

TÜRKMENISTANYŇ BILIM MINISTRLOGI

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 zamanýnda 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 geýýän himiki we fiziki hadysalaryň arabaglanşygyny öwrenýär. Häzirki wagtda örän çalt ösýän himiýanyň bu ugry fizika bilen himiýanyň araçäginde ýerleşen. Iki ylmyň teoretiki we eksperimental usullaryny we öz hususy usullaryny ulanmak bilen fiziki himiýa, himiki reaksiýalaryň we onuň bilen ugurdaş fiziki hadysalaryň hemme taraplaýyn giňişleýin ulanylýar.

Fiziki himiýa araçäk ylmy bolmak bilen tebigatyň dürli dialektiki ýagdaýlaryny öwrenýär we çylşyrymly hadysalary düşündirmekde uly ähmiýete eýe. Biofizika, biokimiýa, geokimiýa, geofizika, astrofizika ylmlary ýaly fiziki himiýa hem çalt ösýän ylmlara degişli. Fiziki himiýanyň bu ylmlar bilen arabaglanşygy 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 ugrukdyrylan. 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 golyazmasyny galdyrypdyr. Ol golyazmanyň 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 usullary, 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 usullaryň ähmiýeti has hem artýar.

Fiziki himiýanyň barlag usullary.

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

I. TERMODINAMIKANYŇ ESASLARY

I.1. Termodinamikanyň birinji kanuny.

I.1.1. *Energiýa. Energiýanyň saklanmak we öwrülme kanuny.*

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

$$E=h\cdot\nu$$

bilen aňladylýar. Bu ýerde h –Plankyň hemişeligi, ν –ýygylýk.

A.Éýnşteýn ýagtylygyň energiýasyny kesgitlemek üçin

$$E=mc^2$$

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

Erkin boý hereketli massanyň energiýasy

$$E=\frac{mv^2}{2}$$

bu ýerde v – tizlik.

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

Görşümüz 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 öwrülüşiň nähili fiziki mehanizminiň bardygy entäk ylymda belli däl. Bu ýagdaýlardan bolsa hemme hereketleriň formalarynyň mukdar taýdan birliги, olaryň hil taýdan hem umumy birliginiň olmalýdygyny görkezýär. Diýmek olar özara öwrülüşikli we olaryň hereketleri bozulmasyz. Bu ýagdaýlary başgaça energiýa öwrülüşikleriniň ekwiwalentlik kanuny diýip atlandyrýarlar, ýagny energiýanyň saklanmak we öwrülme kanuny diýip atlandyrýarlar.

Diýmek energiýa döredilmeyär 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 şöhlelendirmek diýip düşündirilýär. Emma ýylylyk nämedigi barada fiziki düşünje entäk ýok. XVIII asyrdaky ýylylyk geçirijilik “ýylylyk döredýän” diýen bölejikler diýip hem ulanyldy. Soňky asyrlarda bu termin hem aýryp tashlandy, sebäbi ýylylygy düşündirmekde onuň ähmiýeti ýitipdir.

Ýylylyk diýen düşünjany düşündirmekde fizikanyň molekulýar, teplo, kwant, atom, ýadro we beýleki ugurlaryny giňişleýin ulanmak meselesi dur. Atom, ýadro, elementar bölejikler, kwant fizika ýaly ylmlaryň 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 sanlary degişli fiziki-matematiki subutnamalaryň esasynda giňişleýin öwrenip soňra atomlaryň berýän spektlerini çuňňur we takyk siňdirmek we şöhlelenme esasynda çözmek zerur. Bu işleriýerlikli alyp barmak üçin bolsa tebigy hadysalaryň birligini, ýagny gözlenilýän “superbirleşmäniň” fiziki-matematiki subutnamalary tapyp öwrenmek zerur. Bulardan başgady elektromagnit özaratäsirleşmäni peýdalanylýan grawitasionelektromagnit (GEM) özaratäsirleşmäni şkalasyny düzüp, ondan soňra tebigatyň hadysalarynyň birligi esasynda çözmeli we ol ýerden maddalarda GEM tolkunlarynyň haýsy diapozonda köp energiýany daşyňa çykaryp bilýändigini anyklap ýylylyk hakynda minimal düşüňjeler 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 energetik 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 toplумы bolup durýar. Oňa termodinamiki sistema ýa-da ýöne sistema diýilýär.

Sistemalary gmogen we geterogen diýip atlandyryýarlar. Gomogen sistemanyň beýlekilerinden görüňýän 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, dykzylygy, fazanyň fiziki düzümini we beýleki fiziki häsiýetlerini öwrenýär. Bu parametrlere termodinamiki parametrlar diýilýär, olar bolsa termodinamiki sistemanyň ýagdaýlaryny kesgitleýär. Termodinamiki häsiýetleriň haýsy hem bolsa biriniň üýtgemegi termodinamiki sistemanyň ýagdaýlarynyň üýtgemegine getirýär.

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

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

Termodinamika esasan tejribelere we termodinamiki kanunlara esaslanan bolsa oň klassiki ýa-da fenomenologiki 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. Ýylylygyň we işiň ekwiwalentligi

Ýylylyk bilen işiň özara gatnaşyklarynyň hemişelik ekwiwalentligi 1842-1957-nji ýyllrda Joule öz tejribeleriniň netijesinde anyklyan. 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 $\delta Q - \delta A = dU$ 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

Jisiniň 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 sındirýän ýa-da şöhlendirän ýylylygynyň 1°C -dakysyna aýdylýar. Munuň üçin $t_2 - t_1$ temperaturadan orta ýylylyk sygymy tapýarlar.

$$C_p = \frac{Q_p}{t_2 - t_1}$$

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

ýa-da

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\partial t} \right) = \lim C_p = \lim_{t_2 \rightarrow t_1} \frac{Q_p}{t_2 - t_1}$$

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 $\delta Q = dU - p dV$ bolsa,

$P = \text{const.}$ bolanda

$$Q_p = U_2 - U_1 + P(v_2 - v_1) \quad \text{ýa-da} \quad Q_p = (U_2 + P v_2) - (U_1 + P v_1) = H_2 - H_1$$

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

Ýagdaý funksiýasy $-H$ Gibbsiň funksiýasy

$$H = U + pV \text{ -- entalpiýa}$$

$$dH = dU + p dV + V dp$$

$$W = \int_{v_1}^{v_2} p dV$$

$$\begin{aligned} & W\text{-iş} \\ \Delta H &= H_2 - H_1 = Q \end{aligned}$$

$dH=q$ –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.

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

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

I.1.8. Birinji başlangyjyň peýdalanylyşy.

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

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

$$\nu_A A + \nu_B B \dots = \nu_2 L + \nu_M M + \dots \quad (1)$$

bu ýerde ν_2 - stehiometrik koeffisientler; A,B,L,M-reaksiýa gatnaşýan maddalaryň simwollary.

Egerde, reaksiýa $t, p = \text{const}$ ýagdaýda geçýän bolsa we iş ýerine ýetirilmeýän bolsa, ýagny $W^l = 0$ emma $\Delta H = Q$ 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 $p=\text{const}$ bolanda köplenç Q_p 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 $p=\text{const}$ bolanda. Bu ýagdaýda

$$\Delta H = \sum Q$$

Deňlemäniň sag tarapynda sistemadaky ähli ýylylyk mukdarlarynyň jemi görkezilýär.

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

1 mol NH_3 -e ($t, p=\text{const}, W^1=0$):



reaksiýa degişli.

Edil şuna meňzeş, haçanda $v, t = \text{const}$, $W^1=0$ bolanda içki energiýanyň artdyrmasy $\Delta U = Q$ görnüşinde ýazyp bolýar. Bu ulylyk energiýa mukdaryna deň bolup, bu prosesde daşky sredadan sistemanyň ýylylyk görnüşinde kabul eden energiýasy.

(reaksiýanyň ýylylygy $v=\text{const}$ – da).

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

Gessiň kanuny.

Egerde entalpiýa ýagdaý funksiýasy bolsa, onda: ΔH -yň 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 eksperimentol ýagdaýa esaslanan bolupdyr. Edil şonun ýaly ΔU hakynda hem aýdyp bolar.

Egerde reaksiýa $t, p = \text{const}$ we $W' = 0$ ýagdaýda geçýän bolsa onda sistemanyň entalpiýasy azalýar ($\Delta N < 0$), onda reaksiýa döwründe ýylylyk ($Q < 0$) bölünip çykýar. Egerde şeýle reaksiýa $p = \text{const}$ we $Q = 0$ (adiabatiki ýagdaý), onda temperatura ýokarlanýar, sistemanyň entalpiýasy bolsa üýtgemän galýar: $(H_1)_{t_1} = (H_2)_{t_2}$. Bu reaksiýa ekzatermik reaksiýa diýilýär.

Egerde $t, p = \text{constant}$ ýagdaýda we $W' = 0$ bolsa onda entalpiýanyň artdyrmasy noldan uly, ýagny

$$\Delta H = (H_2)_{t_2} - (H_1)_{t_1} > 0$$

bu ýagdaýda reaksiýa daşyndan energiýany siňdirmek netijesinde ýerine ýetýär.

$Q = 0$ bolanda bolsa, onda temperatura peselýär, onuň entalpiýasy bolsa ($p = \text{const}$) üýtgemän galýar:

$$(H_1)_{t_1} = (H_2)_{t_2}, \quad t_1 > t_2$$

Şeýle reaksiýa endotermik reaksiýa diýip atlandyrylýarlar.

I.1.9. Kirhgofyň formulasy.

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

deňlemeleriň kömegi bilen $\Delta H = f(t)$ baglylygy kesgitlemek aňsat. $P = \text{const}$ ýagdaýda her bir reaksiýa gatnaşýan maddanyň molýar ýylylyk sygymyny C_{pi} bilen belgilenilse, onda ähli emele gelen maddalaryň umumy ýylylyk sygymy

$$C_{p2} = \nu_2 \hat{C}_2 + \nu_M \hat{C}_M + \dots,$$

başdaky alynan maddalaryň umymy ýylylyk sygymy bolsa

$$C_{p1} = \nu_A \hat{C}_A + \nu_B \hat{C}_B + \dots,$$

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

$$\Delta C_p = C_{p2} - C_{p1} = (\nu_2 \hat{C}_2 + \nu_M \hat{C}_M + \dots) - (\nu_A \hat{C}_A + \nu_B \hat{C}_B + \dots)$$

2-nji deňlemä esaslanyp $\hat{C}_p$ i önüme derek $(\frac{\partial H_i}{\partial t})_p$ goýsak onda:

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= [\nu_2 (\frac{\partial H_2}{\partial t})_p + \nu_M (\frac{\partial H_M}{\partial t})_p + \dots] - [\nu_A (\frac{\partial H_A}{\partial t})_p + \nu_B (\frac{\partial H_B}{\partial t})_p + \dots] = \\ &= \left\{ \frac{\partial}{\partial t} [(\nu_L H_L + \nu_M H_M + \dots) - (\nu_A H_A + \nu_B H_B + \dots)] \right\}_p \end{aligned}$$

bu ýerde H – 1 mol i maddanyň entalpiýasy.

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

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial t} \right)_p = \Delta C_p \quad (3)$$

Bu deňlemäni (kanuny) Kirhgoýyň adyna atlandyryrlar. 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 ($\Delta C_p > 0$), onda temperaturanyň ýokarlanmagy ΔH -yň has položitel bolmagyna, onda bu ýagdaýda temperaturanyň ýokarlanmagy reaksiýanyň has endotermikdigini görkezýär.

- Egerde reaksiýanyň önümleriniň ýylylyk sygymy başlangyçlaryňkydan pes bolsa, ($\Delta C_p < 0$) 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 -nyň ulylygyna täsir edenok.

Kirhgofyň (3)-nji deňlemesiniň kömegi bilen islendik temperaturadaky ΔH entalpiýanyň artdyrmasyňy kesgitläp bolýar, haçanda (ΔH_0) haýsy hem bolsa (to)

bir temperanyň ulylyklary we ýylylyk sygymynyň başky we ahyrky maddalarynyň temperatura baglylygy belli bolanda:

$$\Delta H = \int_{t_0}^t \Delta C_p dt + \Delta H_0$$

Şulara meňzeş $U = \text{const}$ ýagdaý üçin hem ýazyp bolýar.

$$\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial t} \right) V = \Delta C_V \quad \text{we} \quad \Delta U = \int_{t_1}^{t_2} \Delta C_V dt + \Delta U_0$$

Gaty we suwuk maddalar üçin C_V - 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.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \text{ýa-da} \quad U = U(T)$$

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 – proporsionallyk koeffisienti V – gaz şkalasynyň temperaturasy onda

(4) – nji formula

$$pV = nRV$$

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

273,16 K (°C) – deň.

R – in dürli P we V ölçeglerdäki bahasy aşakdaky tablisada getirilen.

Ölçeg birligi			R-in 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

1.2.1. 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 atlandyryrlar. Mysal üçin iki sany gazy ($T = \text{const}$) goşup (wodород 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 öwrülşiklidigine 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 düşüňjeler.

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.

$$dS = q_{\text{gaýd}}/T$$

$q_{\text{g-syzda}}$ gaýdymly bolsa

$$dS > q_{\text{gaýdymly}}/T$$

ýa-da umumy görnüşde

$$dS \geq q/T$$

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

Egerde biz sistemany doly izolirleseň, ýagny daşky sredadan ýylylyk alynyp berilmese, ýagny sistema adiabatik $Q = 0$ bolsa, onda

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

Onda izolirlenen (adiabatik) sistema gaýdymly hadysadaky entropiýa üýtgeşsiz, gaýdymly 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 gaýdymсыz 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 peýdalanylýan peýdaly täsir koeffisienti baradaky düşüňjani düzýär. Klauzis, hem-de B Tomson (Kelwin) hem Karnonyň bu işiniň goldapdyrlar.

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

Periodiki täsirediji maşyny gurup bolmaz, ýüki galdyryýan we ýylylyk gabyny sowadyýan periodiki täsirediji maşyny gurup bolmaz diýipdir. Plankyň postulyaty termodinamikanyň ikinji başlangyjynyň esasyňy düzýär.

Ony aýlaw hadysasynda ulanylýan göreliň, ol ýylylyk maşynlaryň esasynda bolup ony Karnonyň sikli diýip atlandyryýarlar.

Görşümüz 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 ýetirilen işiň mukdary (Karnonyň sikliniň dowamyndaky) ýylydyjylardan alnyp sowadyjylara berilen ýylylyk mukdarynyň tapawudyna deň diýilýär.

$\eta_{\text{gaýd}} = \frac{(Q_1 - Q_2)}{Q_1} = \frac{W}{Q_1}$ 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 $\Delta U = Q - A$ emele geler bu ululyga 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 önünde tutylp, bu bolýan we düşnüksiz tebigy hadysalary düşündirip bilýän umumy kanun göz önünde 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 (termodinamikanýň ikinji kanuny)

I.3.1. Dürli prosesleriň entropiýasy

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

Bu birlige käte entropiýa birligi diýilýär.

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

Integralyň içindäki S –diferensial funksiýa

$$\left(\frac{\delta Q}{T}\right) deňagr \equiv dS \quad (8.2)$$

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

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

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right) deňagr - syz + \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right) deňag - ly < 0 \quad (8.3)$$

(8.3) deňlikdäki aýlaw hadysasynda sistemanyň entropiýasynyň üýtgemeyändigini aňlatmaýar. Sistemanyň entropiýasy ýagdaý funksiýasy hökmünde ilki başdaky 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 ýylyk geçýär. (8.3)-nji deňlemenden alýarys:

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

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

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

(8.5)

Bu deňsizlik differensial görnüşde, şeýle ýazylyp biliner:

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

(8.6)

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

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

Haçanda daşky sreda bilen sistemanyň arasynda ýylylyk çalyşygy ($\delta Q=0$) ýok bolsa, onda sistema adiabatik diýilär we ol aşakdaky görnüşi alýar:

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

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

Şeýlelikde adiabatik sistemanyň entropiýasy deňagramly 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.

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

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.

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{e}{T} dV + \frac{c_p}{T} dT \quad (8.11)$$

$$dS = \frac{h}{T} dp + \frac{c_p}{T} dT \quad (8.12)$$

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

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

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

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

V_1 we T_1 (ýa-da P_1 we T_1) ululyklary hemişelik saklap, onda S_1 we hemişelik agzalary birleşdirip, alarys:

$$S_2 = R \ln V_2 + C_v \ln T_2 + (S_1 - R \ln V_1 - C_v \ln T_1) \quad (8.14)$$

$$S_2 = -R \ln p_2 + C_p \ln T_2 + (S_1 + R \ln p_1 - C_p \ln T_1) \quad (8.14a)$$

Bu formuladaky S_2 -däki ililik belligi aýyryp we ýaýlaryň içindäkileri deňişlilikde S_0' we S_0 simwollar bilen belläp (olar hemişelik) bir mol ideal gaz üçin

$$S = S_0' + R \ln V + C_v \ln T_1 \quad (8.14)$$

$$S = S_0 + R \ln p + C_p \ln T \quad (8.14a)$$

Bu ýerde S_0' we S_0 –integrirlemäniň hemişeligi. (8.13) we (8.14) ideal gazlar üçin nätakyk, sebäbi C_v we C_p hemişelik ululyklar däl. (8.13) we (8.13a) formulalar diňe kiçi temperature aralygynda ulanylyp bilner. Temperature interwalyny hiňeltmek üçin C_p ýylylyk

sygymyny $C_{p.o}$ - 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

$$S = S_0 - R \ln p + C_{p.o} \ln T + \int \frac{C_{üýtdeýän}}{T} dT \quad (8.15)$$

Bu deňleme islendik temperature interwalyndaky ideal gaz üçin ulanylyp bilinear. Bu ýerde S_0 –ideal gazyň entropiýa konstanty.

Ikinji kanundan çykýan deňlemeler S_0 -yň we entropiýanyň absolýut bahalaryny hasaplamaga ulanylyp bilinenok.

1.3.3. Termodinamiki ähtimallyk.

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

E-den $E + \Delta E$ aralykda, klassiki sistema üçin ýagdaýlaryň deňlik ähtimallygy prinsipden peýdalanyň

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

Bu ýerde $\rho_{(p,q)}$

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

$$\rho_0 \Delta \Gamma(E) = \rho_0 \Delta \Omega(E) = 1$$

bu ýerde $\Delta\Gamma(E)$ –energetik gatlagyň faza giňişligindäki göwrümi,

$\Delta\Omega(E)$ – 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 $\Delta\Omega(E)$ energiýanyň berlen bahalary üçin kwant ýagdaýlarynyň sany.

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

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

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

I.3.4. Bolsmanyň formulasy.

Statistic termodinamika $\Delta\Omega(x)$ ululygy makroskopik izolirlenen sistemanyň entropiýasynyň ýagdaýyny:

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

Bu ýerde $k=1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/kkal}$ –Bolsmanyň hemişeligi.

(8.18)-nji formula entropiýanyň statistiki kesgitlenişini 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

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

$$dS = \frac{h}{T} dp + \frac{c_p}{T} dT \quad (8.12)$$

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

$$S_0 = 0 \quad (8.19)$$

Plankyň postulyty individual maddalaryň ideal gurulan kristallaryna degişli. Beýle ideal kristallara ideal gaty jisimler diýilýär.

Postulata görä $S = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT$ 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 :

$$\text{içki energiýa} \quad U(S, V) \quad (1)$$

$$\text{entalpiýa} \quad H(S, p) = U + pV \quad (2)$$

$$(3) \quad \text{Gelmgolsyň energiýasy} \quad F(T, V) = U - TS$$

$$(4) \quad \text{Gibbsiň energiýasy} \quad G(T, p) = H - TS$$

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

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdv ; & dH &= TdS + Vdp \\ dF &= - SdT - pdv ; & dG &= - SdT + Vdp \end{aligned} \quad (5)$$

Bu ýerden :

$$\begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S ; & p &= - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \\ V &= \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T ; & S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \end{aligned} \quad (6)$$

S – entropiýa $\Delta S = S_2 - S_1 = \sum_i^{\vartheta} S_i$; ϑ – tizligi

V – entalpiýa $\Delta H = H_2 - H_1 = \sum_i^{\vartheta} H_i$ - reaksiýanyň ýylylygy

I.3.7. Izohor – izotermik potensial.

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

$$\delta A = \delta Q - dU \leq TdS - dU \quad (7).$$

Deňagramly proses üçin

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

Deňagramsyz proses üçin

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

Onda

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

Şeýlelikde deňagramly prosesde iş maksimal .
Adiabatiki deňagramly ýagdaýda

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

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

$T = \text{const.}$ bolanda

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

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

I.3.8. Izobar – izotermik potensial.

Bu ýagdaýda

$$\delta A = p d\theta + \delta A^I \quad (11)$$

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

A^I – bolsa peýdaly iş.

$$\delta A^I \leq T dS - dU - p d\theta \quad (12)$$

$$\leq A^I T (S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) - p (\theta_2 - \theta_1)$$

$$A^I \leq (U_1 - TS_1 + p\theta_1) - (U_2 - TS_2 + p\theta_2)$$

(13)

$$G \equiv U - TS + p\theta \equiv F + p\theta \equiv H - TS$$

(14)

Onda

$$A^I \leq G_1 - G_2 = -\Delta G$$

(15)

$$A^I_{\text{maks}} = G_1 - G_2 = -\Delta G$$

(16)

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

I.3.9. Maksimal işiň deňlemesi.

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

$$A_{\text{maks}} = - T \left[\left(\frac{\partial (F_2 - F_1)}{\partial T} \right)_{\vartheta} \right] - (U_2 - U_1) \quad (17)$$

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

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

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

I.3.10. Termodinamiki potensial.

Izohor – izotermik ($-\Delta G$) we isobar – izotermik ($-\Delta F$) potenciallar sistemanyň ýagdaý funksiýanyň toparyna degişli we olar termodinamiki potenciallar 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 proseslerde bolsa ($S = \text{const}$, $\vartheta = \text{const}$) içki energiýa kiçelýär , haçanda U -nyň uulygy maksimum bolanda sistema deňagramlylyga gelýär . Deňagramlylyk ýagdaýynda :

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

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

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

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 toparý 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 görwürme görä alyp, aşakdaky ýaly ýazýarlar :

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

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

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

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

Bu ýerde F – erkin energiýa , T – temperature , S – entropiýa , ϑ – görwürim, häsiýetlendiriji funksiýalar .

Şuňa meňzeşlikde ýagdaýynyň 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

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

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 :

$$U = U_0 + \int_0^T C_{\vartheta} dT \quad (5)$$

Mol ideal gazyň entalpiýasy :

$$H \equiv U + pV + RT = U_0 + \int_0^T (C_{\vartheta} + R) dT = U_0 + \int_0^T C_p T$$

Bilişimiz ýaly S entropiýa aşakdaky görnüşde tapylýar

$$S = S_0 + R \ln V + C_{\vartheta} \ln T$$

$$S = S_0 - R \ln p + C_p \ln T$$

S_0 we S_0 – integrirlemäniň hemişeligi .

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

Mol ideal gaz üçin

$$dF = - p dv = - dv \quad (7)$$

bu ýerden

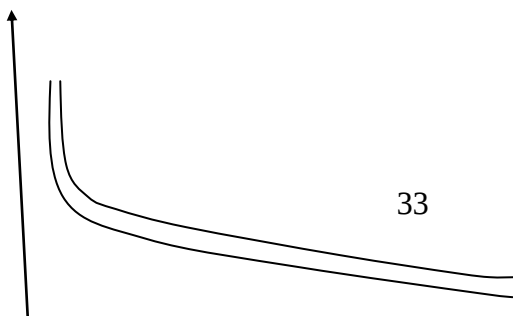
$$F = F(T) - RT \ln V$$

we

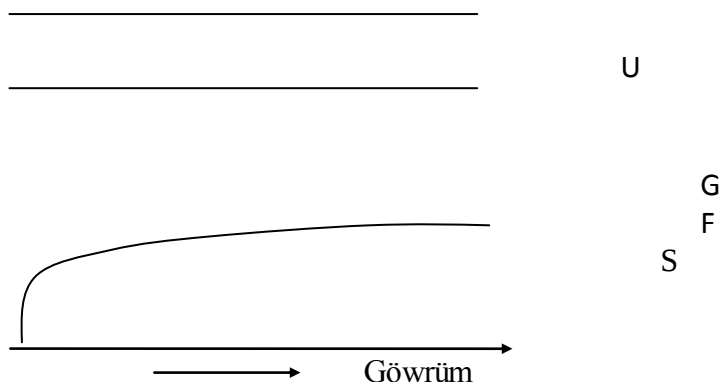
$$dG = V dp = \frac{RT}{p} dp$$

bu ýerden

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



Ideal gazyň göwrüme
görä termodinamiki
Potensialynyň baglylygy
H



I.3.13. Uçýjylyk .

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

Mol gaz üçin , G – isobar potensiala baglylykda

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

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

$$\lim_{p \rightarrow 0} f/p = 1 \quad (p \rightarrow 0) \quad (2)$$

belli bolşy ýaly

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

Şu sebäplere görä ΔG – ni tаmpаk kynçylygy real gazlaryň basyşa we temperatura baglylykdaky uçýjylygyna baglylygyň hasaba аlynmaly bolýar. (2) we (3) deňlemeler gazlaryň uçýjylygyny

hasaplamak üçin esas bolýar . (3)-nji formulany basyşa ($T = \text{const}$) görä differensirläp alýarys .

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

ya-da

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

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

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

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

I.3.14. Klapeýron – Klauziusyň deňlemesi .

Deňagramlylykda saklaýan , birnäçe fazada durýan 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

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

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

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

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

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

bolýar we

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

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 şuna meňzeş agregat özgermeler degişli :

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

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\epsilon_{erem}}{T(\vartheta_{1,2} - \vartheta_{1,1})} \quad (1)$$

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

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

ýa-da

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

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

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

I.4. Erginleriň termodinamikasy .

I.4.1. Ergin düşünjäniň kesgitlemeri .

Üýtgeýän düzümlü 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 – $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$, $\sum n_i$, erginiň göwrümi $v_1, v_2, v_3, \dots, v_i$.

1.4.2. Erginiň düzümini kesgitlemegiň dürli usullary .

1). Maddanyň mukdaryny erginiň mukdaryna bolan gatnaşygy :

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

$$W_i = \frac{\omega_i}{\sum \omega_i} \quad (1)$$

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

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

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 görnüşini 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 – molýarlyk . 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 .

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

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

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

Bu ýerde M_1 – eredijiniň molekulýar agramy .

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

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 :

$$C_2 = \frac{n_2}{V} = \frac{n_2 \rho * 1000}{\omega_1 + \omega_2} = \frac{1000 \rho m_2}{n_1 M_1 + n_2 M_2} = \frac{1000 \rho X_2}{M_1 + X_2(M_1 - M_2)} \quad (8)$$

Bu ýerde ρ – erginiň dykzlygy . m_2 – molýarlyk bilen X_2 mol böleginiň arasyndaky baglylyk :

$$m_2 = \frac{n_2 * 1000}{\omega_1} = \frac{1000 n_2}{n_1 M_1} = \frac{1000 X_2}{(1 - X_2) M_1} \quad (9)$$

1.4.3. Ideal gazlaryň garyndylary . Ideal gazlaryň garyndylarynyň termodinamiki funksiýalary.

Klapeýron – Mendeleyewiň 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 :

$$U = \sum n_i U_i = \sum n_i \overline{U_i^0} \quad (10)$$

Bu ýerde U_i^0 – arassa komponendiň içki energiýasy.

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

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

Her komponendiň moly üçin :

$$S_i = S_{i,0} + \int_0^T C_{p,i} dT + R \ln V_i = S_p(T) + R \ln V_i \quad (11)$$

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 $V_i = \frac{V}{n_i}$
 10-njy deňlemäni n_i köpeldip we $n_i S_i$ – 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 :

$$V = \frac{\sum n_i RT}{P} ;$$

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

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 :

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

$$S = \sum n_i S_i^H(T) - R \sum n_i \ln p_i \quad (13^b)$$

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

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

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

$$F = \sum n_i U_i - T \sum n_i S_i^H(T) + RT \sum n_i \ln p_i \quad (14^c)$$

Himiki potentsialyň komponentiniň konsentrasiýa baglylygyny tapmak üçin (14)-nji deňlemäni hemişelik V we T görä n_i

differensirläp we $C_i = \frac{n_i}{V}$ gatnaşygy göz önünde 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

$$C_i = x_i \frac{P}{RT} = \frac{P_i}{RT}$$

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

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

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

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 1at (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

$$P_i = P X_i$$

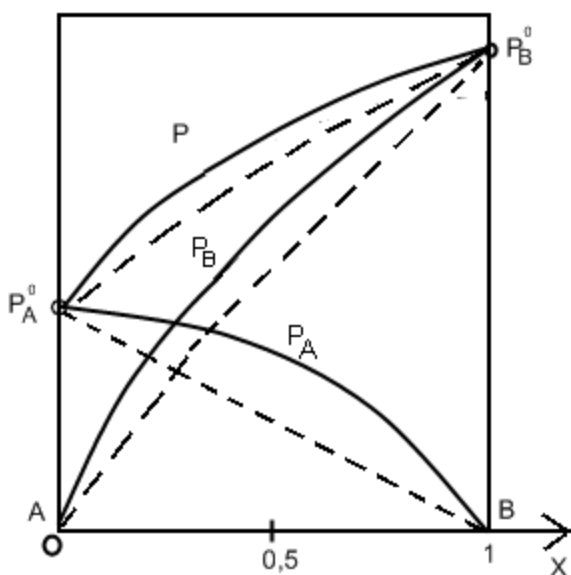
Bu ýerde P –doly basyş; P_i –parsial basyşwe X_i –gaz garyndysynyň komponendiniň mol bölegi. Parsial basyş diýip X_i komponendiň mol böleginiň ölçegi.

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

Mol bölek konsentraciýany kesgitlemek üçin çemeli usul.

Ikinji komponendiň mol bölegini X_2 , erginiňkini bolsa X bilen beläliň. Onda birinji bölegiň mol bölegi X_1 bolar. $X_1 = 1 - X$

Konsentraciýanyň üýtgeме araçägi X_1 we X_2 -niňki $0 \rightarrow 1$ çenli. Surata seret.



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

Çyzgydan dönrüşi 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

$$\mu_2=q_2^{-1}(T)+RT \ln p_2 \quad (2)$$

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

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

onda

$$\mu_2=\mu_2^0(T)+RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (4)$$

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

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

bu ýerde f_2 –erginiň ikinji komponendiniň parsial uçujlygy. f_1^0 –şu komponendiň şol temperaturadaky arassa erginiň uçujlygy.

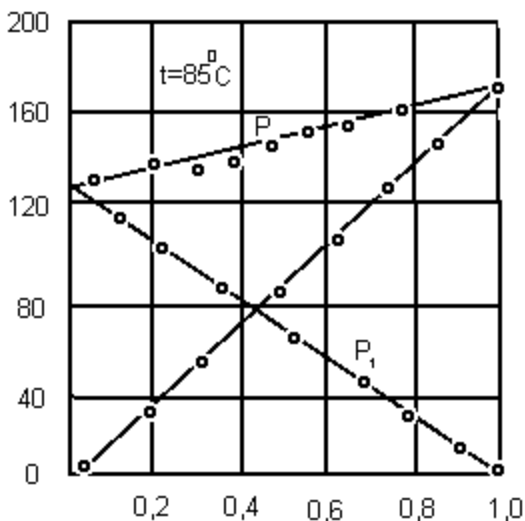
12.2 Raulyň kanuny. Ideal erginler. Rauliniň kanunyndaky üýtgemeler

Sada eredijiniň bugunyň parsial basyşynyň binary ergine görä baglylygy

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

\\

p-x baglaşykly diagrammada ol aşakdaky ýaly berilýär.



(6)-njy

deňlemäni başga görnüşde şeýle ýazyp bolýar:

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = \chi \quad (7)$$

-nji surat. Erginiň bugunyň basyşy: dibromuroman-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

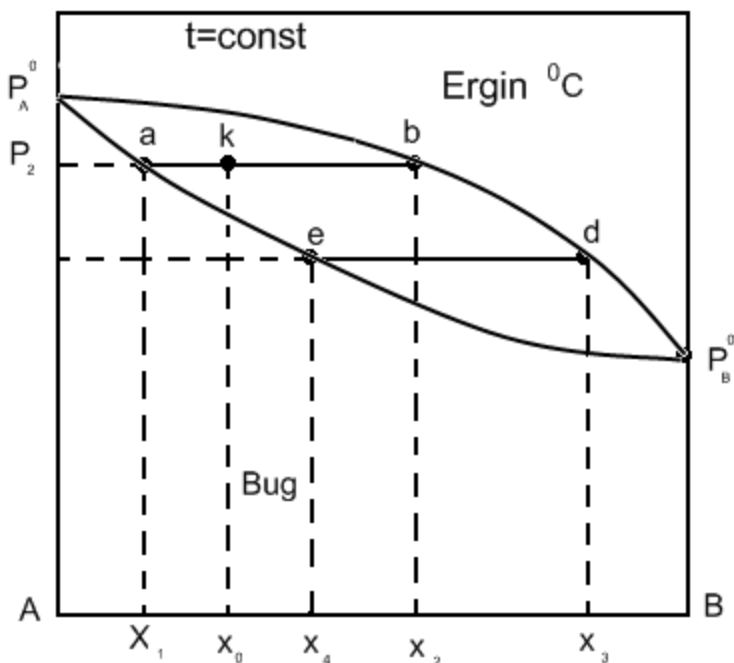
termodinamiki häsiýetlerini P-basyş bilen däl-de, f-uçujylyk bilen baglanyşdyrylsa, onda Raulyň kanuny şeýle ýazylar.

$$f_i = f_i^0 x_i = f_i^0 (1-x) \quad (8) \quad f_i - \text{uçujylyk}$$

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

I.4.5. Konowalowyň birinji we ikinji kanunlary

Binar erginiň bugunyň umumy basyşy 12._ suratda görkezilen. Argument hökmünde buguň düzümi berilen, ol parsial basyşyň egrisi bilen kesgitlenilýär we suwuk erginiň düzüminden tapawutlanýar. Şeýle ýol bilen buguň düzüminiň beýleki argumentlere baglylykdaky erginiň 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 figurativ nokat diýip atlandyrylýar. Ýokarky egri doýan bugyň basyşynyň erginiň düzüminde baglylygyny aňladýar, aşaky egri bolsa doýan bugyň basyşynyň bugyň düzümine baglylygyny görkezýär. Şeýlelikde tekizlik üçtekizlige bölünýär. Ondaky ýokarky tekizlik x we p –leriň bahalaryny ergin fázadaky eredilen üýtgeýän düzümi aňladýar. Aşaky meýdan üýtgeýän düzümlü gazy aňladýar. Aralykdaky meýdanlar iki fázalary sistema degişli. Onda ergin we doýan bug bolup bilýär.

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

Izotermik gysylmada x_1 doýmanyň bugyň düzümindäki sistemanyň figurativ nokady Vertikal boýunça ýokary hereketlenýär, bugyň konsentrasiýasy a nokatda P -basyşda başlanýar. Suwuklygyň

ilkinji damjasy x_2 düzümlü, emele gelen erginde A komponendi konsentirlenen buga görä az saklanýar.

Basysyň izotermik kemelmegi bilen suwuklygyň x_3 -düzümi (S-figuratiw nokat) d nokatda bugaryp başlaýar we x_4 (e-nokatda) düzümlü 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 artdyran komponentlere oňnositel baý. Bu Konowalowýň birinji kanuny diýlip atlandyrylýar, ol 1881-nji ýylda hödürülenilen we durnukly erginler üçin dogry.

Konowalowýň 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 temperaturasyň berýän ekstremumlarynyň buguň egrisiniň we suwuklygyň egrisiniň ekstremum nokatlarda galtaşandygy görkezilýär. Bilşimiz ýaly, şeýle erginlerde düzümlü kowmada üýtgemeyär we olar hemişelik temperaturada gaýnaýralar. Şeýle erginleri azetrop (bölünmän gaýnaýan) erginler diýilýär.

I.4.6. Suw bugy bilen kowmak

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

$$P = P_1 + P_2^0 \quad (9)$$

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

I.4.7. Erginiň komponentleriniň aktiwligi

Real erginiň komponendiniň himiki potensialy bug-ideal gaz üçin:

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

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 deňlemesinde 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

$$K_{bölme} = \frac{C_{ef}}{C_{suw}}$$

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

$$\text{Bu ýerde } x = \frac{a}{a + b K_{bölme}}$$

Bu ýerde m-madda gramlarda, b –efirň 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

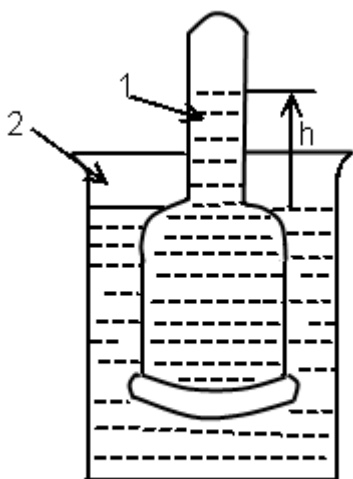
I.4.10. Krioskopiýa usuly

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

Gatalmagyň başlangyjynyň temperaturasynyň peselmegi $T_0 - T_i$ erginiň konsentrasiyasynyň artmagy bilen has ulalýar. $T_0 - T_i = \Delta T$ diýip belgilesek onda:

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

Bu ýerde K –berlen eredijä mahsus hemişelik, ol soňky formuladan hasaplanylýp tapylyp biliner. M_1 we M_2 -komponendiň molekulýar agramy, olaryň ω_1 we ω_2 -ergindäki agram mukdary.



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

I.4.11. Eginň osmos ýagdaýy

Ergindäki deňagramlylyk temperaturanyň we basyşyň garalýan fazanyň ähli ýerlerinde deň bolanda we düzümiň şol bir fazada onuň ähli ýerinde deň bolanda bolýar. Haçanda komponentleriň arasynda himiki potensialyň tapawudy bar bolsa, onda diffundirlenmek esasynda ýokary himiki potensialdan pes himiki potensiala tarap deňagramlylyk

boýunça dowam edýär. Käte dürli komponentleriň 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 duşýan güýje bolsa osmos basyşy diýilýär we ony π –harpy bilen belgilýärler, onuň birligi atmosfera.

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

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

I.4.12. Osmos basyşynyň termodinamikasy

Arassa eredijiniň 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 tapyň 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

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P_2} \right) x_1 T = \frac{\partial^2 G}{\partial n_1 \cdot \partial P_2} = \left(\frac{\partial v}{\partial n_1} \right) p_T = \bar{V}_1$$

(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 birleşmeleriniň erginleriniň termodinamikasy

Ýokary molekulýar birleşmeleriniň molekulalarynyň ululygy sebäpli olarda ýylylyk ululyklarynyň süýşmesi erginlerde uly däl. Eredijiniň aktiwligi

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

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. Π –osmos basyşynyň C_2 –mol – göwrüm konsentrasiýasy, q_2 –göwrüm –agram konsentrasiýa $q_2 = \omega_2/v$

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

bu ýerden

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

Nitrat sellýulozanyň dürli erginlerdäki getirilen osmos basyşynda

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

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. Görşümüz ýaly himiki reaksiýalar önümlü. 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:

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

Komponendiň massasynyň üýtgemesi $dn_1, dn_2, \dots$

$$\text{Onda} \quad v_1 A_1 + v_2 A_2 + \dots = v_1^1 A_1^1 + v_2^1 A_2^1 + \dots$$

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

$$\frac{dn_1}{-v_1} = \frac{dn_2}{-v_2} = \dots = \frac{dn'_1}{v'_1} = \frac{dn'_2}{v'_2} = \dots = dx$$

v_i -steohimetric koeffisiýent

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

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

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

Hemişelik basyşda we temperaturada

$$(\partial G)_{p,T} = \sum (v_i \mu_i) dx$$

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

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

Onda F üçin

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

$$(\partial F)_{V,T} = \sum (v_i \mu_i) dx$$

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

1.5.2. Massanyň täsir kanuny

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

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

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

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 $\sum v_i \mu_i < 0$ ýaly üýtgeýär. Ony tapmak üçin parsial basyşlary P_i bilen belgiläp alynýar:

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

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{p,T} = -RT \ln K_p + RT \sum v_i \ln P_i$$

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

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

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

ΔG^0 –reaksiýanyň standart izobar potensialy.

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

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

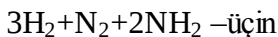
I.5.4. Ideal we ideal däl sistemada himiki deňagramlylyk

Ideal we ideal däl gazlar üçin $T = \text{const}$ bolanda

$$K_f = \frac{f_1^{v_1} f_2^{v_2} \dots}{f_1^{v_1} f_2^{v_2} \dots}$$

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

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



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 başisini 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 düzümleriň baglanyşygyny faza sanyna görä deňagramly sistemada başlangyç düzüme görä we hemişelik basyşdaky temperaturanyň üýtgemesine görä alyp bolýar.

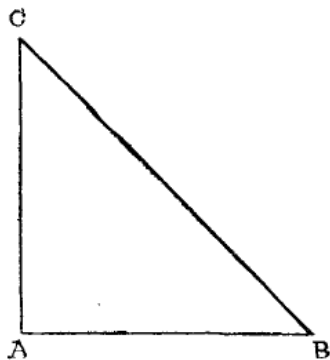
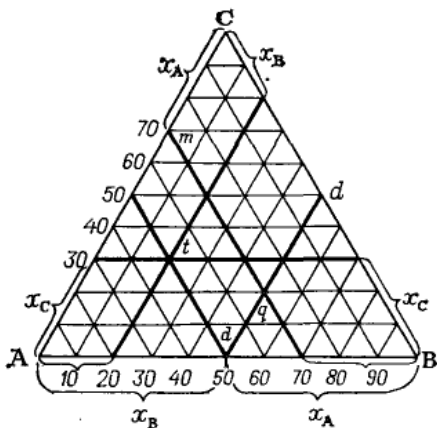
Köplenç ýagdaýlarda diagrammany has sadalaşdyrmak üçin basyşy we temperaturany hemişelik alýarlar.

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 alnýar. Üçburçlygyň taraplary üç binar ssistema degişli bolýar. Olar A we B; B we C hem-de C we A. Üçburçlygyň içindäki islendik nokat üç komponentli sistemanyň düzümini kesgitleýär. Düzümleriň molda, massada ýa-da görnüşlerinde aňladylyp biliner.

Üçburçlygyň her tarapy 100 sany dürli bölekler 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 göniburçly üçburçlylygy.

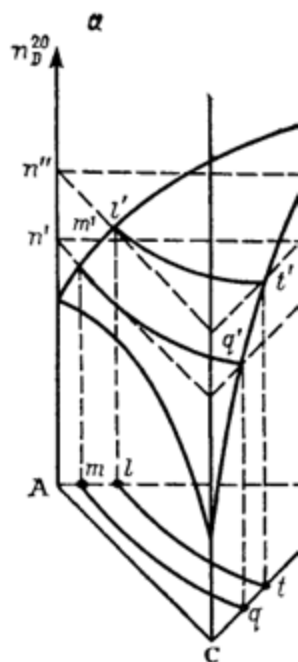
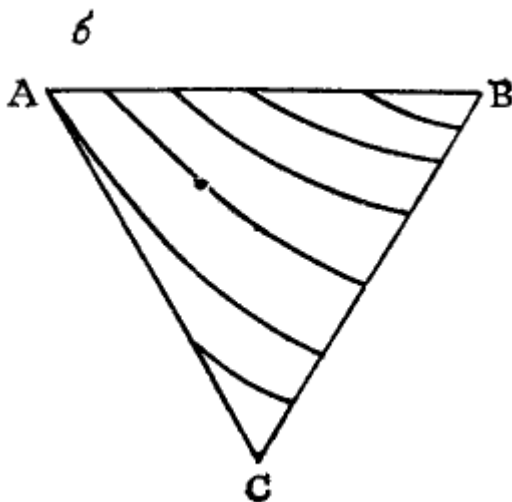
Her bir komponentiň içindäkiler deňişli depelerde 100% deň hasaplanylýar, onuň gapma-garşysyndaky depede bolsa ol nola deň. Onda kesimlerboýunça garşy tarapa seredenimizde her bir kesişmelerde deňişli komponendiň mukdary artýar. Üçburçlygyň tarapyna parallel her bir gönidäki ähli nokatlar hemişelik düzümdäki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

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

I.5.7. Göwrüm diagrammasy

Üç komponentli sistemanyň baglylygyny grafiki şekillendirmek üçin giňişlik diagrammasy ulanylýar. 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)

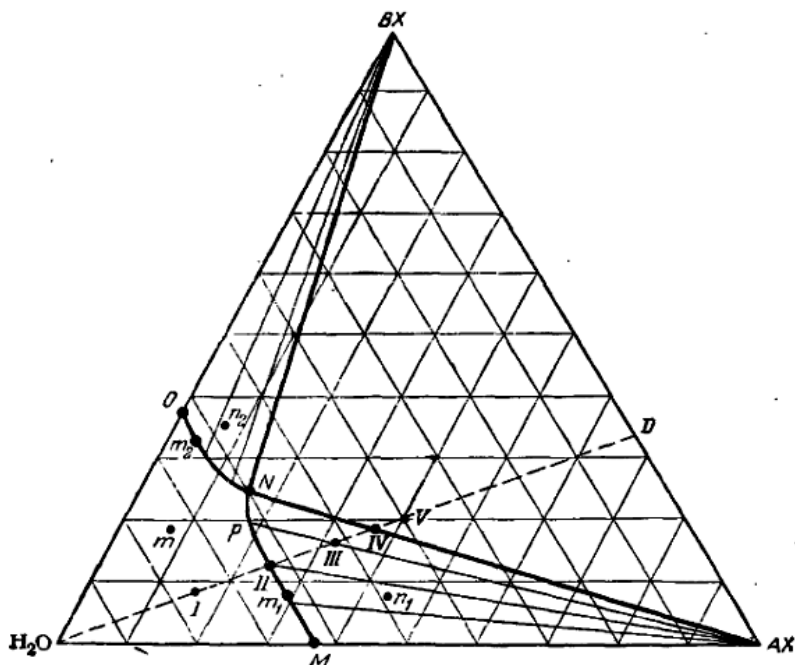


2 – nji surat. Döwülme görkezijisiniň üç düzümlü ergindäki baglanşygy. a – Döwülme görkezijisiniň üsti; b – döwülme görkezijisiniň esasyna proeksiýasy, $n_D^{20} = \text{konstantda}$.

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

1.5.8. Bir meňzeş ionly iki duzyň ereýjilik diagrammasy

Umumy ionly iki duzyň ergindäki faza deňagramlylygyna seredeliň. 3 – nji suratda AX – BX – H₂O sistemanyň faza diagrammasy getirilen:



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

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

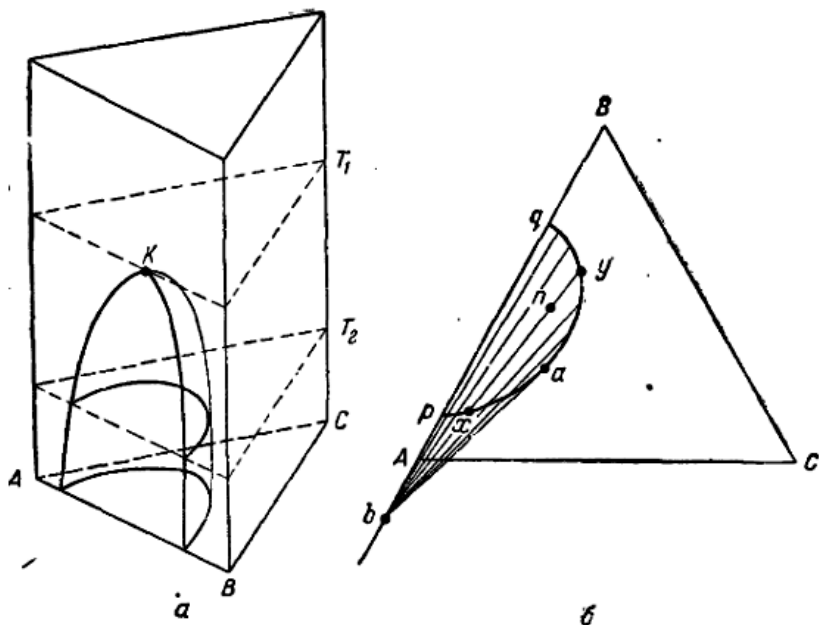
Üçburçlygyň depelerinde arassa H_2O , AX, BX komponentler ýerleşdirilýär. M – nokatda suwuk ergin iki duzy hem saklaýar, emma olara görä doýan. MN çyzykda m_1 nokatda AX duza görä ergin doýan, emma NO çyzykda bolsa, mysal üçin m_2 nokatda ergin BX duza görä doýan. N nokatda ergin iki duza görä hem doýgun. n_1 we n_2 nokatlarda sistema iki fazadan dur. Onda doýan ergin we deňişli 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 deňişli 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 komponentliň 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 gatlaklanýş oblastynyň ýagdaý diagrammasy berilen



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 göniniň 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 jisimleriniň, gazlaryň we suwuklyklaryň eremekligi, bugarma, kowgy we ş. m. Şonyň ýalyda geterogen kataliziň hadysalary we elektrohimiýa 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 ähmiýete eýe. Bulary öwrenip, ondaky molekulalaryň energiýa we tebigy özara täsirleşmelerine baha berip bolýar. Rezine goşylyan doldyrgyçlar, pigmentler, gaty çalgylar ýalylarwajyp himiki senagatyň önümçiliginde, geterogen katalizda, bölmeklikde, arassalamakda, gazlaryň we suwuklyklaryň barlagynda we başgalarda giňişleýin ulanylýar. Üst hadysalary poluprowodnik tehnikasynyda, 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 peýdalanyldy. Häzirki wagtda hromatografiýa usullarynyň onlarça görnüşleri ylmyda, 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 bölekleriniň arasyndaky özara täsirleşme dürli häsiýetlere eýe.

Molekulýar güýçler esasan elektrokinetik dispersion güýçler bolup, olar elektronlaryň we beýleki bölekleriň täsiri bilen molekulalaryň arasynda ýüze çykýarlar. Bu ýagdaýda bölekleriň elektrik, magnit we grawitasion güýçleriniň özara täsirleşmesi esasynda ýüze çykýarlar. Bu güýçlere dispersion güýçler diýilýär. Olar fulktuirleýji güýçleriň täsiri bilen ýagtylygyň dispersiýasynaalyşýar. Olaryň köplenç elektrostatiği güýçleri ýeterlik uly bolýar we ol güýçlere oriýentasion güýçler diýilýär. Olar adsorbsiýada polýar molekulalaryň üstlerinde emele gelýärler we olaryň hemişelik elektrohimiği göteriji häsiýetleri bolanlygy sebäpli induksion güýçleri bolýar. Bu güýçleriň hemmesi adsorbsion güýçlere deňişli 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 baglanyşyklary emele getirip täsirleşýär. Şu sebäpli jemi dispersion täsirleşme hemişe bir merkez bilen molekulýar asossiasiiýanyň umumylyklary köp.

Adsorbsiýa hadysasynda wodorod baglanyşygy, adsorbentiň molekulasy bilen ionlaryň we deňişli 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 °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 $\leftrightarrow$ adsorbentdäki molekula (adsorbsion kompleks)

Egerde C_a – maddanyň konsentrasiýasy, adsorbsion gatladaky bir göwrüm birliginde mol san bilen aňladylsa we adsorbent gatlagyň işjeňlik koeffisienti - χ_a , gazyň konsentrasiýasy C / göwrüm birliginde / we gazdaky işjeňlik koeffisient γ bellense onda:

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

ýa-da

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

K – deňagramlylyk konstantasy, ol konsentrasiýa bagly däl we hemişelik temperaturada hemişelik $\chi \approx 1$ bolanda

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

$\chi_a \neq 1$, $\chi_a \approx 1$ bolanda

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

Ideal gazyň konsentrasiýasy $c = p/RT$ bolsa

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

a – adsorbendiň doly mukdary 1 g, adsorbent gatlakda berlen göwrümde $v_a = s\tau$

s – udel üst, τ – gatlagyň galyňlygy.

$$a = v_a c_a = s\tau c_a \quad (6)$$

ol 1 g adsorbentdäki mol sanlary aňladýar.

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

ýokardaky deňlemelerden

$$a = v_a K c = v_a \frac{K}{RT} \cdot p \quad (8)$$

$v_a = \text{const}$ bolanda

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

bu ýerde

$$K_{a,p} = v_a K/RT \quad (10)$$

Şeýlelikde az basyşlardaky gazyň a – adsorbsion ulylygy (1 g adsorbent üçin) ýa-da basyşyň konsentrasiýasyna proporsional. Adsorbsiýanyň bu gatnaşygy gazyň ereýjiliginin Genriniň deňlemesine menzeş (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 molekulasyň adsorbendiň üstünde ýerleşip biljek orunlary çäkli. Başga söz bilen aýdylanda C_a monomolekulýar gatladaky 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 (lokallaşdyrylan fiziki adsorbsiýa üçin) reaksiýa seredeliň:

gazyň molekulasy + adsorbendiň üstündäki erkin orunlar $\leftrightarrow$
lokallaşdyrylan adsorbsion kompleks

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

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

bu ýerde α_0 we

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

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

Doldyrylan we baş orunlaryň üstäki umumy soňy

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

ýa-da kesgitlemä deňşilikde

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

onda

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

onda

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

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

$$\alpha = \frac{a_m K p}{1 + K p} \quad (17)$$

ýa-da

$$a = \frac{a_m K p}{1 + K p} \quad (18)$$

Bu deňlemeler Lengmýuryň adsorbsiýa izotermasynyň formulalary.

II. Himiki deňagramlyk

II.1. Ýokary basyşda gaz garyndylary himiki deňagramlyk.

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

$$K_f = \frac{f_1^{v_1'} f_2^{v_2'}}{f_1^{v_1} f_2^{v_2}} \quad (1)$$

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.

$$f_i = f_i^0 X_i \quad (2)$$

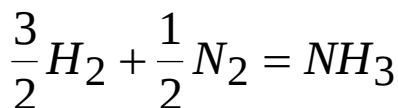
Bu ýerde f_i -garyndy doly basyşda we şol bir temperaturada arassa gaz komponentiň uçujylygy.

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

γ - gazyň uçujylyk koeffisiýenti

$$f^\circ = \gamma_i P_i^\circ \quad (4)$$

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



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

(1) deňlemeden görnüşi ýaly K_f aşakdaky ýaly hasaplanýar.

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

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

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

II.2. Suwuk fazada gomogen himiki deňagramlylyk.

Suwuk fazada geçýän reaksiýalaryň deňagramlylyk ýagdaýy

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

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

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

(8)

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

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

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

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

Çäkli gowşadylan erginlerde işjeňlik mol paýa proporsional we $K_x = \text{const}$. Bu erginlerde deňagramlyk konstanty mol-göwrüm konsentrasiýanyň üstünden aňladylýar.

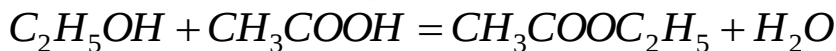
Şeýle hem çäkli gowşadylan erginlerde konsentrasiýa mol paýa göni proporsional, şeýlelikde, $K_c = \text{const}$. K_c we K_x san bahasy dürlidir.

Ol aşakdaky deňleme boýunça aňladylýar.

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

bu ýerde p -eredijiniň dyklyzlygy, g ml(şonda konsentrasiýa mol litr aňladylýar) ; M - molekulýar agyrlýk.

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



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

Bu reaksiýalarda molyň umumy sany üýtgemeyär, şonuň üçinem deňagramlyk 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, deňagramlyk konstanty üçin aňlatma alynýar.

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

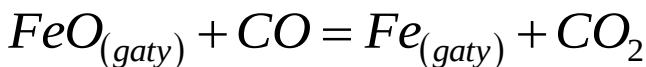
Gaz fazada geçýän köp reaksiýalar suwuk eredijilerde geçip biler.

$K_c = 1,11 \cdot 10^{-3} (K_p = 2,55 \cdot 10^{-2})$ Meselem N_2O_4 dissosiyasiýasy gaz fazada 8°S-da geçip biler.

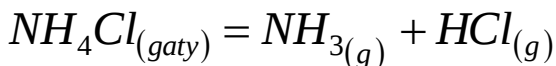
Bu reaksiýa hlóroolmda geçip biler. Ýöne K_c gaz fazada suwuk fazada şol temperaturada bahasy 100 esse az.

II.3. Geterogen himiki deňagramlyk.

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

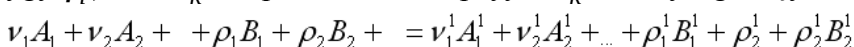


(iki gaty gaz şekilli faza)



(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:



Has amatly ýagdaýyň bolmagy üçin

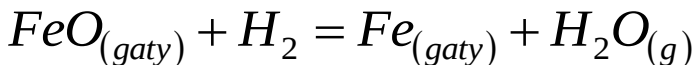
$$\sum \nu_i \mu_i + \sum_k \rho_k \mu_k = 0$$

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

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

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

Şeýle hem



deňagramlylyk konstanty

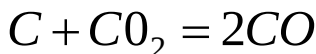
$$K_{\rho_1} = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}} \quad (13)$$



deňagramlylyk konstanty

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

Generator gazy almak üçin geterogen reaksiýa



Bu reaksiýada deňagramlylyk ýanmak hadysasynda kislorodyň ýetmezçiliginde gazlaryň düzümini kesgitleýär.

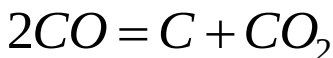
Deňagramlylyk konstanty aşakdaky deňleme bilen aňladylýar.

$$K_{P111} = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} = \frac{X^2 P}{1 - X}$$

Bu ýerde X - deňagramly garyndyda CO mol paýy

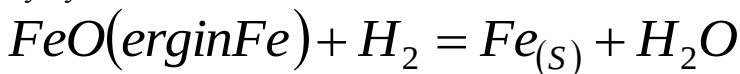
Bu reaksiýada deňagramlylyk temperatura we basyşa baglydyr. 1 atm basyşda we 1200°S-dan ýokary temperaturada gaz garyndy tutuşlygyna uglerod okisinden ybarat, 700°S-dan pes temperaturada arassa

CO_2 durýar. Şeýlelikde otag temperaturada termodinamiki durnuksyzdyr.



Basyş deňagramlylygy CO emele gelmegine tarap süýşürýär.

Suwuk döwürde eredilen demir zakisiniň wodorod bilen gaýtarylmak reaksiýasyna seredeliň.



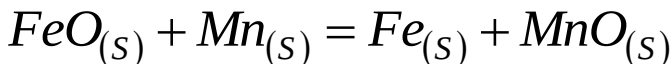
Bu eraksiýada üýtgeýän düzümlü suwuk faza gatnaşýar.

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

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

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

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



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

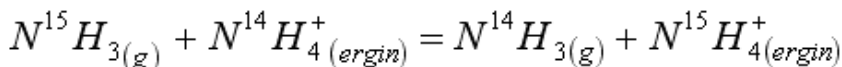
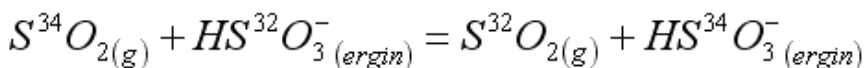
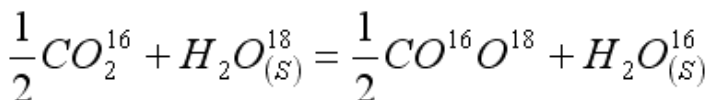
$$K_P = \frac{X_{Fe} X_{MnO}}{X_{Fe} X_{Mn}}$$

Şeýle hem deňagramlylyk iki suwuk ergin ýerleşýär.

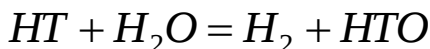
II.4. Izotop çalyşma reaksiýalaryň deňagramlylygy.

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

Meselem:



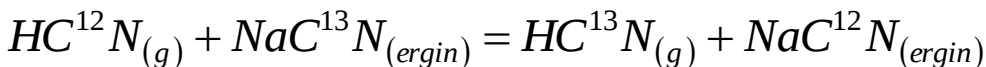
Adaty wodorod we radioaktiw tritiý (T) reaksiýada çalyşma deňagramly



Temperatura 16-300°S, katalizator platinlaşdyran kömür. Adaty wodorod ýapyk konturda sirkulleşýär, suwuk suwdan geçýär(16-50°S) suw bugy bilen garyşýar (10-30°S). 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



II.5. Himiki deňagramlygyga temperaturanyň täsiri.

Temperaturanyň täsiri bilen himiki reaksiýsanyň deňagramlyk ýagdaýy süýüşýär. Şu sebäpli deňagramlygyň hemişeligi temperatura bagly funksiýa. Temperaturanyň δT üýtgemesi entropiýanyň üýtgemesine getirýär. Temperatura ýokarlananda

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

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

Himiki deňagramlygyň temperatura mukdar baglylygyny Gibbs-Gelingolsyň 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:

$$\frac{\Delta G_2^0}{T_2} - \frac{\Delta G_1^0}{T_1} = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{T^2} dT \quad (1)$$

Eger-de temperaturanyň interwaly uly bolmasa, onda:

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

ΔG^0 bahalaryny (2)-nji formula goýup

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

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

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

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 integral gönüşiinde alýarys.

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

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

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

Bolany (5) formula goýup alarys:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_0 - T \int \frac{dT}{T^2} \int_0^T \sum (\nu_i C_{P,i}) dT + IT \quad (6)$$

ýa-da

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

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

$$\int_{T_1}^T \sum (\nu_i C_{P,i}) dT = \sum_i \nu_i \int_{T_1}^T C_{P,i} dT = \sum \nu_i Y_i(T) \quad (8)$$

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

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

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.

$$G \equiv U - TS + \rho \mathcal{G} \equiv F + \rho \mathcal{G} \equiv H - TS$$

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 özgerlmelerde 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 gatnaşýjysynyň entropiýasyny (10)-njy formula bilen hasaplap bolýar. Entropiýanyň özgermesi berlen himiki reaksiýada aşakdaky ýaly hasaplanylýar

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

(11)

onda postulata görä

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

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. Nerstiň kanuny himiki öwrülişikler üçin ulanmak

Nernstiň ýylylyk 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 önünde tutman ýazylan

$$\frac{\Delta G_T^0}{T} - \frac{\Delta G_1^0}{T_1} = \frac{\Delta H}{T} - \frac{\Delta H_1}{T_1} - \int_{T_1}^T \frac{dT}{T^2} \int_{T_1}^T \sum \nu_i C_{P,i} dT$$

(14)

ýa-da

$$\Delta G_T = \Delta H + T \left(\frac{\Delta G_1^T - \Delta H_1}{T_1} \right) - T \int_{T_1}^T \frac{dT}{T^2} \int_{T_1}^T \sum \nu_i C_{P,i} dT \quad (15)$$

onda , $T_1 \rightarrow 0$ we $\frac{\Delta G_1^0 - \Delta H_1}{T_1} = I$
şeylelikde

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

Kondensirlenen sistemalardaky reaksiýalar üçin

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

$T \rightarrow 0$ we ΔH_0 bolanda

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

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

II.9. Hemişelik düzümlü maddalaryň termodinamiki ululyklary kesgitlemek.

Plankyň-Eýnşteýniň we Debaýyň gaty jisimleriň ýylylyk sygymy kesgitlemek üçin deňlemeleriň peýdalanyp gaty fazalaryň reaksiýalaryny hasaplamalary integrirläp tapyp bolýar. Bu ýagdaý bilen C_g – niň bahalaryny tapýarlar, C_P – ýylylyk sygymynyna geçmek üçin

$AT^{3/2}$, $C_P - C_g$ -empiriki sertpiji tapawudy goşýarlar.

(17) –nji deňlemäni çözmek üçin berlen temperaturadaky integralyň san bahalarynyň ikisiniň Debaýyň funksiýasyndan $D(\theta/T)$ peýdalanýarlar.

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

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 $PE(\theta/T)^x$

funksiýalardan üýtgeşik. Onda ΔG^0 -deňleme ýokardaky funksiýalar bilen aňladylanda, ol aşakdaky ýaly görnüşi alýar.

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

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

II.10. Himiki deňagramlylygy kesgitlemegiň golaýlaşdyrılan hasaplamalary

Izobar potensialyň dogry bahalarynyň hasaby

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

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

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

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

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

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

M_0 —nyň dürli T-däki bahalarynyň ýörite tablisalary bar. Haçanda

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

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

II.11. Gibbsiň fazalar düzgüni.

II.11.1. Geterogen sistemanyň deňagramlylygy.

Geterogen sistemalarda maddalaryň bir fazadan beýleki faza (agregat geçişleri, gaty maddalaryň eremeği, 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 individual maddalardan durýan ýagdaý bolup bilýär.

Eger-de sistema kondensirlenen ýagdaýda bolup individual 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 görnüşden 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 düzümi 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 düzümi bölegi bolup durýar.

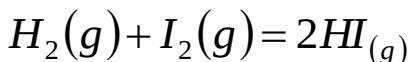
Cl^- we Na^+ ionlary düzümi bölek hasaplanylmaýar, sebäbi olar molekula däl.

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

Komponentleriň sany sistemadaky maddalaryň düzümi sanýndan 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



durýan bolsa, onda deňagramlylyk ýagdaýyndaky maddanyň düzümi 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 alyarsy

$$\left. \begin{aligned} T^I &= T^{II} = T^{III} = \dots = T^k \\ P^I &= P^{II} = P^{III} = \dots = P^n \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

$$\left. \begin{aligned} \mu_1^I &= \mu_1^{II} = \mu_1^{III} = \dots = \mu_1^k \\ \mu_2^I &= \mu_2^{II} = \mu_2^{III} = \dots = \mu_2^k \\ &\dots\dots\dots \\ \mu_n^I &= \mu_n^{II} = \mu_n^{III} = \dots = \mu_n^k \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Bu ýerde f -sistemanyň erkin termodinamiki derejesiniň sany, ýa-da gysgaça erkinlik derejesiniň sany ýa-da “variantlyk” 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

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

alýarys. Oňa Gibbsiň deňlemesi diýilýär.

III. Dürli komponently sistemalar

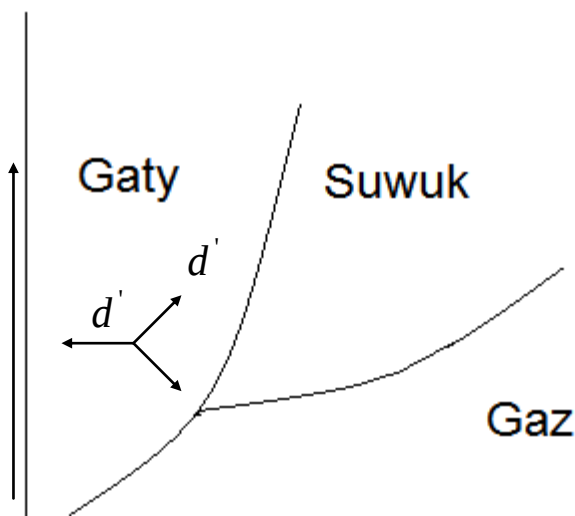
III.1. Bir komponentli sistemalar.

Bir komponentli sistemada aýratyn fázalar 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 fázalar düzgüni boýunça birkomponentli deňagramly sistemadaky mümkin bolan fázalaryň maksimal sany tapyp bolýar.

Fázalar düzgüni boýunça $k \leq n + 2$, $n = 1$ bolsa onda $k \leq 3$ 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 getirilen. Görşümüz ýaly sistemada üç faza, ýagny, suwuk we gaz fázalar 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_2 bahalara seredilýär. Olaryň diagrammasyny düzmek üçin koordinatalar sistemasynda her bir okyň ugrynda, iki okyň emele getirýän tekizliginde ýa-da üç okyň emele getirýän giňşliginde alyrlar. Birinji we ikinji ýagdaýlar bölekleyin bolýar, üçünji ýagdaý doly diagramma emele getirýär. Iki komponentli sistemada dört ölçegli giňşlikde 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 alyrlar. 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 giňşlikdäki berlen oklardaky bahalaryny görkezip bilýär. Mol göwrümleriň bahalaryny tapmak üçin baglydäl üýtgeýän funksiýanyň başga bir bahalaryny goýýarlar. Göwrümleýin diagrammanyň giňşligi 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 peýdalanyň bolýar.

Durmuşda göwrüm we tekizlik diagrammalaryň bilelikdäki has sada görnüşleri ulanylýar. Iki komponentli sistemanyň sada göwrüm diagrammasy

19.1 suratda getirilen. Ol diagrammada koordinatalarda basyş temperatura we düzümi getirilen. 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 $m_k k^1 n p q^1$ o, oblastda bug we suwuk faza deňagramlylykda ýerleşýär. $m_k k^1 n p q^1$ o üst predelde gyzydylan 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 getirmeyän 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 düzümlü eredilenleri alyp seredeliň.

a-nokat bir faza jogap berýär - ol suwuk kadmiý. Kadminiň kristallaşmasy 321°C -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 321°C temperaturada alnar. Diagrammanyň çep tarapynda 144°C -dan 321°C -a çenli kristal. I g d çyzykdan ýokarda bolsa Cd-niň suwuk ýagdaýy. Sag tarapda l r t liniýadan ýokarda Wismutyň ergin ýagdaýy 271°C -dan 144°C -a çenli. Ondan aşakda Wismutyň kristallary.

Diagrammadaky iki deňagramly fazanyň düzümini aňladýan figurativ 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.

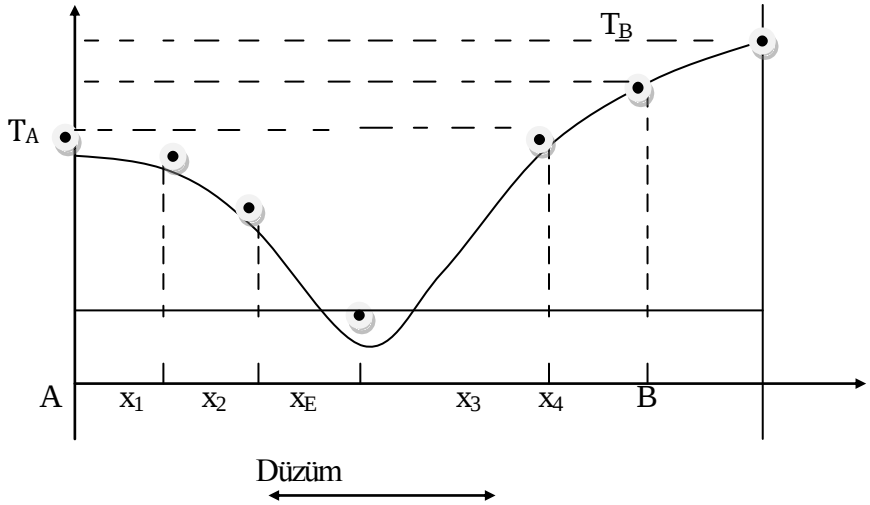
Termiki barlag

Ýokardaky ýaly diagrammalar tejribeleriň netijesinde alnan bahalar esasynda düzülýär. Temperatura deňagramlylygyny gaty we suwuk fazalaryň arasynda ýerine ýetirmek üçin termiki derňew usuly ulanylýar. Onuň iki esasy usuly bar. 1-wizual (syn), 2- temperatura wagt egriji usuly:

1-nji usulda maddany ýuwaşşadan sowadyp, onda kristallaryň emele gelşiniň başlangyjyna dowamlylygyny we soňuna syn salýarlar. Tejribäni birnäçe gezek gaýtalamak bilen $0,1^{\circ}\text{C}$ takyklyga çenli kesgitläp bolýar.

2-nji usulda wagt temperatura usuly has oňaýly usul bolup, ol islendik sistemada ulanyp biliner. Bu termiki derňewde düzüm üýtgemesi wagta görä alnyp barylada ýokary netijeler berýär. Wagt-tempratura egri usuly termiki usullaryň içinde has oňaýly hasap edilýär. Bu ýagdaýda temperaturanyň temperatura bilen

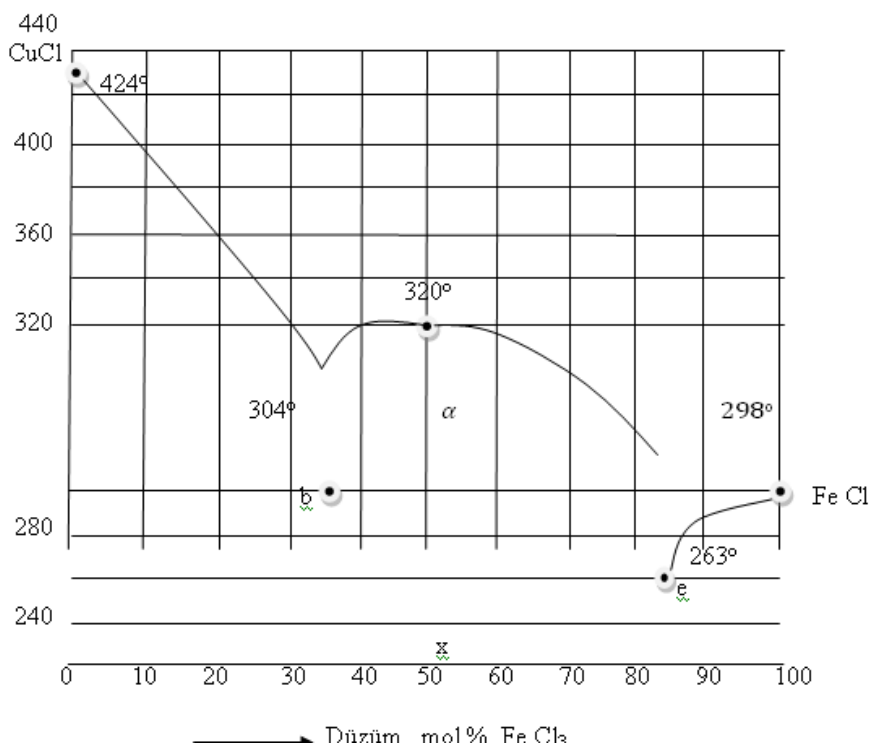
ölçenilyändig işi has ýeňilleşdirýär. Tempraturanyň hemişelik tizlik bilen peselmegi kristallaryň emele gelmegine we bir fazadan başga faza geçmegine yzygider gözegçilik etmäge mümkinçilik berýär.



Birleşme emele getirýän sistemalar.

Binar sistemalaryň komponentleriň belli bir ereme temperaturalary bolan himiki birleşmeler emele getirýärler. Köp halatlarda bu birleşmeler durnukly we dargaman ereýärler, şeýle eremelere congruent diýilýär.

CuCl- FeCl₂ ýaly sistemanyň ýagdaý diagrammasyna seredeliň!



Hlorly misiň – hlorly demiriň iki komponentli sistemasynyň ýagdaý diagrammasy.

Bu nsistemada bir himiki birleşme emele gelyär, $\text{CuCl} - \text{FeCl}_3$,olaryň eremek prosesi CuCl we FeCl_2 –niň individual eremek prosesinden tapawudy ýok. Egerde reaksiýa döwründe düzüm üýtgemelerine CuCl -dan arassa FeCl_3 - çenli gözegçilik etsek onda ähli ýagdaýlarda ,diňe arassa ýagdaýlardan beýlekileride, hemişe haýsy hem bolsa bir komponentiň agdyklyk edýändigine göz ýetirýäris. Sistema CuCl we $\text{CuCl} - \text{FeCl}_3$, ýada FeCl_3 –dan durýar. Şeýlelikde suratdaky diagramma iki sany özara baglanyşykly iki komponentli sistemadygyna görýäris. Her komponentiň öz emtektiki nokady bar.

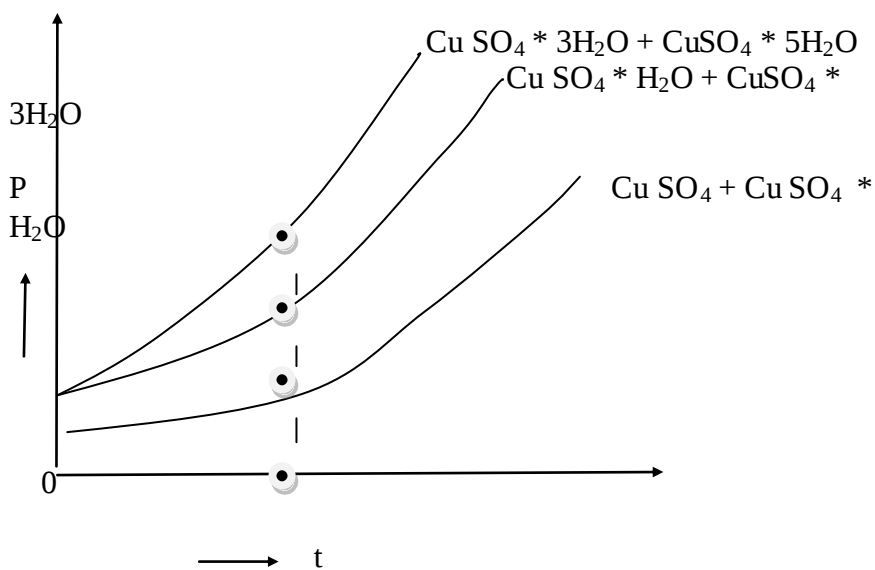
Kristallogidratlaryň ergin we bug bilen deňagramlylygy.

Kristallogidratlar görnüşinde kristallaşan duzlar özlerine suwuň malekulalarynyň dürli mukdaryny birleşdirip kristallaşýarlar. Temperatura näçe beýik bolsa suwuň malekulalary kristalyň düzüminde şonçada az. Mysal üçin CaCl_2 $29,8^\circ\text{C}$ –da , $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bilen ondan ýokary tempraturada $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bilen 45°C -dan ýokary bolsa $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bilen kristallaşýar. $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $-29,8^\circ\text{C}$ –dan ýokary tempraturada



dargaýar.

Misiň sulfatynyň CuSO_4 -iň düzümindäki H_2O -nyň buglaryň temperatura we basyşa baglylyk diagrammasy aşakdaky ýaly :



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 düzümlü maddalaryň termodinamiki ululyklary kesgitlemek	87
II.10. Himiki deňagramlylygy kesgitlemegiň golaýlaşdyrлан hasaplamlary... ..	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 täzedan 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 ýygyny. 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. Скорчеллетти. 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. Базезин. 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 термодинамике из-во «Высшая школа» 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.