2^{\nu_2'}}{f^{\nu_1} f_2^{\nu_2}} \qquad (1)$$

K_f - hasaplamak üçin garyndynyň komponentleriniň f_i parsial uçujylygyny bilmek zerur.

Bu ululyklary hasaplamagyň umumy ýoly çylşyrymly :

f_i hasaplamak has ýeňil, Daltonyň kanunyna meňzeşlikde ýakynlaşan düzgün peýdalanylýar.

$$f_i = f_i^0 x_i \qquad (2)$$

Bu ýerde f_i-garyndy doly basyşda we şol bir temperaturada arassa gaz komponentiň uçujylygy.

$$\gamma = \frac{f}{P} = \varphi(\pi, \tau) \qquad (3)$$

γ - gazyň uçujylyk koeffisiýenti

$$f^{\circ} = \gamma_i, P_i^{\circ} \qquad (4)$$

450ºS we 300 atmosfera basyşda ammiagyň sinteziniň mysalynda deňagramlylygy hasaplamagyň usulyna seredeliň.

$$\frac{3}{2}H_2 + \frac{1}{2}N_2 = NH_3$$

tejribe netijesinde tapylan 0¸00649. Bu baha K_f konstanta üçin ýokary basyşda saklanýar.

(1) deňlemeden görnüşi ýaly K_f aşakdaky ýaly hasaplanýar.

$$K_{p=1} = K_f = \frac{f_{NH_3}}{f_{H_2}^{3/2} \cdot f_{N_2}^{1/2}} = \frac{f^{\circ}_{NH_3}}{f^{3/2}_{H_2} \cdot f_{N_2}^{1/2}} = \frac{X_{NH_3}}{X^{3/2}_{H_2} \cdot X^{1/2}_{N_2}} \qquad (5)$$

ähli mol paýy X_i üstünde X ammiagyň mol paýyny üstünden hasaplap alarys:

$$K_f = \frac{\gamma_{NH_3}}{\gamma_{H_2}^{3/2} \cdot \gamma_{N_2}^{1/2}} \cdot \frac{1}{P} \cdot \frac{16X}{\sqrt{27(1-X^2)}} \qquad (6)$$

II.2. Suwuk fazada gomogen himiki deňagramlylyk.

Suwuk fazada geçýän reaksiýalaryň deňagramlylyk ýagdaýy

$$\left(\frac{\partial G}{\partial X}\right)_{P,T} = \sum(\nu_i \mu_i) = 0 \qquad (7)$$

Bu deňlemeden ugur alyp, erginde geçýän reaksiýalaryň deňagramlylyk konstanty üçin aňlatma almak bolar.

$$K_a = \frac{a_1^{'\nu_1'} a_2^{'\nu_2'} \ldots}{a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2} \ldots}$$

(8)

Ideal erginler üçin, bu ýerde $a_i = x_i$, deňagramlylyk konstantyny mol paýyň üstünden aňladyp bolar.

$$K_x = \frac{x_1^{'\nu_1'} x_2^{'\nu_2'} \ldots}{x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2} \ldots} \qquad (9)$$

Eger-de mol paýynyň üsti bilen deňagramlylyk konstanty real erginlerinde aňladylsa, onda k_x mol paýa bagly bolar.

Bu erginler ideal ýagdaýa golaýlaşýar $\lim K_x \to K_a$

Çäkli gowşadylan erginlerde işjeňlik mol paýa proporsional we $K_x = const$. Bu erginlerde deňagramlylyk konstanty mol-göwrüm konsentrasiýanyň üstünden aňladylýar.

Şeýle hem çäkli gowşadylan erginlerde konsentrasiýa mol paýa göni proporsional, şeýlelikde, $K_c = const$. K_c we K_x san bahasy dürlidir.

Ol aşakdaky deňleme boýunça aňladylýar.

$$K_c = K_x \left(\frac{1000\rho}{M} \right)^{\Sigma\nu} \qquad (10)$$

bu ýerde ρ-eredijiniň dykyzlygy, g ml(şonda konsentrasiýa mol litr aňladylýar) ;M- molekulýar agyrlyk.

Erginde geçýän reaksiýalara mysal hökmünde, konsentrasiýanyň ($K_x = const$) ähli interwalynda ,massalaryň täsirleşme kanunyna ýakyn eterifikasiýa reaksiýa hasaplanýar.

$$C_2H_5OH + CH_3COOH = CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Bu reaksiýalar üçin deňagramlylyk (1863) M.Bertla we Pean Sen Jilem tarapyndan öwrenildi.

Bu reaksiýalarda molyň umumy sany üýtgemeýär, şonuň üçinem deňagramlylyk konstanty K_x komponentleriň mol sanynyň üstünden aňladylyp bilner.

Eger-de başlangyç garyndyda bir mol uksus kislotasyna X mol spirt alnan we Y mol efir alynýar, deňagramlylyk konstanty üçin aňlatma alynýar.

$$K_x = \frac{Y^2}{(1-Y)(X-Y)} \quad (11)$$

Gaz fazada geçýän köp reaksiýalar suwuk eredijilerde geçip biler.

$K_c = 1{,}11 \cdot 10^{-3} \left(K_p = 2{,}55 \cdot 10^{-2}\right)$ Meselem N_2O_4

dissosiýasiýasy gaz fazada 8°S-da geçip biler.

Bu reaksiýa hloroolmda geçip biler. Ýöne K_c gaz fazada suwuk fazada şol temperaturada bahasy 100 esse az.

II.3. Geterogen himiki deňagramlylyk.

Geterogen himiki reaksiýalarda, reaksiýa birnäçe fazada maddalar gatnaşýar, bu reaksiýalaryň deňagramly ýagdaýyna bolsa, geterogen deňagramlylyk diýilýär.

$$FeO_{(gaty)} + CO = Fe_{(gaty)} + CO_2$$

(iki gaty gaz şekilli faza)

$$NH_4Cl_{(gaty)} = NH_{3(g)} + HCl_{(g)}$$

(gaty we gaz şekilli faza)

Goý, A_i - komponentler gaz garyndysynda parsial basyşy P_i -(we uçujylygy f_i)we B_k komponentleri mol paýy X_k reaksiýa gatnaşýar:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + _{\dots} + \rho_1 B_1 + \rho_2 B_2 + _{\dots} = \nu_1^1 A_1^1 + \nu_2^1 A_2^1 + _{\dots} + \rho_1^1 B_1^1 + \rho_2^1 + \rho_2^1 B_2^1$$

Has amatly ýagdaýyň bolmagy üçin

$$\sum \nu_i \mu_i + \sum_k \rho_k \mu_k = 0$$

Eger-de gaz garyndysy ideal gaz erginleridir, bu ýerde $f_i = \rho_i$, kondensirlenen fazalar ideal erginlerdir, olarda $a_k = x_k$, onda

$$K_{fa} = K_{px} = \frac{\rho_1^{1^{\nu_2^1}} \cdot \rho_2^{1^{\nu_2^1}} \dots x_1^{1^{\rho 1^1}} x_2^{1^{\rho_2^1}}}{\rho_1^{\nu_1} \rho_2^{\nu_2} \dots x_1^{\rho_1} x_2^{\rho_2}} \qquad (12)$$

Köplenç gaty, käýarym suwuk fazalar reaksiýalara gatnaşyp praktiki arassa indiwidual birleşmeler hasaplanýar, olaryň aktiwligi we himiki potensialy diňe temperatura baglydyr.

Şeýle hem

$$FeO_{(gaty)} + H_2 = Fe_{(gaty)} + H_2O_{(g)}$$

deňagramlylyk konstanty

$$K_{\rho_1} = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}} \qquad (13)$$

$$CaCO_{3(gaty)} = CaCO_{(gaty)} + CO_2$$

deňagramlylyk konstanty

$$K_{P11} = P_{CO_2}$$

Generator gazy almak üçin geterogen reaksiýa

$$C + C0_2 = 2CO$$

Bu reaksiýada deňagramlylyk ýanmak hadysasynda kislorodyň ýetmezçiliginde gazlaryň düzümini kesgitleýär.

Deňagramlylyk konstanty aşakdaky deňleme bilen aňladylýar.

$$K_{P_{111}} = \frac{P_{C0}^2}{P_{CO_2}} = \frac{\mathrm{X}^2 P}{1-\mathrm{X}}$$

Bu ýerde X - deňagramly garyndyda CO mol paýy

Bu reaksiýada deňagramlylyk temperatura we basyşa baglydyr. 1 atm basyşda we 1200ºS-dan ýokary temperaturada gaz garyndy tutuşlygyna uglerod okisinden ybarat, 700ºS-dan pes temperaturada arassa

$C0_2$ durýar. Şeýlelikde otag temperaturada termodinamiki durnuksyzdyr.

$$2CO = C + CO_2$$

Basyş deňagramlylygy CO emele gelmegine tarap süýşürýär.

Suwuk döwürde eredilen demir zakisiniň wodorod bilen gaýtarylmak reaksiýasyna seredeliň.

$$FeO(erginFe) + H_2 = Fe_{(S)} + H_2O$$

Bu eraksiýada üýtgeýän düzümli suwuk faza gatnaşýar.

$$K_P = \frac{P_{H_2O} a_{Fe}}{P_{H_2} a_{FeO}}$$

Demir zakisi suwuk demirde az ereýär(1600ºS-da ereýjiligi 0,95%). Şonuň üçinem demiriň işjeňligi bire deň bolup biler.

FeO işjeňligi $\gamma_{FeO} x_{FeO}$ çalşyp alarys

$$K_P = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} \gamma_{FeO} X_{FeO}}$$

$$FeO_{(S)} + Mn_{(S)} = Fe_{(S)} + MnO_{(S)}$$

Iki rasplaw ideal hasaplanýar, şonuň üçinem deňagramlylyk konstanty mol paýyň üsti bilen aňladylýar

$$K_P = \frac{X_{Fe} X_{MnO}}{X_{Fe} X_{Mn}}$$

Şeýle hem deňagramlylyk iki suwuk ergin ýerleşýär.

II.4. Izotop çalyşma reaksiýalaryň deňagramlylygy.

Izotop çalyşma reaksiýalarynda başlangyç maddalar we reaksiýanyň önümleri özaralarynda birmeňzeş elementar düzümi hem-de molekulanyň strukturasy hem-de bir elementden dürli izotoplar saklanýar.

Meselem:

$$\frac{1}{2}CO_2^{16} + H_2O_{(S)}^{18} = \frac{1}{2}CO^{16}O^{18} + H_2O_{(S)}^{16}$$

$$S^{34}O_{2(g)} + HS^{32}O_{3\ (ergin)}^{-} = S^{32}O_{2(g)} + HS^{34}O_{3\ (ergin)}^{-}$$

$$N^{15}H_{3(g)} + N^{14}H_{4\ (ergin)}^{+} = N^{14}H_{3(g)} + N^{15}H_{4(ergin)}^{+}$$

Adaty wodorod we radioaktiw tritiý (T) reaksiýada çalyşma deňagramly

$$HT + H_2O = H_2 + HTO$$

Temperatura 16-300ºS, katalizator platinlaşdyrlan kömür. Adaty wodorod ýapyk konturda sirkulleşýär, suwuk suwdan geçýär(16-50ºS) suw bugy bilen garyşýar (10-30ºS). Suw HTO käbir mukdaryny saklanýar

$$K_P = \frac{P_{H_2}P_{HTO}}{P_{HT}P_{H_2O}} = \frac{P_{HTO}P_{H_2O}}{P_{HT}P_{H_2}}$$

Izotop çalyşma geterogen deňagramlylyk mysal

$$HC^{12}N_{(g)} + NaC^{13}N_{(ergin)} = HC^{13}N_{(g)} + NaC^{12}N_{(ergin)}$$

II.5. Himiki deňagramlylyga temperaturanyň täsiri.

Temperaturanyň täsiri bilen himiki reaksiýsanyň deňagramlylyk ýagdaýy süýüşýär. Şu sebäpli deňagramlylygyň hemişeligi temperatura bagly funksiýa. Temperaturanyň δT üýtgemesi entrupiýanyň üýtgemesine getirýär. Temperatura ýokarlananda

$$(\delta T)_P (\Delta S_T) \succ 0$$

δT artdyrmada endotermiki reaksiýa tarap süýşme alynýar. Haçanda δT temperatura kemelende bolsa ekzotermiki reaksiýa geçýär.

Himiki deňagramlylygyň temperatura mukdar baglylygyny Gibbs-Gelimgolsyň deňlemesine esaslanyp, hem-de ΔG^P – himiki reaksiýanyň standart izobar potensialyna esaslanyp, bu ýagdaýda ΔH ýylylyk reaksiýasyna deň bolanda, temperaturany T_1–den T_2 çenli üýtgedip integrirläp alýarys:

$$\frac{\Delta G_2^0}{T_2} - \frac{\Delta G_1^0}{T_1} = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{T_2} dT \qquad (1)$$

Eger-de temperaturanyň interwaly uly bolmasa, onda:

$$\frac{\Delta G_2^0}{T_2} - \frac{\Delta G_1^0}{T_1} = \Delta H\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = -\frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{T_1 T_2} \qquad (2)$$

ΔG^0 bahalaryny (2)-nji formula goýup

$$\ell_n \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \qquad (3)$$

Bu deňleme hem temperaturanyň uly bolmadyk interwaly üçin dogry. Ony Want-Goffyň izobar deňlemesidiýip atlandyrýarlar. Edil şunuň ýaly hem

$$\ell_n K_{2,c} K_{1,c} = \Delta U / R \cdot (T_2 - T_1) / T_2 \cdot T_1 \qquad (4)$$

Bu deňlemä Want-Goffyň izohor deňlemesi diýilýär. (3) we (4) formulalaryň kömegi bilen izobar we izohor ýagdaýlardaky himiki deňagramlylygy hasaplamaga mümkinçilik döreýär.

II.6. Izobar potensialyň we deňagramlylyk konstantasynyň temperatura baglylygy.

(1)-nji deňlemäni $\Delta H - a$ baglylykda giň temperatura diapazonynda integrirläp, ony kesgitsiz integal gönüşinde alýarys.

$$\Delta G_T^0 = -T \int \frac{\Delta H}{T_2} dT + IT \qquad (5)$$

Bu ýerde I-kesgitli san bahasy bolan integralyň hemişeligi, ony tapmak üçin hasaplamaly. Kirhgofyň deňlemesine görä, $T_1 = 0$ bolanda

$$\Delta H_T = \Delta H T_0 + \int_0^T \sum (\nu_2 C_{P,t}) dT$$

Ýa-da $T_1 \neq 0$ bolanda

$$\Delta HT = \Delta HT_1 + \int_{T_1}^{T_2} \sum \left(\nu_2 C_{P,i}\right) dT$$

Bolany (5) formula goýup alarys:

$$\Delta G_T^0 = \Delta \mathrm{H}_0 - T \int \frac{dT}{T^2} \int_0^T \sum \left(\nu_i C_{P,i}\right) dT + IT \qquad (6)$$

ýa-da

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{T_i} - T \int \frac{dT}{T^2} \int_{T_1}^{T} \sum \left(\nu_i C_{P,i}\right) dT9 + IT \qquad (7)$$

(7) we (8) formulalryň dodrulygy ýylyk sygymyň temperatura baglylygynyň bilinşine bagly. Belli bolşy ýaly

$$\int_{T_1}^{T} \sum \left(\nu_i C_{P,i}\right) dT = \sum_i \nu_i \int_{T_1}^{T} C_{P,i} dT = \sum \nu_i \mathrm{Y}_i \left(T\right)$$

(8)

Bu ýerde $Y_i = H_{i,T} - H_{i,} \qquad T_1 - T_2 - den \qquad T_2$ temperatura interwalynda i komponendiň entalpiýasynyň artmasy. Bu ululygy köplenç kolorimetrik usul bilen ölçäp tapýarlar. Onda (7) –nji deňleme

$$\int_{T_1}^{T} \frac{dT}{T^2} \sum \left(\nu_i Y_i\right) = \sum \nu_i \int_{T_1}^{T} \frac{Y_i}{T^2} dT \qquad (9)$$

Bu deňlemeleriň kömegi bilen izobar potensialyň we deňagramlylyk konstantasynyň temperatura baglylygyny himiki reaksiýalarda kesgitlemekde ulanylýar.

II.7. Nernstiň ýylylyk kanuny

Reaksiýanyň sada we göni izobar potensialyny reaksiýanyň konstantasyny hasaplamak üçin reaksiýa gatnaşýanlaryň absolýut entropiýasyny bilmek gerek.

$$G \equiv U - TS + \rho\vartheta \equiv F + \rho\vartheta \equiv H - TS$$

bu formulanyň esasynda hemişelik temperaturada geçýän reaksiýa üçin

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

bu ýerde ΔH^0 -reaksiýanyň ýylygy hemişelik basyşda ; ΔS^0 - başlangyç arassa maddanyň özgertmelerde entropiýasynyň üýtgemesi; 1 atmosferada standart ýagdaýlarda alnanda

Berlen temperaturada reaksiýanyň ýylylygy we entropiýasy belli bolsa, onda ΔG^0 -hasaby elementar arifmetiki operasiýa getirýär. Eger-de ýylylyk sygymy temperaturanyň ýylylyk sygymynyň funksiýasy ýaly berlen temperatura belli bolsa onda

$\Delta H^0 - y$ Kirhgofyň deňlemesi we reaksiýanyň her bir gatnaşyjysynyň entropiýasyny (10)-njy formula bilen hasaplap bolýar. Entropiýanyň özgermesi berlen himiki reaksiýada aşakdaky ýaly hasaplanylýar

$$\Delta S = \Delta S_0 + \int_0^T \frac{\sum \nu_i C_{P,i}}{T} dT \qquad (11)$$

onda postulata görä

$$\Delta S_0 = 0 \qquad (12)$$

Şeýlelikde

$$\Delta S = \int_0^T \frac{\sum \nu_i C_{P,i}}{T} dT = \sum \nu_i \int_0^T \frac{C_{P,i}}{T} dT$$

(13)

(12)-nji formula Nerstiň ýylylyk kanunynyň aňladylyşy. Bu formula termodinamikanyň üçünji kanuny görnüşinde Nernst tarapyndan 1906-njy ýylda hödürlenen.

Gibbs (1876) we Want-Goff (1883) termodinamikanyň iki kanuny esasynda hemişelik P-de T-de himiki reaksiýalaryň izobar potensialyň öz-özünden azalmak tarapa gidýändigini görkezipdirler. Bular Nernst tarapyndan aýdylan ýylylyk kanunyndaky galtaşma gabat gelýär. Bu usula absolýut entropiýa usuly diýilýär.

II.8. Nernstiň kanuny himiki öwrülişikler üçin ulanmak

Nernstiň ýylyk kanunynyň kömegi bilen himiki deňagramlylyk kesgitlenende absolýut entropiýa usuly islendik sistemalardaky reaksiýalar üçin umumy. Bu ýagdaý Nerstiň ýylylyk kanunyna esaslanan we ΔH ΔG^0 empiriki deňlemeler üçin düzülen, emma bu kanuny göz öňünde tutman ýazylan

$$\frac{\Delta G_T^0}{T} - \frac{\Delta G_1^0}{T_1} = \frac{\Delta \mathrm{H}}{T} - \frac{\Delta \mathrm{H}_1}{T_1} - \int_{T_1}^{T} \frac{dT}{T^2} \int_{T_1}^{T} \sum \nu_i C_{P,i} dT$$

(14)

ýa-da

$$\Delta G_T = \Delta H + T\left(\frac{\Delta G_1^T - \Delta H_1}{T_1}\right) - T\int_{T_1}^{T}\frac{dT}{T^2}\int_{T_1}^{T}\sum \nu_i C_{P,i}\,dT$$

(15)

onda , $T_1 \to 0$ we $\dfrac{\Delta G_1^0 - \Delta H_1}{T_1} = \mathrm{I}$

şeýlelikde

$$\ell im\frac{\Delta G_1^0 - \Delta H_1}{T_1} = \ell im\left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T}\right)_P = 0$$

Kondensirlenen sistemalardaky reaksiýalar üçin

$$I = 0 \qquad (16)$$

$T \to 0$ we ΔH_0 bolanda

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_0 - T\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T \sum \nu_i C_{P,i}\,dT \qquad (17)$$

Soňky formulanyň kömegi bilen pes temperaturalarda $C_{P,i}$ ýa-da I_i temperatura baglylygyny öwrenmeklikde ulanyp bolýar.

II.9. Hemişelik düzümli maddalaryň termodinamiki ululyklary kesgitlemek.

Plankyň-Eýnşteýniň we Debaýyň gaty jisimleriň ýylylyk sygymy kesgitlemek üçin deňlemelerni peýdalanyp gaty fazalaryň reaksiýalarny hasaplamalary integrirläp tapyp bolýar. Bu ýagdaý bilen $C_{\vartheta}-$niň bahalaryny tapýarlar, C_P-ýylylyk sygymynyna geçmek üçin $AT^{3/2}$, C_P-C_{ϑ} -empiriki sertpiji tapawudy goşýarlar.
(17) –nji deňlemäni çözmek üçin berlen temperaturadaky integralyň san bahalarynyň ikisiniň Debaýyň funksiýasyndan $D(\theta/T)$ peýdalanýarlar.

$$\int_0^T D\left(\frac{\theta}{T}\right)dT = 3U_D \text{ we } T\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T D\left(\frac{\theta}{T}\right)dT = 3\Phi_D \qquad (18)$$

ýa -
da $3U_{PE}$ we $3\Phi_{PE}$ Plankyň-Eýnşteýniň funksiýasyny $PE(\theta/T)$, bu ýerde θ-häsiýetli temperatura, $D(\theta/T)$ - funksiýada häsiýetli temperaturanyň bahalary $PE(\theta/T)^{\times}$ funksiýalardan üýtgeşik. Onda ΔG^0 -deňleme ýokardaky funksiýalar bilen aňladylanda, ol aşakdaky ýaly görnüşi alýar.

$$\Delta G_T^0 = \Delta H - \sum \nu_i 3U_i(D;PE) - T\sum \nu_i 3\Phi_i(D,PE) \qquad (19)$$

Bular bize ΔG_T^0 -ni degişli reaksiýalar üçin häsiýetli temperaturalar belli bolanda hasapňlamaga mümkinçilik berýär.

II.10. Himiki deňagramlylygy kesgitlemegiň golaýlaşdyrlan hasaplamalary

Izobar potensialyň dogry bahalarynyň hasaby

$$\Delta G^0 = \Delta H_0 - T\int \frac{dT}{T^i}\int_0^T \sum(\nu_i C_{P,i})dT + IT$$

Formula bilen ýokary temperaturalarda köplenç mümkin däl, sebäbi ony subut ediji eksperimental bahalar ýok. Bu ýagdaýlarda ýakynlaşan hasaplama usullary izobar potensialy üçin ulanylýar.

$T_1 = 298^0 K$ - daky izobar potensialyň dogry hasabynyň deňlemesi berlen reaksiýa üçin şu görnüşe eýe

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T} \Delta C_P dT - T\Delta S_{298}^0 - T\int^{T} \frac{\Delta C_P}{T} dT \quad (20)$$

Gysgaltmak üçin $\sum \nu_i C_{P,i}$; ΔC bilen çalşyrlan.

Eger-de ýylylyk sygymyň san bahalary reaksiýa gatnaşyklaryňky otag temperaturasynda belli bolsa, onda $\Delta C_P = const$ bolsa, onda

$$\Delta C_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \Delta C_P(T - 298) - T\Delta C_P \lambda n \frac{T}{298} = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - M_0 \Delta C_P T$$

Bu ýerde $$M_0 = \frac{298,2}{T} - 1 + \ell n \frac{T}{298,2}$$

$M_0 -$nyň dürli T-däki bahalarynyň ýörüte tablisalary bar. Haçanda

$\Delta C_P = 0$ diýip hasap edilende ΔG_T^0 aşakdaky ýaly ýazylýar

$$\Delta C_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 \qquad (22)$$

II.11. Gibbsiň fazalar düzgüni.
II.11.1.Geterogen sistemanyň deňagramlylygy.

Geterogen sistemalarda maddalaryň bir fazadan beýleki faza (agregat geçişleri, gaty maddalaryň eremegi, erän maddanyň birnäçe eredijilerde eremekligi himiki potensialyň himiki deňligine hem-de temodinamiki potensiallaryň we ähli sistemada degişli şertlerde entropiýanyň maksimal bahasyna jogap berýär. Has adaty şert bolup tejribelerde hemişelik temperatura we hemişelik basyş hyzmat edýär.

Geterogen sistemadaky deňagramlylygy öwrenmeklik esasan iki sany wajyp meseleler bilen gabat gelýär. Eger-de sistema bolman bir faza girýän bolsa we onuň düzümi deňagramlylyga ýakynlaşanda üýtgeýän bolsa, onda bu faza üçin deňagramlylyk konstantasyny tapyp bolýar. Mysal üçin, bu ýagdaý kondensirlenen ýagdaýda we gazlarda indiwidual maddalardan durýan ýagdaý bolup bilýär.

Eger-de sistema kondensirlenen ýagdaýda bolup indiwidual maddalardan durýan bolsa, ýagny onuň düzümi reaksiýa döwründe üýtgeýän bolsa, onda deňagramlylyk konstantasy hakynda aýtmaklygyň geregi ýok. Bu ýagdaýda reaksiýa başlangyç maddalaryň biriniň doly ýok bolmaklygyna getirýär.

Deňagramly geterogen sistemanyň egerde olar islendik sanly fazadan we maddadan durýan bolsa olaryň umumy kanunalaýyklygy faza düzgüni bilen ýerine ýetirýär, ol 1876-njy ýylda Gibbs tarapyndan ýazylan. Geliň “faza” we “komponent” düşünjelere kesgitleme bereliň.

Faza diýip sistemanyň ähli gomogen bölekleriniň toplumyndaky ähli nokatlarynda düzüminiň himiki we fiziki häsiýetleriniň birligi we beýleki käbir görünýän üstnlerden çäklenmesi (üst bölünmesine) aýdylýar. Mysal üçin suwdan we buzdan durýan sistemada ähli buz bölekleri bir faza emele getirýär, suw bolsa başga faza.

Her fazanyň daşky üstündäki molekulalaryp özboluşly häsiýetleri bolup, olar fazanyň içindäkilerden tapawutlanýarlar. Olar özboluşly bolup üst molekulalary diýen topara, olaryň azlygy sebäpli bölünmeýär.

Sistemanyň düzüm maddalary diýip, eger-de her bir madda aýratynlykda sistemadan çykarylyp bilinýän bolsa we olar onuň daşynda ýaşap bilýän ýagdaýyna aýdylýar. Mysal üçin nahar duzynyň suwdaky ergininde H_2O we $NaCl$ onuň düzüm bölegi bolup durýar. Cl^- we Na^+ ionlary düzüm bölek hasaplanylmaýar, sebäbi olar molekula däl.

Sistemanyň komponendi ýa-da maddanyň bagly bolmadyk düzümi diýip berlen deňagramly sistemanyň faza düzümini kesgitleýän maddanyň düzüm konsentrasiýasyna aýdylýar. Sistemanyň häsiýeti, maddanyň düzüm bölegine haýsy komponentler saýlanyp alynanyna bagly dälde, onuň sany, ýagny komponent sany bilen kesgitlenýär.

Komponentleriň sany sistemadaky maddalaryň düzümi sanyndan deňleme sanynyň ýagny deňagramly sistemadaky baglanşdyryjy maddalaryň konsentrasiýasynyň aýrylmagyna deň.

Komponentleriň sany bu maddalaryň düzüminiň iň az sany, ol sistemanyň islendik fazasynyň düzümini kesgitlemäge ýeterlik.

Eger-de sistema gaz halyndaky wodorotdan, iotdan we iod wodorotdan

$$H_2(g) + I_2(g) = 2HI_{(g)}$$

durýan bolsa, onda deňagramlylyk ýagdaýyndaky maddanyň düzüm konsentrasiýasyny

$$\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = K$$

ýazmak bolýar. Bu ýerde K-berlen temperaturada kesgitli bahasy bolan deňagramlylyk konsentrasiýasy.

II.11.2. Gibbsiň fazalar düzgüni.

Deňagramly geterogen sistemanyň ähli fazalarynda temperatura we basyş meňzeş olaryň her bir komponendiniňki himiki potensialy deň. Haçanda geterogen sistemanyň fazalary bar bolup olaryň hem komponentleri bar bolandaky ýagdaýy üçin deňleme düzülýär:

Aşaky indeksler bilen sistemanyň komponentlerini ýokarky indeksi bilen bolsa fazalaryny belläliň, onda deňagramlylyk ýagdaýynda n-komponentler we k fazalar bar bolsa alýarys

$$\left.\begin{array}{l} T^{1} = T^{II} = T^{III} =_{...}= T^{k} \\ P^{I} = P^{II} = P^{III} =_{...}= P^{n} \end{array}\right\} \qquad (1)$$

$$\left.\begin{array}{l} \mu_1^{1} = \mu_I^{II} = \mu_I^{III} =_{...}= \mu_I^{k} \\ \mu_2^{1} = \mu_2^{II} = \mu_2^{III} =_{...}= \mu_2^{k} \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ \mu_n^{I} = \mu_n^{II} = \mu_n^{III} =_{...}= \mu_n^{k} \end{array}\right\} \qquad (2)$$

(1)-nji hatar deňlemeler toždestwo hataryny, onda basyş we temperatura bagly däl üýtgeýänler, olar sistemany kesgitleýärler. Görşümiz ýaly himiki potensial diňe bir temperaturanyň we basyşyň funksiýasy bolman ähli maddalaryň konsentrasiýasyny hem aňladýar.

(2)-nji deňlemeler sistemadaky her bir setir (k-1) bagly bolmadyk deňlemeleri düzmeklige mümkinçilik berýär. n sany setir bolanlygy sebäpli

$$n(k-1) \qquad (3)$$

Formulany ýazyp bolýar. Bu deňlemäni bagly bolmadyk konsentrasiýa her bir faza üçin k(n-1) görnüşinde ýazylýar. Mundan başga-da temperatura we basyşa hem bagly, onda umumy formula

$$K(n-1)+2 \qquad (4)$$

Eger-de bagly däl üýtgemeler baglanşdyryjy deňlemeleriň sanyna deň bolsa, onda

$$n(k-1) = k(n-1)+2$$

Eger-de deňlemelriň sany, üýtgeýän bagly däl sanlardan az bolsa, onda olaryň tapawudyny f-bilen belgilesek, onda ol:

$$f = k(n-1)+2-n(k-1) \qquad (5)$$

Bu ýerde f-sistemanyň erkin termodinamiki derejesiniň sany, ýa-da gysgaça erkinlik derejesiniň sany ýa-da “wariantlylyk” diýilýär. f=1 bolsa onuň monowariant (bir wariant), f=2 bolsa biwariant (ikiwariant) we ş.m. f=0 bolsa nonwariant diýilýär.

5-nji deňlemäni üýtgedip

$$f + k = n + 2 \qquad (6)$$

alýarys. Oňa Gibbsiň deňlemesi diýilýär.

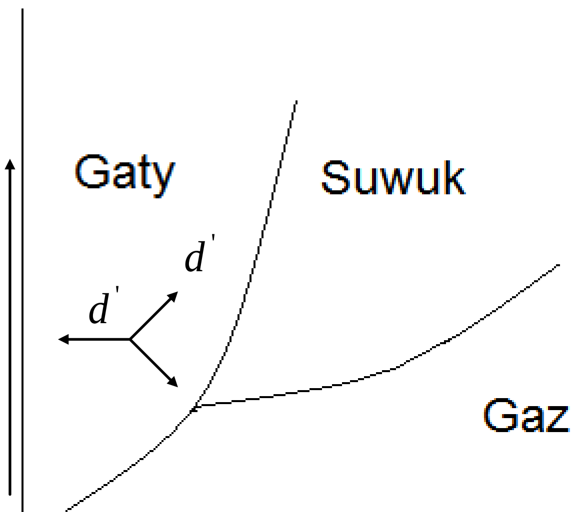
III.Dürli komponently sistemalar

III.1. Bir komponentli sistemalar.

Bir komponentli sistemada aýratyn fazalar dürli agregat ýagdaýlarynda şol bir maddany aňladýarlar. Eger-de dürli kristallik polimorf häsiýetleri ýüze çykarýan bolsalar, onda şonçada faza ýüze çykar. Suw alty sany buzuň modifikasiýasyny, kükürt rombik we monoklin we ş.m modifikasiýalary döredip bilýärler. Her bir modifikasiýa berlen temperatura we basyş interwalynda durnukly.

Gibbsiň fazalar düzgüni boýunça birkomponentli deňagramly sistemadaky mümkin bolan fazalaryň maksimal sany tapyp bolýar. Fazalar düzgüni boýunça $k \le n+2, n=1$ bolsa onda $k \le 3$ ýagny k 1,2 we 3-e deň bolup bilýär.

Ýagdaýyň tekiz diagrammasy T,P we C ýa-da T, P we ν-mol göwrüm görnüşinde girýärler. Onuň diagrammasy suratda görkezilen. Absissada T-temperatura, ordinatada P-basyş getirlen. Görşümiz ýaly sistemada üç faza, ýagny, suwuk we gaz fazalar bar.



d'

T

Bir komponentli sistemanyň ýagdaýynyň tekiz diagrammasy.

III.2. Iki komponentli sistemalar.

Iki komponentli sistemalaryň ýagdaý funksiýalarynda dört sany üýtgeýän T, p, C_1, C_1 bahalara seredilýär. Olaryň diagrammasyny düzmek üçin koordinatalar sistemasynda her bir okyň ugrynda, iki okyň emele getirýän tekizliginde ýa-da üç okyň emele getirýän giňişliginde alýarlar. Birinji we ikinji ýagdaýlar bölekleýin bolýar, üçünji ýagdaý doly diagramma emele getirýär. Iki komponentli sistemada dört ölçegli giňişlikde ýerleşen bolmaly. Emma şu wagta çenli bu ýagdaý mümkin däl hasaplanylýar. Şonuň üçin T, p, C_1, C_2-iň ýerine T, p, mol göwrüm V-ny we X_1-birinji komponendiň mol bölegini alýarlar. X_2 bolsa $1-X_1$- deň hasaplanylýar.

III.3. Diagrammalaryň dürli görnüşleri

Adaty ýagdaýlarda mol göwrüm bizi az gyzyklandyrýar. Şonuň üçin bagly bolmadyk üýtgeýärler temperatura, basyş we birinji komponendiň mol bölegi alynýar, mol göwrüm bolsa p-niň, T-niň we X-iň funksiýasy bolup durýar. Bu üçölçegli diagramma ýokarda aýdylan dört ölçegli diagrammanyň üç ölçegli giňişlikdäki berlen oklardaky bahalarny görkezip bilýär. Mol göwrümleriň bahalarny tapmak üçin baglydäl üýtgeýän funksiýanyň başga bir bahalarny goýýarlar. Göwrümleýin digrammanyň giňişligi aýratyn üstlere bölünen olarda T-niň P-niň we X-iň kesgitli fazalary bolup bilýär. Käbir halatlarda iki sany parametr ýetik bolýan bolsa onda tekizlik diagrammasyndan, biri ýeterik bolsa çylykly grafiklerden peýdalanyp bolýar.

Durmuşda göwrüm we tekizlik diagrammalarnyň bilelikdäki has sada görnüşleri ulanylýar. Iki komponentli sistemanyň sada göwrüm diagrammasy
19.1 suratda getirlen. Ol diagrammada koordinatalarda basyş temperatura we düzüm getirlen. Her bir figuratiw nokat bu sistemanyň içinde degişli temperaturany, basyşy we sistemanyň düzümini aňladýar. Ýeterlik ýokary temperaturalarda iki komponent hem gazlaryň garyndysyny emele getirýär. Sowuklandygyça gazlar buga geçýär. Doýan buga m k n p t q o üst degişli . Soňraky somadylma bugyň kondensasiýasyna alyp barýar. Degişli temperaturalarda , basyşda we düzümlerde m kk^1n p q q^1o, oblastda bug we suwuk faza deňagramlylykda ýerleşýär. m k^1 n p q^1o üst predelde gyzdyrlan suwuk faza degişli.

Suwuk fazanyň aşaky araçägi bolup a b f e we a b d c üstleri bolup durýar, ol bir suwuk faza-ergine, A we B otnositel doýan ýagdaýlara degişli.

III.4. Himiki birleşme emele getirmeýän sistemalar.

Iki komponentli eredileni sada ýagdaýda kristallaşdyranlarynda her bir komponentden diňe arassa kristallar bölünip çykýar. Şeýle ýagdaýlar, mysal üçin Cd-Ni bolup bilýär. Bu sistemanyň kristallaşmak ýagdaýyna hemişelik dürli düzümli eredilenleri alyp seredeliň.

a-nokat bir faza jogap berýär - ol suwuk kadmiý. Kadminiň kristallaşmasy 321ºC-da bolup geçýär. Bu temperatura ýetilende 2-nji faza başlanýar. Bu ýagdaý, ýagny kristallaşma belli bir temperaturalarda ýerine ýetirilýär. Sistema özgerme döwründe inwariantlygyny saklaýar. Basyş üýtgände eremek temperaturasy hem üýtgeýär. Fazalaryň sany ýaýyň içinde görkezilen. Maddanyň kristallaşmak temperaturasynda üç ýagdaýyň – gaz, suwuk we gaty fazalaryň

Bu ýagdaýlaryň ählisi 321ºC temperaturada alnar. Diagrammanyň çep tarapynda 144ºC-dan 321ºC-a çenli kristal. l g d çyzykdan ýokarda bolsa Cd-niň suwuk ýagdaýy. Sag tarapda l r t liniýadan ýokarda Wismutyň ergin ýagdaýy 271ºC-dan 144ºC-a çenli. Ondan aşakda Wismutyň kristallary.

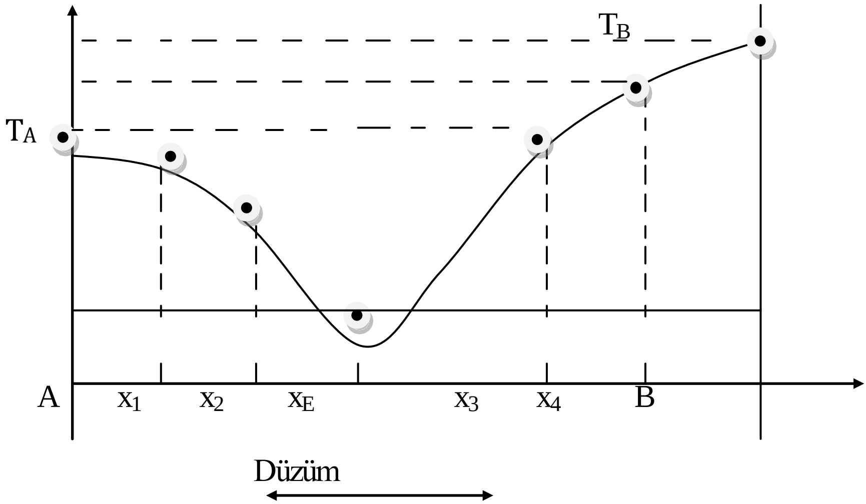
Diagrammadaky iki deňagramly fazanyň düzümini aňladýan figuratiw nokatlar çatlyşan nokatlar diýip atlandyrylýar. V –w nokatlar we olaryň emele getirýän egrilerine çatlyşan egriler diýilýär. Mysal üçin d l we du egriler. Çatlyşan nokatlary birleşdirýän çyzyga, mysal üçin VW nodlar ýa-da konnodlar diýilýär.

Termiki barlag

Ỳokardaky ýaly diagrammalar tejribeleriñ netijesinde alnan bahalar esasynda düzülýär. Tempratura deñagramlylygyny gaty we suwuk fazalaryñ arasynda ýerine ýetirmek üçin termiki derñew usuly ulanylýar. Onuñ iki esasy usuly bar. 1-wizual (syn), 2- tempratura wagt egriji usuly:

1-nji usulda maddany ýuwaşşadan sowadyp, onda kristallaryñ emele gelşiniñ başlangyjyna dowamlylygyny we soñuna syn salýarlar. Tejribäni birnäçe gezek gaýtalamak bilen 0,1ºC takyklyga çenli kesgitläp bolýar.

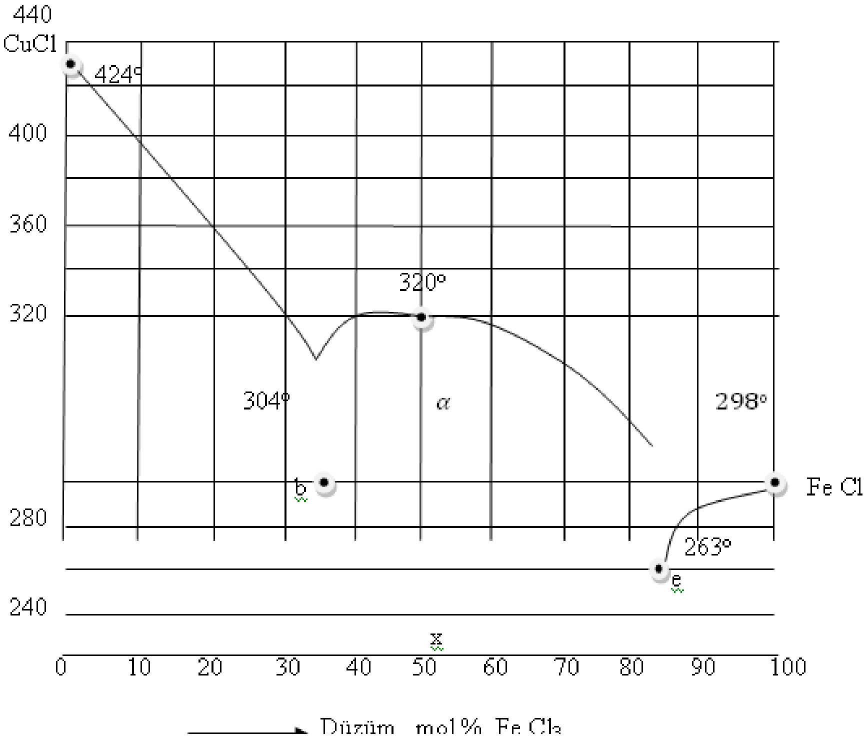
2-nji usulda wagt tempratura usuly has oñaýly usul bolup, ol islendik sistemada ulanyp biliner. Bu termiki derñewde düzüm üýtgemesi wagta görä alnyp barylanda ýokary netijeler berýär. Wagt-tempratura egri usuly termiki usullaryñ içinde has oñaýly hasap edilýär. Bu ýagdaýda tempraturanyñ tempratura bilen ölçenilýändidigi işi has ýeñilleşdirýär. Tempraturanyñ hemişelik tizlik bilen peselmegi kristallaryñ emele gelmegine we bir fazadan başga faza geçmegine yzygider gözegçilik etmäge mümkinçilik berýär.



Birleşme emele getirýän sistemalar.

Binar sistemalaryñ kompanentleriñ belli bir ereme tempraturalary bolan himiki birleşmeler emele getirýärler. Köp halatlarda bu birleşmeler durnukly we dargaman ereýärler, şeýle eremelere congruent diýilýär.

CuCl- $FeCl_2$ ýaly sistemanyñ ýagdaý diagrammasyna seredeliñ!



Hlorly misiň – hlorly demiriň iki komponentli sistemasynyň ýagdaý diagrammasy.

Bu nsistemada bir himiki birleşme emele gelýär, CuCl- $FeCl_3$,olaryñ eremek prosesi CuC we $FeCl_2$ –niñ indiwidual eremek prosesinden tapawudy ýok. Egerde reaksiýa döwründe düzüm üýtgemelerine CuCl-dan arassa $FeCl_3$- çenli gözegçilik etsek onda ähli ýagdaýlarda ,diñe arassa ýagdaýlardan beýlekileride, hemişe haýsy hem bolsa bir kompanentiñ agdyklyk edýändigine göz ýetirýäris. Sistema CuCl we CuCl-$FeCl_3$, ýada $FeCl_3$ –dan durýar. Şeýlelikde suratdaky diagramma iki sany özara baglanyşykly iki kompanentli sistemadygyna görýäris. Her kompanentiñ öz emtektiki nokady bar.

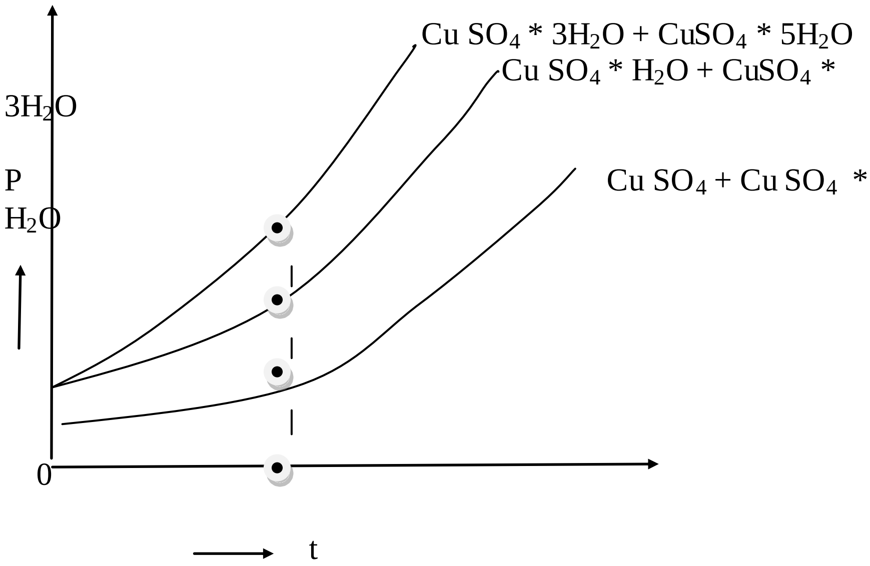
Kristallogidratlaryñ ergin we bug bilen deñagramlylygy.

Kristallogidratlar görnüşinde kristallaşan duzlar özlerine suwuñ malekulalarynyñ dürli mukdaryny birleşdirip kristallaşýarlar. Temprатura näçe beýik bolsa suwuñ malekulalary kristalyñ düzüminde şonçada az. Mysal üçin $CaCl_2$ 29,8ºC –da , $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ bilen ondan ýokary tempraturada $CaCl_2 \cdot 4H_2O$ bilen 45ºC-dan ýokary bolsa $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ bilen kristallaşýar. $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ -29.8ºC –dan ýokary tempraturada

$$CaCl_2 \cdot 6H_2O = CaCl_2 \cdot 4H_2O + 2H_2O$$

dargaýar.

Misiñ sulfatynyñ $CuSO_4$-iñ düzümindäki H_2O-nyñ buglaryñ temprатura we basyşa baglylyk diagrammasy aşakdaky ýaly :


Cu SO4 * 3H2O + CuSO4 * 5H2O
Cu SO4 * H2O + CuSO4 *
Cu SO4 + Cu SO4 *
3H2O
P
H2O
0
t

Mazmuny

Giriş 7
I. TERMODINAMIKANYŇ ESASLARY... 9
I.1. Termodinamikanyň birinji kanuny... 9
I.2.1. Termodinamikanyň ikinji kanuny... 19
I.3. Dürli prosesleriň entropiýasy. Entropiýanyň statistiki naloglary. Termodinamiki ähtimallyk. Bolsmanyň formulasy. Plankyň postulatlary we absolýut entropiýa (termodinamikanyň ikinji kanuny) 22
I.4. Erginleriň termodinamikasy 41
I.5. Gazlarda we erginlerde himiki deňagramlylyk... 58
I.6. Üst hadysalary. Adsorbsiýa... 67
II. Himiki deňagramlyk...72
II.1. Ýokary basyşda gaz garyndylary himiki deňagramlylyk..........72
II.2. Suwuk fazada gomogen himiki deňagramlylyk. 74
II.3. Geterogen himiki deňagramlylyk. 77
II.4. Izotop çalyşma reaksiýalaryň deňagramlylygy 80
II.5. Himiki deňagramlylyga temperaturanyň täsiri 81
II.6. Izobar potensialyň we deňagramlylyk konstantasynyň temperatura baglylygy.. 82
II.7. Nernstiň ýylylyk kanuny... 84
II.8. Nernstiň kanuny himiki öwrülişikler üçin ulanmak... ... .85
II.9. Hemişelik düzümli maddalaryň termodinamiki ululyklary kesgitlemek 87
II.10. Himiki deňagramlylygy kesgitlemegiň golaýlaşdyrlan hasaplamalary... 88
II.11. Gibbsiň fazalar düzgüni. 89
III.Dürli komponently sistemalar 92
III.1. Bir komponentli sistemalar... 92
III.2. Iki komponentli sistemalar... 93
III.3. Diagrammalaryň dürli görnüşleri... 94
III.4. Himiki birleşme emele getirmeýän sistemalar. 94
Edebiýat./...101

Edebiýat

1. Gurbanguly Berdimuhamedow. Türkmenistanda Saglygy Goraýyşy ösdürmegiň ylmy esaslary. Aşgabat. Türkmen döwlet neşirýat gullugy, 2007.
2. Gurbanguly Berdimuhamedow. Garaşsyzlyga guwanmak, Watany, halky söýmek bagtdyr. Aşgabat. Türkmen döwlet neşirýat gullugy, 2007.
3. Türkmenistanyň Prezidenti Gurbanguly Mälikgulyýewiç Berdimuhamedow. Gysgaça terjimehal Aşgabat. Türkmen döwlet neşirýat gullugy, 2007.
4. Parahatçylyk, döredijilik, progress syýasatynyň dabaralanmagy. Aşgabat. Türkmen döwlet neşirýat gullugy, 2007.
5. Türkmenistanyň Prezidenti Gurbanguly Mälikgulyýewiç Berdimuhamedowyň ýurdy täzeden galkyndyrmak baradaky syýasaty. Aşgabat. Türkmen döwlet neşirýat gullugy, 2007.
6. Gurbanguly Berdimuhamedow. Türkmenistan - Sagdynlygyň we ruhubelentligiň ýurdy. Aşgabat. Türkmen döwlet neşirýat gullugy, 2007.
7. Gurbanguly Berdimuhamedow. Eserler ýygyndysy. Aşgabat.Türkmen döwlet neşirýat gullugy, 2007.
8. Герасимов Я. И. и др. Физическая химия. Том 1. Москва 2001 г.
9. Герасимов Я. И. и др. Физическая химия. Том 2. Москва 2001 г.
10. Киреев В.А. Курс физической химии. Издание 4-е. Москва 1998 г.
11. Николаев Л. Ф., Тулупов В. А. Физическая химия. «Высшая школа» 1997 г.
12. Даниэлс Ф., Алверти Р. Физическая химия. «Высшая школа» 2000 г.
13. Карапетянц М. Х. Химическая термодинамика. «Мир» 1997 г.

14. Ерёмин Е. Н. Основы химической термодинамики. Москва 1990 г.
15. Крестовников А. Н., Вигдорович В. Н., Химическая термодинамика, Металлургиздат 1991 г.
16. Кричевский И. Р. Понятие и основы термодинамики. Госхимиздат 1997 г.
17. Сторонкин А. В. Термодинамика гетерогенных систем. Изд. ЛГУ 1997г.
18. Эмануэл Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. Изд. «Высшая школа» 1998г.
19. Понченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. Изд. МГУ 2001г.
20. Полтарак О. М. Лекции по теории гетерогенного катализа. Изд. МГУ 1998г.
21. Шефер Г. Химические и транспортные реакции. Изд. «Мир» 1994г.
22. Микулин Г. И. Вопросы физической химии растворов электролитов. Изд. «Химия» 2001г.
23. Мямлин В. А., Плесков Ю. В. Электрохимия полупроводников. Изд. «Наука» 1995г.
24. Левин А. И. Теоретические основы электрохимии. Изд. УПИ 1990г.
25. Скорчелетти. Теоретическая электрохимия. Москва «Химия» 1999г.
26. Семёнов Н. Н. Цепные реакции. М., Госхимтехиздат 2004г.
27. Лунин В. В., Ненайденко В. Г. Химия XXI века. Изд. «Наука» Москва 2006г.
28. Ерёмин Е.Н. Основы химической кинетики М., Высшая школа 2003г.

29. Семиохин И.В. Кинетика химических реакций изд. МГУ 2005г.
30. Зоммер. К. Аккумулятор знаний по химии. Москва «Мир» 2001г.
31. Эрден – Груз. Т. Химические источники энергии. Изд. «Мир» Москва 2004г.
32. Гаврийелян, Г. Г. Лысова. Химия. Москва «Дрофа» 2003г.
33. Николаев. Л. А. Физическая химия. Москва «Высшая школа» 1996г.
34. Хекимов. Ю. К., Л. А. Светашева. Руководство к лабораторному практикуму по физколлоидной химии. Ашхабад ТГУ 1994 г.
35. Уэйт. Н.Химическая кинетика. Москва «Мир» 1997г.
36. Балезин. С.А. Практикум по физической химии. Москва «Просвещение» 1999г.
37. Мищенко. К.П., А.А. Раздел. Практические работы по физической химии. Москва «Химия» 1997г.
38. Александрова А.И.Практикум по физической химии из-во «Химия» 1996г.
39. М.Х. Карапетянц. Строение вещества Москва. «Высшая школа» 1997г
40. Бугреева Е.В. Практикум по физической и коллоидной химии.Москва «Высшая школа» 2000г.
41. Красноперов Л.Н. Химическая кинетика М.«Высшая школа» Новосибирск НГУ 1998г.
42. Васильева Л.Ю.Избранные главы ортохимии. КГУ 1997г.
43. Дрвинг. В.П., Калашников Я.И.,Правило фаз из-во МГУ 1994г.

44. Антропов Л.И. Теоритическая электрохимия, М., «Высшая школа» 2003г.
45. Мелвин-Хьюз Э.А.,Физическая химия М.Мир 1992г.
46. Полтарак О.М., Лекции по химической тернодинамике из-во «Высшая шлола» М. 1991г.
47. Мюнстер А.Химическая термодинамика М.Мир. 1998г.
48. Бонсон С. Основы химической кинетики М.Мир 1994г.
49. Кринман В.А. Развитие кинетики органических реакций из-во «Наука» 2002г.
50. Колдин Е. Быстрые реакции в растворе М.Мир 1996г.