

**ÓZBEKSTAN RESPUBLIKASI JOQARI BILIMLENDIRIW, ILIM HÁM
INNOVACIYALAR MINISTRILIGI**

**JOQARI BILIMLENDIRIW SISTEMASI PEDAGOG HÁM BASSHI
KADRLARDI QAYTA TAYARLAW HÁM OLARDIÑ QÁNIGELIGIN
JETILISTIRIWDI SHÓLKEMLESTIRIW BAS ILIMYIY METODIKALIQ
ORAYI**

**QARAQALPAQ MÁMLEKETLIK UNIVERSITETI JANINDAĞI
PEDAGOG KADRLARDI QAYTA TAYARLAW HÁM OLARDIÑ
QÁNIGELIGIN JETILISTIRIW AYMAQLIQ ORAYI**

«Fizikaliq ximiya: zamonagoy teoriya ha'm ameliyat»

modulı boyınsha

OQIW METODIKALIQ KOMPLEKS

Nókis-2023

Moduldın oqıw-metodikalıq kompleksi Joqarı bilimlendiriw, ilim hám innovaciyalar minsitrliginiń 2023-jıl __-____ daǵı __-sanlı buyırǵı menen tastıyqlanǵan joqarı oqıw mekemelerinde basshı kadrlardı qayta tayarlaw hám kónlikpelerin arttırıw baǵdarları oqıw reje hám baǵdarlamasına muwapıq islep shıǵılǵan.

Dúziwshi: QMU, Fizikalıq hám kolloidliq ximiya kafedrası docent
w.w.a,
PhD Sidrasulieva Gózzal Bekbergenovna

Dúziwshi: QMU, Fizikalıq hám kolloidliq ximiya kafedrası docent
w.w.a,
PhD Sidrasulieva Gózzal Bekbergenovna

Oqıw metodikalıq kompleks Berdax atındag'ı Qaraqalpaq ma'mleketlik unıversiteti metodikalıq Ken'estin' qarari menen 2023-jıl __-____ ____-sanlı protokoli

Mazmunı

1	İsshı dástúr	
2	Moduldi oqıtıwda paydalanatúđın interaktiv tálım metodlar	
3	Teorıyalıq shınığıw materialları	
4	Ámeliy shınığıw materialları	
5	Glossariy	
6	Ádebiyatlar dizimi	

I. ISSHI BAĞDARLAMA

Kirisiw

Ózbekstan Respublikası Prezidentiniń 2022-jıl 28-yanvardaǵı PF-60-sanlı Pármanı menen tastıyqlanǵan “2022- 2026-jıllarǵa mólsherlengen Jańa Ózbekstannıń rawajlanıw strategiyası haqqında”ǵı 2026-jılǵa shekem oqıw baǵdarlamaları hám sabaqlıqlardı aldınǵı shet el tájiriybe tiykarında tolıq qayta kórip shıǵıp, ámeliyatqa engiziw, Joqarı bilimlendiriw menen qamtıp alıw dárejesin 50 procentke jetkiziw hám bilimlendiriw sapasın arttırıw, mámleket joqarı bilimlendiriw mákemelerine akademiyalıq hám finanslıq gárezsizlik beriw, sonday-aq olar tárepinen miynetke aqsha tólew, xızmetkerler sanı, tólew-kontrakt muǵdarı hám bilimlendiriw formasın gárezsiz belgilew ámeliyatın jolǵa qoyıw, mámleket joqarı bilimlendiriw mákemeleriniń tiyisli huqıq hám wákilliklerin anıq belgilew, 2026-jılǵa shekem 10 joqarı bilimlendiriw shólkemin QS hám TNE xalıq aralıq reytinglerine kiriwge maqsetli tayarlaw, joqarı bilimlendiriw mákemeleriniń QS hám TNE xalıq aralıq reytinglerine kiriwi ushın maqsetli baǵdarlamanı islep shıǵıw, potencialı hám ayırıqsha ózgeshelikinen kelip shıǵıp, xalıq aralıq reytinglerge kirgiziw boyınsha 5 jılǵa mólsherlengen maqsetli baǵdarlamalardı islep shıǵıw hám tastıyqlaw sıyaqlı wazıypalardı ámelge asırıw belgilep qoyılǵan.

Ózbekstan Respublikası Prezidentiniń 2019- jıl 8-oktyabrdegi PF-5847-san Pármanı menen tastıyqlanǵan “Ózbekstan Respublikası Joqarı bilimlendiriw sistemasın 2030-jılǵa shekem rawajlandırıw kontsepciyası”da joqarı bilimlendiriw processlerine cıfrlı texnologiyalar hám zamanagóy oqıtıw usıllardı engiziw, jaslardı ilimiy jumısqa keń qosıw, korrupciyaǵa qarsı gúresiw, injenerlik-texnikalıq bilimlendiriw baǵdarlarında oqıp atırǵan studentler úlesin asırıw, kredit-modul sistemasın engiziw, oqıw jobalarında ámeliy kónlikpelerdi asırıwǵa qaratılǵan qánigelik pánleri boyınsha ámeliy shınıǵıwlar úlesin arttırıw boyınsha anıq wazıypalar belgilep berilgen.

Sonıń menen birge, mámleketimizdiń barlıq tarawlarında reformalardı ámelge asırıw, adamlardıń dúnyaǵa kóz qarasın ózgeriw, jetik hám zaman talabına juwap beretuǵın qánige kadrlardı tayarlawdı turmıstıń ózi talap etpekte. Respublikada bilimlendiriw sistemasın bekkemlew, onı zaman talapları menen sáykeslestiriwhe úlken áhmiyet berilip atır. Bunda qánige kadrlardı tayarlaw, bilimlendiriw hám tárbiya beriw sisteması reformalar talapları menen bekkem baylanısqa bolıwı zárúrli áhmiyetke iye boladı.

Bul modul OTM larda iskerlik júrgizeip atırǵan professor-oqıtıwshılar, ilimiy-izertlew iskerligi menen endi shuǵıllanıwdı baslaǵan jas ilimpazlar ushın mólsherlengen. Házirgi kúnde mámleketimizde joqarı bilimlendiriw mákemelerin

dúnya regionlarında tanıtıw boyınsha alıp barılıp atırǵan eń aktual reformalar talapları tiykarında izertlew jumısların xalıq aralıq formatda aparıw, ilimiy izertlew nátiyjelerin kommerciyalastırıw, litsenziyalaw hám ilimiy baspalarda baspadan shıǵarıwǵa tiyisli teoriyalıq túsiniqler hám de stilistik hám ámeliy usınıslardı ózinde sáwlelengenlestirgen.

Usı modul abıraylı xalıq aralıq ilimiy baspalar tárepinen talap etiletuǵın bir qatar zamanagóy usıllar tiykarında nátiyjelerdi tártipli, izbe-izlilikdegi analiz hám bayan tiykarında ilimiy maqala formasına keltiriw, olarda izertlewler natijeliligi hám perspektivasın jetilistiriwshi zárúrli arawlı baǵdarlamalardan orınlı paydalanıw qaǵıydaları hám kórsetpelerine ámel qılıwda mısál, úlgi, dálil hám túsindirmeler sıyaqlılarǵa tiykarlanǵanlıǵı izertlewshilerdiń ushın túsiniw hám ózlestiriwde jeńillikler usınıwı menen áhmiyetli bolıp tabıladı.

Innovaciylar hám ilimiy-izertlew nátiyjeleriniń xalıq aralıq formatda sáwlelendiriw kózqarasına muwapıq, orınlı jaǵdaylarda ózbek hám ingliz tillerinde tiykarlanǵan ilimiy jantasıwlar óz mánisinde túsiniqli bolıwı aktuallıqqa iye. Bul xalıq aralıq formatda ilimiy maqalalardı sapalı tayarlaw hám baspaǵa beriw boyınsha jetkilikli kónlikpe hám tájiriybelerge iyelew tiykarında obyektiv zárúrlık bolıw menen birge IMRAD stilistik tárepler, sońında, ilimiy maqalanıń múnásip dárejedege ayırıqsha forma hám mazmun, nátiyje hám bahalıqqa tiykarlanıwına salmaqılı járdem beredi.

Isshi baǵdarlama sheńberinde berilip atırǵan temalar tınlawshılarda ilimiy hám innovciyalıq iskerlikti rawajlandırıw boyınsha zárúrli jańa bilim, kónlikpe hám ilmiy tájiriybelerdı hám de kompetenciyalardı ózlestiriwge xızmet etedi.

Moduldıń maqseti hám wazıypaları

«**Fizikalıq ximiya: zamonagoy teoriya ha'm ameliyat**» modulınıń maqseti: Tınlawshılarda innovaciya hám ilimiy taddiqotlar nátiyjelerin kommerciyalastırıw kónlikpelerdi qalıplestiriw, ilimiy izertlewlerdiń zamanagóy empirikalıq hám teoriyalıq metodları, arawlı bir tema boyınsha izertlew metodların qalıplestiriw hám ótkeriw, izertlew nátiyjelerin ulıwmalastırıw, usınıw hám bahalaw, ilimiy maqala, lekciya tezislari hám monografiyalar tayarlaw, ilimiy jumısta ádep-ikramlılıq máseleleri boyınsha bilim hám kónlikpelerdi rawajlandırıwdan ibarat.

«**Fizikalıq ximiya: zamonagoy teoriya ha'm ameliyat**» modulınıń wazıypaları :

➤ dúnya joqarı bilimlendiriwiniń rawajlanıwındaǵı ulıwma trendler hám strategiyalıq baǵdarlar boyınsha ádebiyatlar sholıwın tayarlaw ;

➤ joqarı bilimlendiriwdiń globallıq hám regionallıq mákandaǵı básikeyde ústemlikleri, universitetlerdiń xalıq aralıq hám milliy reytingi anıqlaw metodikası menen tanısıw ;

➤ JOOlarında bilimlendiriw, ilimiy hám innovciyalıq iskerlikti rawajlandırıw, ilimiy izertlew nátiyjelerdi kommerciyalastırıw jolların úyretiw;

➤ universitet 3.0 modelinde professor - oqıtıwshılar iskerligin shólkemlestiriw: «Ámeliyatshı professorler» (PoP, Professor of Practice) modelin engiziw;

➤ professor-oqıtıwshılardıń izertlewshi retindegi baspa aktivligin rawajlandırıw kelesheklerin asırıw ;

➤ nátiyjelerdi IMRAD usılında rásmiylestiriw stilistikasi menen tanısıw ;

➤ islenbelerge avtorlıq gúwalıǵın alıw hám nátiyjelerdi kommerciyalastırıw.

Modul boyınsha tıńlawshılardıń bilimi, kónlikpesi, ilmiy tájriybesi hám kompetenciyalariga qoyılatuǵın talaplar

«Fizikalıq ximiya: zamonagoy teoriya ha'm ameliyat » modulın ózlestiriw processinde ámelge asırılatuǵın máseleler sheńberinde:

Tıńlawshı :

- ilmiy izertlew usılı, metodı, metodologiyasi hám onıń gruppalanıwı (ulıwma, umumilmiy hám jeke metodlar), ilimiy teoriya hám gipoteza;

- innovacion-ilimiy izertlewdiń metodologiyalıq ideyası, onı ámelge asırıw basqışları, algoritmları, jobası hám baǵdarlaması ;

- kúndelikli jumıs iskerliginde zárúr bolǵan trendtegi bilimler menen tanıstırıw, bilim hám kónlikpelerdi tezirek úyreniw hám waqıtların tejew jolları ;

- eski bilimlendiriw jantasıwların xalıq aralıq jámiyetshiliktegi aldınıǵı ámeliyat tiykarında jańalaw hám bekkemlew;

- innovacion-ilimiy izertlewdiń jańa metodları, esap-kitap usıllar, terminler, kásipler, baǵdarlar, diplom, baǵdarları ;

- dunyo kóleminde qánigelikke tiyisli seminar, konferenciya, kongress, sammit, kórgezbeler, forumlarda kóterilgen máseleler, sheshimler hám jantasıwlar ;

- «amaliyatshı professorler» (PoP, Professor of Practice) jantasıwı tiykarında miynet iskerligin jetilistiriw hám nátiyjeli shólkemlestiriw;

- xalqaralıq shólkemlerdiń maqsetleri, missiya, joba, baǵdarlama, joybar, háreketler strategiyası, jol kartası, kórsetkishler hám indeksler;

- jıllıq esabat, xalıq aralıq ilimiy bazalar, bahlawlar, innovaciya, ilimiy izertlewler, túsindirmeler, xalıq aralıq maǵlıwmatlar bazaları ;

- aymaq yamasa tarmaqtı innovciyalıq rawajlandırıwǵa ilimiy usınıs hám ámeliy usınıslar islep shıǵıw jolları ;

- ilmge tiykarlanǵan, innovaciya menen integraciyalasqan hám de ámeliyatqa baǵdarlanǵan jantasıwlar ;

- ilmiy izertlew hám innovciyalıq iskerlik nátiyjelerin ulıwmalastırıw, bahalaw hám usınıw boyınsha bilimlerde iyelewi;
- jıllıq esabat, xalıq aralıq ilimiy bazalar, bahlawlar, innovciyalar, ilimiy izertlewler, túsindirmeler, xalıq aralıq maǵlıwmatlar bazaları menen tanıstırıw ;
- bilimlendiriw, ilimiy izertlew nátiyjelerin kommerciyalastıtıwdaǵı bar bolǵan sistemalı qátelerdi qadaǵalap barıw metodları menen tanıstırıw ;
- jańa ilimiy gipotezalar, ilimiy jańalıq, onıń ilimiy hám ámeliy áhmiyetin qáılestiriw hám de tiykarlaw;
- erkin ilimiy tema qáılestiriw, jobası, baǵdarlaması hám algoritmlerin islep shıǵıw hám shólkemlestirilgen-ekonomikalıq támiyinlew;
- natijelerdi ilimiy maqala, lekciya tezisi, ilimiy monografiya hám basqa sırtqı kórinislerde rásmiylestiriw hám de usınıw boyınsha kónlikpe hám ilmiy tájriyelerin iyelewi;
- dúnya ilimpazlar platformasına qanday úles qosıw usılların qollay alıw ;
- ilmiy izertlew usıllarınan durıs hám nátiyjeli paydalanıw kónlikpelerine iyelew;
- plagiat (kóshirmeshilik), empirikalıq maǵlıwmatlardı jalǵanlastırıw, jónsiz hám nadurıs siltemeler (citata) keltiriwden sheginiwdiń jańa metodları ;
- jeke islenbelerdi tayarlaw hám usınıw ;
- jańa ilimiy nátiyjeler alıw, ilimiyligin yamasa ilimge tán emes ekelnligin tastıyıqlaw ;
- logikalıq, inandıırıwshı hám tásirli ilimiy sóylew mádeniyatı hám de prezentaciya qılıw óneri boyınsha kompetenciyalardı iyelewi kerek.

Moduldı shólkemlestiriw hám ótkeriw boyınsha usınılar

«Fizikalıq ximiya: zamanagoy teoriya ha'm ameliyat» modulı lekciya hám ámeliy shınıǵıwlar formasında alıp barıladı.

- moduldı oqıtıw processinde bilimlendiriwdiń zamanagóy metodları, informacion-kommunikaciya texnologiyaları qollanıwı, sonıń menen birge, lekciya sabaqlarında zamanagóy kompyuter texnologiyaları járdeminde prezentaciya hám elektron -didaktik texnologiyalardı ;
- amaliy shınıǵıwlarda joqarı bilimlendiriwdiń zamanagóy global hám regionlıq mákanda básiqichilikdagi ústin turatúǵınlıqları, universitetlerdiń xalıq aralıq hám milliy reyting deǵı ornın asırıw jolların úyreniw;
- OTMlarda bilimlendiriw, ilimiy hám innovciyalıq iskerlikti rawajlandırıw, ilimiy izertlew nátiyjelerdi kommerciyalastırıw tiykarların biliw;

Moduldın oqıw rejesindegi basqa modullar menen baylanıslılıǵı hám tıǵız baylanıslılıǵı

«Fizikalıq ximiya: zamonagoy teoriya ha'm ameliyat» moduli boyınsha shınıǵıwlar oqıw rejesindegi «Pedagogikalıq iskerlikte cifrlı texnologiyalar» moduli menen ajıralmas baylanıslılıqta alıp barıladı.

Moduldın joqarı bilimlendiriwdegi áhimiyeti

Moduldı ózlestiriw arqalı tınlawshılar dúnyadaǵı joqarı bilimlendiriwdın rawajlanıw tendentsiyaların ózlestiriw, ilimiy izertlewler processlerin xalqaralıq format tiykarında úyreniw, olardı analiz etiw, ámelde qollaw hám jańa ilimiy nátiyjeler alıwǵa tiyisli kónlikpelerge iye boladı.

II. MODULDÍ OQÍTÍWDA PAYDALANÍLATUǴIN INTERAKTIV METODLAR

Juwmaqlaw (Rezyume, Veer) metodı Metodtın maqseti: Bul metod quramalı, kóptarmaqlı, mashqalalı xarakterindegi temalardı úyreniwge qaratılǵan. Metoddın mánisi sonnan ibarat, bunda temanın túrli tarmaqları boyınsha birdey informaciya beriledi hám usı waqıtta, olardıń hár biri bólek aspektlarde talqılaw etiledi. Mısalı, mashqala unamlı hám unamsız tárepleri, abzallıq, pazıylet hám kemshilikleri, payda hám zıyanlı tárepleri boyınsha úyreniledi. Bul interaktiv metod sın kózqarastan, analitik, anıq logikalıq pikirlewdi tabıslı rawajlandırıwǵa hám de oqıwshılardıń gárezsiz ideyaları, pikirlerin jazba hám awızsha formada sistemalı bayanlaw, qorǵawǵa múmkinshilik jaratadı. «Juwmaqlaw» metodınan lekciya shınıǵıwlarında individual hám juplıqlardaǵı jumıs formasında, ámeliy shınıǵıwlarında kishi gruppalardaǵı jumıs formasında tema júzesinen bilimlerdi bekkemlew, analiz qılıw hám salıstırıw maqsetinde paydalanıw múmkin.

Metodtı ámelge asırıw tártibi

Trener oqıtıwshı qatnasıwshılardı 5-6 adamnan ibarat kishi toparlarǵa ibarat

Trenin maqseti, shártleri hám tártibimenen qatnasǵwshılardı tanıstırıp, hár bir toparǵa ulıwmamashqalanı analiz qılıw zárúr bolǵan bólimlerin túsirilgen tarqatpa materiallardı tarqatadı

Hár bir toparózine berilgen mashqalanı analiz qılıp, ózpikirlerin boyınsha tarqatpa materialları jazba havan qılındı

Náwbettegi basqishta barlıq toparlar óz slaydın ótkizedi . Sonnan keyin, trener tárepinen analizler ulıwmalastırıladı , zárúriy xabar menen toltırıladı

Úlgi:

Analiz túrleriniń salıstırmalı túrleri					
Sistemalı analiz		Syujetli analiz		Jaǵday analiz	
Abzallıǵı	Kemshiligi	Abzallıǵı	Kemshiligi	Abzallıǵı	Kemshiligi
Mashqalanıń kelipshıǵıw sebeplihám keshiwproc esinbaylanı slılıǵı tárepinen úyreniw múmkinshiligi neıye	Bólektayarlı qqa ıyelewdı, kópwaqıtajı ratıwdı talapetedı	Ózwaqıtı ndaqatnas bidiriwim kaniyatın bildiriw	Qatnasbasq abirsyujetg asalıstırǵan daqollanıw ǵajaramsız	Jaǵdayqatn asıwshıları nıń (ob'ekthám sub'ekt) wazıypaları nbelgilepalı wimkaniyat ınberedi	Dinamikalıq ózgeshelikti belgilepalıw ushınqollapb olmaydı
<p>Juwmaq: Analizdiń barlıqtúrleride óziniń abzallıǵı hámkemshiligimenenbirbirinenparıqetedı. Lekin, olarqatarındanpedagogikalıqiskerliksheńberindeqararqabıllawushınsistemalı analizdenpaydalanıw ámeldegikemshiliklerdisaplastırıwǵa, ámeldegiresurslardanmaqsetlipaydalanıwdaartıqmaslıqlarǵaegaligimenenajralı pturadı.</p>					

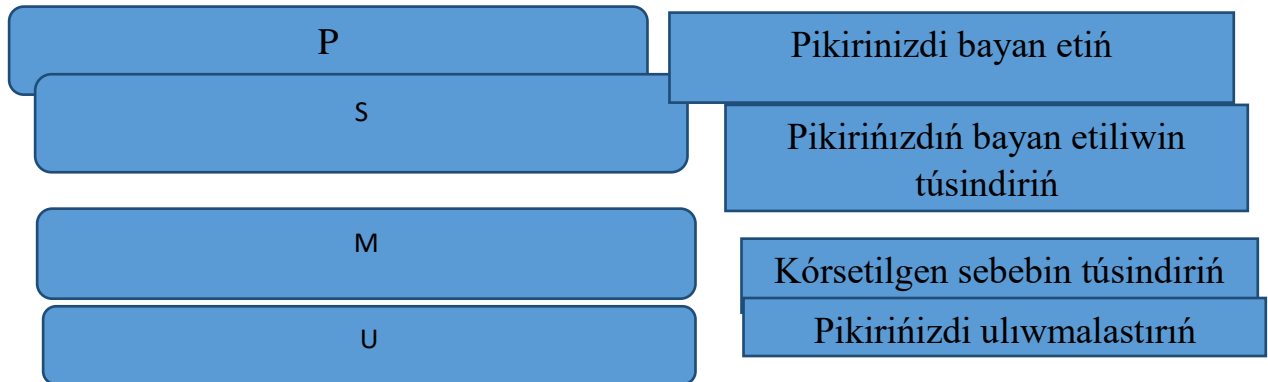
“FSMU” metodi

Texnologiyanıń maqseti: Usı texnologiya qatnasıwshılardaǵı ulıwmapikirlerdenjekejuwmaqlarshıǵarıw, salıstırılaw, salıstırılawarqalı informaciyanı ózlestiriw, juwmaqlaw, sonıń menenbirge, jekedóretiwshilikpikirlewkonlikpelerinǵalıplestiriwgexızmetetedı. Usı texnologiyadanlekciyashınıǵıwlarında, bekkemlewdı, ótilgentemanı sorawda, uygewazıypaberiwdehámde ámeliy shınıǵıw nátiyjelerin analiz etiwde paydalanıw usın ısetiledi.

Texnologiyanı ámelgeasırıwtártibi:

-qatnasıwshıslarǵa temaǵa tiyisli bolǵan juwmaqlawshı juwmaq yamasa ideya usın ısetiledi;

- hár bir qatnasıwshına FSMU texnologiyasınıń basqıshları jazılǵanqaǵazlardı tarqatıladı;
- qatnasıwshılardıń múnasábetleri jeke yamasa gruppada bolıp prezentaciya qılınadı.



FSMU analiz qatnasıwshısılardakásiplik-teoriyalıq bilimlerdi ámeliyshınıǵıwlar hám ámeldegi tájiriye belerti ykarında tezire hám jaqsı ózlestiriliwin etiykar boladı.

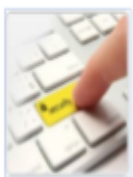
Úlgi. Pikir: “Sistema átirap ortalıqtan bólekleng en, ol menen tolıq tásirlesiwshi, bir-biri menen óz-ara baylanısqa elementler kompleksi bolıp, izertlewler ob'ekti esaplanadı”.

Tap: [redacted] ńizdi bildiriń FSMU arqalı analiz etin.

“Assesment” metodu Metodtıń maqseti: usı metod bilim alıwshılardıń bilim dárejesin bahalaw, baqlaw, ózlestiriw kórsetkishi hám ámeliy kónlikpelerin tekseriwge jóneltirilgen. Usı texnika arqalı tálim alıwshılardıń biliw iskerligi túrli jónelisler (test, ámeliy kónlikpeler, mashqalalı jaǵdaylar shınıǵıwı, salıstırıw analiz, simptomlardı anıqlaw) boyınsha analiz qılınadı hám bahalanadı.

Metodtı ámelge asırıw tártibi: “Assesment” lerdin lekciya shınıǵıwlarında tınlawshılardıń ámeldegi bilim dárejesin úyreniwde, jańa maǵlıwmatlardı bayanlawda, ámeliy shınıǵıwlarda bolsa tema yamasa maǵlıwmatlardı ózlestiriw dárejesin bahalaw, sonıń menen birge, óz-ózin bahalaw maqsetine jeke formada paydalanıw usınıs etiledi. Sonıń menen birge, oqıtıwshınıń dóretiwshilik jantasıwı hám de oqıw maqsatlerinen kelip shıǵıp, assesmentge qosımsha tapsırmalardı kirgiziw múmkin.

Úlgi. Hár bir ketektegi tuwrı juwaptı bahalaw múmkin.



Test

1. Sistema qanday sózden alınǵan.
 - A. Modulus
 - B. ModulIs
 - C. Model



Salıstırmalı analiz.

1. Optner, Kveyd, Yang, SR, Golubkov modellerin ayriqsha táreplerin ajrating?

№	Modul mavzulari	Tinlavshuning o'quv uklamasi, soat
---	-----------------	---------------------------------------

«FIZIKALIQ XIMIYANIŃ ZAMANAGÓY MASHQALALARI»

modulining soatlar bo'yicha taqsimoti

		Hammasi	Auditoriya o'quv yuklamasi			Kushma mashg'ulot
			Jami	жумладан		
				Nazariy	Amaliy mashg'ulot	
1.	Fizikaliq ximiyaniń zamanagóy túsinikleri hám tiykarǵı nızamlari			2		
2.	Ximiyaliq processlerdi teoriyaliq jaqtan basqariwda erisigen jetiskenlikler			2		
3.	Termodinamik potencioniyallar hám xarakteristikaliq funkciyalar hám olar arasındaǵı qatnaslar			2		
4.	Polimermateriallarqásiyetlerintermodinamik hám kinetik tárepten jaritiw			2		
5	Eritpeler termodinamikasi.. Eritpelerdiń kolligativ qásiyetleri				2	
6	Elektroximiyaliq prosesler termodinamikasi				2	
7	Ximiyaliq kinetika hám kataliz mashqalalari				2	
8	Statistikaliq termodinamika				2	
9	Teńsalmaqlıq emes processler .termodinamikasi				2	
Jami:		18	18	8	10	

III. TEORIYALIQ SHINIǴIW MATERIALLARI

1-TEMA. FIZIKALIQ XIMIYANIŃ ZAMANAGÓY TÚSINIKLERI HÁM TIYKARǴI NIZAMLARI

REJE:

1. 1. Fizikaliq ximiyaniń zamanagóy túsinikleri.
1. 2. Izertlewlerde zamanagóy fizikalıq ximiyalıq usıllar.

1. 3. Kvantoximiyalıq pikirlerdi jetilistiriw máseleleri.

1. 1. Fizikalıq ximiyanıń zamanagóy túsiniqleri

Termodinamik sistema materiallıq bolmıstıń haqıyqıy yamasa qıyalıy shegara sirt penen ajratılğan makroskopik bólegi bolıp tabıladı. Termodinamika júdá kóp bólekshelerden ibarat bolğan sistemalardı úyrenedi. Bólek molekullar, atomlar yamasa elementar bólekshelerge salıstırǵanda termodinamikani qollap bolmaydı. Eger sistemanıń sırtqı ortalıq penen hesh qanday óz-ara tásirleniwi bolmasa, bunday sistema izolyatsiyalangan (sırtqı ortalıqtan ajratılğan) dep ataladı. Eger shegaradan element almasınıwı baqlansa, ol jaǵdayda sistema ashıq boladı, kerı jaǵdayda, yaǵnıy hesh qanday element shegara arqalı ótpese, ol jaǵdayda jabıq sistema dep ataladı. Izolyatsiyalangan sistemadan ayırıqsha túrde jabıq sistema sırtqı ortalıq penen energiya almaslawı múmkin.

Eger sistema barlıq noqatlarda bir jınslı bolsa, onı gomogen dep ataladı, kerı jaǵdayda fazalar haqqında sóz júritiledi. Bir neshe fazalardan dúzilgen sistema geterogen dep ataladı. Sistemanıń basqa bólimlerinen sirt shegarası menen ajratılğan gomogen sistemanıń bir jınslı gomogen material bólimlerdiń kompleksine faza dep ataladı.

Sistemanı xarakteristikalaytuǵın fizikalıq hám ximiyalıq ózgesheliklerdiń kompleksi sistemanıń jaǵdayı bolıp tabıladı. Termodinamik sistema jaǵdaydıń termodinamik parametrleri (T , R , V , S , U , S hám basqalar) menen xarakterlenedi. Termodinamikaning tiykarǵı nızamların túsiniw hám aytıwdı támiyinleytuǵın ulıwma belgilerine qaray termodinamik parametrlar klasslarǵa birlestirilgen. San mánisleri jaǵınan turaqlı ximiyalıq quramlı sistemaning massasına proporsional bolğan termodinamikalıq parametrlar ekstensiv parametrlar dep ataladı. Ekstensiv parametrlerge kólem (V), massa (m), elektr zaryadınıń muǵdarı (Z), ishki energiya (U), entropiya (S) hám basqalar mısál boladı. San mánisleri tárepinen sistemanıń massasına baylanıslı bolmaǵan parametrlar intensiv parametrlar dep ataladı. Intensiv parametrlerge basım, temperatura, elektr zaryadınıń potencialı, salıstırma ekstensiv shamalar (elementtiń birlik muǵdarı ushın alınǵan) hám de barlıq ulıwmalasqan kúshler kiredi. Ulıwmalasqan kúshler hám ulıwmalasqan koordinatalar da termodinamik parametrlar bolıp, mexanik kúsh (yamasa basım), elektr potencialı, ximiyalıq potencial hám basqalar ulıwmalasqan kúshlerge hám geometriyalıq koordinata, kólem, zaryad, málim komponenttiń massası ulıwmalasqan koordinatalarǵa kiredi. Termodinamik parametrlardiń hátte birewiniń ózgeriwi menen baylanıslı bolğan sistemadaǵı hár qanday ózgeris termodinamik process dep ataladı. Eger parametrdiń ózgeriwi tek baslanǵısh hám aqırǵı jaǵdaylarǵa ǵana baylanıslı bolıp, processtiń jolına baylanıslı bolmasa, bunday parametr jaǵday funkciyası dep ataladı.

Temperatura - termometriyada aniqlanatuğın obyekt, onı tikkeley óshp bolmaydı, tek ıssılaw yamasa suwıqlaw dene haqqında túsınik payda qılıw múmkin. Temperatura sistema bóleksheleriniń ortasha kinetik energiyası bolıp, dene qanshellilik isitilganliginiń óshewi bolıp tabıladı. Onı temperaturağa baylanıslı bolđan basqa fizikalıq parametrlerdiń san mánisleri boyınsha aniqlanadı, bul bolsa, joqarıda aytıp ótkenimizdey, empirik temperatura shkalaların dúziwdiń yitkarı etip alınđanıdır.

Íssılıq - elementtiń temperaturası, massası hám tábiyatına baylanıslı bolđan shama bolıp, bólek bólekshediń kinetik energiyasın belgileydi. Sistemađa ıssılıq berilgende, molekullardıń ortasha kinetik energiyası artıwı esabına, sistemaniń temperaturası artadı. Sonday eken ıssılıq energiya uzatıwdıń bir turi bolıp tabıladı. Sistemađa berilgen ıssılıq mudamı da temperaturanı asırmaydı. Mısalı, muz suyıqlanıp atırđanda yamasa suw qaynap atırđanda sistemağa ıssılıq beriw temperaturanı ózgertermeydi hám process turaqlı temperaturada baradı, bunda sistemadağı molekullardıń ortasha kinetik energiyası ózgermesten tek potencial energiyası artadı. Bul ıssılıq muzdıń kristall torın buzıwđa yamasa suwdı puwlandırıw procesine sarplanadı (eski ádebiyatlarda “jasırım ıssılıq” dep atalđan).

Jumıs - bir sistemadan ekinshi sistemağa energiya uzatıwdıń tağı bir túri bolıp, bunda jumıs atqarılıp atırđan sistemaniń ishki energiyası azayadı, tásir qılınıp atırđan sistemaniń energiyası bolsa, orınlanđan jumısqa uyqa túrde artadı. Jumıs hám ıssılıq óz-ara ekvivalent bolıp tabıladı. Íssılıqtıń ólshem birliği kaloriya hám jumıstıń ólshem birliği joule' dep qabıl etilgen. $1 \text{ kal.} = 4,1875 \text{ J}$ teń bolıp, ıssılıqtıń mexanik ekvivalenti dep ataladı.

Ishki energiya - dene barlıq bóleksheleriniń bir-biri menen óz-ara tásirlesiw potencial energiyası hám bólek bóleksheler háreketiniń kinetik energiyalari jıyındısınan shólkemlesken, yađnıy molekullardıń ilgerilenbe hám aylanba háreketi energiyası, molekulanı shólkemlestirgen atom hám atom gruppalarınıń ishki molekulyar terbelmeli háreketi energiyası, atomlardagi elektronlardıń aylanıw energiyası, atom yadrolarındađı energiya, molekullarara óz-ara tásirlesiw energiyası hám mikrobólekshelerge tiyisli bolđan basqa túrdegi energiyalardan ibarat esaplanadı. Ishki energiya sistema energiyasınıń ulıwma rezervi bolıp, onıń quramına tolıq, bir pútkil sistemaniń kinetik energiyası jáne onıń jađdayınıń potencial energiyası kirmeydi. Dene ishki energiyasınıń absolyut mánisi málim emes, onı tuwrıdan-tuwrı óshew de múmkin emes. Sistema energiyasın bir pútinliginshe tikkeley ósheytuđın hesh qanday usıllar joq. Biraq ximiyalıq termodinamikanı ximiyalıq hádiyselerdi úyreniwge qóllawda sistema bir jađdaydan ekinshisine otıp atırđandađı ishki energiyanıń ózgeriwini biliw jetkilikli bolıp tabıladı. Jumıs yamasa hár qanday kórinistegi energiya intensivlik hám ekstensivlik faktorlarınıń kóbeymesi retinde ańlatıladı.

Íssılıq sıyımlılıǵı - sistemaniń temperaturasın bir gradusqa kóteriw ushın talap etilgen ıssılıq muǵdarı bolıp, ol sistemaǵa berilgen ıssılıqtıń temperatura ózgeriwi qatnasına teń. Íssılıq sıyımlılıǵı túsiniǵiniń kiritiliwi termodinamika tariyxında eń úlken tabıslardan biri bolǵan.

Basım - birlik sirt maydanına tásir etiwshi kúsh bolıp, túrli birliklerde ańlatıladı: *Paskal'*, n/m^2 , *bar* hám *mm sim. úst.* Bunda mudami sistema basımınıń atmosfera basımı menen parqı emes, bálki absolyut basım kórsetiledi.

Termodinamik sistema qanday da baslanǵısh jaǵdaydan shıǵıp, qatar ózgerislerge dus kelgennen keyin taǵı aldınǵı jaǵdayına qaytatuǵın process aylanba yamasa ciklik process dep ataladı. Bunday processte hár qanday jaǵday parametrleriniń ózgeriwi nolge teń bolıp tabıladı. Processtıń barıwı shárayatlarına qaray izobarik, izotermik, izoxorik, adiabatik processler bir-birinen pariǵ etedi, olarda uyqas túrde basım, temperatura, kólem yamasa entropiyalar ózgermeytuǵın boladı. Adiabatik sharayatta sistema sırtqı ortalıq penen ıssılıq almaspawı sebepli, termodinamikanıń ekinshinizamınan entropiyanıń ózgermeytuǵın bolıwı kelip shıǵadı.

Átirap ortalıqta hesh qanday ózgerislersiz sistemaniń baslanǵısh jaǵdayǵa qaytıw múmkinshiligin beretuǵın process qaytar (teń salmaqlılıq) process dep ataladı. Ózgeshelikleri (temperatura, basım, quram, elektr potencialı) waqıt ótiwi menen óz-ózinen ózgermeytuǵın hám bólek fazalardıń barlıq noqatlarında birdey mániske iye bolǵan sistemaniń jaǵdayları qaytar processler termodinamikasında kórip shıǵıladı. Sistemaniń bunday jaǵdayları teń salmaqlılıq jaǵdaylar dep ataladı. Teń salmaqlılıq processte sistema teń salmaqlılıq jaǵdaylardıń úzliksiz qatarınan ótedi hám kvazistatik process dep te ataladı.

Temperatura, basım hám fazalardıń ishki quramı teń bólistirilmegen hám waqıt ótiwi menen ózgeriwsheń bolǵan jaǵdaylar nomuvozanat jaǵdaylar dep ataladı. Olar qaytımsız (nomuvozanat) processler termodinamikasında kórip shıǵıladı hám oǵan termodinamikanıń tiykarǵı nızamlarınan tısqarı qatar qosımsha postulatlardı kiritiledi. Processtıń termodinamik tárepten qaytar yamasa qaytpaslıǵın ximiyalıq reakciyalardıń qaytarlıǵı yamasa qaytpaslıǵın túsiniwleri menen adastırmaw kerek. Ximiyada bul atamalar tuwrı hám keri baǵıtlarda barıwı múmkin bolǵan hár qanday reakciyalarǵa qollanıwı múmkin bolıp, bunda sistemaniń baslanǵısh jaǵdayǵa qaytıp keliwinde átirap ortalıqtaǵı ózgerisler itibarǵa alınbaydı.

1. 2. *Izertlewlerde zamanagóy fizikalıq ximiyalıq usullar*

Termodinamika fizikalıq, texnikalıq hám ximiyalıq termodinamikalarǵa bólinedi. Termodinamika ıssılıq penen jumıstı óz-ara ótiw hádiyselerin ańlatatuǵın makroskopik teoriya bolıp tabıladı. Termodinamikada kóriletuǵın makroskopik sistemalardıń zárúrli tárepi sonnan ibarat, olardıń energiyasın tikkeley ólshep bolmaydı, tek sistema bólek bóleksheleri (atom, molekula, ion) energiyasınıń

ó zgeriw in ó lshew mú mkinshiligi bar. Makroskopik sistema energiyasını n ó zgeriwi ı ssılıq yamasa jumıs kó rinisinde anıqlanadı. Aldın ı ssılıq hám jumıs bir-birinen gá rezsiz tú rde kó rı p shı gılatu gın edi. Tek XIX á sirdi n ortalarında g ana makroskopik sistemada ishki energiyanı n qanday da fizikalıq shama retinde á meldegi ekenligin ornatiw g a muwapıq bolı ndı. Onı n ushın bolsa, aldın belgisiz bol g an tabiyat nı zamı - termodinamikanı n birinshi nı zamın ashı w talap etildi. Keyinirek basqa ó lshep bolmaytu gın shamalardan (entropiya, ximiyalıq potencial) paydalanı w z á rú rshiligi payda boldı. Bunday ó lshep bolmaytu gın shamalardı n termodinamikanı n matematikalıq aparatında ke n qollanı lı wı termodinamika p á nini n ayırıqsha tá repi bolı p, onı ú yreniw di o gırı qı yınlastıradı. Biraq, hár bir ó lshep bolmaytu gın shama termodinamikada ó lshenerlik shamalardı n funkciyaları retinde anıq belgilengen hám termodinamikanı n barlıq juwmaqların tá jiriybede tekseriw mú mkin. Sistema ó zgesheliklerin a nlatı w ushın arnawlı termodinamik ó zgeriwlerden yamasa termodinamik parametrlerden paydalanıladı. Olar j á rdeminde ı ssılıq hám jumıstı n ó z-ara ó tiwleri menen baylanı slı bol g an h á diyseler fizikalıq shamalar arqalı a nlatıladı. Bulardı n h á mmesi makroskopik shamalar bolı p, molekularar ú lken toparını n ó zgesheliklerin a nlatadı. Bul shamalardı n h á mmesin tikkeley ó lshep bolmaydı.

Ximiyalıq termodinamikanı n wazı ypası termodinamika nı zamların ximiyalıq hám fizikalıq-ximiyalıq h á diyselerge qó llawdan ibarat. Ximiyalıq termodinamika, ó z gezeginde, klassik (fenomenologik) termodinamika, te n salmaqlılıq processlerdi n termodinamikası, statistikalıq termodinamika b ó limlerinen ibarat. Termoximiya hám ximiyalıq te n salmaqlılıqlar da ximiyalıq termodinamika tá liymatını n tiykar gı b ó limleri bolı p tabıladı. Fenomenologik termodinamikada termodinamikanı n teoriyalıq tiykarları bayanlaydı hám de olardı fizikalıq mashqalalardı sheshiwde qó llaw mú mkinshilikleri kó rı p shı gıladı. Statistikalıq termodinamika da tiykarınan statistikalıq fizikanı n birbó legi bolı p, spektroximiyalıq ma glı wmatlar j á rdeminde tú rli elementlerdi n tiykar gı termodinamik funkciyaların esaplaw usılları islep shı gı l g anlı gı sebepli, ximiyalıq termodinamika ushın á hmiyetli bolı p tabıladı. Ol statistikalıq mexanika nı zamlarına tiykarlan g an bolı p, statistikalıq usıllar j á rdeminde rawajlanadı. Te n salmaqlılıq processlerdi n termodinamikası relyativistik termodinamikadan da jaslaw p á n, lekin h á zirden baslap aq á meliy á hmiyetke iye bolmaqta. Qaytpas processlerdi n ulı wma termodinamikası h á zirge shekem jaratılma g an, biraq ayırım tası w h á diyseleri ushın barlıq sorawlar g a o gırı isenimli juwaplar alı n g anlı gı qaytmas processlerdi n zamanagó y sızılıq termodinamikasını islep shı gı w mú mkinshiligin berdi. Qaytpas sızılıq processler termodinamikası klassik termodinamika menen sızılıq nı zamlandı n umumlası wı bolı p tabıladı.

Termodinamika ó zini n barlıq tá repleri boyınsha tolıq turmıslıq p á n bolı p tabıladı. Termodinamikanı n rawajlanı wına filosofiya hám shı yshe islep shı g arı w

kórkem ónerinen baslap teoriyalıq mexanika, ıssılıq texnikası, fizika hám ximiya sıyaqlı pánlerge shekem tásir kórsetken. Termodinamika tábiyattıń eki, teoriyalıq tárizde islep shıǵıw múmkin bolmay, bálki insaniyattıń kóp ásirlik tájiriybesin ulıwmalastırıw nátiyjesi bolǵan, ulıwma nızamların qóllawǵa tiykarlangan bolıp tabıladı. Bul nızamlardıń tuwrılıǵı tábiyatda olardı biykar etiwshi processlerdiń joq ekenligi menen tastıyqlanadı. Termodinamikada baratırǵan processlerdiń mexanizmlerin, olardı keltirip shıǵarap atırǵan kúshlerdiń tábiyatın biliw shárt emes. Bunda úyrenilip atırǵan sistemaniń bir jaǵdaydan basqasına ótiw jolı emes, bálki baslanǵısh hám aqırǵı jaǵdayları ǵana áhmiyetli bolıp tabıladı. Sol sebepli klassik termodinamikada processlerdiń tezlikleri úyrenilmeydi jáne onı ximiyalıq kinetikaǵa qollap bolmaydı. Termodinamikanıń bunday shegaralangánlıǵı, waqıt ótiwi menen, álbette, joytıladı. Házirgi kúnderde aq qaytpas processler termodinamikası tezlik penen rawajlanıp atırǵan taraw bolıp, kinetik máselelerdi termodinamik noqatı názerinen kórip shıǵılıp atır.

Termodinamikanıń rawajlanıw basqıshların bilmey turıp, onıń házirgi zamandaǵı jaǵdayın ózlestiriw júdá quramalı bolıp tabıladı. Termodinamikanı úyreniw temperatura menen tanısıwdan baslanıwı kerek. Termometrler hám termometrik shkalalardıń jaratılıw tariyxın biliw de termodinamikanı túsiniwde júdá zárúrli bolıp tabıladı.

Termodinamika páni temperatura, ıssılıq hám ıssılıq penen jumıstıń bir-birine aylanıwı haqqındaǵı pán bolıp tabıladı: “termo” - ıssılıq, “dinamic” - kúsh, jumıs. Keyinirek “dinamic” sózinde tek “kúsh” túsiniǵı saqlanıp qalǵan hám sol sebepli termodinamika sózi menen onıń mazmunı arasında qarama-qarsılıq payda bolǵan. “Termodinamika” terminin birinshi márte 1854-jılı Tóbeson usınıs etken. “Dinamika” sóziniń isletiliwi teńsalmaqlılıq jaǵdaylardı kóz aldımızǵa keltiredi, biraq bunda termodinamika menen pútkilley tanıs bolmaǵan adam ǵana shalǵıwı múmkin. Pánge “termodinamika”ning ornına “termostatika” terminin kirgiziw usınısları da bolǵan, lekin bul usınıslar qabıl etilmesten qalıp ketti. Bul jerde “dinamika” sózi háreketdegi sistemalardı úyreniwdi bildirmeydi, bálki process nátiyjesinde sistema bir teń salmaqlılıq jaǵdaydan ekinshisine ótkende onı termodinamik parametrleriniń ózgeriwini, túrli processlerde orınlangan jumıs, ıssılıq hám ishki energiyanıń ózgeriwini, yaǵnıy sistemadaǵı energiya balansın kórsetedi. Bunnan tısqarı, termodinamikalıq processtıń baǵdarın, barıw - barmaslıǵın da kórsetip beredi.

Temperaturanı túsiniw dáregi - ıssılıqtı “seziw” bolıp tabıladı. ıssılıqtı “seziw” arqalı anıqlaw adamdı aldap qoyıwı múmkin, degen pikirler nadurıs ekenligin tómendegi tájiriybeden biliwimiz múmkin. Bir qolımızdı ıssı suwlı, ekinshisin suwıq suwlı ıdısqa tıǵaylık, keyininen eki qolımızdı ıssı hám suwıq suw aralastırıp jiberilgen ıdısqa tıǵaylık. Birinshi qolımız ushın suw suwıq sezilse,

ekinshisi ushın ıssı bolıp seziledi. Bul tájiriybe haqqında pikir júrgizgen ullı A. Eynshteyn ıssılıq sezimlerimizdiń isenimsizligi haqqındaǵı pikirdi aytqan. Biraq, tájiriybediń nadurıs qoyılǵanlıǵın sonday úlken alım da názerge almaǵan eken. Úsh ıdistaǵı suw menen ótkerilgen tájiriybede eki qolımızda, álbette, túrlishe ıssılıq sezimleri boladı. Lekin temperaturanı ólshew yamasa ol haqqında oylaw ushın tájiriybeni bunday ótkeriw ulıwma nadurıs bolıp tabıladı. Usı tájiriybediń qátesi nede? Temperaturanı termometr járdeminde ólshegenimizde de termometrdegi suyıqlıq háreketten toqtaǵanǵa shekem kútiwimiz shárt. Sonda eki termometr de úshinshi ıdistaǵı suwdiń temperaturasını birdeyde kórsetedi. Termometrde temperaturanı ólshep atırǵanımızda qollawımız zárúr bolǵan tártipti qolımız arqalı tájiriybe etip atırǵanımızda da qollanıw etiwimiz shárt esaplanadı.

Birinshi termometrdi Italiyalıq alım G. Galiley jaratqan bolıp, onı termoskop dep ataǵan hám ol jaǵdayda termometrik element retinde hawa alınǵan. Termometrik shkala ele oylap tabılmaǵan zatǵanı sebepli, bir temperaturanı ekinshisine salıstırıw usılınan paydalanılǵan. Keyin G. Galiley shákirtleri menen birgelikte házirgi termometrlerge uqsas termometrdi jarattı hám termometrik shkala dúziw ushın eki turaqlı noqatlardı usınıs etdi: tómen noqat retinde qorning hám joqarı noqat retinde haywanlar denesiniń temperaturaların. Farengeyt tárepinen kiritilgen termometrde (1714) tómen noqat retinde muz, duz hám novshadillarning qospası alınǵan hám bul temperatura jasalma túrde erisiw múmkin bolǵan eń tómen temperatura, dep esaplanǵan hám nol' retinde qabil etilgen. Joqarı turaqlı noqat retinde adam denesiniń temperaturası alınǵan bolıp, onı Farengeyt 12 dep belgiledi. Eki turaqlı noqatlar aralıǵı 12 teń bólimlerge bólingen hám tap sonday teń bólimler turaqlı noqatlardıń eki tárepine de belgilengen. Keyinirek, hár bir gradustıń ma`nisi qolaylaw qılıw maqsetinde, bul sanlar 8 ge kópaytirilgen. Sonnan keyin, jańa shkala boyınsha suwdiń muzlaw temperaturası 32 0 F ga (0 0 S), qaynaw temperaturası bolsa, 212 0 F ga (100 0 C) teń boldı : $1 F = 5/9 C$ hám Farengeytdan Tsel'siyga ótiw $S = 5/9 (F - 32)$ munasábet arqalı ámelge asırıladı. Júdá zárúrli juwmaqlarǵa alıp kelgen izertlewlerdi 1817 jılda Dyulong hám Pti ámelge asırǵanlar. Olar termometrik element retinde hawa, sınap, temir, mıs hám shıyshelardı qollap, termometrik elementtiń kólemi júzden bir bólekke asıwın [ushbu element suyıqlanıp atırǵan muz menen (hámme elementlar ushın 00) hám atmosfera basımı astındaǵı qaynayotgan suw menen (hámme elementlar ushın 1000) termik teń salmaqlılıqqa kelgen sharayatlarda], termometrik shkalanıń bir gradusı menen salıstırǵanlar. Túrlı termometrik elementlar salınǵan termometrler qanday da sistema menen termik teń salmaqlılıq sharayatında birdey jaǵdaydıń ózinde túrlı temperaturalardı kórsetdi. Sonday eken, termometrik shkalanı dúziwdiń principi birdey bolǵan táǵdirde de temperaturanıń san ma`nisi termometrik elementqa baylanıslı. Tek gaz termometrleriniń kórsetiwi gazdıń tábiyaatına derlik baylanıslı emes.

Házirgi termometrlerdiń kópinde termometrik suyıqlıq retinde sınap isletiledi. Shkala normal basım daǵı suwdiń muzlaw hám qaynaw temperaturaları boyınsha belgilenedi. Farengeytning zamanagóy termometrlerinde adam denesiniń temperaturası (awızda o'lchangın) 960 ni emes, bálki 98,60 ni tashkil etedi. Ilimiy izertlewlerde isletileneip atırǵan zamanagóy termometr shved alımı Tsel'siy (1742) tárepinen jaratılǵan. Ol jaǵdayda turaqlı noqatlar retinde 1 atm basım astındaǵı suwdiń muzlaw (00) hám qaynaw (1000) temperaturaları alınǵan. Sol sebepli eski xalıq aralıq shkala - Tsel'siy shkalası júz graduslı shkala dep ataladı. Házirgi kúnde ekinshi temperaturalar shkalası da ámeliyatda qollanıladı : 1954 jıldı usınıs etilgen temperaturalardıń absolyut termodinamik shkalası boyınsha tiykarǵı reper (tayansh) noqat retinde suwdiń uchlamchi noqatı alınǵan hám ol anıq 273,15 K ga teń dep belgilengen. Sonday etip, zamanagóy temperatura shkalası bir turaqlı noqatqa tiykarlanǵan (ekinshi noqat absolyut nol bolıp tabıladı). Bir ǵana reper noqatqa tiykarlanǵan temperatura shkalasınıń principial abzallıǵın birinshi bolıp Tóbeson (Kel'vin) 1854 jıldı aytqan jáne bul pikirdiń tuwrılıǵı tek 100 jıldan keyin ǵana tán alınǵan. Usınıń sebepinen, temperaturalardıń absolyut termodinamik shkalası Kel'vin shkalası dep ataladı. Tsel'siy shkalasınıń 0 S gradusı Kel'vin boyınsha anıq 273,15 K ga sáykes keledi. Kel'vin shkalasınıń hár bir gradusı absolyut noldan suwdiń uchlamchi noqatıǵa shekem bolǵan temperaturalar intervalınıń 1/273,15 bólegin quraydı. Eń jańa izertlewlerdiń kórsetiwishe, temperaturalardıń absolyut termodinamik shkalası boyınsha suwdiń normal qaynaw temperaturası 373,15 K ga, Tsel'siy shkalasınıń nol' noqatı menen suwdiń normal qaynaw temperaturası arasındaǵı interval bolsa, anıq 100 K ga emes, bálki 99,998 K ga teń. Termodinamikanıń ekinshi nızamı tiykarında keltirip shıǵarılǵan termodinamik shkala hám ideal gazdıń temperaturalar shkalası bir-biri menen sáykes keliwin kórsetip beriw múmkin. Sonday eken, ideal gazlardıń hossalariǵa kómekshi feyilgen halda, olar tiykarındaǵı temperatura shkalasınan paydalanıw múmkin.

Házir qollanılayotqan termometrlerdi sazlaw standart gaz termometrleri járdeminde ámelge asırıladı, sebebi vodorod hám geliy gazları keń temperaturalar aralıǵında ideal gaz nızamlarına bo'ysınadı. Bul eki temperaturalar shkalası bir-birinen ǵárezsiz túrde anıqlanǵan bolıp, 1 atm basım astındaǵı muzning suyıqlanıw hám suwdiń qaynaw temperaturaları aralıǵında Kel'vin shkalasındaǵı TK menen Tsel'siy shkalasındaǵı t0 S arasındaǵı baylanıslılıq $T = 273,15 + t$ teńleme arqalı úlken anıqlıqta ańlatıladı. Bul teńleme Sharl' hám Gey-Lyussak nızamınıń $v = v_0(1 + \alpha t)$ teńlemesine ekvivalent bolıp tabıladı (bul teńlemede $\alpha = 1/273$). Termometrik element retinde ideal gazlardı qollap, termometrik shkalanı dúziw múmkinshiligi bolǵanlıǵınıń áhmiyeti júdá úlken bolıp tabıladı. Tiykarınan ideal gazlardıń nızamlarınan absolyut nol' temperaturanıń bar ekenligi haqqındaǵı túsiniq payda bolǵan, bul bolsa absolyut temperatura haqqındaǵı túsiniktiń kiritiliwine alıp

kelgen. Gey-Lyussak gazlardıń termik keńeyiw nızamın ochayotganda temperaturanı ólsheude Tsel'siy shkalalı sınaq termometrinen paydalanǵan. Joqarı temperaturalarda sınaq hám gaz termometrleriniń kórsetkishleri arası -dagi parq artıp, Gey-Lyussak nızamı bargan sayın shamalıq bolıp baradı.

Termometrdiń jaratılıwı termik teń salmaqlılıq haqqındaǵı nızamnıń kashf etiliwine alıp keldi. Termik teń salmaqlılıq haqqındaǵı nızam termodinami- kanning nolinchi nızamı bolıp tabıladı. Temperaturanı termometrler járdeminde ólsheu bul nızamnıń qollanıwına bir mısál bolıp tabıladı. Termometrik parametr retinde temperaturaǵa baylanıslı bolǵan hár qanday fizikaviy shama alınbaydı. Onıń ushın saylanǵan funkciya úzliksiz, alınǵan nátiyjeler qayta tákirarlanuvchan hám ólsheu ushın qolay bolıwı kerek. Bunday funkciyalar retinde turaqlı basım daǵı deneniń kólemi, turaqlı kólem degi deneniń basımı, elektr ótkezghishlik, termoelektir jurgiziwshi kúsh sıyaqlı parametrlar alınadı. Turaqlı temperaturanıń etaloni, yaǵnıy reper noqatlar retinde fazalıq ótiw temperaturalarınan paydalanıladı. Temperaturalardıń hár qanday empirik shkalasın dúziw ushın tómendegi shártlerden paydalanıladı: gradustıń ólshemi eki reper temperatura noqatları arasındaǵı farqning ma`nisi boyınsha saylanadı ; empirik shkalalarda nol' temperaturanıń jaǵdayı ihtiyoriy bolıp tabıladı; bul temperaturalar intervalında termometrik funkciya sızıqlı dep qabıl etiledi. Biraq termometrik funkciyalardıń kóbisi sızıqlı emes, usınıń sebebinen teoriyalıq termodinamikada temperaturalardıń empirik shkalası qollanılmaydı.

Teoriyalıq tárzde anıqlanǵan (yamasa absolyut) hár qanday termometrikpaydalanıp, ob'ektiv fizikaviy temperatura shkalasın dúziw funkciyadan múmkin. Bunday maqset ushın termodinamikada ideal gaz jaǵdayı teńlemesi qollanıladı : $pV = nRT$ (I. 1)

Eger p , V hám n tájiriybeden málim bolsa, bul sharayatlar ushın T ni esaplaw ańsat. Lekin hesh bir real gaz bul teńleme arqalı anıq ańlatpalanmaydı. Teńleme tek basım nolge intilgen shegaralıq jaǵday ushınǵana atqarıladı : $\lim_{p \rightarrow 0} (pV) = nRT$ (I. 2) Bunda pV shamalıń ózi temperaturadan sızıqsız hám bir tegis bolmaǵan túrde baylanısqan bolıwı múmkin. Kishi basımlarǵa ekstrapolyatsiya qılıw bolsa, júdá salmaqlı tájiriybelik másele bolıp tabıladı. Sol sebepli gaz termometriniń shkalası boyınsha temperaturanı anıqlaw talay quramalı jumıs bolıp, bunday tájiriybelerdi etalon ushın qabıl etilgen fazalıq ótiw reper noqatlarınıń absolyut temperaturaların ornatiw ushınǵana ótkeriledi. Aralıq temperaturalar, ádetde, empirik termometrik usıllarda anıqlanadı. 1954 jıldı qabıl etilgen termodinamik shkala házirgi basqıshda temperaturalardıń absolyut shkalasına eń anıq jaqınlasıw bolıp tabıladı. (I. 2) teńlemeden basqa maǵlıwmatlardı isletiw zárúriyatı (pV) $p \rightarrow 0$ dıń shegaralıq ma`nisintájiriybelik anıqlaw qateligi menen baylanıslı. Bunday tájiriybelerdiń anıqlıǵı úzliksiz artıp barıp atır, bul bolsa ólshenip atırǵan temperaturalardıń

ma`nisine mudami anıqlıq kiritip barıwdı talap etedi. Reper temperaturaları san bahalarınıń bunday ózgeriwshenligin aldın alıw ushın reper noqatlardan birewiniń ma`ninin turaqlı dep qabıllawǵa qarar etildi.

Bunday noqat retinde suwdiń uchlamchi noqatı temperaturasınan paydalanıldı. Gaz termometri menen islew anıqlıǵı artıp barıwına qaray basqa barlıq reper noqatları temperaturalarınıń san bahaları úzliksiz ózgartirilip atır. 1968 jıldı temperaturalardıń etalon noqatları retinde vodoroddiń uchlamchi noqatınan baslap altındıń suyıqlanıw temperaturasıǵa shekem bolǵan aralıqtı óz ishine alıwshı on eki basqa reper noqatlarınan paydalanıw usınıs etilgen. Temperaturanı fizikaviy shama retinde anıqlaw túrli processler ushın ıssılıq hám islerdi anıqlaw menen baylanıslı. Elementtiń túrli fazalıq jaǵdaylardaǵı individual ózgesheliklerin jaǵday teńlemesi dep atalıwshı $p(v, T)$ funkciyanıń kórinisi belgileydi. Házirgi kúnde júdá kóp, túrli kórinistegi jaǵday teńlemeleri qollanıladı. Gazlar ushın (I. 1) teńleme baslanǵısh bolıp tabıladı.

1.3. Kvantoximyalıq pikirlerdi jetilistiriw máseleleri.

Sistemanıń barlıq termodinamikalıq parametrlerin óz-ara baylanıstırıp turıwshı bir ǵana ulıwma differencial teńlemeden kelip shıǵatuǵın nátiyjeler analizi termodinamikalıqanıń matematik apparatı járdeminde ámelge asırıladı. Bul teńleme Gibbstiń fundamental teńlemesi dep ataladı. Biraq, usı ulıwma teńlemenı jazıw ushın, dáslep, tájiriyyede ólshep bolmaytuǵın eki júdá áhmiyetli shama – energiya hám entropiya túsiniqlerdi kiritiwimiz shárt. Bunı termodinamikalıqanıń birinshi hám ekinshi nızamları járdeminde ámelge asırıwımız múmkin. Teoriyanı dúziw ushın termodinamikalıqanıń nızamlarınan basqa, qosımsha dálillersiz, qayta ráwishte qabıl etiletuǵın bir qatar kóz aldımızǵa keltiriwlerimizden paydalanıladı. Dáslep sistemanıń termodinamikalıq teńsalmaqlıǵı haqqındaǵı postulat kiritiledi. Usı postulat boyınsha sistemanıń sırtqı parametrleri waqıt ótiwi menen ózgermese, teńsalmaqlıq óz-ózinen buzılmaytuǵın jaǵdayǵa keledi. Usı jaǵdaydı stacionar (waqıtǵa baylanıslı bolmaǵan, lekin teńsalmaqlıqta bolmaǵan) delinedi. Klassik termodinamikalıqqa tek ǵana teńsalmaqlıq jaǵdayındaǵı sistemalardı úyrenedi. Stacionar sistemalardıń teńsalmaqlıqta bolmaǵan (qaytımsız) processler termodinamikalıqası usıllarında kórsetiledi. Ekinshi postulat temperaturanıń bar ekeni yamasa termik teńsalmaqlıq haqqındaǵı postulat bolıp, joqarıda atap ótkenimizdey, onı termodinamikalıqanıń nolınshi nızamı depte ataladı. Termik teńsalmaqlıqta bolǵan sistemalar óz-ara jıllılıq almaspaydı hám sistemanıń ulıwmalasqan kúshleri óz-ara teń boladı. Usı postulat boyınsha temperaturanı jıllılıq almasıw processleri ushın ulıwmalasqan kúsh sıpatında kiritiwimiz múmkin. Solay etip, úyrenilip atırǵan sistemanıń barlıq qásiyetleri sırtqı parametrlar, temperatura hám sistema quramınıń bir mánisli funkciyasıdur.

Sistemanın tiykarǵı parametrleri tuwrıdan-tuwrı tájiriybede anıqlanatuǵın parametrler. Bular basım (birlik júzege tásir etiwshi kúsh), temperatura (sistemadaǵı molekular jıllılıq tezliginiń ólshemi) hám molyar kólemler hám shın eritpelerde tiykarǵı parametrlerge koncentraciyada kiredi. Qalǵan parametrler tiykarǵı parametrlerdin funkciyaları esaplanadı. Sistemanın parametrleri jaǵday teńlemeleri arqalı óz-ara baylanısqa bolıp, fizikalıq ximiyanın tiykarǵı wazıypalardan biri sistemanın jaǵday teńlemelerin tabıwdan ibarat. Usı mashqalanın sheshimi tabılǵanda edi, hár qanday sistemanın termodinamikalıqalıq tárepten kórsetiw máselesi sheshilgen bolar edi. Sistemanın jaǵday teńlemesin keltirip shıǵarıw ushin onı quraǵan bóleksheler arasındadı óz-ara tásir kúshlerin biliwimiz shárt. Házirshe jaǵday teńlemesiniń anıq kórinisi tek ǵana ideal gazlar ushin belgili (I.1). Eger jaǵday teńlemesi málim bolsa, individual zattın qásiyetlerin kórsetiw ushin eki parametrdin mánislerin biliwimiz jeterli, úshinshisi jaǵday teńlemesinen esaplawǵa boladı. Sistemanın parametrleri sistema usı jaǵdayǵa qanday jol menen kelgenine baylanıslı bolmaǵanı sebepli, usı shamalardıń sheksiz kishi ózgeriwi dz tolıq differencial boladı. (qalǵan eki parametrlerdin sheksiz kishi ózgerisi boyınsha). Usı qásiyet termodinamikalıqqa tolıq differenciallar qásiyetlerine tiykarlangan matematik apparattı beredi. Toliq differenciallardıń keyingi talqılawlarda keń qollanılatuǵın ayırım qásiyetlerin kórip shıǵamız. Tómendegi shıǵamız

$$z = f(x,y) \quad \text{hám} \quad dz = A dx + B dy \quad (\text{I.3})$$

funkciya tolıq differencial bolsın. Onda

$$dz = (\partial z / \partial x)_y dx + (\partial z / \partial y)_x dy \quad (\text{I.4})$$

boladı. (I. 4) dan $A = (\partial z / \partial x)_y$ hám $B = (\partial z / \partial y)_x$ yamasa $(\partial A / \partial y)_x = \partial^2 z / \partial x \partial y$ hám $(\partial B / \partial x)_y = \partial^2 z / \partial y \partial x$.

Tuwrındıń mánisi differenciallow táritibine baylanıslı bolmaǵanı sebepli

$$(\partial A / \partial y)_x = (\partial B / \partial x)_y \quad (\text{I.5})$$

Usı qásiyet termodinamikalıqada keń qollanıladı. (I. 4) teńlemeni kórip shıǵamız. Eger $z = const$ bolsa, onda $dz = 0$ hám (I. 4) teńlemeden:

$$(\partial z / \partial x)_y (dx)_z + (\partial z / \partial y)_x (dy)_z = 0 \quad (\text{I.6})$$

yamasa dy ǵa bólip jibersek

$$(\partial z / \partial x)_y (\partial x / \partial y)_z + (\partial z / \partial y)_x = 0, \quad \text{bunnan} \quad -(\partial z / \partial y)_x = (\partial z / \partial x)_y (\partial x / \partial y)_z$$

Joqarıdaǵını $(\partial y / \partial z)_x$ ge kóbeytirsek

$$(\partial z / \partial x)_y (\partial y / \partial z)_x (\partial x / \partial y)_z = -1 \quad (\text{I.7})$$

ni alamız, yaǵnıy aylana boyınsha alınǵan úsh jeke tuwrındıların kóbeymesi báhá -1 ge teń. Toliq differenciallardıń basqa qásiyetlerinen tómendegileride

$$\int_1^2 dz = z_2 - z_1 = f(x_2, y_2) - f(x_1, y_1) \quad (\text{I.8})$$

isletiledi, yaǵnıy (I.8) degi integral process barıp atırǵan jolına baylanıslı bolmasta, sistemanın tek ǵana baslanǵısh hám aqırǵı jaǵdayları menen belgilenedi.

Buni kerisinshe kórsetiwde ańsat. Eger integraldın mánisi jolına baylanıslı bolmasa, ol jaǵdayda integral astındaǵı shama tolıq diferencial boladı. (I.8) teńlemeden $\oint dz = 0$ ekenligi kelip shıǵadı, yaǵnıy tolıq diferencialdan jabıq aylana boyınsha alınǵan integral nolge teńdur. Barlıq usı qásiyetler termodinamikalıq sistemalardıń parametrlerine xarakterli bolıp, keleshekte qollanıladı.

Tekseriw ushın sorawlar

1. Ximiyalıq termodinamikanıń tiykarǵı wazıypaları nelerden ibarat?
2. Termodinamikanıń qollanıw shegaraları qanday?
3. Termodinamikada qanday matematikalıq apparat qollanıladı?
4. Íssılıq penen temperatura túsinekleri arasında qanday parq bar?
5. Ishki energiya degende neni túsinesiz?
6. Termodinamikanıń nolınshi nızamın túsindir.
7. Termodinamikanıń birinshi nızamı neni uyretedi? Onıń qanday tariypleri bar?
8. Sistema jaǵdayınıń sheksiz kishi ózgerisleri hám aqırǵı ózgeriwi ushın termodinamikanıń 1-nızamınıń ańlatpaların keltir.
9. Málim temperaturalar aralıǵında reaksiya dawamında jıllılıq sıyımlılıǵınıń ózgeriwi noldan kishi. Bul aralıqta temperatura artıwı menen reaksiyanıń jıllılıq effekti qanday ózgeredi? Juwabınızdı formulalar menen dálilleń.
10. Bir atomlı hám eki atomlı gazler adiabatik keńeymekte. Bul gazlerden qaysı biri ushın keńeyiw jumısı úlkenirek boladı? (moller sanı birdey; temperatura bir qıylı shamaǵa kemeygen). Juwaptı dálilleń. Eger bir qıylımoller sanındaǵı zatlardı $296K$ nen $300K$ ge shekem ózgermes basımda qızdırsa, gazsıyaqlızatlar - metan yamasa acetilenlerden qaysı biriniń entalpiyası kóbirek asadı?
11. Izolyaciyalanǵan sistemada vodorodtıń janıw reakciyası nátiyjesinde suyıq suw payda bolsın. Sistemanıń ishki energiyası hám entalpiyası qanday ózgeredi?
12. Eger 2 mol geliydi 1 m^3 kólemli jabıq ıdısda 1^0 ǵa qızdırsa, bul processtıń jumısı nege teń boladı?
13. Termodinamikanıń 1-nızamına tiykarlanıp jıllılıq processtıń funksiyası. Gess nızamı bolsa ximiyalıq reaksiyanıń jıllılıq effekti processtıń jolına baylanıslı emes, deydi. Bul qarama-qarsılıqtı túsintir.
14. Berilgen termodinamikalıq sistemanıń entalpiyası hám ishki energiyası qanday qatnasda ekenligin kórsetiwshi formulanı jazıń. Ximiyalıq reaksiya ushın bul qatnas qanday boladı?
15. Individual zattıń ishki energiyası yamasa entalpiyası temperaturaǵa qanday baylanısqan? Bul baylanıslardıń matematikalıq ańlatpasın jazıń.
16. Ideal gaz ushın C_p hám C_v arasındaǵı baylanıs qanday?

17. Jaǵday teńlemeleri degende neni túsinesiz?
18. Termikalıq koefficientlerdiń mánsi ne?
19. Kalorik koefficientler neni túsindiredi?
20. Termik hám kalorik koefficientler arasında qanday baylanıslılıq bar?
21. Termodinamikalıq sistemaniń energetikalıq balansı degende neni túsinesiz?
bar?

2-TEMA. XIMIYALIQ PROCESSLERDI TEORIYALIQ JAQTAN BASQARIWDA ERISIGEN JETISKENLIKLER REJE.

1. Ximiyalıq processlerdiń óz ózinen barıw imkanıyatları hám baǵdarı
2. Termodinamika
3. Ximiyalıq protsess óz-ózinin barıwı shártleri:

Tábiyatda óz-ózinin baratuǵın processlerdiń baǵıtı nızamlıqların termodinamikanıń ekinshi nızamı kórsetip beredi. Termodinamikanıń birinshi nızamı sistemada túrli energiyalardıń ekvivalentligin hámde sistema qabıl qılıp atırǵan yamasa shıǵarıp atırǵan ıssılıq, atqarılıp atırǵan jumıs hám ishki energiyanıń ózgeriwi arasındaqı baylanıslıqlardı kórsetip, hár qanday processlerdiń energetikalıq balansın ornatsada, bul processlerdiń óz-ózinin barıwı múmkinligi hám baǵdarı haqqında hesh qanday maǵlıwmat bermeydi. Termodinamikanıń birinshi nızamına qarap ıssılıqtıń ıssı deneden suwıq denegge hám kerisinshe ótiw múmkinshiligi birdey bolıp tabıladı. Biraq tábiyatda haqıyqatında baratuǵın real processler málim jóneliske iye ekenligi bizlerge málim. Mısalı, ıssılıq ıssı deneden suwıqqa óz-ózinin ótedi, suyıqlıq biyiklikten tómenggeaǵadı, gaz joqarılaw basımnan kemirekge ótedi, sistemada mudami konsentrasiyalardıń teńlesiwi (diffuziya) gúzetiledi hám jetkilikli dárejedeǵi úlken sistemalarda baratuǵın real processlerde hesh qashan teris process óz-ózinin barmaydı. Barlıq real processler teńsalmaqlıq emes (qayımsız) bolıp tabıladı. Olar joqarı, ayırım jaǵdaylarda úlken tezliklerde baradı, bunda teńsalmaqlıq emes jaǵdaydaǵı sistema ózgerip barıp, teńsalmaqlıqqa jaqınlasadı. Teńsalmaqlıq jaǵdayda process toqtaydı. Hámme teńsalmaqlıq emes processler teńsalmaqlıqqa erisiw baǵdarında óz-ózinin, yaǵnıy sırtqı kúshler tásisiz baradı. Keri baǵıtındaǵı processler sistemani teńsalmaqlıqtan uzaqlastıradı hám olardıń sırtqı kúshler tásisiz barıwı múmkin emesligi anıq. Sistemani teńsalmaqlıq jaǵdayǵa jaqınlastıratuǵın hám átirap ortalıqtıń tásisiz baratuǵın processler **óz-ózinin barıwshı, tábiy** yamasa **oń processler** dep ataladı. Sırtqı tásislersiz óz-ózinin baralmaytuǵın processler, **tábiy bolmaǵan** yamasa **keri processler** dep ataladı. Izolyasiyalangan sistemalarda, sırtqı tásisler ulıwma názerde tutılmaǵanlıǵı sebepli, tek óz-ózinin baratuǵın (oń) processler gúzetiledi.

Processler qaytımlı hám qaytımsız bolıwı múmkin. Eger processdi tuwrı tárepke ǵana emes, bálkimkeri jaǵınada aparıw múmkin bolsa hám bunda sistemada átirap ortalıqda óziniń dáslepki jaǵdayına qaytıp kelse, bunday process qaytımlıprocess dep ataladı. Process júz bergennen keyin sistemanı hám átirap ortalıqtı bir waqıttıń ózinde aldınǵı jaǵdayına qaytarıw múmkin bolmaǵan processler qaytımsız dep ataladı. Qaytımsız processde sistemanı aldınǵı jaǵdayǵa qaytarıw múmkin, biraq átirap ortalıqta qandayda bir ózgerisler qaladı (mısalı, átirap ortalıqta denelerdiń energiyası ózgeredi).

Processtiń qaytımlı yamasa qaytımsız ekenligi bul processdi ótkeriw sharayatları hám usılları menen belgilenedi. Mısalı, ıdıstıń bir bólegine málim muǵdarda gaz jiberilgen, ekinshi bóleginde bolsa, joqarı vakuum payda qılınǵan bolsın. Tosıqtı birden alıp taslasaq, gaz “boslıqqa” keńeyedi. Bul process qaytımsız, sebebi teris processdi ótkeriw ushın (gazdı qısıw ushın) jumıs talap etiledi, jumıstı bolsa átirap ortalıq energiyasınıń ózgeriwi esabına alıw múmkin.

Buı gazdıń keńeyiw processin qaytımlı alıp barıw múmkin: eger gazdı porshen astına jaylastırıp, porshenge berilgen basımdı kemeytiw jolı menen gazdı keńeytirsek hám bunda hár bir waqıtta porshenge berilip atırǵan sırtqı basım gazdıń basımnan sheksiz kishi muǵdarǵa kishi bolsın. Eger porshen inersiyaǵa iye bolmasa hám súykelisiwsiz háreketlense, process qaytımlı boladı. Porshen háreketlenip atırǵanda keńeyip atırǵan gaz belgili jumıs atqaradı. Eger bul jumıs jıynalsa (mısalı, prujina qısılsa), ol jaǵdayda jıynalǵan energiya kerı processge (gazdı qısıwǵa) anıq jetiwi kerek. Qaytımlı processde atqarılıp atırǵan jumıs eń joqarı boladı hám ol maksimal jumıs dep ataladı.

Solay etip, qaytımlı processdi kerı baǵdarda barıwǵa májbúrlaw múmkin, bunda qandayda ǵárezsiz ózgeriwshi (mısalı, basımdı) sheksiz kishi mánisge ózgartiriledi. Qaytımlı processler real processlerdiń ideallastırılıwı bolıp tabıladı. Ámelde oǵan jaqınlasıw múmkin, biraq jetisiw múmkin emes, sebebi salmaqqa iye bolmaǵan hám súykelisiwsiz isleytuǵın porshendi jaratıp bolmaydı. Maksimal jumıs tek qaytımlı processde payda boladı. Bunıń mánisi sonda, sistema qanshelli teńsalmaqlıqǵa jaqın bolsa, sonshelli úlken jumıs alıw múmkin. Bunda bul ózgeris qanshelli qaytımlılıqqa jaqın bolsa, jumıs sonshelliásten islep shıǵıladı, sebebi qaytımlı keńeyiw sheksiz ásten baradı, biraq maksimal muǵdarda jumıs atqarıladı.

Eger ıssı hám suwıq deneler tutastırılса, ol jaǵdayda ıssılıq ıssı deneden suwıqqa ótedi. Bul process termik teńsalmaqlıq ornatılǵansha, yaǵnıy eki dene temperaturaları teńlesgenge shekem baradı hám ol qaytımsız bolıp tabıladı. Vodorod penen kislorod arasındaǵı ximiyalıq reaksiya, onı ápiwayı usılda, mısalı, aralaspanı ushqın menen partlatıw jolı menen ótkerilse, qaytımsız boladı. Biraq bul reaksiya qaytımlı isleytuǵın elektroximiyalıq elementte alıp barılса, qaytımlı boladı.

Ayırım processler haqıyqıy qaytımsız boladı. Olardı hesh qanday jol menen qaytımlı ótkeriw múmkin emes. Bul sonday processler, olardıń barıwında birden-bir nátiyje jumıstıń ıssılıqqa aylanıwı bolıp tabıladı: qattı sirtlarınıń mexanikalıqsúykelisiwi, suyıqlıq hám gazlerdegi ishki súykelisiw, ıssılıq ótkizgishlik hám basqalar.

Hár qanday qaytımsız processlerde sistemadağı basım, temperatura, konsentraciya hám basqa intensiv parametrlerdiń teńlesiwı júz beredi, yaǵnıy energiya hám zat teńirek bólistirilwge umtıladı. Bunday processler energiyanıń dissipasiyası, yaǵnıy energiyanıń shashılıwı delinedi.

Óz-ózinen baratuǵın qaytımsız processler sistemanı teńsalmaqlıq jaǵdayına jaqınlastırıw baǵdarında baradı. Bunnan tısqarı, bul processler ıssılıq uzatılıwı yamasa molekularardıń tártipsiz háreketi menen baylanıslı. Quramalı processde bir basqısh qaytımsız bolsa, pútkil process qaytımsız boladı. Real processlerde bunday basqıshlar súykelisiw, ıssılıq uzatıw yamasa massa uzatıw (diffuziya, konveksiya) processleri bolıp tabıladı. Olardıń nátiyjesinde real processler qaytımsız boladı.

2.2 Ximiyalıq termodinamika

Processlerdiń baǵdarı hám barıw shegaraların anıqlaw ushın termodinamikanıń birinshi nızamı jetkilikli emesligi haqqındaǵı juwmaq termodinamikanıń ekinshi nızamın ornatiwǵa alıp keldi. Termodinamikanıń ekinshi nızamı tábiyattıń ulıwma nızamı bolıp tabıladı hám ol birinshi nızamǵa uqsap pastulat esaplanadı. Termodinamikanıń ekinshi nızamın teoriyalıq keltirip shıǵarıp bolmaydı, ol termodinamikanıń birinshi nızamı sıyaqlı, insaniyat barlıq tájiriyesiniń ulıwmalasıwınan ibarat . Termodinamika ekinshi nızamınıń tastıyıǵı bolıp, odan kelip shıǵatuǵın barlıq juwmaqlardıń házirge shekem tájiriybede tastıyıqlanıp keliwine xızmet etedi. Termodinamikanıń ekinshi nızamı sistemada sol temperatura, basım hám konsentrasiyalarda qaysı process óz-ózinen keta alıwın, onıń qansha jumıs orınlawın, sol sharayatta sistemanıń teńsalmaqlıq jaǵdayı qanday ekenligin kórsetedi. Termodinamikanıń ekinshi nızamınan paydalanıp, qandayda bir processdi ámelge asırıw ushın qanday sharayat jaratıw kerekligin anıqlaw múmkin. Eger termodinamikanıń birinshi nızamı hár qanday sistemaǵa usınıw qılınıwı múmkin bolǵan absolyut nızam bolıp, makro hám mikrosistemalardagı hár qanday processlerge tiyisli bolsa, ekinshi nızam -energiyanıń shashılıw nızamı -statistikalıq tábiyaatqa iye hám kóp sanlı bólekshelerden ibarat, yaǵnıy statistika nızamlarına boysınıwshı sistemalarǵa ǵana usınıw múmkin. Júdá kóp molekularlardan ibarat termodinamikalıq sistema ushın termodinamikanıń ekinshi nızamı isenimli bolıp tabıladı. Biraq ol kem sanlı bólekshelerden ibarat sistemalarǵa qollanganda óziniń mánisin joǵaltadı. Bunday sistemalarda termodinamikanıń ekinshi nızamına qarsı bolǵan processler tájiriybede gúzetiledi. Haqıyqatındada, molekularardıń ıssılıq

tásirindegi xaotik háreketi nátiyjesinde, olardıń júdá kishi kólemdegi sanı mudamı ózgerip turadı. Bunday “tosınarlı” ózgerisler nátiyjesinde sistemanıń qısıqlığı ózgeredi-fluktuasiyalar gúzetiledi. Termodinamikalıq sistemalarda (makrosistemalarda) fluktuasiyalardıń derlik tásiri joq hám olar hesh qanday ról oynamaydı. Termodinamikanıń ekinshi nızamı statistikalıq termodinamikada tolıgıraq fizikalıq kózqarastan tusindiriledi. Ol statistikalıq termodinamika pastulotlarınan keltirilip shıǵarılıwı múmkin.

Termodinamikanıń ekinshi nızamınıń ulıwma tariypleri Karno hám Klauziusdıń izertlewlerinde berilgen. XIX ásirdeń ortasında Klauzius, Maksvell hám Kelvinler bul nızamınıń dúnya júzlik áhmiyetin kórsetti. Termodinamikanıń ekinshi nızamına jaqın pikirlerdi birinshi márte M. V. Lomonosov aytıp ótken. XIX ásirdeń aqırında Maksvell, Bolsman hám Gibbsler termodinamikanıń ekinshi nızamınıń statistikalıq ózgesheligin ornatdı hám statistikalıq mexanikaǵa tiykar salındı. Termodinamikanıń ekinshi nızamın tiykarlaw dwigatellerdeń sapasın jaqsılawǵa qaratılǵan urınıslar menen de baylanıslı. Máńgi dwigateldi qurıw múmkin emesligi anıq bolǵannan keyin, ilimpazlardıń pikirin basqa bir, yaǵnıy deneniń ishki energiyasın jumısqa aylantırıp beretuǵın, barqulla isleytuǵın mashinanı qurıw múmkinbe eken, degen ideya iyelep aldı (mısalı, okeanning suwınanan energiyanı (ıssılıqtı) alıp isleytuǵın dwigatelli paroxod qurıw pikiri). Termodinamikanıń birinshi nızamı, yaǵnıy energetikalıq balans kózqarasınan bunday dwigateldi qurıw múmkin. Bul ideya ámelge asıwınıń áhmiyeti máńgi dwigatel jaratıw menen teń bo'lar edi. Haqıyqatında, adamzat okean suwında, atmosferada hám jer qabıǵında sáwlelengen ıssılıq energiyasınıń sheksiz rezervlerin jumısqa aylandırıw múmkinshiligine iye bolǵanda edi, bul máńgi dwigatel qurıw menen teń áhmiyetli bolar edi. Mısalı, okeanlardıń suwın 0,01 dárejege suwıtıw esabına Jer sharındaǵı sanaat kárxanaların 1500 jıl dawamında támiyinleytuǵın energiyaǵa iye bolar edik. Sol sebeplide bunday mashinanı ekinshi túr máńgi dwigatel dep atadı hám onı qurıwǵa háreket qıldı. Biraq bul urınıslar áwmetsizlikke ushıradı.

Tábiyattıń qandayda bir ulıwma nızamı bar ekenligi hám ol ekinshi túr máńgi dwigateldi jaratıwǵa tosıqlıq etip atırǵanı málim bolıp qaldı. Bul juwmaqtı termodinamika ekinshi nızamınıń ulıwma tariypi dese boladı :

–sistemada hesh qanday ózgeriwsiz, tek ǵana ıssılıq rezervuarınıń ıssılıǵı esabına barqulla tákirarlanatuǵın túrde isleytuǵın mashinanı, yaǵnıy ekinshi túr máńgi dwigateldi qurıp bolmaydı yamasa ekinshi túr máńgi dwigatel, yaǵnıy hesh qanday qosımsha energiya jumsamay turıp, tek átirapdaǵı ortalıqtıń ıssılıǵı esabına jumıs orınlawshı mashina bolıwı múmkin emes (Ostvald tariypi).

Ulıwma tariypden tómendegi juwmaq kelip shıǵadı :

–ıssılıq azıraq qızdırılǵan deneden kóbirek qızdırılǵan denegge óz-ózinenóte almaydı yamasa qandayda bir muǵdardaǵı jumıstı ıssılıqqa aylantırıp turıp,

ıssılıqtı suwıqıpaq deneden ıssıraq denegge ótkeriw ushın sikllik processden paydalanıp bolmaydı.

Bul tariyp 1850 jıl Klauzius tárepinen termodinamikanıń ekinshi nızamınıń tiykarǵı tariypi sıpatında usınıs etilgen. Tóbeson (Kelvin) tárepinen bolsa tómendegi tariyp usınıs etilgen:

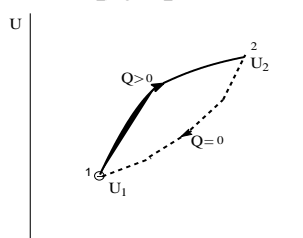
–ıssılıqtı jumısqa aylandırıw ushın deneni suwıtıwdıń ózi jetkilikli emes, jumıstıń ıssılıqqa aylanıwı bolsa processdiń birden-bir nátiyjesi bolıp tabıladı.

Termodinamikanıń ekinshi nızamınıń joqarıdaǵı úsh tariypi ekvivalent bolıp tabıladı, olardan qatar juwmaqlar kelip shıǵadı. Mısalı, izotermik sikldiń jumısı nolǵa teń, bolmasa bul deneniń ıssılıǵın jumısqa aylandırıw, yaǵnıy ekinshi túr máńgi dvigatel qurıw múmkin bolıp qaladı. Termodinamikanıń birinshi nızamı eki qıylı mánisli tariyplerge iye bolsa, yaǵnıy “hesh nárseden jumıs payda bola almaydı” hám “jumıs hesh qanday izsiz joǵalıp ketpeydi”, termodinamikanıń ekinshi nızamınıń tariypleri bir ǵana mániske iye: “rezervuar ıssılıǵın jumısqa tolıq aylantırıp bolmaydı”. Kerisinshe atap ótiw nadurıs, sebebi jumıstı tolıq túrde ıssılıqqa aylandırıwǵa boladı. Bul juwmaq ıssılıq energiyasınıń ózine tánliginen kelip shıǵadı, yaǵnıy ol bólekshelerdiń xaotik háreketiniń jemisi bolıp tabıladı. Energiyanıń basqa túrleri bolsa (mısalı, elektr, jaqtılıq) bólekshelerdiń tártipli háreketi menen baylanıslı. Íssılıq energiyası energiyanıń eń kem nátiyjege iye kórinisi ekenligi tábiyy. Sonıń ushın energiyanıń barlıq túrleri tolıqlıǵınsha ıssılıq energiyasına aylanıwı múmkin (tártipli háreketden múmkinshiligi joqarılaw bolǵan xaotik háreketke). Íssılıq bolsa energiyanıń natıyjeli túrlerine tolıq óte almaydı, sebebi bunday ótiw xaotikden tártipli háreketke óz-ózinen ótiw sıyaqlı múmkinshiligi bolmaǵan halǵa, yaǵnıy sistemanıń múmkinshiligi kóbirek jaǵdaydan múmkinshiligi kemirek jaǵdayǵa óz-ózinen ótiwine tuwrı keler edi. Ulıwma alǵanda, termodinamikanıń ekinshi nızamı sistemanıń ol yamasa bul jaǵdayınıń itimallıǵı menen baylanıslı. Termodinamikanıń ekinshi nızamın, joqarıda aytıp ótilgenindey, túrli kórinistegi energiyalardıń ıssılıq energiyasına áste aqırınlıq penen ótiwi gúzetiliwi energiyanıń shashılıw nızamı, dep te tariyplewimiz múmkin. Termodinamikanıń ekinshi nızamınıń bul tariypinen nadurıs juwmaqlarǵa keliwde múmkin, mısalı, termodinamikanıń ekinshi nızamın sheksiz sistemalarǵa qollaǵanda. Pútkil álemdi yamasa qandayda bir planetanı shegaralanǵan termodinamikalıq sistema dep qabıllaw hám oǵan termodinamikanıń ekinshi nızamın qóllaw nadurıs boladı, sebebi energiyanıń ıssılıqqa tolıq aylanıwı hám ıssılıqtıń óz-ózinen jumısqa aylana almaǵanı sebepli, dunyada háreket toqtaydı, temperatura asıp ketip ıssılıq apatına alıp keledi, degen nadurıs pikirler tuwıladı.

Termodinamikanıń ekinshi nızamınan termodinamikalıq sistemalarda jańa jaǵday funksiyasınıń bar ekenligi kelip shıǵadı. Termodinamikalıq processlerdiń analizi olardı tolıq kórsetiw ushın termodinamikanıń birinshi nızamı jetkilikli

emesligin kórsetdi (birinshi nızamǵa góre energiyaniń saqlanıw nızamına bo'ysingán processler ǵana barıwı múmkin). Biraq tájiriyyede ko'rsetiliwınshe, birinshi nızamǵa bo'ysingán hám $\Delta U = Q - W$ teńlemege ámel etken ayırım processler ámelde barmaydı. Bul bolsa, sistemada qanday da belgisiz funksiya yamasa jaǵday parametriniń bar ekenligi haqqındaǵı juwmaqqa alıp keldi. Bul parametrdiń ma'nisi birinshi nızamǵa tiykarlanıp ámelge asırılıwı múmkin bolǵan túrli processler ushın birdey emes, bul bolsa processlerdiń teń mánisge iye emesligin kórsetedi. Jańa funksiya Klauzius tárepinen **entropiya S** dep ataldı.

Tiykarınan, termodinamikanıń ekinshi nızamı ıssılıq mashinaları ushın tariyplengen hám olardıń jumısında bul nızam ásirese ayqın kórinedi. Usınıń sebebinen házirgi waqıtta termodinamikanıń ekinshi nızamın qarap shıǵıw ıssılıq mashinaların analiz etiwden baslanadı (Karno sikli). Bul bolsa, ekinshi nızam tek ıssılıq mashinaları jumısın ańlatatuǵın jeke nızamlıq degen pikir tuwdıradı. Tiykarında, bul tábiyattıń ulıwma nızamı bolıp, energiyaniń saqlanıw nızamınan keyingi fundamental nızam bolıp tabıladı. Termodinamikanıń ekinshi nızamın ıssılıq mashinaların analiz etpestande shıǵarıw múmkin. Termodinamikalıq sistemada jańa jaǵday funksiyası bar ekenin Karateodori Principi (ayırım jaǵdaylarǵa adiabatik jetise almaslıq) jaqsı túsintiredi. Tómendegi processdi kórip shıǵamız (I. 1-súwret).



Process jolı

I.1-rasm. Karateodori prinsipin keltiripshıǵarıw.

Sistema bir jaǵdaydan ekinshisine ıssılıq jutilıwı menen ótsin. Ekinshi jaǵdaydan birinshisine adiabatik processde ótiw mumkin dep oylaymız. Tuwrı hám kerijollar ushın termodinamikanıń birinshi nızamı boyınsha,

$$Q = \Delta U + W_1 \quad (I.125)$$

$$O = -\Delta U + W_2 \quad (I.126)$$

Bulardan aylanba process ushın:

$$Q = (W_1 + W_2) \quad (I.127)$$

Kórilip atırǵan processde ıssılıq jutilıp atırǵanı ushın ($Q > 0$), siklik processdegi ulıwma jumıs nolden úlken

$$(W_1 + W_2) > 0 \quad (I.128)$$

boladı.

Solay etip, siklik processtiń nátiyjesi: sistema baslanǵısh 1-jaǵdayǵa qayttı hám sistema jutqan ıssılıqtıń hámmesi tolıq jumısqa aylandı. Bul bolsa termodinamikanıń ekinshi nızamınıń Tomson tariypine qarama-qarsı boladı (ıssılıqtıń hámmesi jumısqa aylanıwı múmkin emes). Sonday eken,

termodinamikalıq sistemaniń qálegen jaǵdayı qasında sonday basqa jaǵdaylar boladı, olarǵa adiabatik jol menen, yaǵnıy ıssılıq uzatpasdan ótip bolmaydı.

Karateodori principinen tek jańa jaǵday funksiyası bar ekenligi emes, bálkim bul funksiyaniń ıssılıq penen baylanıslılıǵıda kelip shıǵadı. Haqıyqatında, eger sistema 1-jaǵdaydan 2-jaǵdayǵa ıssılıq jutıw menen ótken bolsa, ne ushın baslanǵısh jaǵdayǵa ıssılıq almasbastan kele almaydı? ıssılıq jaǵday funksiyası emes, bálkim ol energiya uzatıwdıń túri bolıp tabıladı. Sistemaǵa ıssılıq kórinisindegi málim muǵdardaǵı energiya uzatılǵan bolsa, ol jaǵdayda sistemadan tap sol muǵdardaǵı energiyanı jumıs kórinisinde alıw hám usınıń menen sistemani aldınǵı jaǵdayına keltiriw múmkin sıyaqlı bolıp tuyıladı. Biraq Karateodori principini buniń múmkin emesligin, yaǵnıy Tomson tariypine qarsı processdi júz bere almaslıǵın kórsetedi. Sonday eken, ıssılıqtıń ózi jaǵday funksiyası bolmasada, sistemaǵa berilgen ıssılıq jaǵday funksiyasın, yaǵnıy entropiyanı ózertiredi. Entropiyanı bolsa sistemaǵa ıssılıq uzatpasdan turıp aldınǵı mańisine keltirip bolmaydı. Bunnan entropiyanıń ózgeriwi sistemaǵa berilip atırǵan ıssılıqtıń funksiyası ekenligi $\Delta S = f(Q)$ kelip shıǵadı.

I. 18. Karno sikli hám entropiya

Joqarıda aytıp ótkilgenindey, termodinamikalıq processlerdi tolıq túsindiriw ushın energiyanıń saqlanıw nızamı jetkilikli bolmaydı. Tájiriyebe kórsetiwishe, termodinamikanıń 1-nızamına boysınǵan ayırım processlerdi ámelge asırıp bolmaydı. Óytkeni sistemada taǵı qandayda bir jaǵday parametrleriniń bar ekenligi bolıwı múmkin. Klauzius bul jańa funksiyani S entropiya dep atadı. Termodinamikanıń 2-nızamı hám entropiya túsiniǵi ıssılıq mashinalarınıń jumısın analiz qılıwda ayqın kórinedi, sol sebepli bul nızam eń dáslep ıssılıq mashinalarına tiyisli bolǵan (Karno sikli). Biraq termodinamikanıń 2-nızamı tábiyattıń ulıwma nızamı ekenligin taǵı bir márte aytıp ótemiz. Onı ıssılıq mashinalarınıń analizinen erkin túrdede keltirip shıǵarıw múmkinligin Karateodori principinde kórdik. Biraq Karno siklining analizi bizge termodinamikanıń 2-nızamınıń analitikalıq ańlatpasın beredi hám entropiya túsiniǵiniń túpkilikli mánisin ańlawǵa alıp keledi.

Termodinamikanıń 2-nızamınıń úyreniliwi eń quramalı bolǵan nızamlarǵa kiritiliwiniń bir qatar sebepleri bar. Olardan birinshisi sonnan ibarat, termodinamikanıń 2-nızamın aldın ashıw hám qandayda oy-pikir júrgiziw, yaǵnıy ıssılıq mashinalarınıń ózgeshelikleri haqqındaǵı pastulat kórinisinde tariyplew hám odan juwmaq retinde jańa jaǵday funksiyası $-S$ entropiyanıń bar ekenligin keltirip shıǵarıw kerek edi. Bunday pastulat retinde joqarıda keltirilgen tariypler xızmet etedi. Biraq bul tariyplerdiń hesh birinde entropiya haqqında qandayda bir sóz joq. Termodinamikanıń ekinshi nızamınıń túpkilikli mánisiniń, yaǵnıy jańa jaǵday funksiyasınıń pánge kiritiliwi baslanǵısh pastulatdan talay uzın oy-pikirler júrgiziw arqalı ámelge asırıladı. Pastulattıń ózinen bolsa jańa jaǵday funksiyasınıń bar

ekenligi haqqında juwmaq shıǵarıp bolmaydı. Bunnan tısqarı, birinshi qarawda bir-birine ulıwma uqsamaǵan bir qatar atap ótiwler bar, olardıń hámmesi óz-ara ekvivalent bolıp, termodinamikanıń ekinshi nızamınıń tariypi bola aladı. Bunday jaǵday kelip shıǵıwınıń sebebi, haqıyqatında baslanǵısh pastulatlarǵa salıstırǵanda olardan kelip shıǵatuǵın

$$\delta Q = T dS \quad (\text{I. 129})$$

juwmaqtıń áhmiyeti joqarılaw ekenliginde boladı. Entropiyanı tikkeley ólshep bolmaslıq qosımsha qıyınshılıqlardı jaratadı. Termodinamikada entropiya haqqındaǵı informaciyalardıń birden-bir deregi (I.129) teńlemesiesaplanadı. Entropiyanı fizikalıq parametr sıpatında qabıllaw qıyınshılıǵınıń basqa sebebede bar. Makroskopikalıq sistema ishki energiyasınıń ózgeriwın, tap entropiya sıyaqlı, ólshep bolmaydı, onı tek esaplap tabıw múmkin. Soǵan qaramastan, termodinamikada energiyanı túsindiriw qıyınshılıqlar tuwdırmaydı, sebebi energiya hár bir erkin bólekshe ushın tiyisli bolıp tabıladı hám pútkil bir sistemanıń energiyasın qandayda bir jıyındı sıpatında qabıllaw ańsat. Energiyadan parqı, entropiya erkin bólekshelerdiń ózgesheliklerin emes, bálkim molekulalardıń statistikalıqlıqtoplamaqasıyetlerin kórsetedi. Erkin bólekshe entropiyaǵa iye emes. Mine sol sebepli, S entropiya teoriyalıq fizikanıń eń quramalı parametrlerinen biri esaplanadı.

Entropiyanıń jańa termodinamikalıq parametrisıpatındaǵı matematikalıq qásiyetleri onıń ıssılıq almasıw hádiyselerinde jaǵday koordinatası wazıypasın atqarıwında boladı. Bul bolsa ıssılıqtı qálegen túrdegi ulıwmalasqan jumıs kórinisinde jazıw múmkinshiligin beredi hám bunıń nátiyjesinde ıssılıq hám jumıstıń ekvivalentligi haqqındaǵı pikirler jánede tereńlesedi. ıssılıq hám jumıs tek bir-birine ótip qoymasdan, bálkim sistemanıń intensiv hám ekstensiv parametrleri menen birdey baylanısqa boladı.

Entropiyanı jańa jaǵday funksiyası sıpatında belgileytuǵın termodinamikanıń tiykarǵı teńlemesi (I. 129), joqarıda aytıp ótkenimizdey, biraz quramalı usılda alınǵan. Entropiyanı tikkeley ólshep bolmaǵanlıǵı sebepli, (I. 129) teńleme menen ańlatılıwshı aldın belgisiz bolǵan tábiyat nızamınıń bar ekenligi, bul nızamnan kelip shıqqan juwmaqlardan paydalanıp, ıssılıq mashinaları teoriyasında ashılǵan. Matematikalıq kózqarastan S jaǵday funksiyası bar ekenligin kerekli hám jetkilikli shárti tómendegishe

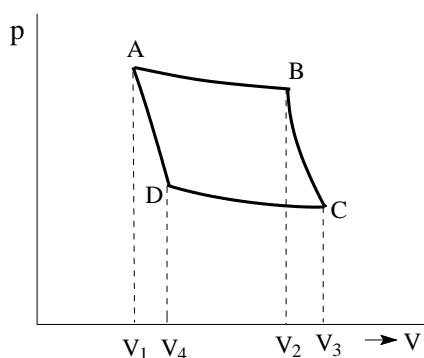
$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (\text{I. 130})$$

Bunday jazıw integral astındaǵı ańlatpa qandayda bir funksiyanıń differencialı ekenligin ańlatadı. Bunda $\oint \delta Q$ integralı nolge teń bolmaǵan qálegen mánislerdi qabıllawı múmkin. Integrallardı cikli boyınsha kórip shıǵıw úyrenilip atırǵan sistemalardıń ózgesheliklerin izertlep atırǵanda entropiyanı ayqın kórinisde

kiritpeslik múmkinshiligin beredi. Mexanikalıq hám ıssılıq erkinlik dárejesine iye bolǵan sistemalar ushın \oint integral ańlatpasına cikl boyınsha isleytuǵın ıssılıq mashinası sáykes keledi. Jumıs hám ıssılıqtı anıq esaplaw múmkin bolǵan qaytımlıcklık processlerdi kórip shıǵamız. Ideal gaz, Van-der-Vaals gazı hám jaǵday teńlemeleri málim bolǵan basqa gazlar ushın tuwrıdan-tuwrı esaplawlardıń kórsetiwishe, qálegen cikl boyınsha bul integral nolge teń. 1864 jılda Klauzius cikllik processde qollanılıp atırǵan zattıń tábiyatına qaramastan bul nátiyjeni ulıwma kóriniste alıw múmkin ekenligin kórsetip berdi. Biraq, aldınǵa ótip ketpesden, eń dáslep, Karnonıń 1824 jıldaǵı ıssılıq mashinasınıń paydalı jumıs koefficienti haqqındaǵı izertlewine hám házir Karno cikli dep atalǵan arnawlı ciklgemurajat etemiz. Bul cikl ıssılıq hám jumıstı esaplawdıń ápiwayılıǵı menen ájayıp bolıp, mudami termodinamikada talqılaw etiledi, negizinde, Karno cikli ideal bolıp, hesh qanday real ıssılıq mashinası bunday cikl boyınsha islemewin atap ótiwimiz kerek (texnikalıq termodinamikada porshenli puw mashinalarında Renkin cikli hám ishki janıw dvigatellerinde Dizel cikli kórip shıǵıladı).

Ulıwma, ıssılıq jumısqa aylana aladı. Biraq, ısıtǵıshdan alınǵan ıssılıqtı jumısqa putkilley aylandırıp bolmaydı, sebebi ıssılıqtıń bir bólegi suwıtqıshdı ısıtıwıw ushın jumısaladı. Sonday eken, ıssılıq jumısqa aylanıp atırǵan waqıtta ısıtǵısh suwıwı menen birge, qandayda bir suwıtǵısh, ıssılıqtıń jumısqa aylanbaytuǵın bólegi esabınan jılıwı kerek. Bunı Karno cikli analizinde ayqın kóriw múmkin.

Ideal ıssılıq mashinası bar depoylayıq, ol jaǵdayda ideal gazden paydalanayıq. Mashina málim bir ısıtǵıshdan alınıp atırǵan ıssılıq esabınan jumıs atqarap atırǵan bolsın. Jumıs ciklli orınlansın hám ondaǵı hár bir process izbe-iz júz beretuǵın tómendegi 4 bólekten ibarat dep alayıq (I. 2-súwret):



1. Gazdıń izotermik keńeyiwı: AB qıysıq.
2. Gazdıń adiabatik keńeyiwı: BC qıysıq.
3. Gazdıń izotermik qısılıwı: CD qıysıq.
4. Gazdıń adiabatik qısılıwı: DA qıysıq.

Processde 1 mol ideal gaz qatnasıp atır.

Baslanǵısh jaǵdaydaǵı (A) gazdıń temperaturası T_1 , basımı p_1 hám kólemi V_1 bolsın. Temperaturası

I. 2-súwret. Karno cikli.

T_1 bolǵan ısıtǵıshdan alınıp atırǵan ıssılıq esabınan gaz V_1 den V_2 ge shekem izotermik keńeysin. Keńeyiw izotermik bolǵanı ushın gazdıń ishki energiyası ózgermeydi, keńeyiw jumısı (W_1) bolsa ısıtǵıshdan alınıp atırǵan ıssılıq (Q_1) esabınan orınlanadı:

$$Q_1 = W_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (W_1 > 0) \quad (\text{I.131})$$

Súwrette bul jumıs AB V_2 V_1 júzesine teń. Bul process AB izoterma menenańlatılǵan.

B noqatqa kelgen gazdı ısıtǵıshdan ajıratıp, adiabatik keńeytemiz. Adiabatik processde gaz ıssılıq alalmaydı hám barlıq jumıs gaz ishki energiyasınıń azayıwı esabına atqarıladı. Ishki energiyanıń azayıwı áqibetinde gazdıń temperaturası T_2 ge túsedı, kólem bolsa V_3 bolıp qaladı. Temperaturanıń azayıwı onsha úlken bolmaǵanı ushın bul intervalda ıssılıq sıyımlılıǵı C_V nı ózgermeytuǵın dep alıw múmkin. Ol jaǵdayda ishki energiyanıń ózgeriwi:

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1) (\Delta U < 0) \quad (I.132)$$

hám orınlanǵan jumıs:

$$W_2 = -\Delta U = C_V(T_1 - T_2) \quad (W_2 > 0) \quad (I.133)$$

boladı. Jumıs BCV_3V_2 júzesine teń. Process BC adiabatata menenańlatılǵan.

Gazge temperaturası T_2 bolǵan suwıtǵıshdı jaqınlastıramız jáne onı sol temperaturada CD boyınsha izotermik qısamız. Qısıwdı gazdıń kólemi V_4 ke shekem kamaygenshe, yaǵnıy D noqatqa shekem dawam ettiremiz. Gaz izotermik qısılǵanı ushın onıń ishki energiyası ózgermay qaladı. Gazdı qısıw ushın jum salǵan W_3 jumıs tolıq ıssılıqqa aylanadı hám suwıtqıshǵaǵa jutıladı. Onıń muǵdarı :

$$-Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = W_3 = -RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \quad (W_3 < 0) \quad (I.134)$$

boladı. Suwretde W_3 jumıs CDV_4V_3 júzege teń boladı. CD izoterma bul processdi ańlatadı. D noqatda gazden suwıtǵıshdı ajıratıp, gazdı adiabatik qısamız. Nátiyjede, gaz kólemi V_1 , temperaturası T_1 , basımı p bolǵan baslanǵısh jaǵdayǵa keledi.

Adiabatik qısıw waqtında orınlanǵan jumıs W_4 gazdıń ishki energiyasınıń asırıwǵa ketedi:

$$W_4 = \Delta U = C_V(T_1 - T_2) (W_4 < 0; \Delta U > 0) \quad (I.135)$$

W_4 jumısı súwrette DAV_1V_4 júzesine teń, process DA adiabatata menenańlatılǵan.

Tórt processdi ulıwmalastırsaq, olar tolıq aylanba processdi quraydı hám sol sebepli gazdıń ishki energiyası ózgermeydi. ısıtǵıshdan alınǵan hám suwıtǵıshǵa berilgen ıssılıqlar ayırması orınlanǵan ulıwma jumısqa **teń boladı**:

$$W = Q_1 - Q_2 = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 \quad (I.136)$$

W_2 menen W_4 shamalıq jaǵınan teń, biraq belgi jaǵınan qarama-qarsı ekenligin esapqaalsaq,

$$W = Q_1 - Q_2 = W_1 + W_3 \quad (I.137)$$

$$Q_1 - Q_2 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \quad (I.138)$$

kelipshıǵadı. BC hám DA adiabatik processlerge Puasson formulalarını usınsaq,

$$BC \text{ boyınsha: } T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \quad (I.139)$$

$$DA \text{ boyınsha: } T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad (\text{I.140})$$

boladı, olardı bir-birine bóliphám γ -Idárejeli túbirinalsaq,

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (\text{I.141})$$

ekenligi dálillenedi. Bunı (I.138) ge qoysaq,

$$W = Q_1 - Q_2 = R (T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{I.142})$$

payda boladı. Bul jumıs $ABCD$ júzesine teń.

Bulańlatpanıń shep tárepin Q_1 ge, oń tárepin bolsa oğan teń bolğan $RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$ ge

bólip, tómendegini payda qılamız:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}}{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} \quad \text{yamasa} \quad \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (\text{I.143})$$

$Q_1 - Q_2$ ısıtışdan alınğan ısılıq dıń jumısğa aylanğan bólegin kórsetedi. Onıń Q_1 ge bolğan qatnası paydalı jumıs koefficienti (FIK) η delinedi. Sonlıqdan, (I.143) ańlatpanıń oń bólegide paydalı jumıs koefficienti. Sonıń ushın

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{W}{Q_1} \quad (\text{I.144})$$

boladı. FIK 0 den 1 ge shekemózgeredi: $T_1 = T_2$ de $\eta = 0$ hám $T_2 = 0$ de $\eta = 1$ boladı. Biraq η hesh qashan 1 ge teń bola almaydı, sebebi suwıtış dıń temperaturası T_2 absolyut nolge erise almaydı (termodinamikanıń 3-nızamı boyınsha). Demek, ideal gaz ushın Karno ciklinde mashinanıń paydalı jumıs koefficienti tek ǵana T_1 hám T_2 temperaturalarda ǵana baylanıslı eken (Karno lemması).

Keyinirek Klauzius (I. 144) ańlatpanıń (I. 130) ǵa ekvivalent ekenligin hám paydalı jumıs koefficienti menen jańa jaǵday funksiyası bolğan entropiyanıń baylanıslılıǵın kórsetip berdi. Entropiyanıń ózgesheliklerin úyrenip atırǵanda jabıq kontur boyınsha integraldan (I. 130) ısılıq mashinasınıń paydalı jumıs koefficientine (I. 144) ótiwimizning mánsi de jańa jaǵday funksiyasınıń bar ekenligin tájiriyyede tastıyıqlawdan ibarat edi. Klauzius 1864 jılı ideal gazler ushın alınğan qatnaslar ısılıq mashinalarında qollanǵan basqa zatlar ushında ádalatlı ekenligin óziniń teoremasında aytıp ótdi: qaytımlı isleytuǵın ısılıq mashinasınıń paydalı jumıs koefficienti qollanılıp atırǵan zattıń tábiyatına baylanıslı bolmasdan, tek ısıtış hám suwıtış dıń temperaturalarına ǵana baylanıslı boladı.

Alınğan nátiyjelerdiń universal ózgeshelikke iye ekenligin tastıyıqlaw ushın bolsa termodinamikanıń ekinshi nızamın tariyplew zárúrshiligi tuwılǵan. Ekinshi túr máńgi dvigatel diń múmkin emesligin Klauzius (1850) óz-ózinen málim dep o'ylanǵan hám tek 1864 jıldıǵana tábiyattıń belgisiz bolǵan ulıwma nızamı haqqında

gáp ketip atırǵanlıǵın túsini jetken. Klauzius termodinamikanıń ekinshi nızamın tómendegishe tariypledi: tómen temperaturalı denelerden temperaturası joqarılaw denelerge kompensasiyalanbaǵan ıssılıqtıń ótiwi múmkin emes. Házirgi kúnde basqa tariypler de kóp, biraq olardan eń ápiwayısı Tomsonǵa tiyisli. Ol tómendegishe: temperaturası eń kishi bolǵan deneni suwıtıwǵa tıykarlanıp, barqulla isleytuǵın ıssılıq mashinasın qurıw múmkin emes. Osvald onı jáne qısqartirdi: ekinshi tur máńgi dvigateldiń bolıwı múmkin emes.

3-TEMA. TERMODINAMIK POTENCIYALLAR HÁM XARAKTERISTIKALIQ FUNKCIYALAR HÁM OLAR ARASINDAǵI QATNASLAR

1. Termodinamik potenciallar hám xarakteristikalıq funkciyalar. Ximiyalıq potenciallar
2. Termodinamika nızamların túrli fizikalıq hám ximiyalıq nızamlarǵa qollanıw. Fazalıq teńsalmaqlıq

Aldın aytıp ótkenimizdey, izolyaciyanıń sistemalarda óz-ózinen baratuǵın processlerdiń baǵdarın hám teńsalmaqlıq shártlerin termodinamikanıń ekinshi nızamı tiykarında entropiyanıń maksimal mańisi boyınsha aldınnan aytıw múmkin. Biraq ámeliyatda izolyaciyanıń sistemalardan kóbirek paydalanıladı. Bunday sistemalardaǵı teńsalmaqlıqtı esaplaw ushın termodinamikaǵa bir neshe jańa jaǵday funksiyaları kiritilgen.

Ximiyalıq texnologiyadaǵı kóplegen processler ashıq úskelerde alıp barılǵanda ózgermes basım hám temperaturada, eger jabıq úskelerde alıp barılsa (mısalı, avtoklavda), ózgermes kólem hám temperaturada júredi. Bunda processin baǵdarın hám sistemada teńsalmaqlıq jaǵdayın $p=const$ hám $T=const$ da Gibbs energiyası arqalı, $V=const$ hám $T=const$ da Gelmgols energiyası boyınsha belgilenedi. Óytkeni izolyaciyanıń sistemalarda entropiyanı teńsalmaqlıqtıń hám process baǵdarınıń kriteriyası sıpatında isletiwdiń qolaysızlıǵı bolıp tabıladı, sebebi izolyaciyanıń sistemalardı kórip shıǵıw úlken qıyınshılıqlardı tuwdıradı. Biraq, entropiya járdeminde basqa funksiyalardı, yaǵnıy Gibbs hám Gelmgols energiyaların esaplaw múmkin, olar bolsa teńsalmaqlıqtıń hám process baǵdarınıń kriteriyaları bolıp tabıladı. Kóp ádebiyatlarda Gibbs energiyası G hám Gelmgols energiyası F háripleri arqalı belgilenedi hám túrlishe atlar menen ataladı: erkin energiya, azat energiya, ózgermes basımдаǵı energiya yamasa erkin entalpiya, izobar-izotermik potensial $G=f(p, T)$ hám ózgermes kólemдеги energiya, erkin ishki energiya, izoxor-izotermik potensial $F=f(V, T)$ yamasa termodinamikalıq potenciallar dep ataladı. Olardıń hám basqa termodinamikalıq potenciallardıń mánisin analiz etemiz.

Hár qanday termodinamikalıq sistemada barıwı múmkin bolǵan processlerdiń maksimal paydalı jumısı nolge teń bolǵandaǵana teńsalmaqlıq ornatıladı. Belgili,

processtín ulıwma jumısı δW paydalı isten $\delta W'$ hám mexanikalıq keńeyiw jumısından pdV ibarat esaplanadı:

$$\delta W = \delta W' + pdV \quad (I.210)$$

Qaytımlı processde paydalı jumıs eń úlken mánisge iye:

$$\delta W'_{max} = \delta W'_{max} + pdV \quad (I.211)$$

Ulıwmalıq jaǵdayda maksimal paydalı jumıs processtín qanday ótkeriliwine baylanıslı, ol tolıq differencial emes. Ayırım sharayatlarda qaytımlı processtín maksimal paydalı jumısı jolǵa baylanıslı bolmasdan, tek sistemalıń baslanǵısh hám aqırǵı jaǵdayına baylanıslı, yaǵnıy maksimal paydalı jumıs processde málim jaǵday funksiyasınıń azayıwına teń. Ayırması maksimal paydalı jumısqa teń bolǵan bunday jaǵday funksiyaları termodinamikalıq potenciallar dep ataladı. Bul funksiyalardıń kórinisi processlerdi ámelge asırıw sharayatlarına baylanıslı.

Termodinamikanıń birinshi hám ekinshi nızamlarınan :

$$\delta Q = TdS = dU + \delta W'_{max} = dU + \delta W'_{max} + pdV \quad (I.212)$$

$$\delta W'_{max} = TdS - dU - pdV \quad (I.213)$$

$$\text{V hám } S = \text{constda } \delta W'_{max} = -dU; \quad W'_{max} = -\Delta U \quad (I.214)$$

yaǵnıy ishki energiya izoxor-izoentropiya termodinamikalıq potensial esaplanadı. Usı sharayatlarda

$$\delta W'_{max} = >0; \quad dU < 0 \quad (I.215)$$

bolǵan processler óz-ózinen baradı. Haqıyqıy teńsalmaqlıq

$$U = \min, \quad dU = 0, \quad d^2U > 0 \quad (I.216)$$

da ornatıladı.

phám $S = \text{constda}$ (I.213) den

$$\delta W'_{max} = -dU - d(pV) = -d(U + pV) = -dH \quad (I.217)$$

$$W'_{max} = -\Delta H \quad (I.218),$$

yaǵnıy entalpiya izobar-izoentropiya termodinamikalıq potensial boladı.

$$\delta W'_{max} > 0 \text{ hám } dH < 0 \quad (I.219)$$

bolǵan processler óz-ózinen baradı. Teńsalmaqlıq shárti:

$$H = \min \text{ yamasa } dH = 0, \quad d^2H > 0 \quad (I.220)$$

Kórip shıǵılǵan U hám H funksiyaları ximiyalıq termodinamikada kem qollanıladı, sebebi olardı potensial bolıwı ushın talap etilgen sharayatlarda ámelge asırıp bolmaydı. Ximiyalıq termodinamika ushın $V = \text{const}$ hám $T = \text{const}$ yamasa $p = \text{const}$ hám $T = \text{const}$ bolǵan funksiyalar úlken áhmiyetke iye, sebebi ximiyalıq processler sol parametrlardıń turaqlılıǵında ótkeriledi.

$V = \text{const}$ hám $T = \text{const}$ de (I.213) teńleme tómendegi kórinisti aladı :

$$\delta W'_{max} = -dU + d(TS) = -d(U - TS) = -dF \quad (I.221)$$

bul jerde $F = U - TS$ (I.222)

jaǵday funksiyası, izoxor-izotermik potensial, sistemanıń erkin energiyası depde ataladı. Bul at ishki energiyanı $U=F+TS$ (I.222), kórinisindede ańlatıw múmkinliginen kiritilgen: F –izotermik túrde tolıq jumısqa aylandırıw múmkin bolǵan ishki energiyanıń bir bólegi; TS –baylanısqaqan energiya, ol jumısqa aylana almaydı. (I. 221) dan:

$$dF=dU-TdS-SdT \quad (I.223)$$

hám termodinamika nızamlarınand $dU=TdS-pdV$ bolǵanı ushın, usımánisdi (I.223) ǵa qoyıp qısqartırıwdıámelgeasırmaq,

$$dF = -SdT - pdV \quad (I.224)$$

termodinamikanıń fundamental teńlemelerinen birin keltiripshıǵaramız. (I.221) teńlemeden

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad I.(225)$$

hám $\delta W'_{max} = -\Delta F$ ekenligi kelipshıǵadı. $dF < 0$ bolǵanda processóz-ózinin baradı hám $F = min$ mánisge erisgendeteńsalmaq qornatıladı hám $dF = 0$, $d^2F > 0$ boladı.

$p = const$ hám $T = const$ da (I. 213) teńlemetómen degi korinisdi aladı:

$$\delta W'_{max} = -dU + d(TS) - d(pV) = -d(U - TS + pV) = -dG \quad (I.226)$$

bul jerde $G = U - TS + pV$ (I.227)

jaǵday funkciyası, izobar-izotermik potensial. (I.227)ni differenciallasaq,

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp \quad (I.228)$$

hám termodinamika nızamlarınan $dU = TdS - pdV$ mánisdi (I.228) qoyıp qısqartırıwlarıámelgeasırmaq, $dG = -SdT + Vdp$ (I.229)

termodinamikanıńjáne bir fundamental teńlemesin keltiripshıǵaramız. (I.227) teńlemede

$$H = U + pV \quad (I.230)$$

dep belgilesek, izobar-izotermik potenisaldıńjáne bir kórinisin

$$G = H - TS \quad (I.231)$$

hám onıń ózgeriwi ushın

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (I.232)$$

teńlemeni alamız. (I.226) teńlemeden $W'_{max} = -\Delta G$ ekenligin hám $dG < 0$ de processóz-ózinin barıwın aytıwımız múmkin. Sistemanıń teńsalmaq shárti $G = min$; $dG = 0$ hám $d^2G > 0$ getuwrı keledi.

I. 22. Xarakteristikalıq funkciyalar

Barlıq kórip shıǵılǵan termodinamikalıq potenciallar tábiy sharayatlarda xarakteristikalıq funkciyalar boladı. Olardıń bunday atalıwına sebep, funkciyanıń ózi yamasa onıń tábiy parametrler boyınsha tuwındıları arqalı zattıń barlıq termodinamikalıq ózgesheliklerin ashıq ańlatıw múmkinligi bolıp tabıladı. Biraq xarakteristikalıq funkciyalardı tańlawda onıń qolay bolıwına itibar beriw kerek. Mısalı, $U = f(V, S)$ va $H = f(p, S)$ bolǵanı ushın U hám H lardan xarakteristikalıq

funkciya sıpatında paydalanıw qıyınshılıq tuwdıradı, sebebi entropiyanı tuwrıdan-tuwrı ólshew múmkinshiligine iye emespiz. Tap sonday entropiyadanda xarakteristik alıq funkciya sıpatında paydalanıw qolaysız, sebebi $S=f(V,U)$ bolǵanı ushın, ishki energiyanı tikkeley anıqlaw múmkinshiligi joq. Sol sebepli xarakteristikalıq funkciya sıpatında kóbinese Gibbs hám Gelmgols energiyalarınan paydalanıladı, sebebi olar anıqlaw ańsat bolǵan tábiyy V,p,T shamalardıń funkciyaları bolıp tabıladı.

$G=f(p,T)$ hám $F=f(V,T)$ funkciyaların kóripshıǵamız. Bul funkciyalardıń tolıq diferencialın jazamız:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp \quad (\text{I.233})$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV \quad (\text{I.234})$$

Termodinamikanıń birinshi hám ekinshi nızamlarınıń teńlemelerinen qaytımlı processler ushın (sistemada tek sırtqı basım kúshlerine qarsı jumıs atqarılıp atırǵan eń ápiwayı jaǵdaydı kórip shıǵamız) joqarıda keltirilgen (I.224) hám (I.229) teńlemelerdi (I.233) hám (I.234) teńlemeler menen salıstırsaq:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad (\text{I.235})$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p \quad (\text{I.236})$$

ańlatpalardı alamız. (I.235) hám (I.236) teńlemelerdegi funksiyalar xarakteristikalıq funksiyalar bolıp, olar sistemanıń termodinamikalıq ózgesheliklerin ashıq ańlatadı. Mısalı, (I.235) teńlemelerden:

–ózgemes basımda sistema temperaturası artıwı menen Gibbs energiyası azayıwınıń ólshewi entropiya bolıp tabıladı, yaǵnıy $-\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = S$ (keri belgi entropiya artıwı menen erkin energiyanıń azayıwın kórsetedi);

–ózgemes temperaturada sistema basımı artıwı menen Gibbs energiyası artıwınıń ólshewi kólem bolıp tabıladı.

Tap sonday (I.233) teńlemelerden Gelmgols energiyasınıń ózgemes kólemde temperaturaǵa yamasa ózgemes temperaturada kólemge baylanıslı túrde azayıwı entropiya hám basımlar arqalı ashıq ańlatıladı. (I.235) hám (I.236) teńlemelerden entropiyanıń kólem hám basım boyınsha tuwındıların ańsat tabıw múmkin. Onıń ushın tuwındılardı qarama-qarsı teńlep, (I.235) teńlemeden $\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ hám

(I.236) teńlemeden $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ tuwındılardı tabamız, yaǵnıy entropiyanıń túrli

processlerde ózgeriwin kórip shıǵıp atırǵanda keltirip shıǵarılǵan teńlemelerdi basqa jol menen aldıq. Termodinamikalıq funkciyalardı baylanıstırıwshı bunday teńlemeler júdá kóp. Olardıń kóbisi N. P. Suworov tárepinen kestege jıynalǵan, odan qálegen $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z$ kórinistegi tuwındını ($Z=const$) tabıw múmkin. Onıń ushın $Z=const$ ǵa tuwrı keliwshi ústinnen ∂x ǵa tuwrı keletuǵın ańlatpanı qatardan tawıp, basqa qatardan tabılǵan ∂y ǵa tuwrı kelgen mánisge bólinedi. Mısalı, $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$ tuwındı ushın ∂G ni $p=const$ penen kesilissen qawsırmasın alamız hám ondaǵı ańlatpanı, yaǵnıy $-S$ nı, qawsırmanıń suwretine hám ∂T nı $p=const$ penen kesilissen qawsırmasın alıp, ondaǵı ańlatpanı, yaǵnıy 1 ni, qawsırmanıń (indeks) bólimine jazamız :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \frac{-S}{1} = -S. \text{ Tap sonday } \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = \frac{-V}{-1} = V \text{ nátiyenide}$$

keltiripshıǵarıw múmkin.

(I.235) hám (I.236) teńlemelerden ideal gaz ushın G hám F funkciyalardıń $T=const$ daǵı ańlatpaların tabıw múmkin:

$$dG = Vdp = RT \frac{dp}{p}; \quad G = G_o + RT \ln p; \quad \Delta G = G_2 - G_1 = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (\text{I.237})$$

$$dF = -pdV = -\frac{RT}{V} dV; \quad F = F_o - RT \ln V; \quad \Delta F = F_2 - F_1 = RT \ln \frac{V_1}{V_2} \quad (\text{I.238})$$

(I.235) hám (I.236) teńlemeler ximiyalıq termodinamikanıń bir neshe áhmiyetli teńlemelerinkeltiripshıǵarıwǵa imkaniyat beredi. Gibbs yasa Gelmgols energiyalarınń ózgeriwi $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (I.226) hám $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ (I.232) teńlikler menen ańlatılıwın kórsetken edik. Ol jaǵdayda (I.235) hám (I.236) teńlemelerinen

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S \quad (\text{I.239})$$

$$\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V = -\Delta S \quad (\text{I.240})$$

ekenligi kelipshıqadı. (I.239) hám (I.240) teńlemelerdegi mánislerditiyisli tártipte (I.225) hám (I.232) teńlemelerine qoysaq,

$$G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p \quad (\text{I.241}) \quad F = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V \quad (\text{I.242})$$

Gibbs-Gelmgols teńlemelerin keltirip shıǵaramız. ΔG hám ΔF lar ximiyalıq reaksiyanıń maksimal jumısı mánisin beredi hám reaksiya izotermik hám qaytımlı alıp barılıwı kerekligin kórsetedi. (I. 241) hám (I. 242) teńlemelerdiń óń tórepindegi ekinshi qosılıwshılar qaytımlı processtiń

$$Q_{qaytımlı} = T\Delta S \quad (\text{I.243})$$

Issılıgı mánisin ańlatadı.

keste.

Termodinamikahq funksiyalardıńtuwındıların esaplaw

Funksiyanıń ósiwi	$z=const$			
	p	T	V	S
(∂p)	-	-1	$-\alpha V$	$-\frac{C_p}{T}$
(∂T)	1	-	$-\beta V$	$-\alpha V$
(∂v)	αV	βV	-	$C_v \beta \cdot \frac{V}{T}$
(∂S)	$\frac{C_p}{T}$	αV	$-C_v \beta \cdot \frac{V}{T}$	-
(∂q)	C_p	αTV	$-C_v \beta V$	0
(∂W)	αpV	βpV	0	$C_v \beta \cdot \frac{pV}{T}$
(∂U)	$C_p - \alpha pV$	$(\alpha T - \beta p)V$	$-C_v \beta V$	$-C_v \beta \cdot \frac{pV}{T}$
(∂H)	C_p	$(\alpha T - 1)V$	$-(C_v \beta v + \alpha v)V$	$-C_p \cdot \frac{V}{T}$
(∂F)	$-(S + \alpha pV)$	$-\beta pV$	$\beta S V$	$(\alpha TS - C_v \beta p) \frac{V}{T}$
(∂G)	$-S$	$-V$	$(\beta S - \alpha V)V$	$(\alpha TS - C_p) \frac{V}{T}$

Keste (dawamı)

Termodinamikahq funkciyalardıńtuwındıların esaplaw

Funksiya-nıńósiwi	$z=const$			
	U	H	F	G
(∂p)	$\alpha pV - C_p$	$-C_p$	$S + \alpha pV$	S
(∂T)	$(\beta p - \alpha T)V$	$(1 - \alpha T)V$	βpV	V
(∂v)	$C_v \beta V$	$(C_v \beta + \alpha V)V$	$-\beta S V$	$(\alpha V - \beta S)V$
(∂S)	$C_v \beta \cdot \frac{pV}{T}$	$C_p \cdot \frac{V}{T}$	$(C_v \beta p - \alpha TS) \cdot \frac{V}{T}$	$(C_p - \alpha TS) \cdot \frac{V}{T}$
(∂q)	$C_v \beta pV$	$C_p V$	$(C_v \beta p - \alpha TS)V$	$(C_p - \alpha TS)V$
(∂W)	$C_v \beta pV$	$(C_v \beta - \alpha V)pV$	$-\beta S pV$	$(\alpha V - \beta S)pV$
(∂U)	-	$(C_p - \alpha pV) \cdot V - C_v \beta pV$	$(\beta S p - \alpha TS + C_v \beta pV)$	$v(C_p - \alpha pV) - (\alpha TV - \beta pV)S$
(∂H)	$C_v \beta pV - (C_p - \alpha pV)V$	-	$(S + \alpha pV) \cdot (V - \alpha TV) + C_p \beta pV$	$(C_p + S - \alpha TS)V$
(∂F)	$(-C_v \beta p + \alpha TS - \beta S p)V$	$(S + \alpha pV) \cdot (\alpha TV - V) - C_p \beta pV$	-	$SV(\beta p - 1) - \alpha pV^2$

(δG)	$V(\alpha pV - C_p) +$ $+(\alpha TV - \beta pV)S$	$(\alpha TS - C_p - S)V$	$Sv(1 - \beta p) +$ $+ \alpha p v^2$	-
--------------	--	--------------------------	---	---

3.2. Termodinamika nızamların túrli fizikalıq hám ximiyalıq nızamlarǵa qollanıw.Fazalıq teńsalmaqlıq

Hár qanday termodinamikalıq sistemada barıwı múmkin bolǵan processlerdiń maksimal paydalı jumısı nolge teń bolǵandaǵana teńsalmaqlıq ornatıladı. Belgili, processtiń ulıwma jumısı δW paydalı isten $\delta W'$ hám mexanikalıq keńeyiw jumısından pdV ibarat esaplanadı:

$$\delta W = \delta W' + pdV \quad (I.210)$$

Qaytımlı process dep paydalı jumısı eń úlken mánisge iye:

$$\delta W_{max} = \delta W'_{max} + pdV \quad (I.211)$$

Ulıwmalıq jaǵdayda maksimal paydalı jumısı processtiń qanday ótkeriliwine baylanıslı, ol tolıq differencial emes. Ayırım sharayatlarda qaytımlı processtiń maksimal paydalı jumısı jolǵa baylanıslı bolmasdan, tek sistemaniń baslanǵısh hám aqırǵı jaǵdayına baylanıslı, yaǵnıy maksimal paydalı jumısı processte málim jaǵday funksiyasınıń azayıwına teń. Ayırması maksimal paydalı jumısqa teń bolǵan bunday jaǵday funksiyaları termodinamikalıq potenciallar dep ataladı. Bul funksiyalardıń kórinisi processlerdiń ámelge asırıw sharayatlarına baylanıslı.

Termodinamikanıń birinshi hám ekinshi nızamlarınan :

$$\delta Q = TdS = dU + \delta W_{max} = dU + \delta W'_{max} + pdV \quad (I.212)$$

$$\delta W'_{max} = TdS - dU - pdV \quad (I.213)$$

$$\text{V hám } S = \text{const da } \delta W'_{max} = -dU; \quad W'_{max} = -\Delta U \quad (I.214)$$

yaǵnıy ishki energiya izoxor-izoentropiya termodinamikalıq potensial esaplanadı. Usı sharayatlarda

$$\delta W'_{max} = >0; \quad dU < 0 \quad (I.215)$$

bolǵan processler óz-ózinin baradı. Haqıyqıy teńsalmaqlıq

$$U = \min, \quad dU = 0, \quad d^2U > 0 \quad (I.216)$$

da ornatıladı.

phám $S = \text{const}$ da (I.213) den

$$\delta W'_{max} = -dU - d(pV) = -d(U + pV) = -dH \quad (I.217)$$

$$W'_{max} = -\Delta H \quad (I.218),$$

yaǵnıy entalpiya izobar-izoentropiya termodinamikalıq potensial boladı.

$$\delta W'_{max} > 0 \text{ hám } dH < 0 \quad (I.219)$$

bolǵan processler óz-ózinin baradı. Teńsalmaqlıq shárti:

$$H = \min \text{ yamasa } dH = 0, \quad d^2H > 0 \quad (I.220)$$

Kórip shıǵılǵan U hám H funksiyaları ximiyalıq termodinamikada kem qollanıladı, sebebi olardı potensial bolıwı ushın talap etilgen sharayatlarda ámelge asırıp bolmaydı. Ximiyalıq termodinamika ushın $V = \text{const}$ hám $T = \text{const}$ yamasa

$p=const$ hám $T=const$ bolǵan funksiyalar úlken áhmiyetke iye, sebebi ximiyalıq processler sol parametrlerdiń turaqlılıǵında ótkeriledi.

$V=const$ hám $T=const$ de (I.213) teńleme tómendegi kórinisti aladı :

$$\delta W'_{max} = -dU + d(TS) = -d(U - TS) = -dF \quad (I.221)$$

bul jerde $F = U - TS$ (I.222)

jaǵday funksiyası, izoxor-izotermik potensial, sistemanıń erkin energiyası depde ataladı. Bul at ishki energiyanı $U = F + TS$ (I.222), kórinisindede ańlatıw múmkinliginen kiritilgen: F –izotermik túrde tolıq jumısqa aylandırıw múmkin bolǵan ishki energiyanıń bir bólegi; TS –baylanısqaqan energiya, ol jumısqa aylana almaydı. (I. 221) dan:

$$dF = dU - TdS - SdT \quad (I.223)$$

hám termodinamika nızamlarınand $dU = TdS - pdV$ bolǵanı ushın, usımánisdi (I.223) ǵa qoyıp qısqartırıwdı ámelge asırsaq,

$$dF = -SdT - pdV \quad (I.224)$$

termodinamikanıń fundamental teńlemelerinen birin keltiripshıǵaramız. (I.221) teńlemeden

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (I.225)$$

hám $\delta W'_{max} = -\Delta F$ ekenligi kelipshıǵadı. $dF < 0$ bolǵanda process ózinen baradı hám $F = \min$ mánsige erisgende teńsalmaqlıq ornataladı hám $dF = 0$, $d^2F > 0$ boladı.

$p = const$ hám $T = const$ da (I. 213) teńleme tómendegi kórinisdi aladı:

$$\delta W'_{max} = -dU + d(TS) - d(pV) = -d(U - TS + pV) = -dG \quad (I.226)$$

bul jerde $G = U - TS + pV$ (I.227)

jaǵday funksiyası, izobar-izotermik potensial. (I.227)ni differenciallasaq,

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp \quad (I.228)$$

hám termodinamika nızamlarınan $dU = TdS - pdV$ mánsisdi (I.228) qoyıp qısqartırıwları ámelge asırsaq, $dG = -SdT + Vdp$ (I.229)

termodinamikanıń jáne bir fundamental teńlemesin keltiripshıǵaramız. (I.227) teńlemede

$$H = U + pV \quad (I.230)$$

dep belgilesek, izobar-izotermik potensialdıń jáne bir kórinisin

$$G = H - TS \quad (I.231)$$

hám onıń ózgeriwi ushın

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (I.232)$$

teńleme alamız. (I.226) teńlemeden $W'_{max} = -\Delta G$ ekenligin hám $dG < 0$ de process ózinen barıwın aytıwımız múmkin. Sistemanı teńsalmaqlıq shárti $G = \min$; $dG = 0$ hám $d^2G > 0$ getuwı keledi.

Elementlardıń bir fazadan ekinshisine óz-ara ótiwi hám de ximiyalıq reaksiyalar da gúzetiliwi múmkin bolǵan geterogen sistemalar fazalıq teń

salmaqlılıqtıń tiykarǵı nızamı arqalı ańlatıladı, bul bolsa termodinamika ekinshi nızamınıń zárúrli qollanıwlarınan biri bolıp tabıladı. Bul nızam kóbinese Gibbsning fazalar qaǵıydası dep ataladı. Fazalar qaǵıydasin keltirip shıǵarıw ushın teń salmaqlılıq jaǵdayı daǵı sistema komponentleri sanın K menen, fazalar sanın bolsa F menen belgileymiz.

Teń salmaqlılıqtaǵı geterogen sistemanıń barlıq fazalarında temperatura hám basım birdey hám hár bir komponentlerdiń ximiyalıq potensialları óz-ara teń boladı. Eń ápiwayı hal, yaǵnıy geterogen sistemanıń hár bir fazasına barlıq komponentler hesh qanday esaptan tısqarisız kiretuǵın hal ushın bul teń salmaqlılıq shártlerin ańlatıwshı teńlemelerdi dúzemiz.

Sistema komponentlerin tómendegi indeksler menen hám fazalardı joqarıdaǵı indeksler menen belgilep, k ta komponent hám F ta faza tutqan sistemadaǵı teń salmaqlılıq ushın tómendegi teńlemelerdi jazıwımız múmkin:

$$\left. \begin{aligned} T^I &= T^{II} = T^{III} = \dots = T^F \\ p^I &= p^{II} = p^{III} = \dots = p^F \end{aligned} \right\} \quad (\text{V.1})$$

hám

$$\left. \begin{aligned} \mu_1^I &= \mu_1^{II} = \mu_1^{III} = \dots = \mu_1^F \\ \mu_2^I &= \mu_2^{II} = \mu_2^{III} = \dots = \mu_2^F \\ \dots &\dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \mu_k^I &= \mu_k^{II} = \mu_k^{III} = \dots = \mu_k^F \end{aligned} \right\} \quad (\text{V.2})$$

(V.1) qatarlar ayniy qatarlar bolıp tabıladı, sebebi basım hám temperatura sistemanıń jaǵdayın belgileytuǵın gárezsiz ózgeriwshiler esaplanadı.

(v. 2) qatarlar bolsa ayniy qatarlardı ańlatpalamaydı, sebebi birgine komponenttiń túrli fazalardaqı ximiyalıq potensialı konsentrasiyalar, temperatura hám basım diń túrli funkciyaları menen ańlatıladı (mısalı, suyıq faza daǵı komponenttiń ximiyalıq potensialı aktivlik yamasa konsentrasiya menen ańlatpalansa, gaz faza daǵı komponenttiń ximiyalıq potensialı basım yamasa fugitivlik menen ańlatıladı). Bul qatarlar tiykarında gárezsiz teńlemeler dúziw múmkin.

Ekenin aytıw kerek, ximiyalıq potensial tek temperatura hám basım diń funkciyası emes, bálki úyrenilip atırǵan fazanı quraytuǵın barlıq elementlar konsentrasiyalarining da funkciyası bolıp tabıladı. Bul funkciyanıń ózgesheligi ulıwma halda málim emes, biraq bir fazadan ekinshisine otıp atırǵanda qandayda bir komponent ximiyalıq potensialınıń quram, temperatura hám basımǵa baylanıslılıǵın ańlatıwshı funkciyanıń kórinisi ózgeredi dep atap ótiwimiz múmkin hám (V. 2) dagı $\mu_1^I = \mu_1^{II}$; $\mu_1^{II} = \mu_1^{III}$ Hám basqa teńliklerdiń hár biri gárezsiz teńlemeler bolıp tabıladı. Tómede keltirilgen esaplar (V.2) teńlikler tiykarında bunday teńlemelerdi dúziw ushın Principial múmkinshilik bar ekenligine tiykarlanǵan. Bunday teńlemeler

sistemasınıń ulıwma ózgesheliklerin úyrene barıp, qálegenshe komponentlerden ibarat bolǵan teń salmaqlılıq jaǵdayı daǵı sistemalar boysınadigan ayırım ulıwma nızamlıqlardı tabıw múmkin. (V.2) teńlikler qatarına tıykarlanıp dúzilgen gárezsiz teńlemeler sistemasın payda etiwshi teńlemeler sanın hám bul teńlemeler qamtıp alıwshı gárezsiz ózgeriwshilerdiń sanın esaplaymız.

(V.2) Teńlikler sistemasınıń hár bir qatarı (F-1) ta gárezsiz teńlemeler dúziwge múmkinshilik beredi. Bul qatarǵa kiretuǵın eki ximiyalıq potensialdıń teńligin ańlatatuǵın hár qanday basqa teńleme (F-1) ta teńlemelerdiń kombinasiyasidan alınıwı múmkin, sol sebepli ol gárezsiz teńleme bola almaydı. Teńlikler sisteması daǵı qatarlar sanı k ta, sol sebepli gárezsiz teńlemelerdiń ulıwma sanı

$$k(F-1) \quad (V.3)$$

ga teń boladı.

Bul teńlemeler sistemasına kiretuǵın gárezsiz ózgeriwshiler temperatura, basım hám komponentlerdiń konsentraciyaları bolıp tabıladı. Hár bir fazada k ta komponent ámeldegi, biraq temperatura hám basımdıń qalelegen bahaların berip biz esaptan tısqarısız barlıq komponentlerdiń konsentraciyalarını qalelagancha tańlay alamız, komponentlerden birewiniń konsentraciyası anıq bir bahanı qabıllawı kerek. Óz-ara tásirleshmaydigan bir neshe gazlardıń qospasın kórip shıǵamız. Berilgen temperatura hám berilgen ulıwma basımda, bir gazdan tısqarı, barlıq gazlardıń konsentraciyalarını qalelagancha tańlap alıw múmkin. Aqırǵı gazdıń konsentraciyası ulıwma basım menen qalǵan barlıq parsial basımlar jıyındısı arasındadı ayırmaǵa teń bolǵan parsial basımǵa anıq sáykes keliwi shárt. Suyıq sistemalarda da tap sonday bir komponentten tısqarı barlıq komponentlerdiń konsentraciyalarını qálegenshe tańlaw múmkin, aqırǵı komponenttiń konsentraciyası bolsa anıq mániske iye boladı.

Sonday etip, hár bir faza daǵı gárezsiz konsentraciyalarning sanı (k-1) ga teń boladı, barlıq F fazalardadı gárezsiz konsentraciyalarning ulıwma sanı bolsa F (k-1) ni quraydı. Tabılǵan konsentraciyalarning sanınan tısqarı, basım hám temperatura da gárezsiz ózgeriwshiler bolıp tabıladı. Sol sebepli (v. 2) teńliklerden alınǵan teńlemeler sisteması qamtıp alǵan gárezsiz ózgeriwshilerdiń ulıwma sanı

$$F(k-1)+2 \quad (V.4)$$

ga teń boladı.

Eger gárezsiz ózgeriwshiler sanı olardı baylanıstırıp turıwshı teńlemeler sanına teń bolsa tómendegin jazıwımız múmkin.

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

Ol halda hár bir gárezsiz ózgeriwshi qanday da qatań bir bahanı qabıl etedi hám pútkil sistema temperatura, basım hám komponentler konsentraciyalarning barlıq fazalardadı birden-bir múmkin bolǵan bahalarında ámeldegi bóle aladı.

Eger teńlemeler sanı gárezsiz ózgeriwshiler sanınan kishi bolsa, olardıń parqı F bul teńlemeler yamasa fazalar sanında qalelegen bahalardı beriw múmkin bolǵan ózgeriwshilerdiń sanın kórsetedi, sebebi teńlemeler sanın fazalar sanı belgileydi:

$$F = F(k-1) + 2 - k(-1) \quad (V.5)$$

(V.5) Teńleme ózgertiwlerden keyin tómenдеgi

$$F + F = k + 2 \quad (v. 6)$$

kórinisti aladı. 1876 jıldı Gibbs tárepinen usınıs etilgen bul teńleme fazalar qaǵıydasın ańlatadı.

Eger sistemaniń ámelde barlıq sharayatlardı basım hám temperaturalardan tısqarı taǵı qanday da ózgeriwshen intensivlik faktorları menen belgilenisa, misalı elektr potensialı menen, ol halda gárezsiz ózgeriwshiler sanı kóbeyedi. Eger, kerisinshe, sistemaniń jaǵday parametrlerinen ayırımları turaqlı etip ustap turılса, ol jaǵdayda gárezsiz ózgeriwshiler sanı azayadı. Sol sebepli ulıwma halda sırtqı faktorlardıń sanın n menen belgilep, Gibbtiń fazalar qaǵıydasın tómenдеgi

$$F + F = k + n \quad (V.7)$$

tenglama bilan ifodalanadı.

Klapeyron-Klauzius teńlemesi

Taza elementtiń eki fazası teń salmaqlılıqta bolsa, bul T hám r de olardıń ximiyalıq potencialları birdey boladı. Eger ózgermeytuǵın r de T ni ózgartirilse yamasa ózgermeytuǵın T de r ni ózgartirilse fazalardan biri joǵaladı. Lekin, bir waqtınıń ózinde T ni da r ni da sonday ózgartirsakki, bunda eki fazanıń ximiyalıq potencialları birdey bolıp qalsa, sistemada aldınǵı sıyaqlı eki faza saqlanıp qaladı. Bunday dp/dT baylanısıw ushın teńlemeni Klapeyron keltirip shıǵarǵan. Klauzius bolsa, Klapeyronniń teńlemesin puwlanıw hám sublimatlanish ushın ápiwayılastırıw jolin kórsetdi, bunda ol puw ideal gaz nızamına boysunadı, dep shama etdi hám suyıqlıqtıń molyar kólemi suyuq bug'nikidan vbug' júdá kishi bolǵanlıǵı sebepli onı esapqa almasa boladı, degen pikirден kelip shıqtı. Qaytımsız processlerushın $dG = -SdT + Vdp$ hám $dG_{p,T} = (\sum \mu_i dn_i)_{p,T}$ teńlemelerden 1 móltaza zattıń ($n_i = 1$ da, $dG_i = d\mu_i$) 1– hám 2-fazalarıushın Gibbs energiyasıornın maximiyalıq potensialdı jazamız:

$$\left. \begin{aligned} d\mu^{(1)} &= -S^{(1)}dT + V^{(1)}dp \\ d\mu^{(2)} &= -S^{(2)}dT + V^{(2)}dp \end{aligned} \right\} \quad (V.8)$$

Teńsalmaqlıq jaǵdayda fazalar arasında $d\mu^{(1)} = d\mu^{(2)}$ shárt orınlanadı hám (V.8) teńlemeleriniń óntárepten hám ozarateń boladı.

Belgili ózgertiriwlerden óntéńsalmaqlıqtaǵı fazalar ushın tómenдеgi

$$\frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{dp}{dT} \quad (V.9)$$

Teńlemini alamız, buljerde $\Delta S = S^{(2)} - S^{(1)}$; $\Delta V = V^{(2)} - V^{(1)}$.

Qaytar izotermik processlerushın termodinamikanıń 2-nızamınan $\Delta S = \frac{\Delta H_{f.o'tish}}{T}$, buljerde $\Delta H_{f.o'tish}$ – fazalıqótiwıssılıǵı, T – fazalıqótiw temperatura. ΔS tiń mánisi (V.9) ge qoysaq,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{f.o'tish}}{T \cdot \Delta V} \quad (V.10)$$

kórsete alamız. Bul teńleme Klapeyron teńlemesi delinedihám fazalar arasındagı teńsalmaqlıq kórsetiwshi teńleminiń kórinisin teńleminiń anıq kórinisin belgileydi. Suyıqlıqtıń molyar kólemipuw dikinen júdákishiekenligin ($V_{suyuq} \ll V_{bug'}$) esapqa alıp, (V.10) teńlemedegi $\Delta V = V_{bug'} - V_{suyuq}$ ornına $\Delta V \approx V_{bug'}$ dep alsaq hám $V_{bug'}$ ornına ideal gaz jaǵday teńlemesindegi RT/p ni qoysaq, tómendegilerdi keltirip shıǵaramız:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{f.o'tish}}{TV_{bug'}} = \frac{\Delta H_{bug'l} \cdot p}{RT^2} \quad (V.11)$$

$$\frac{dp}{dT} = d \ln p = \frac{\Delta H_{bug'l}}{RT^2} dT \quad (V.12) \quad \text{yoki} \quad \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{bug'l}}{RT^2} \quad (V.13)$$

(V.13) teńleme Klapeyron teńlemesiniń shamalıq kórinisi bolıp, Klapeyron-Klauzius teńlemesi delinedi.

(V.13) teńlemini (V.12) den keltirip shıǵarńwdapuwdı kritik noqattan, yaǵnıy gaz jaǵdaydan uzaqda dep alıńǵan.

(V.13) teńlemeden puwlanıw ıssılıǵıushın tómendegi belgini keltirip shıǵaramız:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{f.o'tish}}{TV_{bug'}} = \frac{\Delta H_{bug'l} \cdot p}{RT^2} \quad (V.14)$$

(V.14) teńleme ham Klapeyron-Klauzius teńlemesiniń ámeliy kórinisi bolıp tabıladı.

Puwlanıw ıssılıǵınıń T ga baylanıslılıǵı málim bolsa, (v. 12) ni integrallaw múmkin (bunda $\Delta H_{bug'l}$ ni const dep alamız):

$$\int d \ln p = \frac{\Delta H_{bug'l}}{R} \int T^{-2} dT \quad (V.15)$$

(V.15) $\int T^{-2} dT = -\frac{1}{T} + C$ ga teńbolǵanıushın:

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{bug'l}}{RT} + C \quad (V.16)$$

(V.16) Teńleme degi natural logarifm di onlı logarifm kórinisine ótkersak:

$$\lg p = \frac{-\Delta H_{bug'l}}{2,303RT} + C' \quad (V.17)$$

buljerde Chám C integrallaw turaqlısı.

(V.17) ni Tómendegi kóriniste jazsaq boladı :

$$\lg p = -\frac{A}{T} + B \quad (\text{V.18})$$

Bul jerde $A = \frac{\Delta H_{\text{bug'1}}}{2,303R}$ hám $B = C$.

(V.18) teńlemetuwrısızıq teńlemesi, demek $\lg p$ dıń $1/T$ dan baylanıslı shızıqlı boladı.

Temperaturanıń keń aralıǵında sıızıqlı baylanıswdan shetleniwler baqlanadı, sebebi ayırım shamalar óz kúshin joǵaltadı. $\lg p = f(1/T)$ sıızıqlı baylanıswdaǵı múyeshiniń tangensi $\text{tg } \alpha = \Delta H_{\text{bug'1}} / 2,303R$ ga hám ordinata oǵı menen kesiliskeń noqat C ga teń boladı. Bunnan puwlanıw ıssılıǵı ushın $\Delta H_{\text{bug'1}} = \text{tg } \alpha \cdot 2,303R$ teńlemeni alamız.

Kóbinese r_1 den r_2 ge shekem hám T_1 den T_2 ge shekem integrallaganda payda bolǵan teńlemeden paydalanıw qolaylı esaplanadı. (v. 12) ni integrallaymız:

$$\int_{p_1}^{p_2} d \ln p = \frac{\Delta H_{\text{bug'1}}}{R} \int_{T_1}^{T_2} T^{-2} dT \quad (\text{V.19}) \quad \ln p_2 - \ln p_1 = \frac{\Delta H_{\text{bug'1}}}{R} \left[-\frac{1}{T_2} - \left(-\frac{1}{T_1}\right) \right] \quad (\text{V.20})$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{bug'1}}(T_2 - T_1)}{2,303RT_1 \cdot T_2} \quad (\text{V.21}) \quad \Delta H_{\text{bug'1}} = \frac{2,303R \cdot \lg p_2 / p_1 \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \quad (\text{V.22})$$

Bul teńleme boyınsha puwlanıw yamasa sublimatlanıw ıssılıǵın esaplasa boladı. Molyar puwlanıw ıssılıǵın tabıw ushın (v. 22) ańlatpanı elementtiń molekulyar massasına bólıp jiberiledi:

$$\lambda_{\text{bug'1}} = \frac{2,303R \lg p_2 / p_1 \cdot T_1 \cdot T_2}{(T_2 - T_1) \cdot M} \quad (\text{V.23})$$

Klapeyron-Klauzius teńlemesin kondensirlengen sistemalardaǵı fazalıq ótiwlerge de qóllaw múmkin. Suyıqlanıw procesi ushın (v. 10) teńlemeni tómendegi kóriniste jazıp alamız :

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T \Delta V}{\Delta H_{\text{suyıq}}} \quad (\text{V.24})$$

Bul jerde: dT/dp - basımdıń bir birlikke ózgeriwinde suyıqlanıw temperaturasınıń ózgeriwi; T - suyıqlanıw temperaturası, K; ΔV - suyıqlanıw ıssılıǵı ; $\Delta V = v_s - v_l$ - qattı jaǵdaydan suyıq jaǵdayǵa ótiw processindegi kólem ózgeriwi.

dT/dp tuwındınıń belgisini suyıqlanıw processinde kólem ózgerisiniń belgisine baylanıslı boladı. Eger $V_s > V_l$ hám $\Delta V > 0$ bolsa, $dT/dp > 0$ boladı, yaǵnıy suyıqlanıw processinde suyıq fazanıń kólemi qattı fazanı kinen úlken bolsa basım artıwı menen suyıqlanıw temperaturası artadı. Eger $\Delta V < 0$ bolsa basım artpaqtası menen suyıqlanıw temperaturası pasayadı. Suw, vismut hám basqa ayırım elementlarga bunday ózgesheliklerdi kórinetuǵın etedi.

Kondensirlengen fazalardaǵı óz-ara ótiw temperaturasınıń basımǵa salıstırǵanda kúshsiz baylanıslılıǵın esapqa alıp tómendegi

$$\frac{dT}{dp} \approx \frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{T\Delta V}{\Delta H_{\text{сұyuq.}}} \quad (\text{V.25})$$

Teńlemedi jazıwımız múmkin. Bul teńlemeden suyıqlanıw ıssılıǵı anıqlanadı.

Tekseriw ushın sorawlar

1. Ximiyalıq teńsalmaqlıqtıń qanday belgileri boladı?
2. Ximiyalıq teń salmaqlılıqtıń qanday nızamları bar?
3. Tezlik konstantası túsiniǵi haqqında aytıp beriń.
4. Teńsalmaqlıq konstantasınıń mánişi ne?
5. Túrlı teńsalmaqlıq konstantaları arasında qanday baylanıslılıq bar?
6. Ximiyalıq teńsalmaqlıq termodinamikalıq tárepten qanday tiykarlanadı?
7. Ximiyalıq reakciyanıń izobarik teńlemeleri qanday?
8. Ximiyalıq reakciyanıń izoxorik teńlemelerin jazıń.
9. Entropiyanıń absolyut mánislerin anıqlaw múmkinbe?
10. Teńsalmaqlıq konstantaları qanday esaplanadı?
11. Temkin hám Shvarsman usılın túsindirıń.
12. Plank postulatan teńsalmaqlıq konstantasın esaplaw múmkinbe?
13. Nernstdiń ıssılıq teoremasınan teńsalmaqlıq konstantası qanday esaplanadı?
14. Termodinamikalıq funkciyalardıń standart mánislerinen paydalanıp, teńsalmaqlıq konstantasın esaplaw múmkinbe?

4-TEMA. POLIMER MATERIALLAR QÁSIYETLERIN TERMODINAMIK HÁM KINETIK TÁREPTEN JARITIW

REJE.

1. Polimer tábiyatlı grafit tárizli nanofotokatalizatorlar. Vodorod energetikasi.
2. Elektrolit eritpelerdiń elektr ótkiziwsheliǵi. Elektr ótkiziwshen polimerler
3. Ximiyalıq kinetikaniń tiykarǵı túsiniǵleri

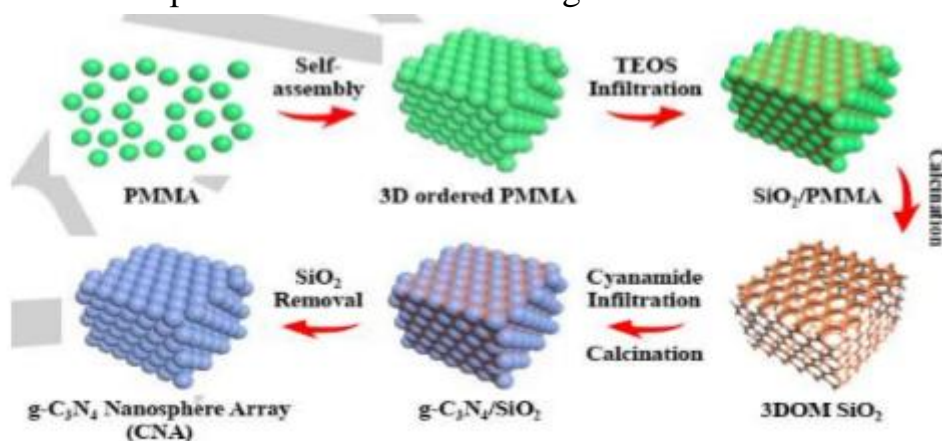
1. Grafit tárizli uglerod nitridi: sintezi, qásiyetleri hám qollanılıwı.

Global energetika krizis kúsheyiwi ekologiyalıq máseleler menen birge insaniyat jámiyetiniń uzaq múddetli rawajlanıwı ushın sınaǵa aylanıp atır. Izertlewshilerdiń bul mashqalalardı sheshiwdiń turaqlı usılları retinde jasıl texnologiyalardı jaratılıwına háreket etpekte. Yarım ótkizgish esaplanǵan fotokatalizatorlar ekonomikalıq tárepten puxta, qayta tikleniwshi, quyash nuri tásirinde aktivlenetuǵın qásiyetlerdi kórsetedi.. Bul tarawda kóplegen yarım ótkizgishlik qásiyetli fotokatalizatorlar islep shıǵılǵan bolsada, olardıń kóriniwshen nur salasında fotokatalitik aktivligi kem hám fotokorroziyası sebepli qollanılıwı sheklengen. Sonıń sebebinen, izertlewshilerdiń tárepinen, qadaǵan etilgen tarawdıń keńligi 2.7 eV ǵa teń bolǵan, jańa quramında metall saqlamaǵan, kóriniwshi nur salasında aktiv yarım ótkizgish ózgeshelikke iye polimer fotokatalizator g-C₃N₄ jaratıldı. g-C₃N₄ - joqarı termik hám ximiyalıq turaqlılıqqa iye bolǵan uglerod

nitridining allotropiyası esaplanadı. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ti sintez qılıw ushın arzan, quramında azotqa bay bolğan cianamid, dicianciamid, melamin, ammoniy tiocianat, karbamid, tiokarbamid hám guanidin sıyaqlı prekursorlar isletilgen. 1830 - jılda Berzelius hám Libig $g\text{-C}_3\text{N}_4$ dın melon dep atalğan formasına tiykar salğan. Melon ekilemshi azot arqalı baylanısqa tri-s-triazinnen ibarat sıızıqlı polimer, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ bolsa 2 D betlerden shólkemlesken, úshlemshi aminler arqalı óz-ara baylanısqa tri-s-triazinnen ibarat. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ tiń topologiyası kóp sanlı NH_2 gruppaları menen tákirarlangan tri-s-triazin (geptazin) birliklerinen quralğan. Bul material toksik emesligi, dáslepki prepursorlardıń arzanlıǵı, ańsat tayarlanıwı, jeńilligi, átirap -ortalıq tásirine turaqlılıǵı sebepli joqarı nátiyjeli esaplanadı.

1.1. Grafit tárizli uglerod nitridi jáne onı sintez qılıw usılları. Grafit tárizli uglerod nitridlerin sintez qılıwdıń bir neshe usılları bar bolıp, olar eritpeni aralastırıw, zol-gel, gidrotermik, mikrotolqınlı pechde qızdırıw, mexanik aralastırıw sıyaqlı usıllar esaplanadı.

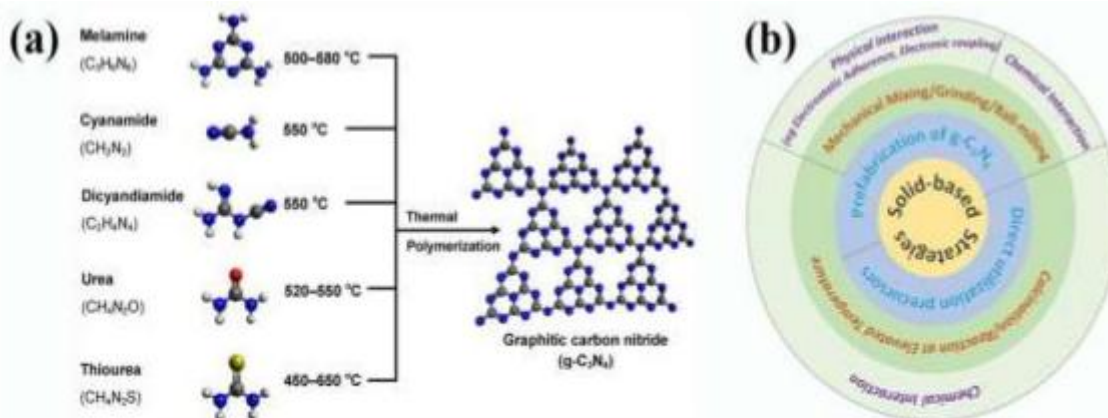
1.2 Grafit tárizli uglerod nitridi. Búgingi kúnge kelip, hár qıylı morfologiyaǵa iye bolğan fotokatalizatorlar tabıslı sintez etildi hám olar spetsifik strukturısına qaray túrli fotokatalitik aktivlik hám adsorbsion ózgesheliklerdi kórsetti. Bunnan tısqarı, metalsız polimer yarım ótkizgish grafit tárizli uglerod nitridleri ájayıp optikalıq hám elektron ózgeshelikleri sebepli ilimpazlar itibarın qarattı, bul bolsa onı kóplegen tarawlarda isletiw múmkinligin kórsetti. Biraq, dástúriy usılda sintez etilgen $g\text{-C}_3\text{N}_4$ joqarı fotokatalitik hám adsorbsion aktivlikke iye emes. Avtorlar, suwdı fotokatalitik tarqatıp vodorod gazın alıw procesin ańsatlastırıw ushın 3D formattaǵı $g\text{-C}_3\text{N}_4$ tı eki basqıshlı “nanocasting” usılında sintez qılğan. Bul usılda sintez etilgen fotokatalizator joqarı fotokatalitik aktivlikke iye esaplanadı. Sintez procesi 1-súwrette keltirilgen.



1-suwrette Eki basqıshlı “nanocasting” usılında $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ni sintez qılıw izbe-izligi

Házirgi kúnge shekem bizlerge belgili bolğan $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ti sintez qılıw usılları tiykarınan azotqa bay bolğan organikalıq prekursorlardı: melamin, cianamid, disiandiamid, mochevina hám tiomochevinanı 450-650°C aralığında tuwrıdan-tuwrı

termik polikondensaciya etiwge tiykarlangan (2 a-su'wret). Termik polimerizaciya processinde prekursorlardağı uglerod hám azot elementleriniń bir bólegi matricada saqlanıp, uglerod nitridi retinde payda bolıwına múmkinshilik beredi, qalğanları bolsa ammiak, uglerod oksidi, gidron formasında shıǵıp ketedi. Házirde alınan g-C₃N₄ materialları, ádette, jaqsı fotokatalitik aktivlikti kórinetuǵın qılsa da, biraq onı “ideal” eki ólshewli grafit dep atap bolmaydı. Bul bolsa g-C₃N₄ materiallarınıń kristallıǵı hám maydan ózgeshelikleriniń joqarı emesligi menen táriyplenedi. Sol sebepli, onı basqa túrdegi fotokatalizatorlar menen modifikaciyalaw arqalı qásiyetlerin jaqsılaw múmkinshilikleri jaratıldı. Taza g-C₃N₄ materiallardı qattı usılda alıw ushın nátiyjeli bolǵan mexanik aralastırıw, usaqlaw, sharlı frezalaw hám kalcinaciya usıllarınan paydalanıldı.



2 súwret. Túrli organikalıq prekursorlardan g-C₃N₄ ni sintez qılıwdıń ulıwma shártleri (a), bul jerde kók, külreń, qızıl hám sarı sharlar tiyislishe N, C, H, O, S atomların ańlatadı. (b) qattı jaǵday daǵı g-C₃N₄ ni sintez qılıw jolları.

g-C₃N₄ tiykarındağı nanokompozitti sintez qılıwdıń ańsat usılı onı qálegen metall oksidi menen organikalıq eritpede aralastırıw esaplanadı. Bul process “eritpeni aralastırıw usılı” dep ataladı. Bul processte, metall oksidler g-C₃N₄ tiń maydanında uslap turılǵanda, organikalıq eritiwshi puwlanadı. ZnO/g-C₃N₄ sol usılda sintez etilgen bolıp, bunda eritiwshi retinde metanol alınan. Zol-gel sintez usılında tómen temperaturada, arzan hám ańsat jol menen joqarı tazalıqqa iye bolǵan element payda boladı. Bul processni basqarıw qıyın bolsada, bul usılda g-C₃N₄ ti sintez qılıw nátiyjeli bolıp tabıladı. Bul usılda kolloid bólekshe dáslepki prekursorlardı metall alkoxidleri hám duzları menen gidroliz hám de polikondensaciya reakciyası arqalı alınadı. Bunda zol fazasında 3 D dúzilistegi gel qalıplese. Reakciya ortalıǵı retinde jabıq shárayatta suwlı ortalıqta alıp barılatuǵın reakciya usılı gidrotermik sintez usılı dep ataladı. Solvotermik process dep atalatuǵın taǵı bir usıl joqarıdaǵıǵa uqsas, biraq, olar bir-birinen reakciya ortalıǵında parıq etedi, yaǵnıy bunda suwsız eritiwshi isletiledi (organikalıq yamasa organikalıq bolmaǵan). Ádette, gidro (solvo) termik usıl joqarı ónimli, tábiyatqa zıyanı kem, tómen energiya talap etetuǵın hám reakciyanı basqarıwdıń ańsatlıǵı sebepli g-C₃N₄

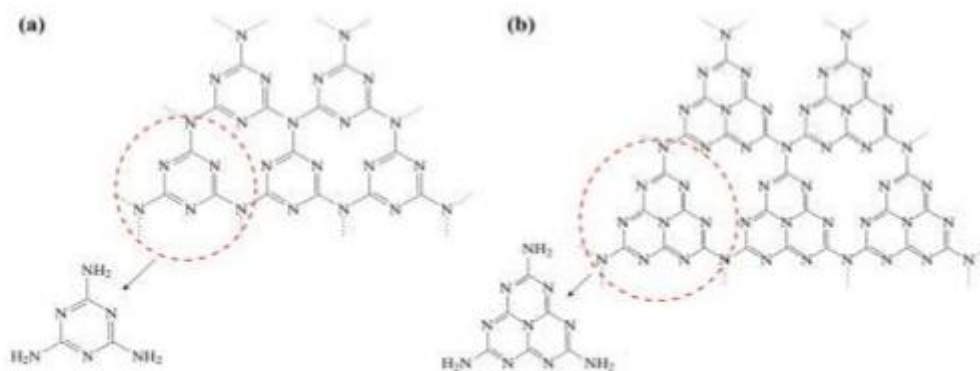
nanokompozitlerdi sintez qılıw ushın keń qollanıladı [11]. Bul usıl menen g-C₃N₄ nanokompozitleri ekologiyalıq taza hám júdá ápiwayı usılda arzan bahalarda keń kólemde islep shıǵarıladı. Yarım ótkizgishli katalizatorlardı tayarlaw procesi pH qa, qayta islew waqtı, basım hám eritiwshi túri sıyaqlı ápiwayı táreplerge baylanıslı. 1-kestede túrli g-C₃N₄ kompozitlerdi gidro (solvo) termik usılda sintez qılıw shárayatları keltirilgen.

g-C₃N₄ sintezi ushın mikrotolqınlı pechte qızdırıw usılı salıstırǵanda tez baratuǵın process bolıp tabıladı. Bul usıl prekursor eritpesin hám kólemli reagentlerdi [19] mikrotolqında dielektrik qızdırıwǵa tiykarlanǵa. Lu hám basqalarg-C₃N₄ ke Ag₃PO₄ degi fosfordı dopirlewde bul usıdan paydalanǵan. Optimal katalizator muǵdarı ion almasıw procesi járdeminde alındı. Mikrotolqın pechti sazlaw arqalı túrli reakciya processlerin basqarıw, ápiwayı, tez hám kem energiya sarp qılıw múmkin. Bul usıldıń birpara, mısalı, tez kólemli qızdırıw, reakciya tezliginiń tezlesiwi hám joqarı reakciya selektivligi sıyaqlı abzallıqları bar.

Ámeldegi katalizatorlardı g-C₃N₄ prekursorları menen fizikalıq aralastırıw usılı mexanik tegislew dep ataladı. Bul usıl arqalı g-C₃N₄ nanokompozitlerdi katalizator menen ańsat aralastırıp, nanokristallar hám g-C₃N₄ arasındǵı interfeysti qosımshalar qospastan jaqsılaw múmkin. Usıl artıqmashılıqlar menen bir qatarda birpara kristall kemshilikleri hám uglerod nitridi maydanında nanobólekshelerdiń tártipsiz bólistiriliwi sıyaqlı kemshiliklerge iye .g-C₃N₄ nanobetlerdi sintez qılıwdıń kóplegen strategiyaları islep shıǵılǵan. Mısalı, bir atom qatlamlı g-C₃N₄ nanobetlerdi konsentrlengen sulfat kislota eritpesi qatnasında ximiyalıq eksfoliaciya usılında sintez etilgen. Bul process dawamında polimer melon birliklerindeki NH / NH₂ vodorod baylanısları kúshli kislota tásirinde úziledi, g-C₃N₄ dıń tegisliktegi birliǵı buzıladı. Bunnan tısqarı, avtorlar kólemli grafit tárizli uglerod nitridlerinen g-C₃N₄ nanobetlerin ańsat termik eksfoliaciya usılında sintez qılıwdı usınıs etti. Joqarıda aytıp ótilgen usıllardıń shárayatların payda etiw júdá qıyın. Úlken sırt maydanı hám kóplegen aktiv oraylarǵa iye bolǵan g-C₃N₄ nanostrukturalardı sintez qılıw maqsetinde, jańa ápiwayı hám jasıl strategiyanı islep shıǵıw ushın avtorlar, g-C₃N₄ nanobetlerdi kólemli g-C₃N₄ ten ápiwayı hám arzan -nátıyjeli suyıqlıq eksfoliatsiya usılında sintez qıldı, bul elementlerdi minimal qalınlıǵı, qolay qadaǵan etilgen tarawdıń keńligine iye bolǵanı ushın H₂ óndiriste nátıyjeli fotokatalizator retinde qollaw múmkin. Eń áhmiyetlisi, g-C₃N₄ nanobetleri 2 D-2 D dúziliwli fotokatalizatorlar kokatalizator úlken betti támiyinlep beriwi múmkin. Úlken sırtqa iye bolǵan bunday dúzilisli elementler zaryad ótkeriwdi támiynleydi, bul bolsa g-C₃N₄ tiń fotokatalitik ózgesheliklerin jaqsılaw ushın qolaylı esaplanadı.

Birinshi tiykarǵı esap -kitaplarǵa kóre g-C₃N₄ dıń 7 qıylı fazasın boljaǵan: a-C₃N₄ atlı (qadaǵan etilgen tarawdıń keńligi 5.5 eV), b-C₃N₄ (qadaǵan etilgen tarawdıń keńligi 4. 85 eV), kubik C₃N₄ (qadaǵan etilgen tarawdıń keńligi 2. 97 eV),

g-triazin (qadağan etilgen tarawdın keńligi 0. 93 eV), g-h-heptazin (qadağan etilgen tarawdın keńligi 2. 88 eV). 3-súwrette g-C₃N₄ allotrop formaların payda etiw ushın baslanǵısh tektonik birlikler, triazin hám tri-s-triazin halqa dúzilwleri kórsetilgen. Strukturanı grafitke uqsatıw múmkin, onıń uglerod torı úzliksiz túrde azot atomları menen almastırıladı. g-C₃N₄ n-tipli yarım ótkizgish, ol eki ólshewli (2 D) grafen betleri yamasa 3 ólshewli (3 D) gewekli grafit tárizli uglerodtan shólkemlesken (3 súwret), piridinik hám grafit tárizli azotqa bay bolǵan quramǵa iye. g-C₃N₄ tiń dúzilisi túrli sintetik jollar menen basqarılıwı múmkin, atap aytqanda, kondensatsiyani túrli temperaturada aparıw, prekursorlardı túrli koefficientte alıw, qattı/jumsaq geweklerdi payda etiw, eksfoliatsiya hám dopirlew sıyaqlılar. Sintetik jollar arqalı mezagewekli, 3 D. 2 D, 1 D hám 0 D ólshewli g-C₃N₄ ti alıw múmkin.



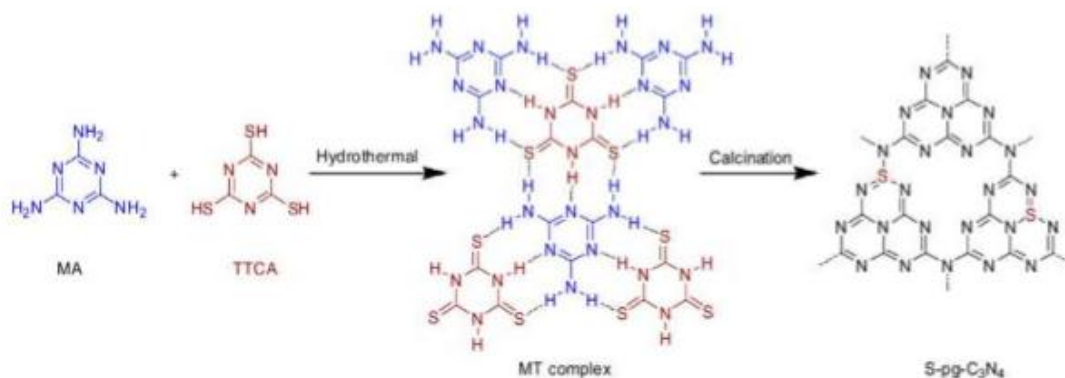
3-

súwret. g-C₃N₄ dıń (a) triazin hám tri-s-triazin (b) dúzilisi

.1.2. Dopirlengen grafit tárizli uglerod nitridleri

g-C₃N₄ quramına metal emes elementlerdi dopirlew arqalı onıń sırt morfologiyası, bóleksheler kólemi, elektron hám optik ózgeshelikleri, sonıń menen birge basqa bir qatar fizik ximiyalıq qásiyetleri ózgeredi. Taza g-C₃N₄ 420 nm ge shekem bolǵan nurni jutadı, metal emes elementtiń dopirleniwi bolsa kóriniwshen nurdıń jutılıwın kóbeytedi hám de fotoindukciyalanǵan elektron hám sańlaqlardıń rekombinaciyasın azaytadı. Xuang hám basqalar kólemlı g-C₃N₄ ni peroksimonosulfat menen 60°C te oksidledi. g-C₃N₄ dıń oksidleniwi tásirinde onıń sırtı ózgermedi, bunı ilimpazlar peroksimonosulfat g-C₃N₄ dıń tek ǵana maydanındaǵı gruppalar menen tásirlesip, onıń qatlamları menen tásirlespeydi dep anıqlama berdi. Rentgen fotoelektron spektroskopiyası arqalı tekserilgende g-C₃N₄ te 1.8 % kislород anıqlanǵan bolsa, O-g-C₃N₄ te bolsa bul kórsetkish 6.9 % ti shólkemlesken. O-g-C₃N₄ quramındaǵı C, N hám O atomlarınıń ximiyalıq jaǵdayın tolıq úyreniw arqalı avtorlar dopirlengen kislород atomlarına tiykarlanıp karbonil hám karboksil gruppaları retinde ámelde bolıwın anıqladı. O-g-C₃N₄ ke kóbirek kislород gruppaların dopirleniwi qadağan etilgen tarawdın keńliginiń 2. 82 den 2. 79

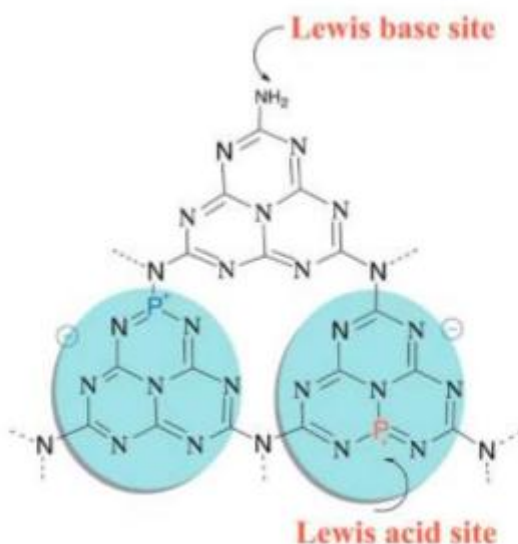
eV ға shekem tómenlewine alıp keledi. Lv hám basqalar kúkirtti g-C₃N₄ ke “in-situ” hám termik oksidlew arqalı dopirlep, S-g-C₃N₄ ni sintez etti. Termooksidlew g-C₃N₄ nanobetleri qatlamları arasındaǵı H baylanıslardıń úziliwine alıp keldi hám olardıń qalıńlıǵın 4.0 nm ge shekem páseytti. 3 saat dawamında qayta islengen S-g-C₃N₄ nanobetlerdiń sırt maydanı 226. 9 g/m² di quradı, taza g-C₃N₄ te bolsa 16. 6 9 g/m² ge teń edi. Taza g-C₃N₄ menen salıstırǵanda S-g-C₃N₄ dıń nur jutıwı 420 nm den 470 nm ға jiljıdı. Qadaǵan etilgen tarawdıń keńligi bolsa 2. 28 eV ni hám S-g-C₃N₄ nanobetleri quramında kúkirttiń muǵdarı 1. 58 % ti quradı. S-g-C₃N₄ nanobetleri fotogeneraciyalanǵan zaryad tasıwshılardı ajratıwı joqarı bolıp, bul material vodorodtıń fotokatalitik ajralıw processinde 36 saatqa shekem turaqlılıqtı kórsetken.



4-súwret. Melamin-tritiosianur kompleksi hám S-g-C₃N₄ payda bolıwı sxeması.

Pán hám basqalar, joqarı sırt júzege hám fotokatalitik aktivlikke iye S-g-C₃N₄ tayaqshaların sintez etdiler [36]. Olar sıpıramolekulyar melamin-tritiosianur kislotalı komplekslerin 500 -650 °C de piroliz etti. Payda etilgen S-g-C₃N₄ joqarı sırt júzege iye boldı (52 g/m²). S-g-C₃N₄ tayaqshaları joqarı fotokatalitik aktivlikke iye bolıp, olardı Rodamin B dıń fotokatalitik destruksiyasında isletildi (4-súwret).g-C₃ N₄ dıń bir qatar kemshiliklerin saplastırıw maqsetinde izertlewshilerdiń onı fosfor menen dopirledi. (P-g-C₃N₄). P-g-C₃N₄ ti sintez qılıwdıń eń kóp tarqalǵan usılı bul taza g-C₃N₄ ti P derekleri menen termik modifikaciyası hám kondensaciyası esaplanadı. Chjou hám basqalar arzan hám ekologiyalıq taza birikpe geksaxlorociklotrifosfazen hám guanidiniy gidroksloridtiń termik ılaydan islengen polimerizaciyası arqalı P-g-C₃N₄ ni sintez etti [37]. Alınǵan fosfor dopirlengen fotokatalizatorlar H₂ evolyuciyasında hám de organikalıq boyawlardıń fotodestrukciyasında joqarı fotokatalitik nátiyjelililikti kórsetti. P-g-C₃N₄ dıń teris zaryadlanǵan maydanı kationik boyaw Rodamin B dıń adsorbciyasın támiyinleydi. Avtorlar g-C₃N₄ te Lyuis kislotası orayları (P⁺-orayları) hám Lyuis tiykarları orayları (isenim yamasa

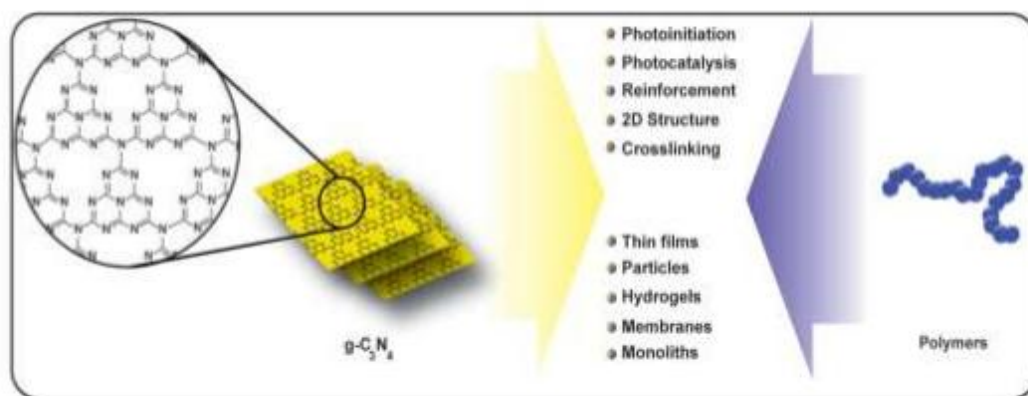
imin gruppaları) qalıpleşiwın shımaladı, bul bolsa fotogeneraciyalanğan elektronlar hám sańlaqlardıń tez ajıralıwına járdem beriwı hám de H₂ evolyutsiyası hám rodamin B degidratatsiyasın támiyinlep beredi (5-súwret).



5-súwret. P atomlarınıń g-C₃N₄ sheńberinde jaylasıwı múmkin forması sxeması. g-C₃N₄ ke O, N, S, P elementlerin doperlew arqalı fotokatalizatorlardıń qadağan etilgen tarawdıń keńliklerin kishireytiwge, olardıń fotokatalitik qásiyetlerin jaqsılawğa erisildi hám de olar H₂ ajıralıwında, CO₂ niń qalıpine keliwinde, organikalıq pataslandırıwshılar degradaciyasında joqarı fotokatalitik qásiyetlerdi kórinetuǵın etti.

Grafit tárizli uglerod nitridleri tiykarındaǵı polimer kompoziciyalar. Grafit tárizli uglerod nitridleriniń polimerler menen kompoziciyası zamanagóy materiallar alıw ushın perspektivalı jónelis esaplanadı. (6 -súwret). Polimerler materiallarǵa texnologiyalıq qásiyetlerin jaqsılawğa múmkinshilik beriwı múmkin (mısalı, plynka payda bolıwın, dispergaciyanı kúsheytiwi). Bunnan tısqarı, kóplegen ótkizgish polimerler materiallarda elektron tasıw procesin anıq etip beredi. Sol sebepli de polimerlerden g-C₃N₄ ke jańa ayrıqshalıqlar kirgiziwde yamasa ámeldegi ózgesheliklerin jaqsılawda paydalanıw múmkin (fotokatalizatorlıq yamasa ótkizgishlik). Tap sonday, g-C₃N₄ ti polimer materiallarǵa kombinaciyalaw da polimerlerdiń mexanik qásiyetlerin jaqsılawı múmkin. Polimerler ilmi ushın g-C₃N₄ dıń qızıǵıwshılıq oyatatuǵın taǵı bir qásiyeti onıń kórinisheń nur tásirinde nurlanıwınan radikallar payda etiwı bolıp tabıladı. Sonday etip, ol fotoinitsiator wazıypasın atqaradı hám polimerler sintezi ushın qollanıwı múmkin (mısalı, polimer bóleksheleri). Polimerler hám g-C₃N₄ hár qıylı bolıp tabıladı hám olardan gibrizaciya jolı menen jaqsılanğan yamasa jańa qásiyetli materiallar sintez qılıw múmkin. Keyingi túsindiriwde bul kombinaciya talqılaw etiledi. Sońǵı jıllarda alıp

barılǵan izertlewler 4 bólekten ibarat. Dáslep $g\text{-C}_3\text{N}_4$ dıń fotoinitsiatorlik qásiyetleri jáne onı túrli polimerizaciya sistemalarında qollaw talqılaw etiledi. Keyinirek $g\text{-C}_3\text{N}_4$ tiń dispergaciyası hám dispergaciyanıń polimerler yamasa funkcionalizaciyalaw arqalı jaqsılaw jolları kórip shıǵılǵan. Tiykarǵı bólim retinde $g\text{-C}_3\text{N}_4$ / polimer hám kompozit materiallardı vodorod ajıratıp alıw ushın, fotokataliz processinde, biosensorlar retinde, elektroximiyalıq proceslerde plyonkalar hám nanobóleksheler retinde qollaw múmkinligi keltirilgen. Aqır-aqıbette, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ dıń tiykarındaǵı gidrogeller maydanında mexanik hám de fotokatalitik ózgeshelikler jaqsılanǵanlıǵı anıqlandı [38-39].

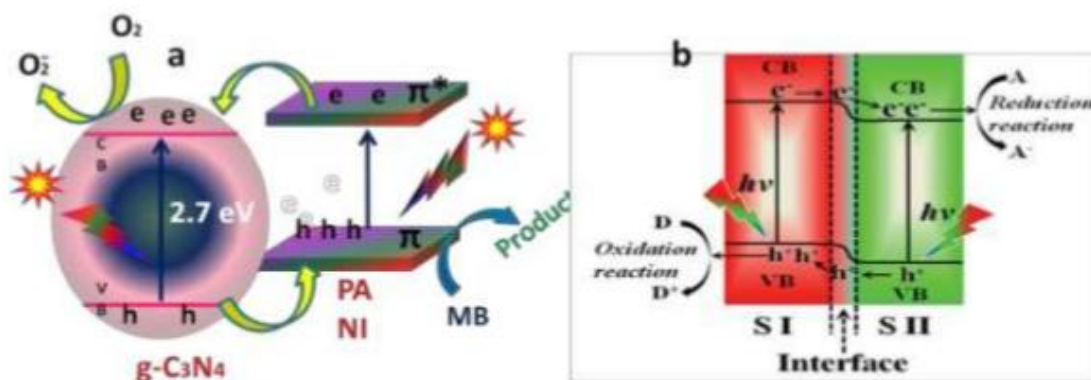


6-súwret. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ tiń polimerler menen payda qılatuǵın kombinatsiyası qásiyetleri

Super ótkiziwshi polimerler kórinisheń nurdı absorbcıyalawshı hám π konyugirlengen elektronlar sistemasına iye bolǵan organik yarım ótkizgishlerden biri esaplanadı. Aromatik birikpeler tiykarındaǵı konyugirlengen sistemalar hám $g\text{-C}_3\text{N}_4$ polimeriniń π elektron dúzilisi, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ tiń ótkeriwsheń polimerler menen gibrizaciyası organik-organik yaki polimer-polimer sırt geteroótkeriwsheńlikti kóriniske keltiredi. Házirgi kúnde, ótkeriwsheń polimerlerden polianilin (PANI), polipirrol (Ppy poly3-geksatiofen (P3GT) grafit tárizli poliakrilonitril (gPAN), poli3,4-etilendioksitiofen (PEDOT) keń úyrenilgen. Barlıq ótkeriwsheń polimerler arasında PANI hám Ppy keń tarqalǵan ótkiziwsheń bolıp, olar quyash energiyasın jıynaw ushın barlıq zárúr talaplarǵa iye, mısalı, uwlı zatlı emes, joqarı ximiyalıq turaqlılıq, kórinisheń nurdı joqarı absorbcıyalaw koeffisienti $\approx 5 \cdot 10^4$, elektron - sańlaq ótkizgishlik ózgesheligi, korroziyaǵa shıdamlı hám arzan sintez sıyaqlı. Sonı atap ótiw kerek, PANI elektrodonor ózgesheligin kórinetuǵın etedi hám jaqtılıq tásirinde bolsa akseptorlıq qásiyetin kórsetedi. Joqarıdaǵı qásiyetlerden paydalanıp, Ge hám basqalar, PANI/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ kompozit fotokatalizatorlardı “in-situ” usılında anilin monomeriniń $g\text{-C}_3\text{N}_4$ menen oksidleniw polimerleniwı procesinde $\approx 5^\circ\text{C}$ de sintez etken. Kompozit “II”tip getero ótiwge sáykes keledi, qandayda bir, PANI hám $g\text{-C}_3\text{N}_4$ arasındaǵı sinergetik effekt zaryadlardıń nátiyjeli bólistirilwıne hám

bunıń nátiyjesinde fotokatalitik qásiyettiń jaqsılanıwına sebep boladı (7 a-súwret). Qısqa waqıttaǵı kórinıwsheń nur menen nurlandırılǵanda π - π^* ótiw júz beredi, qozǵatılǵan elektron π^* -orbitalǵa ótedi.

g - C_3N_4 (vZ hám $O'Z$) hám PANI (π -orbital hám π^* -orbital) qadaǵan etilgen tarawları/energiya dárejeleri dıqqat penen úyrenilgende, π -orbital hám π^* orbital qadaǵan etilgen tarawdıń keńlikleri g - C_3N_4 (vZ hám $O'Z$) ǵa qaraǵanda terislew boladı (7 b-súwret). Sonıń sebebinen, PANI daǵı qozǵatılǵan elektronlar g - C_3N_4 dıń $O'Z$ ǵa ańsatlıq penen kiritiledi, g - C_3N_4 vZ daǵı sańlaqları bolsa PANI daǵı π -orbitalǵa ótedi, bul arqalı bolsa zaryadlardıń nátiyjeli bólistiriliwi júz beredi. Kompozit metilen kóginin suwdaǵı eritpesi degradaciyanı ámelge asırıwda tabıslı sınaqtan ótti. Zhang hám basqalardıń jumıslarında, nanokompozitler 200 °C de suyıtırılǵan polimerlew arqalı alınǵan PANI nanotayaqshalardı g - C_3N_4 nanobetlerine jaylastırıp alınǵan.



7-súwret. Geteroótkiziwsheńlik-II niń PANI- g - C_3N_4 kompoziti menen PANI dıń elektronlar deregi retinde payda bolıwı (a) hám (b) geteroótkiziwsheńlik-II degi fazalar-aralıq aktivligi

Vodorod energetikası ushın joqarı nátiyjeli fotokatalizator sintezinde Na_2S/Na_2SO_3 , metanol hám trietanolamin (TEOA) sıyaqlı artıqsha promotrlardı qospastan, Y. Sui, PPy/ g - C_3N_4 kompozitin “in-situ” usılında pirroldıń radikal polimerlew reakciyası arqalı natriy persulfat-oksitleytuǵın agent retinde qollap sintez etti. 1.5 % massa úlesli polipirrol qatnasıwında H_2 ni fotokatalitik usıl menen taza suwdan alınıwı fotoluminensessiyadaǵı (FL) maksimumnıń intensivliginiń tómenlewinen kórinip turıptı. H_2 dıń payda bolıwı taza Ppy yamasa g - C_3N_4 qaraǵanda, Ppy/ g - C_3N_4 katalizatorı qatnasında 10 nan 50 retke shekem astı. Ótkizgish polimer kompozitları menen alıp barılǵan izertlewler olardı ekologiyalıq hám de fotoximiyalıq qollawda jańa múmkinshiliklerdi usınıs etedi.

1. 2. Grafittárizli uglerod nitridiniń ózgeshelikleri

Grafit tárizli uglerod nitridleriniń hár qıylı ayrıqsha qásiyetleri bar. Olar sintez qılıw usılları hám dopirlengen elementlerge qaray, túrli qásiyetlerdi kórsetedi. g-C₃N₄ dıń optikalıq ózgeshelikleri júdá zárúr qásiyet bolıp esaplanadı.

Grafit tárizli uglerod nitridiniń optikalıq ózgeshelikleri

Ádette, g-C₃N₄ dıń optikalıq ózgeshelikleri UB/kóriniwsheń jutılıw hám fotolyuminensiya arqalı tekseriledi. Teoriyalıq arifmetika sonı dáliylledi, yaǵnıy, g-C₃N₄ qadaǵan etilgen tarawdıń keńligi ≥ 5 eV ǵa teń bolǵan yarım ótkizgish bolıp tabıladı. Haqıyqattan da, ádettegi g-C₃N₄ 420 nm de jutılatuǵın organikalıq yarım ótkiz

Ayrım yarım ótkizgishlerdiń sheklengen taraw keńligi

Yarım o' tkazgich	Taqıqlangan soha kengligu(eV)
TiO2	3.2
ZnO	3.4
WO3	3.2
SnO2	3.8
Ta2O5	4.0
BiVO4	2.9
Bi2WO6	2.8
CdS	2.4
SnS2	1.7
In2S3	2.0
Ce2S3	2.1
Sb2S3	1.7
CuInS2	1.5
Ni2P	1.0
InP	1.4
GaP	2.3
Ta3N5	2.1
GaN	3.6
InN	1.1

Bulkórsetkishlermezageweklidúzılıwlı materialdıń jaqtılıqını jıynawqábiletinkórsetedi. Bulbolsa, sirtmaydanınıń úlkenligihámtarqalıweffektlerisebebinenkelipshıǵadı. Fotokatalizatorlardıń zárúrliqásiyetlerinenbiriolardıń qadaǵanetilgentarawdıń keńligi(taqıqlangansohakengligi) kórsetkishiesaplanadı. Tómendegikestedeyarımyarım ótkizgishfotokatalizatorlardıń qadaǵanetilgentarawdıń keńligienergiyasınıń ma`nisikórsetilgen. Joqarıdaǵı kestedenkórinipturıptı, olda, quramındametaltutpaǵangrafit tárizliuglerodnitridleri qadaǵanetilgentarawdıń

keńliginiń ma`nisiboyınshaayırımmetalltutqanbirikpelerdenshólkemleskenyarım ótkeriwshilerarasındaturıptı. Bulbolsag-C₃N₄tikórinisheń

nursalasındafotokatalitikaktivliktikórinetuđımetiwinenbildirgiberedi.

Házirgikúndeizertlewshilerdiń metallsaqlamağan, metalemelementlerdopirlengen, arzanprekursorlardansintezetiletuđın, qadağanetilgentarawdıń keńligibolsa ≤ 2 eV ğajaqinfotokatalizatorlardı sintezqılıwboyınshaizertlewleralıpbarılıpatır. Bundayfotokatalizatorlarjárdemindeházirgikúnniń globalmashqalası esaplanǵantiklenetuđınergiyaderegi, yaǵnıysuwdanvodorodgazınalıwmúkinboladı.

1.2 Grafit tárizli uglerod nitridiniń antibakterial qásiyetleri. Antibiotikler medicinada hám veterinariyada bakterial keselliklerdi emlew ushın qollanıladı. Antibiotiklar metabolizmiń tolıq barmaǵanlıǵı sebepli adamlardan hám qushılıq fermalarınan átirap -ortalıqqa shıǵarıladı. Antibiotiklerdiń suwdaǵı muǵdarı insan salamatlıǵı ushın qáwip tuwdırıwı hám quramalı ekologiyalıq máseleler keltirip shıǵarıwı múmkin. Suwdı antibiotiklerden (tetraciklin) tazalaw ushın fotokatalizadsorbciya, biologiyalıq usılhám membranalı tazalaw sıyaqlı usıllardan paydalanıladı. Adsorbciya usılında ekilemshı shıǵındılar payda bolıwı múmkin jáne bul usılda adsorbentti qayta qayta tiklew bahası salıstırǵanda joqarı bolǵanı ushın sanatta ámeliy áhmiyeti kem. Membranalı tazalaw usılında bolsa membranani waqtı-waqtı menen almasırw kerek. Biologiyalıq usıl ortalıqtıń optimizaciyasın talap etedi , qayta islew procesi salıstırǵanda kóp waqt talap etedi. Fotokataliz procesi bolsa perspektivalı process esaplanadı, sebebi bul processda tábiyiy quyash nurı tásirinde antibiotiklar hám soǵan uqsas organikalıq pataslandıratuğın elementlar suw hám karbonat angidridge shekem bólekleniwi múmkin. Quyash nurı quramı 50 % ge shekem kórinetuđın nurlardan shólkemleskenligi sebepli, fotokatalizator kórinisheń nur tásirinde aktivleniwi ushın salıstırǵanda kishi qadağan etilgen tarawdıń keńligine iyelewi kerek. Kórinisheń nur tásirinde aktivlenetuğın fotokatalizatorlarǵa azot dopirlengen TiO₂, Ag₃PO₄, CdS sıyaqlılardı mısıl qılıw múmkin. Lekin azot dopirlengen TiO₂ dıń qadağan etilgen tarawdıń keńligi 2. 95 eV ğa teń bolıp, kórinisheń nur salasınıń tek ğana rozoviy gúlli nur salasında aktivlenedi.

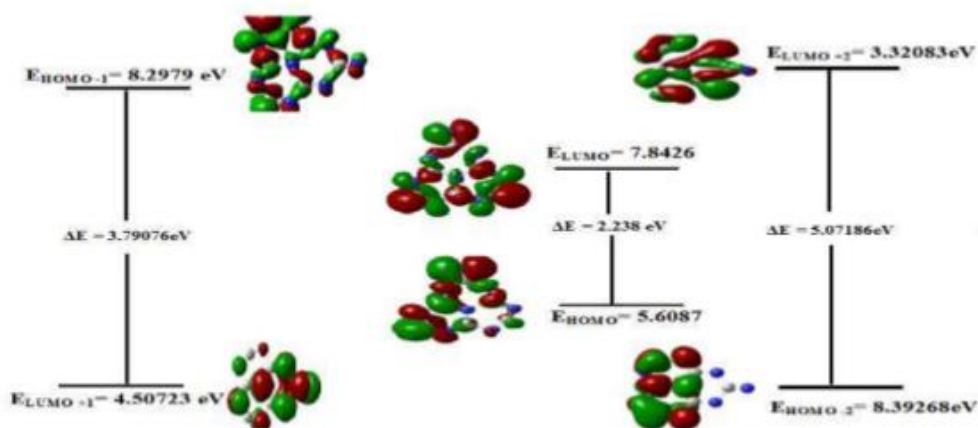
Ag₃PO₄ hám CdS dıń qadağan etilgen tarawdıń keńligi kishi, biraq olardıń fotostabilligi joqarı emes [59-60]. Sonıń sebebinen de, sońǵı jıllar quramında metall saqlamağan fotokatalizatorlarǵa bolǵan qızıǵıwshılıq joqarı, olar ekologiyalıq taza hám arza.

Joqarıdaǵı kestede birpara g-C₃N₄ dıń metall birikpeleri menen alınǵan fotokatalizatorlarınıń tetrasiklin antibiotigine salıstırǵanda fotoaktivligi keltirilgen. Sonday-aq, Ag₃PO₄/g-C₃N₄/ZnO kompoziti kórinisheń nur tásirinde 2 saatta tetrasiklini 85. 91 % degidrataciyaǵ ushıratqan bolsa, bul kórsetkish Ag/g-C₃N₄ te

300 W ksenon lampası tásirinde 83% ke teń bolǵan. Degidrataciyalanıw waqtı hám dárejesin salıstırǵanda katalizator hám de antibiotik eritpesiniń konsentraciyasın da esapqa alıw kerek.

1.3. Grafittárizli uglerod nitridleriniń kvant -ximiyalıq qásiyetleri

Grafitárizli uglerod nitridiniń bir qansha teoriyalıq tárepten birpara qásiyetleri tıǵızlıq funkcional teoriyası (DFT), B3 LYP usılında, Gaussian 09 programmalar paketinen paydalanıp kvant-ximiyalıq esaplawlar járdeminde esaplandı. Tıǵızlıq funkcional teoriyası usılları sp² hám sp³ baylanısqa uglerod nitridleriniń qattı bóleksheleriniń salıstırmalı energetikasın hám dúzilisin izertlew ushın isletilinedi. C₃N₄ tiń túrli strukturalıq formaları analiz etildi, atap aytqanda, α-C₃N₄, β-C₃N₄, grafit tárizli uglerod nitrid (g-C₃N₄), psevdokubik -C₃N₄ (bl-C₃N₄) hám kubik-C₃N₄. Bul birikpeler arasında eń turaqlı dúzilıwǵa iye bolǵanı Grafit tárizli uglerod nitridi esaplandı. Elementar yacheyka 14 atomdan ibarat hám P6 m² simmetriyaǵa iye C₃N₄ tegi baǵlar materialdıń qásiyetleri jáne onı identifikaciya qılıw ushın zárúr. C₃N₄ te azot menen muwapıqlastırılǵan 4 uglerod (sp³) hám uglerod menen muwapıqlastırılǵan 3 azot boladı. Grasiya hám basqalar g-CN nanonaychalarini DFT usılında izertlew etdiler.g-C₃N₄ quramındaǵı azot sebepli, geweklerdiń dáwirli bólistiriliwi bar. Olardıń tarqalıwına qaray, eki qıylı allotropik strukturalarǵa ajratıladı: triazin hám tri-s-triazin. Bunnan tısqarı grafit tárizli uglerod nitridleriniń HOMO-LUMO energiyası da DFT usılında esaplandı. HOMO-LUMO energiyasınan molyekulyar ximiyalıq turaqlılıqtı úyreniw ushın paydalanıladı.



9 -súwret.g-CN molekularınıń shegara orbital diagramması.

LUMO sonı kórsetedi (9-súwret), zaryad tıǵızlıǵı N7-C6-N10 da lokalizaciyanǵan. HOMO-LUMO boyınsha esaplanǵan qadaǵan etilgen tarawdıń keńligi 2. 239 eV ni shólkemlestirgen, tájiriylilik esaplawlarda bul kórsetkish 2. 78 eV ǵa teń bolıp, ol joqarıdaǵı teoriyalıq esaplawlardaǵı nátiyje menen derlik sáykes keledi. HOMOLUMO energiyası tikkeley ionlanıwdıń potensial energiyası hám

elektronğa jaqınlasıw menen baylanıslı. LUMO energiyası HOMO den joqarılaw, sol sebepli bul molekulanıń elektronğa jaqınlasıwı ionlanıw potensialınan azmaz joqarılaw. Juwmaq etilse, g-CN dıń optimallaştırılğan geometriyasınıń tolıq molekulyar strukturalıq parametrleri DFT esap-kitapları járdeminde anıqlandı. Esaplanğan parametrler ámeliy nátiyjeler menen salıstırılğan hám olardıń bir-birine sáykes keliwi kórsetilgen.

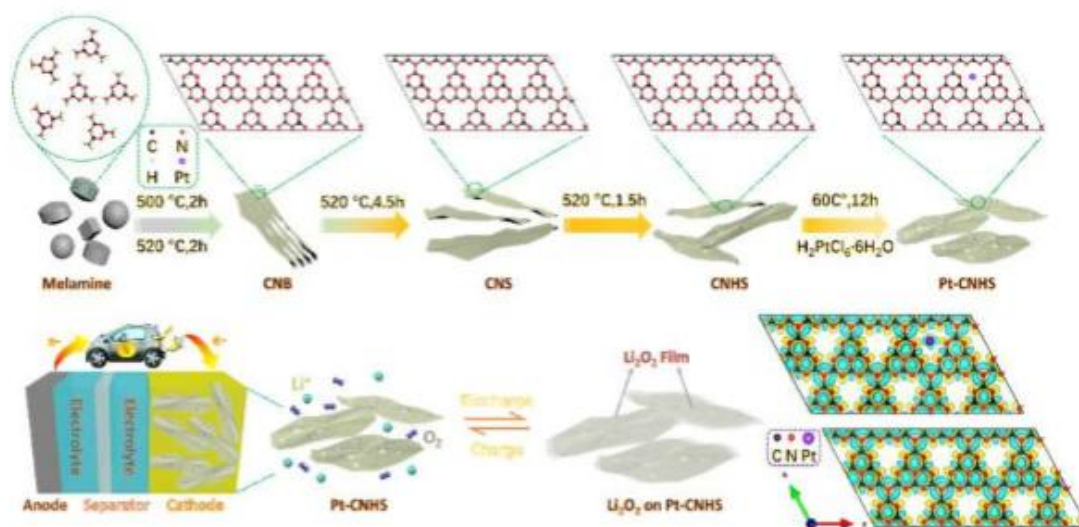
1. 3. Grafit tárizli uglerod nitridiniń qollanıwı

Grafit tárizli uglerod nitridleri júdá kóp sanaat tarmaqlarında qollanıladı. Olardı hár qıylı elektrokatalizatorlar retinde qollaw múmkin. Organikalıq pataslandırırwshılardı aqaba suwdan grafit tárizli uglerod nitridleri qatnasıwındaǵı fotokatalitik destrukciyada, suwdan vodorod gazın fotokatalitik ajratıp alıwda hám basqa kóplegen tarawlarda olardan paydalanıladı.

1.3.1. Grafit tárizli uglerod nitridin elektroximiyalıq processlerde qollaw.

Grafit tárizli uglerod nitridlerin hár qıylı elektrokatalizatorlar retinde qollaw múmkin. Mısalı, kislородtıń qálpine keliwi hám vodorod ajralıp shıǵıwı sıyaqlı reakciyalarda. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ taza uglerodqa qaraǵanda joqarı elektrokatalitik aktivlikti támiyinleydi. Sol sebepli, ol piridin tárizli N atomların saqlaydı, olar bolsa elektrondı qabıl ete aladı hám reakciya dawamında aktiv oray payda etedi. Biraq, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ dıń elektrokimyoviy reaksiyalarda ótkezgishligi hám elektronlar transport etiwı sheklengen. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ dıń elektrokatalitik aktivligin onı basqa ótkizgish materiallar menen bóliw arqalı jaqsılaw múmkin. Salıstırǵanda joqarı ayrıqsha energiya hám turaqlılıǵı sebepli, litiy tiykarındaǵı: litiyion, Li-O_2 , Li-S sıyaqlı batareyalar elektromobillerde qollanıw potensialı joqarılıǵı sebepli úlken qızıǵıwshılıq oyatıp atır. Biraq, elektrodlarda tómen baratuǵın reakciyalar sebepli bul batareyalardı ámeliyatta qollaw sheklenip qalıp atır. Bul mashqalanı sheshiw maqsetinde nátiyjeli katalizatorlar islep shıǵarıw kerek. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ quramındaǵı azottıń úlesiniń joqarılıǵı sebepli, elektrod reakciyaları ushın kóplegen aktiv oraylar payda etip beredi. Lekin, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ dıń elektron ótkizgishligi tómen bolǵanı ushın, onıń maydanında toplanatuǵın elektronlardı sanın asırıw maqsetinde elektron ótkeriwshi materiallardan paydalanıw zárúr. Xou hám basqalar litiy-ion akkumulyatorı anodları retinde qatlamlı gibríd MoS_2 tutqan N-grafen/gewekli $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanobetlerin sintez etti. Gibríd katalizator arnawlı dúzilisi sebepli, ájayıp ciklik turaqlılıq, joqarı tezlik hám quwattı kórinetuǵın etedi. Ín hám basqalar $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanobetlerine SnS_2 di jaylastırıp, litiy-ion akkumulyatorlar ushın kompozit elektrodtı sintez etti. Bunnan tısqarı, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanobetleri hám SnS_2 arasındaǵı sinergetik effekt zaryad ótkeriw qarsılıǵın azaytadı, qandayda bir, Sn hám Li^+ arasındaǵı eritpe reakciyasın támiyinlep beredi. Nátiyjede katalizator 99.9 % ten joqarı bolǵan kulon natijeliligi menen zaryad sıyımlılıǵın támiyinlep beredi. Luo hám basqalar LiO_2 akkumulyatorları ushın grafen@ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ katodın sintez etti. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanobetleri

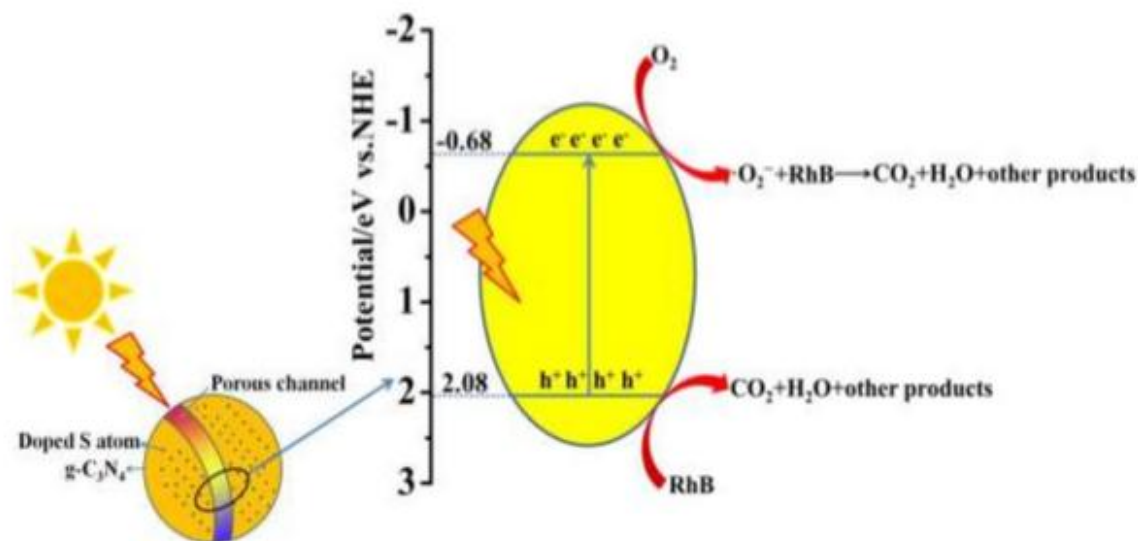
elektrokatalizator retinde reakciyaǵa kirdi, bul waqıtta grafen nanobetleri Li_2O_2 menen aralastırıldı hám elektron uzatıwı jaqsılandı. Nátiyjede elektrokatalizator joqarı aylanıw natıyjeliligi menen qolay ciklik turaqlılıqtı kórinetuǵın etdi.



10 -súwret. Pt-CNHS sintezi reakciyası sxeması hám mexanizmleri.

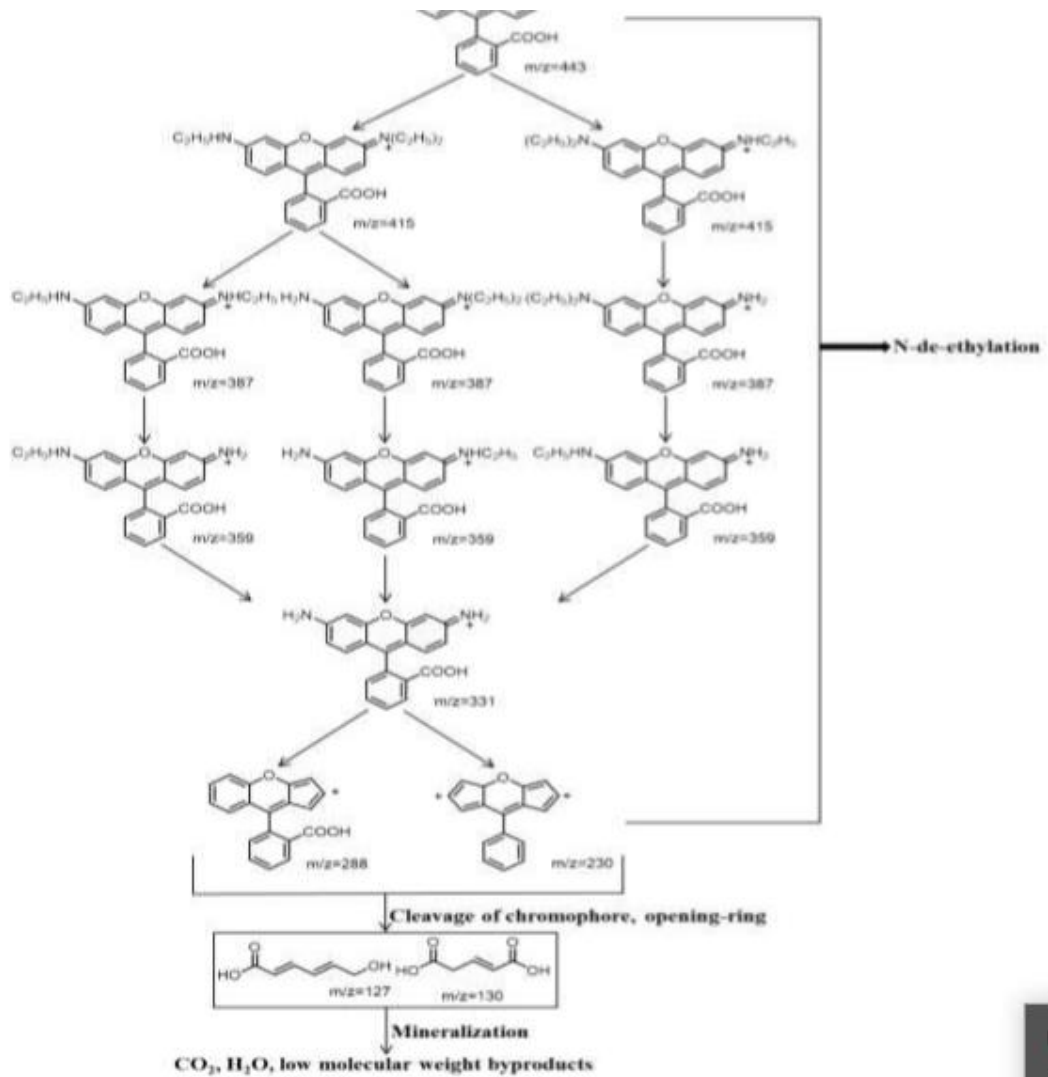
Chjao hám basqalar bir atomlı Pt katalizatorın ultra juqa $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanobetleriniń geweklerine jaylastırıp (Pt-CNHS), Li-O₂ batareyalarında katod retinde paydalanıw ushın sintez etti (10 -súwret). Li-O₂ batareyaların Pt-CNHS menen qollaw arqalı taza CNHS batareyasına qaraǵanda, joqarı zaryad sıyımlılıǵına erisildi. Taza CNHS dıń zaryad sıyımlılıǵı 5890. 1 mA·saat·g⁻¹ quraytuǵın bolsa, Pt-CNHS de bolsa bul kórsetkish 17059. 5 mA·saat·g⁻¹ ge teń.

1.3.2. Grafit tárizli uglerod nitridi qatnasıwında organiklıq boyawlardı fotokatalitik destrukciyalaw. Aqaba suwdan organiklıq boyawlardı tazalaw ushın adsorbciya, fotodehidrataciya, ximiyalıq oksidleniw, biologiyalıq texnologiya sıyaqlı kóplegen texnologiyalar islep shıǵılǵan. Bul usıllar arasında yarım ótkizgishli fotokataliz kem energiya sarpı, joqarı nátiyjelililik hám ximiyalıq turaqlılıq sıyaqlı artıqmashılıqlarǵa iye bolǵanı sebepli, bul usıldı organiklıq pataslandırıwshılardı bóleklew ushın qollaw natıyjeli bolıp tabıladı.



11-súwret. Kórinisheń nur tásirinde C_3N_4 -S qatnasıwında RB degidrataciyasınıń sxematik diagramması.

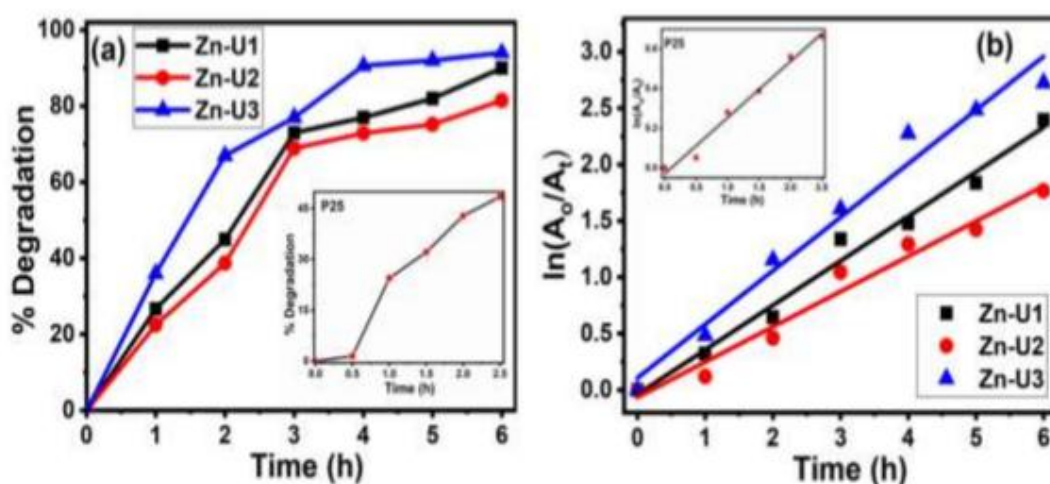
Rodamin B (RB) organikalıq boyawlardıń tipik wákili bolıp, kórinisheń nur tásirine turaqlı hám kanserogen esaplanadı. RB dıń C_3N_4 -S qatnasıwındaǵı fotokatalitik degidrataciyasınıń múmkin bolǵan mexanizmi 12-súwrette keltirilgen. Kórinisheń nur tásirinde C_3N_4 -S dıń elektron -sańlaq juplıǵı qozǵalǵan jaǵdayǵa keledi, elektronlar (e^-) valent zonadan (vZ) ótkerisheń zonaǵa (ÓZ) ótedi, nátiyjede valent zonada (h^+) sańlaq payda boladı. Kúkirttiń dopirleniwi, qadaǵan etilgen tarawdıń keńliginiń azayıwın hám elektron-sańlaq juplıǵınıń fotogeneraciyasın tezlestiriwi múmkin. C_3N_4 -S dıń valent zonasında payda bolǵan sańlaqlar tikkeley rodamin B nı CO_2 , H_2O hám basqa ónimlerge shekem oksidleydi. C_3N_4 -S maydanına adsorbirlengen kislorod molekulları fotoqozǵalǵan elektronlar nátiyjesinde payda bolǵan $\bullet O_2$ -menen rodamin B degidrataciyasın keltirip shıǵarıwı múmkin. Bunnan tısqarı, RB molekulları kórinisheń nur tásirinde qozǵaladı hám payda bolǵan fotoelektronlar tezlik penen C_3N_4 -S tiń ótkeriwshi zonasına kirip, RB dıń bólekleniwine járdem beredi.



12-súwret. Rodamin B dún $\text{C}_3\text{N}_4\text{-S}$ qatnasıwındaǵı kórinıwsheń nur tásirindegi degidrataciyasınıń usınıs etilgen jolı hám mexanizmi.

Kórinıwsheń nur tásirindegi $\text{C}_3\text{N}_4\text{-S}$ qatnasıwındaǵı RB dún fotokatalitik degidrataciyası mexanizmi 5-súwrette keltirilgen. $\text{C}_3\text{N}_4\text{-S}$ qatnasıwındaǵı RB dún fotokatalitik degidrataciyasınıń mexanizmi tórtew tiykarǵı basqıshın óz ishine aladı: Nde-etilatsiya, xromofor gruppalardıń bólekleniwı, saqıynanıń ashılıwı hám mineralizaciya. RB dún orayındaǵı uglerodqa $\text{C}_3\text{N}_4\text{-S}$ de h^+ payda etiwshi $\bullet\text{O}_2^-$, $\bullet\text{OH}$ hújim etti hám RB de N-de-etilaciya procesi júz boldı. $m/z=443, 415, 387, 359$ hám 331 daǵı signallar RB dún N-de-etilatsiya processindegi aralıq elementlerge tiyisli. N de-etilatsiya processindegi $m/z=331$ bahalı aralıq ónim taǵı $m/z=288$ hám 230 ǵa teń bolǵan aralıq ónimlerge bólekleniwı múmkin. Saqıynanıń ashılıwı aralıq elementlerdiń xromoforlarınıń hám payda bolǵan aralıq ónimlerdiń jáne de kishilew birikpelerge shekem bólekleniwine sebep boldı. Keyin kishi molekularlar $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ hám tómen molekulyar birikpeler formasında mineralizaciya etildi. Sun hám kásiplesleri xabarlarına kóre, ZnO ti $\text{g-C}_3\text{N}_4$ menen kalcinaciya etip alınǵan $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-ZnO}$ kompoziti taza $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ke qaraǵanda metil oranj hám p-nitrofenoldı fotodegidratatsiya qılıwda 3-6 ret jaqsı nátiyje bergeni. Vang hám kásiplesleri de

joqarıdağığa uqsas izertlewler ótkerdi. Kumar jáne onıń kásiplesleri azot dopirlengen ZnO/g-C₃N₄ kompozitti ultradawıs penen qayta islengende onıń fotokatalitik ózgesheligi jaqsılanıwın anıqlaǵan. Bul barlıq joqarıdağı maǵlıwmatlar ZnO hám g-C₃N₄ menen kompozitti quyash nırı tásirinde joqarı fotokatalitik aktivliktiń kóriniwinen derek beredi. Metilen kógi (MK) geterociklik aromatik birikpe. Ol paxta júni hám jipekti boyaw ushın isletiletuǵın boyaw. Rose bengal anion tiptegi boyaw bolıp, ol boyawshılıq hám baspa sanatında hám de insekticid retinde qollanıladı. Bul boyawlar dem alıw hám teri sisteması ushın qáwipli esaplanadı. Sol sebepli de, aqaba suwdı bul boyawlardan tazalaw zárúrli bolıp tabıladı. Joqarıdağı mashqalaǵa sheshim tabıw ushın izertlewshilerdiń morfologiyalıq, optikalıq hám fotokatalitik ózgeshelikleri joqarı bolǵan fotokatalizatorlardı jarattı.



13-súwret. MK degradatsiya ónimdarlıǵı psewdo(a) birinshi tártip kinetik moduli (b)

Bul izertlew jumısında avtorlar g-C₃N₄/ZnO kompozittiń mochevinadan bir basqıshda sintez etiliwın kórsetip berdi. Mochevina arzan shiyki ónim bolıp, joqarı hararotda aktiv hám turaqlı g-C₃N₄ ke aylanǵanı sebepli, ol tiykarındaǵı alınǵan grafit tárizli uglerod nitridleri kompozitleri keń kólemde islep shıǵarılıwı múmkin. UB nurları tásirinde MK hám RB boyawlarınıń destruktciyasi g-C₃N₄/ZnO qatnasıwında sezilerli dárejede jaqsılandı. Bul izertlew jumısında suwlı eritpelerden g-C₃N₄/ZnO qatnasıwında boyawlardı bóleklew mexanizmi haqqında maǵlıwmatlar berilgen hám ilgeri orınlanǵan jumıslar menen salıstırılǵan. Boyawlardıń degradatsiyası (MK hám RB) UB nurları astında ótkerilgen. UB-kóriniwsheń spektrofotometrde MK ($\lambda=665$ nm) hám RB ($\lambda=546$ nm) jutılıw maksimumları alınǵan. 13-súwretde joqarıdağı kompozit qatnasıwındaǵı MK dıń fotokatalitik degradatsiya natiyjeliligi egrilari hám kinetik modelleri keltirilgen [88].

1.3.4. Grafitsimon uglerod nitridi qatnasıwında suwdı fotokatalitik bóleklew

Suwdiń ótkezgish fotokatalizatorlar qatnasıwında quyash nurı tásirindegi bólekleniwinen payda bolatuǵın vodorod gazı $-H_2$ ni alıw, global energetikalıq hám de ekologiyalıq talaplardı qandıruw ushın ideal hám perspektivalı strategiyası retinde qaraladı. Grafitsimon uglerod nitridleri N hám C atomlarınan ibarat bolıp, ko'rınuvchan nur tásirinde aktivlenetuǵın, júzimsik ózgesheligi joq, oksidleniw-qaytarılıw potentsialı sáykes keletuǵın hám joqarı ximiyalıq turaqlılıǵın sebepli de fotokatalizatorlar retinde keń qollanıladı. Házirge shekem fotonurlangan elektronlar hám sańlaqlar Kulon maydanı tásirinde fotokatalizatorlardagi kúshli rekombinatsiyaga chidaydi, qaysıki, bul quyash energiyasınıń konversiyasını saldamlı chekleydi. Yarım ótkizgish materiallarǵa geteroatom dopirlash, grafenni qosıw, geteroo'tishlarnı payda etiw arqalı bul mashqalaǵa sheshim tabıw múmkin. Ekenin aytıw kerek, udlerod nitrididagi N hám C atomları sp^3 , sp^2 hám sp gibridlangan jaǵdayda boladı, bul eki atom arasındagı túrli kombinatsiyalar sebepli, uglerod nitdirining túrli allotropik: $g-C_3N_4$, C_3N_3 , C_2N , C_3N , C_4N_3 sıyaqlı formaları payda bolıwı múmkin. Bul allotrop sırtqı kórinislerdiń joqarı geometriyalıq simmetriyası nátiyjesinde oń (c^+) hám teris (c^-) zaryadlar orayı bir-birin qoplaydi, sonday bolsada, bul qutbsız konfiguratsiyalar foto islep shıǵarılǵan zaryad tasıwshılar ishindegi kulon maydanı tásinin buza almaydı. vodorod óndiristiń eń jańa usıllarınan biri, jaqtılıq dáreklerinen paydalanǵan halda metall oksidi/ $g-C_3N_4$ fotokatalizatori qatnasıwında suwdı fotokatalitik bóleklew esaplanadı. Suwdiń fotokatalitik bóleklenip H_2 payda bolıwı ushın, fotokatalizatorning qadaǵan etilgen salasındaǵı ótkeriwshi zonasınıń jaǵdayı H_2O dıń qaytarılıw potentsialına salıstırǵanda terislew (normal vodorod elektrodı (NvE) menen salıstırılǵanda 0 ev) hám O_2 dıń payda bolıwı ushın suwdiń oksidleniw potentsialına qaraǵanda ońlaw (1.23 ev normal vodorod elektrodına salıstırǵanda) bolıwı kerek. Anıqlaw bolıwı ushın, payda bolǵan elektronlar uyqas túrde vodorod payda bolıwı ushın isletiledi hám kisloroddiń ajrasıw reaksiyası (1) hám (2) teńlemelerge sáykes keledi, juwmaqlawshı suwdiń ıdıraw reaksiyası bolsa (3) teńlemede keltirilgen.

Tema boyınsha tekseriw sorawları

1. Formal kinetika degen ne?
2. Reaksiya tezligi degen ne?
3. Ximiyalıq reaksiyalar kinetik klassifikatsiyalanıwın túsindiriniń (molekulyarlıǵı tártibin).
4. Mono - , bimolekulyar reaksiyalar tezlik konstantalarınıń teńlemelerin keltiriniń?
5. Qaytımlı reaksiyalar tezliklerin táripleń.
6. Katalizator degen ne?
7. Kataliz dep nege aytıladı.

8. “Katalizatorın saylawshılıǵı” túsiniǵin táripleń.
9. Gomogen kataliz áhmiyetin mısallarda túsindiriń.
10. Geterogen katalizdiń júriw mexanizmlerin keltiriń?
11. Geterogen katalizde katalizator aktivligine tásir etiwshi faktorlardı kórsetiń.
12. Katalizatordıń záhárleniwini aytib beriń.
13. Kataliz teoriyaların ayt beriń.

ÁMELIY SHINIĞIWLAR MAZMUNI

1- ÁMELIY SHINIĞIW. ERITPELER TERMODINAMIKASI

REJE:

1. Eritpelerdiń termodynamik kóz qarastan klasslanıwı
2. Polimer eritpelerdiń ózine tán ózgeshelikleri
3. Polimer eritpelerdiń teoriyaları
4. Gess hám kirxgoff nızamlarınan paydalanıp ximiyalıq reakciyalardıń ıssılıq effektin esaplaw.
5. Ximiyalıq reakciyalar hám fizik ximiyalıq reakciyalar processleriniń ıssılıq effektlerin anıqlaw.

Tapsırmalar :

- tómen hám joqarı molekulyar elementlar eritpeleriniń ayırıqsha táreplerin kórsetiw;
- polimer eritpeleriniń payda bolıw mexanizmin úyreniw
- eritpediń ıssılıq sıyımlılıqın anıqlaw ;
duzdıń integral eriw ıssılıqın anıqlaw ;
- suwsız duz hám suwdan kristallogidrattıń payda bolıw ıssılıqın anıqlaw ;
- kúshli kislotanıń salıstırma hám tolıq neytrallanıw ıssılıqın anıqlaw ;
- duzdıń suwda eriw ıssılıqlarınıń izotermasını dúziw;
- elektrolitning gidratlanish ıssılıqın anıqlaw ;
- aqırǵı eriw ıssılıqın anıqlaw ;
- túrli m koncentraciyalarda partsiyal molyar eriw ıssılıqların tabıw ;
- aralıq ıssılıqlar tiykarında integral eriw ıssılıqın anıqlaw ;
- $C_p=f(m)$ sızılmanı dúziw.

Esaplaw formulaları:

$$C_k=C_{p,i}g_i \quad (1),$$

C_k – kalorimetrik sistemaniń jıllılıq sıyımlılıǵı;

$C_{p,i}$ – kalorimetr bólimleriniń salıstırmalı jıllılıq sıyımlılıǵı;

g_i – kalorimetr bólimleriniń massaları.

$$\square H_{eriw}=C_k \square TM/g \quad (2),$$

$\square H_{eriw}$ – zattiń integral eriw jıllılıǵı;

$\square T$ – baslanǵısh hám aqırǵı dáwirlerdegi Bekman termometri kórsetkishleriniń parqı;

M – zattiń molekulyar massası;

g – alınǵan zattiń massası.

$$\square H_{gidr.} = \square H_{suwsız} - \square \square H_{krist.gidr.} \quad (3),$$

$\square H_{gidr}$ – kristallogidrat payda bolıw temperaturası;

$\square H_{suwsız}$ – qurǵaq duzdıń eriw temperaturası;

$\square H_{krist.gidr}$ – kristallogidrattıń eriw temperaturası.

$\square h_{sol}$

$$= \quad (4),$$

H_K

$H_{suyul.}$ _____

g

h_{sol} – kislota silti menen neytrallaş salıstırmalı temperaturası;

$H_k = C_k \cdot T$ – kislota silti menen aralastırıl jılılıq effekti;

$H_{suyult.}$ – kislota suw menen suyultırıl temperaturası.

$$H = \frac{100}{M_{kisl.}} \quad \text{yáki} \quad H = \frac{k}{\dots}$$

$$h = \frac{100}{M_{kisl.}} \quad \text{yáki} \quad h = \frac{k}{\dots_{suyul.}}$$

m sol P

$M_{\text{kisl.}}$ – kislotań molyar massasi; P – kislotań procent konsentrაციyasi; $V_{\text{kisl.}}$ – kislotań kólemi; $m_{\text{kisl.}}$ – kislotań molyar konsentrაციyasi.

Jumistń orınlanıwı:

1. Kalorimetrik sistemaniń jıllıq sıyımlılıǵın anıqlaw.

Kalorimetrik sistemaniń jıllıq sıyımlılıǵın kalorimetrik suyıqlıq hám ol menen tutasqan kalorimetrdiń hámme bólimleri (stakan, aralastırǵısh, termometr, zat) jıyındısı sipatında (1) teńlemeden esaplanadı. Termometrdiń jıllıq sıyımlılıǵı onıń kalorimetrik suyıqlıqqa túsirilgen bólimi iyelegen kólemin shiyshe hám sinaptıń ortasha kólemlik jıllıq sıyımlılıǵına kóbeytiriw arqalı esaplanadı: $1,925 \text{ J/sm}^3 \cdot \text{K}$. Termometrdiń suyıqlıqqa túsirilgen kólemin ólshew cilindrde anıqlap alınadı. Qollanılıp atırǵan materiallardıń salıstırmalı jıllıq sıyımlılıqların sabaqlıqtan qarań.

2. Bekmanniń metastatik termometrinde sinap baǵanasın ornatiw.

Bekmanniń metastatik termometriniń ápiwayı termometrden parqı sonnan ibarat, onıń joqarı bólimindegi sinap ushın mólsherlengen qosımsha rezervuar menen jalǵanǵan boladı. Bul qurılma termometrdiń tómeni bólimindegi sinaptıń muǵdarın muǵdarın ózgeritiwge hám kapillyarda sinaptıń bizge kerek bolǵan baǵanasın ornatiwǵa imkan beredi. Termometrdiń shkalası ádette 5-6 gradusqa bólingen hám hár bir kishi bóleksheler 0,01 gradusti payda etedi. Sonıń ushın lupadan paydalanıp ólshewlerdi 0,002-0,003 gradus anıqlıqta ótkeriw múmkin. Bekman termometrin kalorimetrik suyuqlıqqa túsirilgende sinaptıń baǵanası shkalaniń orta bóliminde bolıwin támiynleytuǵın etip durıslanadı. Eger ol shkalaniń tómeni bóliminde yáki shkaladan tómende toqtap qalsa, joqarı rezervuardan tómeni tiykarǵı rezervuarǵa qosımsha sinap ótkeriledi.

T nianıqlaw

Kalorimetr turaqlısı C_k ni anıqlaǵannan, Bekman termometrin sazlaǵannan hám kalorimetrik ásbaptı jıynaǵannan keyin ulıwma ΔT ni anıqlawǵa ótıledi. Tájriybe waqtında sırtqı qabat penen jıllıq almasıwi, sonıń menen aralastırıw nátiyjesinde qiziwdiń esabına kalorimetrik sistemaniń temperaturası ózgergeni sebepli, ΔT niń haqıyqiy mánisi ólshengen ΔT dan parq etedi. Jıllıq almasıwındaǵı ózgerislerdi $T=f(\square)$ baylanıslılıqtı úyrenip ózgeris kirgiziw arqalı esapqa alınadı (súwretke qarań). Bárshe tájriybe 3 dáwirge bólinedi: dáslepki (keminde 5 minut), tiykarǵı (process tezligine baylanıslı) hám juwmaqlawshi (keminde 5 minut). $T=f(\square)$ baylanıslılıqtı dúziw ushın hár 30 sekunda termometrdiń kórsetkishleri jazıp barıladı. Grafik 1-2 mm $0,01^\circ\text{C}$ ǵa tuwri kelgen

masshtabta siziladi (temperaturalar o'ginda uzilis boliv mumkin). Δ ni grafik jardeminde bunday aniqlaw jilliliq almasiwinda joq bolgan ham aralastiriv natiyjesinde qabil etilgen jilliliqti n mansin esapqa aliwga imkan beredi.

2. Duzdi n suwda integral eriw issiligin olshew

Stakanğa 500ml distillengen suw quyiladi. Ampulağa 5g maydalanğan qurğaq duz salinadi. Ampulani kalorimetrik suyiqliqti n ishine túsirilib bekkelenedi. 10-15min termostatlanadi, keyin temperatura kórsetkishleri jazip bariladi (dáslepki dáwir). On birinshi kórsetkishte ampula sindiriladi ham eritpeden alip qoyiladi, sol sebepli (1) te n lemeden C_k ni esaplap atirğanda oni n jilliliq sıyımlılıǵı esapqa alinbaydi. Processti n

ΔT mansi aniqlanğannan keyin integral etip jillılıǵı (2) te n lemeden esaplanadi. ΔH_{eriw} jillılıǵın úsh olshewdi n ortashasi sipatında alinadi ham J/mol larde a nlatiladi.

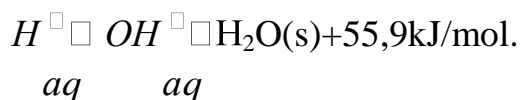
3. Kristallogidratlardi n payda boliv issiligin olshew

Suwsiz duzdi n ham kristallogidratni n integral eriw jillılıqlari olshenedi ham Gess nizami boyinsha (3) te n lemeden kristallogidratni n payda boliv issiligi esaplanadi. Suwsiz duz ham kristallogidratlar payda bolip atirğan eritpelerdi n konsentraciylari bir qiyli bolivin támiynleytuǵın muǵdarlarda alinadi. Suwsiz duz salınan ampulani n awzin tiǵın menen jawip qoyiw kerek (hawani n igalligin ózine jutpawi ushın)

4. Neytrallaniw jillılıǵın olshew

Hár qanday kúshli tiykarli 1 mol kislotani n kúshli tiykarlar menen neytrallaniw reaksiyasi suyiltirilğan suwli eritpelerde derlik bir qiyli bir qiyli ekzotermik effekt pe

nen baradi: 298 K de $\square 55,900$ kJ/mol. Bul jilliliq effekti gidratlanğan vodorod ham gidroksil ionlarinan suyiq suw payda boliv reaksiyasina tuwri keledi:



Kislotani n silti menen salistirmali $\square h_{sol}$ (1g eritpesi ushın) ham molyar $\square H_m$ (kislotani n 1 moli ushın) neytrallaniw jillılıqlari (4) ham (5) te n lemelerden aniqlanadi.

Kalorimetrik stakanğa NaOH ti n 0,2% li (0,1N li) eritpesinen 500 cm^3 quyiladi. Bos ham toltirilğan stakanlardi 0,1g aniqliqta olshew, olardi n parqinan silti eritpesini n massasi aniqlanadi. Termostatlagannan ham baslanğish dáwirdegi temperaturalar aniqlanğannan keyin, silti eritpesine aldinnan túsirip qoyilğan qoyilğan 10 cm^3 10% li (yáki 5,0N li) H_2SO_4 ti n eritpesi salınan ampula si ndiriledi. Eritpeni aralastirip turğan jaǵdayda tiykarǵı dáwirdegi temperatura

ó zgerisleri jazip bariladi. Temperatura ó zgerisleri toqtaǵannan keyin juwmaqlaw dáwiriniń noqatlarin anıqlaw maqsetinde, ó lshewler dawam ettiriledi. Keyin ΔT niń mánisi $T=f(\Delta T)$ grafikten aniqlanadi (súwretke qarań) hám processtiń jıllıq effekti ΔH_k esaplanadi.

Kislota eritpesin silti eritpesine quyǵandaǵı ulıwma jıllılıqqa neytrallaniw jıllılıǵınan tisqari kislotani siltide suyiltiriw jıllılıǵı da kiredi (silti eritpesiniń kólemi úlken bolǵanlıǵı sebepli tek kislotaniń suyiltiriw jıllılıǵın esapqa alamiz).

Kislotaniń suyiltiriw jıllılıǵı

$\Delta H_{\text{suyuliti}} 10 \text{ sm}^3 5,0 \text{ N li kislotani } 500 \text{ sm}^3 \text{ distillengen suwǵa (silti eritpesine emes!) qosqandaǵı jıllılıq effektin ó lshep tabamiz. Sulfat kislotaniń suyiltiriw jıllılıǵıda ekzotermik bolǵanlıǵı sebepli, oniń mánisi ulıwma neytrallaniw jıllılıǵı } \Delta H_k \text{ dan ajiratip taslanadi.}$

keste

Kalorimetrik sistemaniń jıllılıq sıyımlılıǵın esaplaw

Sistema bólimleri	g, gramm	C _k	
		Salıstırma, a, J/g*K	Ulıwma, J/K
Stakan.			
Aralastırǵısh			
Kalorimetrik sıyıqlıq (suw yáki 0,1 N li silti).....			
Zat muǵdari yáki 5 N li kislotaniń kólemi . . Bekman termometriniń sıyıqlıqqa túsirilgen kólemi			
.....			
$C_k = \sum C_{p,i} g_i$			

1.1- ÁMELIY SHINIǴIW. ERITPELERDIŃ KOLLIGATIV QÁSIYETLERI

REJE:

1. Eritpelerdiń puw basımı, muzlaw hám qaynaw temperaturalarınıń ózgeriwi;
2. Elektrolit eritpeler ushın izotonik koefficiyenti hám dissotsiyalanish dárejesin anıqlaw;
3. Eritpe muzlaw temperaturasınıń tómenlewin anıqlaw;
4. Klapeyron-Klauzius teńlemesinen sublimatlanish hám puwlanıw ıssılıqlarınan eritiwshiniń molekulyar sıyıqlanıw ıssılıǵın anıqlaw;
5. Raul nızamınan muzlaw temperaturası to'menlewi menen erigen elementtiń molyar bo'legi arasındaǵı baylanıslılıqtı anıqlaw;
6. Krioskopik turaqlısın anıqlaw;

7. Elementtiń molekulyar massasın anıqlaw.

Tapsırmalar: -molyar massası málim bolǵan noelektrolit erigen elementtiń ΔT_{muz} arqalı eritiwshiniń muzlaw konstantasın anıqlaw;

-eritiwshiniń muzlaw konstantasi arqalı belgisiz noelektrolit erigen elementtiń molyar massasın anıqlaw;

-eritpe ΔT_{muz} arqalı dissotsiyalanish ma`nisi onsha kishi bolmaǵan kúshsiz elektrolitlerdiń Vant-Goff koeffitsiyenti i hám dissotsiyalanıw dárejesin esaplaw;

- eritpe ΔT_{muz} arqalı kúshli elektrolit eritpesindegi osmotik koeffitsiyentini esaplaw;

- eritpe ΔT_{muz} arqalı noelektrolit erigen elementtiń molyal koncentraciyasın esaplaw.

Esaplaw formulalari: $M = K_{\text{muz}} g_2 \cdot 1000 / g_1 \cdot T_{\text{muz}} \quad (1)$

$$K_{\text{muz}} = \Delta T_{\text{muz}} / m \quad (2);$$

$$i = \Delta T_{\text{muz}} / K_{\text{muz}} \Delta m \text{ yoki } i = M_{\text{naz.}} / M_{\text{amal.}} \quad (3);$$

$$\Delta = (i - 1) / (\Delta - 1) \quad (4);$$

$$m = \Delta T_{\text{muz}} / K_{\text{muz}} \quad (5);$$

$$\Delta = i / \Delta = \Delta T_{\text{muz}} / K_{\text{muz}} \cdot m \quad (6);$$

bul jerde **M**-erigen zattiń molekulyarmassasi;

m-molyal konsentratsiya (temperaturaga baylanıslı emes) hám $m = g_2 \cdot 1000 / M \cdot g_1$ ge teń, bul jerde g_1 hám g_2 –eritiwshi hám erigen zatlardıń massalari;

i-Vant-Goffning izotonik koeffitsiyenti bolip, dissotsilaniw nátiyjesinde eritpede bólekshelerdiń sani neshe esege artqanın kórsetedi hám kúshli elektrolitler ushın $\alpha = 1$ bolǵanda $i = \alpha$ boladi;

α - dissotsilaniw dárejesi;

α - bir molekuladan payda bolatuǵın ionlardıń sani;

α kúshli elektrolit eritpesindegi osmotik koeffitsiyent, ol real eritpeniń ideallıqtan shetleniw ólshemi bolip xizmet etedi hám toliq dissotsilaniw hám ionlar aralıq tásir kúshleri bolǵanda ǵana osmotik koeffitsiyent i diń haqıyqiy hám shegaralıq mánislerdiń qatnasına teń. Eritpe suyiltiriliwi menen osmotik koeffitsiyent $\alpha \leq 1$ ge umtiladi;

K_{muz} – eritiwshiniń muzlaw konstantasi.

Muzlaw konstantasi K_{muz} (krioskopik turaqlı) yáki muzlaw temperaturasınıń molyal tómenlewi sol eritiwshige tán mánis bolip, erigen zattiń tábiyatına baylanıslı emes. Onıń fizikalıq mánisin (2) teńlemeden túsindirise boladi: K_{muz} 1000 g eritiwshide 1 mol zat tutqan eritpe muzlaw temperaturasınıń tómenlewi bolip, sol konsentratsiyadaǵı eritpe ideal eritpe qásiyetlerine iye boliwi hám erigen zat dissotsilanbawı yáki assotsilanbawı shárt. K_{muz} di tájriybede anıqlaw ushın suyiltirilǵan eritpelerdiń $\alpha \cdot T_{\text{muz}}$ mánisleri ólshenedi, keyin nátiyjeler 1 mol

ushın jáne esaplanadi. Taza eritiwshiniń muzlaw

temperaturasi T_0 di hám salıstırmalı suyıqlanıw temperaturasin $\square h(\text{J/g})$ di bilgen jaǵdayda

K_{muz} ni teoriyalıq esaplawǵada boladi: $K_{\text{muz}} = RT^2 / 1000 \square$, bul jerde $R=8,314 \text{ J/mol} \square \text{ K}$. Suw ushın $K_{\text{muz}} = 1,86^0$ ǵa teń.

Jumıstıń orınlanıwı:

1. Bekman termometrın tayarlaw.

Jumıstı baslawdan aldın Bekman termometri sonday tayarlangan bolıwı kerek, tájriybe temperaturasında kapıllıyardaǵı sinaptıń baǵanası termometr shkalası shegarasında bolsın. Krioskopiya usılında ólsheniwi kerek bolǵan eń biyik temperatura eritiwshiniń muzlaw temperaturası esaplanadi. Sonıń ushın termometrdiń tómengi rezervuarıdaǵı sinap tájriybe temperaturasında kapıllıyardaǵı sinaptıń baǵanası shkalanıń joqarı bólimin támiynleytuǵın muǵdarda bolıwı kerek.

2. Eritiwshiniń hám úyrenilip atırǵan zat suyiltirilǵan eritpesiniń muzlaw temperaturasin anıqlaw.

Eritiwshiniń hám eritpeniń muzlaw temperaturasin anıqlaw ushın kriostat qollaniladi. Ol eritiwshi ushın mólsherlengen naysha shıǵarılǵan keń shiysha probirkadan ibarat. Probirkani tiǵın menen jabiń hám oniń tesiklerine Bekman termometri hám aralastırǵısh jaylastiriń. Probirkani termometr hám aralastırǵısh penen birgelikte jánede keńlew probirkaǵa jaylastirip, hám kriostatqa túsiriledi. Kriostat qalıń shiyshe stakannan ibarat bolip, suwitiowshi aralaspa (muz hám duz) menen toltirilǵan hám oǵan aralastırǵısh hám termometr ornatılǵan boladi.

Aldınlari kóp mártebe eritiwshiniń muzlaw temperaturası anıqlanadi. Buniń ushın probirkaǵa distillengen suw quyiladi ($20\text{-}25\text{cm}^3$). Probirkaniń túbine tiygizilmegen jaǵdayda Bekman termometriniń tómengi rezervuari suwǵa tolıq kómiletuǵın dárejede termometr jaylasiriladi. Keyin Bekman termometri hám aralastırǵısh penen támiynlengen probirkani jánede keńlew probirkaǵa salıp, suwitiowshi aralaspaǵa túsiriledi. Magnit aralastırǵıstanda paydalansa boladi. Probirkalar arasındaǵı hawa qatlami bir tegis suwitiw ushın xızmet etedi. Suwitiowshi aralaspanıń

Temperaturasin waqti-waqti menen muz yáki duz qosıp turıw arqalı, ólshenip atırǵan muzlaw temperaturasinan 2-3 gradus tómenlewde, turaqlı etip uslap turiladi. Bir tegis suwitiw maqsetinde aralastırǵısh járdeminde áste-aqirin aralastirip (bunda aralastırǵısh termometrdiń tómengi rezervuari diywallarına tiyip isqılanbawı lazim) turiladi hám termometr kapıllıyındaǵı sinap baǵanasiniń tómenge túsıwin baqlap turiladi. Suyıqlıq waqti-waqti menen aralastirip turılmasa júdá muzlaw bayqaladi hám termometrdiń kórsetkishleri

zat:		2.																		
			3.																	
			4.																	

Sonnan keyin eritpeli probirka sırtqı qabatqa jaylastiriladi hám sol taza eritiwshi ushin islengen ámellerdi orinlap, suwitiw processı alıp bariladi. Eritpeni $0,2^{\circ}\text{C}$ dan kóbirek júdá suwitiw múmkin emesligin este saqlaw lazim, bolmasa kristallaniw tómen temperaturada baslanadi hám

$\square T_{\text{muz}}$ ni ólsheude qátelikti keltirip shıǵaradi. Tájriybeler bir neshe mártebe ótkerip, kristallaniw temperaturasin tabiwdaǵı anıqlıq $0,003^{\circ}\text{C}$ boliwına erisiledi.

Taza eritiwshi hám eritpeniń kristallaniw temperaturasınıń parqınan eritpe kristallaniw temperaturalarınıń eritiwshige qaraǵanda tómenlewi $\square T_{\text{muz}}$ aniqlanadi. Eritiwshi hám eritpeniń kristallaniw temperaturaların bir tájriybne dawamında anıqlaw lazim. Sebebi, Bekman termometri shkalasınıń tayarlanǵan mánisi, yaǵniy termometrdiń nol noqatı, bir qiyli boliwi shárt.

Ólshew qátelikleri bahalanadi. Eń úlken qátelik, ádette temperaturanı ólshew processinde boladi. Zat muǵdarın arttırıw salıstırmalı qátelikti kemeytiredi, sebebi ΔT_{muz} niń mánisi artadi. Biraq krioskopik usıl tek suyiltirilǵan eritpeler eritpeler ushın tán. sonıń ushın konsentratsiyani júdá arttırıp jiberiw ($m=0,3$ ten joqari) usinis etiledi.

2-ÁMELIY SHINIǴIW. ELEKTROXIMIYALIQ PROCESSLER TERMODINAMIKASI

Ámeliy shınıǵıwdıń maqseti: Elektroximiyalıq maǵlıwmatlardan paydalanıp ximiyalıq óz-ara tásirlerdi termodinamik ańlatıw usılları haqqındaǵı qıyallardı aktivlestiriw.

Elektr júritiwshi kush

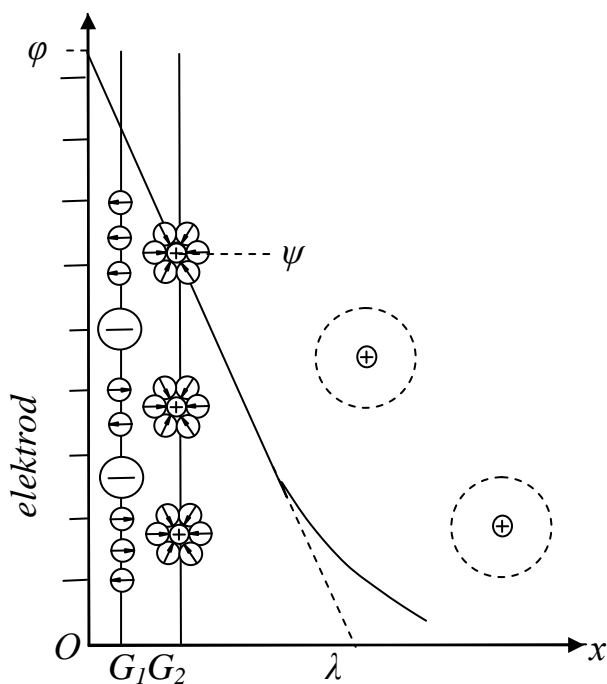
Elektroximiya tiykarınan Galvaniydiń qurbaqa ústinde ótkergen tájiriyebe-lerinen baslanǵan: mis hám temir metallari elektrodlar wazıypasın atqarıp, galvanik elementti payda etgen. Usınıń sebebinen, elektrofiziologiya hám elektroximiyanıń tiykarlawshısı bolǵan Galvaniydi atı menen kóp ilimiy atamalar atalǵan: galvanik element, galvanometr, galvanoplastika, galvanostegiya, galvanik tok hám basqalar. Volta 1799 jilda elektr energiyanıń birinshi ximiyalıq dáreǵin jarattı: túrli metallar tutasǵan shegarada potenciallar parqı payda boladı, bunı Voltapotensial dep ataladı (Voltanıń kontakt teoriyası fanda uzaq waqıt xukm súrgen). 1889 jilda Nernst galvanik element elektr júrgiziwshi kúshiniń “osmotik” teoriyasın jaratqan. Nernst teoriyası Voltanıń kontakt teoriyasın pútkilley inkar etip, elektrod-eritpe shegarasında potenciallar sekiriwi (galvanik potensial) payda

boliviniń jalǵız sebebi qos elektr qabatiniń payda bolıwı. Eger elektrod potensialiniń payda bolıwına tek ǵana elektrod-elektrolit shegarasındaǵı qos elektr qabat sebepshi bolǵanda, ayırım metallardıń standart salıstırmalı elektrodına qaraǵanda ólshengen “nol zaryadlı potensialı” nolge teń bolıwı kerek. Frumkinning XX asrdiń 30-jıllarındaǵı izertlewlerge qaraǵanda, nol zaryadqa iye bolǵan metallardıń potencialları da nolge teń eken. Demek, elektrod penen elektrolit shegarasındaǵı ulıwma qos elektr qabat payda bolmaǵansha elektrodtıń potensialı nolden parq etiwı Nernst teoroyıyasınıń naduris ekenligin kórsetedi.

Metallar fizikasınıń rawajlanıwı nátiyjesinde hár túrli metallar tutastırılǵanda potenciallar parqı payda bolıwı kórsetildi. Kvant teoriyasına qaray, potenciallar parqına metalldaǵı erkin elektronlar energiyalarınıń Fermi júzesi túrlishe bolǵanlıǵı sebep boladı hám metallar tutastırılǵanda Fermi júzesi teńlesgenge shekem elektronlar bir metallan ekinshisine aǵıp ótedi. Házirgi zaman túsinigine qaray, elektrodtıń potensialı eki metall shegarasındaǵı Volta -potensial hám elektrod -eritpe shegarasında qos elektr qabat payda bolıwı menen belgileniwshi galvani-potensiallarınıń jıyındısına teń bolıp tabıladı.

Elektrod túsinigi. Elektrod potensialiniń payda bolıwı

Zaryadlanǵan bóleksheler tutqan eritpege túsilgen metallı elektrod dep ataymız. Bunday sistemada metallan eritpege kationlar ótiwi múmkin. Alıp ótilgen bólekshelerdiń solvatlanıwı (gidratlanıwı) ionlardıń ótiwine járdemlesedi. Kationlardıń eritpege ótiwi nátiyjesinde metal teris zaryadlanadı, biraq elektrod – eritpe sistemasi elektroneytral bolıp, qaladı. Elektrod átirapında metall sirtinan 10^{-5} - 10^{-7} m ǵa shekem sozilǵan qos elektr qabat hosil boladı (*I-súwret*). Tap sonday etip, eritpedgi kationlarda metallǵa ótiwi múmkin. Onda on zaryadlanadı. Anionlar bolsa qos qabattı payda etedi. Metalldıń sırtqı zaryadına uyqas túrde oriyentasiyalashǵan suw molekulaları tikkeley metall sırtına tiyip turadı (bul jaǵdayda metall sırtı teris zaryadlanǵan). Metall sırtınıń bir bólegin adsorbilengen hám az yamasa pútkilley gidratlanmaǵan anionlar iyeleydi. Olardıń adsorbciyalanıwı arnawlı (spesifik) dep ataladı, sebebi ol bettiń zaryadına emes, bálki kovalent baylanıslardıń payda bolıwına baylanıslı boladı; kontakt adsorbciyalanıw dep ataladı, sebebi degidratlanǵan anionlar metall sırtına tıǵız tiyip turadı. 298 K temperaturada sınap sırtında Cl⁻, Br⁻, J⁻ hám Cs⁺ ionlarınıń adsorbciyalanıwı, K⁺, Na⁺ hám F⁻ ionlarınıń adsorbilanmaslıǵı anıqlanǵan.



10 -súwret. Qos elektr qabatınıń dúzilisi. Teris belgili sheńberler menen spesifik adsorbciyalanǵan anionlar kórsetilgen; oń belgi menen-gidratlanǵan kationlar; shtrixlanǵan sheńberler menen-diffuzion qabattan sırta jaylasqan gidrat qabat; óqli sheńberler menen-suwdıń dipollari; φ hám ψ lar menen bolsa, ishki hám sırtqı potenciallar kórsetilgen.

Arnawlı adsorbciyalanıwdıń payda bolıwı ionnıń gidratlanıw dárejesine hám úlkenligine baylanıslı. Mısalı, ftor ionı vodorod baylanıs penen baylanısa jáne bul jaǵday ftor ionnıń eritpe kóleminden elektroddıń sırtına shıǵıwına irkinish beredi.

Adsorbciyalanǵan ionlardıń oraylarınan G_1 aralıqta ótkerilgen tegislik Gelmgolstıń ishki tegisligi dep ataladı. Bul tegislikten keyin gidratlanǵan kationlar-dıń oraylarınan G_2 aralıqta ótkerilgen Gelmgolstıń sırtqı tegisligi keledi. Gidratlanganionlar-

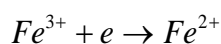
dıń radiusına jaqın aradaǵı $O - G_2$ Gelmgols qabatı tıǵız qabat dep ataladı. Tıǵız qabatda ionlar menen hám óz-ara kúshsiz baylanısqa suw molekulaları da boladı (10 rasmda sheńberge alınǵan oqlar menen kórsetilgen). Bul suwdıń dúzilisi individual suwdıkidan parıq etedi, sol sebepli de tıǵız qabat daǵı suwdı qayta tiklengen dep ataladı. Eritpediń tıǵız qabat daǵı dielektrik sińiriwshiligi individual suwdıkinen kishi boladı. Tıǵız qabattan sırta, yaǵnıy diffuzion qabatda, bólekshelerdiń ıssılıq energiyası olardı elektrod maydanı menen tártiplestiriw energiyasına salıstratuǵın jaǵdayǵa keledi. Bunıń nátiyjesinde bóleksheler tártipsiz bólistiriledi, olardıń konsentraciyası bolsa eritpe kólemindegi konsentraciyaga jaqınlasadı. Soǵan sáykes túrde da ga jaqınlasadı. Diffuzion qabat eritpeniń ishine qaray sozilǵan, lekin onıń λ aralıqtaǵı G_2 tegisliginen nátiyjeli bólekti ajratıw múmkin. λ nıń uzınlıǵı kúshli elektrolit eritpesindegi ion atmosferası radiusınıń analogi bolıp tabıladı. Tap sol radius sıyaqlı, da konsentraciya boyınsha alınǵan

kvadrat túbirge teris proporsional bolıp tabıladı. Eger nátiyjeli diffuzion qabatdağı hámme zaryadlar aralıqtağı juqa qabatqa jıynalsa, ol jaǵdayda olar elektrod betindegi zaryadlardı neytrallaydı.

Arnawlı adsorbciyalanıw bar bolmaǵanda qos qabattı júqa kondensatorǵa uqsatıw múmkin. Bunda M metalldıń zaryadlanǵan sırtı kondensatordıń bir qabatı bolıp xızmet qılsa, aralıqtağı nátiyjeli shegara sirt ekinshi qabat boladı. Metall menen eritpe arasında potenciallar sekrewi payda boladı. Hár qanday potenciallar sekrewi ornatılǵan táǵdirde de elektrod hám eritpe arasında kationlar almasınıwı baqlanadı. Metalldan eritpege qaray ionlardıń aǵımı olardıń eritpeden metallǵa qaray aǵımına teń hám elektronlardıń eritpeden metallǵa hám metalldan eritpege bolǵan aǵıslarına teń kúshli bolıp tabıladı. Elektroddıń bir birlik sırtı ushın alınǵan bul aǵımdıń kúshin almasınıw tokı dep ataladı. Eritpediń ortasha ion aktivligi birge teń bolǵandağı almasınıw tokı standart j_0 esaplanadı. Túrli sistemalarda $j_0=10^3-10^{-9}$ A/m² ge teń.

Elektrod potensialı payda bolıwınıń keltirilgen mexanizmi ulıwma emes. Ayırım metallar (altın, platina) sonshalıq bekkem kristall pánjerege iye, olardan kationlar ajralıp shıǵa almaydı. Bul metallarda potenciallar parqı payda bolmaydı. Biraq bunday metallardıń sırtına oksidleniw yamasa qaytarılıw qáiletine iye bolǵan kópshilik elementler adsorbciyalanıwı múmkin. Sol sebepli bul metallar járdeminde eritpeler menen teń salmaqlılıqta bolǵan sistemalardı payda etiw múmkin. Bul halda elektrodlar inert dep ataladı, potensial bolsa inert elektrodta adsorbciyalanadı hám erigen element arasındağı teń salmaqlılıq menen belgilenedi. Bunday elektrodqa misal etip eritpedegi vodorod ionları menen teń salmaqlılıqta bolǵan hám vodorod adsorbilangan platinalanǵan platinani alıw múmkin. Bunda elementtiń oksidlengen forması eritpede, qaytarılǵanı bolsa, elektrodta boladı.

Elementtiń eki forması da eritpede bolıwı múmkin, ol jaǵdayda almasıw inert elektrod hám ionlar arasında júz boladı. Mısalı, Fe³⁺ kationi platinadan bir elektron tartıp alıwı hám Fe²⁺ ge shekem qaytarılıwı múmkin. Bunda platina oń zaryadlanadı, eritpede bolsa artıqsha anion esabına teris zaryad payda boladı (mısalı, FeS₁₃ ten S₁), sonıń menen birge keyingi elektronlardı tartıp alıwı barǵan sayın qıyınlasıp baradı hám aqır-aqıbetde, oń zaryadlanǵan elektrod hám anionlar qabatı arasında teń salmaqlılıq ornatıladı. Sonday qılıp $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$, ximiyalıq reaksiyası baradı. Sonıń menen birge, oǵan kerı reaksiya da barıwı múmkin:



Elementti baylanıstırǵanda reaksiyanıń ol yamasa bul baǵdarı bir elektroddıń tábiyaatına emes, bálki galvanik elementtiń eki elektrodına baylanıslı. Elektrodtı eritpeden shıǵarıp alıw eritpeni baslangısh jaǵdayǵa

qaytaradı. Qos qabat dağı ionlardı, kóbinese, potensial payda etiwshi ionlar dep ataladı.

Standart potenciallar. Nernst teńlemesi

Eki elektroddan ibarat bolǵan hám elektrodlardıń birewiniń potenciالی anıqlanıwı kerek bolǵan, ekinshi elektroddıń potenciالی bolsa nolge teń dep alınǵan galvanik elementtiń EYuK si elektroddıń standart potenciالی esaplanadı. Potenciالی nolge teń dep alınǵan elektrod retinde standart sharayatlar dağı normal vodorod elektrodi xızmet etedi. Elektrod potenciallarınıń absolyut bahaları belgisiz. Vodorod elektrodiń standart potenciالی hár qanday temperaturalarda nolge teń dep qabıl etilgen. Elektrodlardıń standart potenciالی vodorod elektrodi hám anıqlanıp atırǵan elektroddan dúzilgen galvanik elementtiń EYuK ga teń. Bunday Galvanik element jalǵanganda úyrenilip atırǵan elektrodda oksidleniw yamasa qaytarılıw gúzetiliwi múmkin. Soǵan baylanıslı túrde elektrodiń potenciالی oń yamasa teris boladı. Standart potenciallar yamasa kernewler qatarı sol jol menen keltirip shıǵarılǵan. Bul qatarda vodorod elektrodi oń hám teris elektrodlardıń arasında jaylasqan. vant-Goffning izoterma tenlamasidan paydalanıp, elektrodlardıń potencialın hám galvanik elementlerdiń EYuK ni esaplap tabıw múmkin:

$$A = -\Delta G = RT(\ln K_a - \Delta \ln a^0)$$

bul jerde: - aktivlik menen kórsetilgen teń salmaqlılıq konstantası; - reaksiya ónimleri aktivlikleri kóbeymesiniń baslanǵısh elementler aktivlikleri kóbeymesine qatnası: $A = zFE$ ekanliginin esapqa alsaq:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K_a - \frac{RT}{zF} \Delta \ln a^0$$

Eger dáslepki zatlardıń aktivlikleri (konsentrasiyaları) 1 ge teń bolsa, $\Delta a^0 = 1$ hám $\Delta \ln a^0 = 0$ boladı hám:

$$E^0 = \frac{RT}{zF} \ln K_a \quad (\text{IX.63})$$

ge teń bolıp qaladı, buljerde E^0 -standart elektr júritiwshi kúsh.

(IX.61) hám (IX.63) teńlemelerden

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \Delta \ln a^0 \quad (\text{IX.64})$$

(IX.64) teilemede aktivliklerdi onlıq logarifmlerde belgilesek,

$$E = E^0 + \frac{2,303RT}{zF} \lg \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) \quad (\text{IX.65})$$

$z=1$ da: $\frac{2,303RT}{zF} = \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298}{1 \cdot 96500} = 0,059$ va $E = E^0 + 0,059 \lg \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) a_{ox} = 1;$

$a_{red} = 1$ bolganda $\lg 1 = 0$ hám $\frac{2,303RT}{zF} \cdot \lg 1 = 0$ bolgani ushin $E = E^0$ yaki $\pi = \pi^0$, buljerde: π^0 – standart oksidleniw-qaytarılıw potensialı delinedi.

Bu teńleme Nernst teńlemesi bolıp, *EYuK* (yaki potensial) menen eritpeniń konsentrasiyası (aktivligi) arasıdaǵı bbaylanıstı kórsetedi. Demek E_0 eritpede ionlardıń aktivligi 1 ge teń bolǵandaǵı standart *EYuK* va π_0 eritpede ionniń aktivligi 1 ge teń bolǵandaǵı standart potensialdır.

Diffuzion potensial

Eki elektrolit eritpeleriniń shegara sırtında ionlardıń túrli jıldamlıǵı sebepli diffuzion potensial payda boladı. Mısalı, AgNO_3 dıń bir-biri menen tutastırılǵan 0,1 n hám 1 n eritpesin názerden keshiremiz. Diffuziya nızamına qaray, Ag^+ hám ionları joqarı konsentrasiyali eritpeden kem konsentrasiyali eritpe tárep háreketlenedi. anionlarning jıldamlıǵı Ag^+ kationiga salıstırǵanda joqarı bolǵanlıǵı sebepli ionlarınıń konsentrasiyası kem konsentrasiyali eritpede artıp ketedi. Nátiyjede túrli konsentrasiyali eritpelerdiń shegarasında teris hám oń zaryadlanǵan tarawlar payda boladı. Bul elektr qabatınıń payda bolıwı eritpelerdiń shegarasında potenciallar parqın payda etedi. Mine sol potenciallar parqı diffuzion potensial dep ataladı. Diffuzion potensial tek túrli konsentrasiyali eritpeler shegarasıdagına emes, bálki hár qanday eki elektrolit eritpesi shegarasında da payda boladı. Diffuzion potensialdıń muǵdarı aktivliklerdiń yamasa eritpeler konsentrasiyasınıń óz-ara qatnasına hám ionlardıń tasıw sanları ayırmasına proporsional bolıp tabıladı. Diffuzion potensialdıń belgisi tasıw sanlarınıń muǵdarına baylanıslı boladı. Ámeliyatda diffuzion potensial anıq nátiyjeler alıwǵa ırkinish beredi. Sol sebepli diffuzion potensialdı joıtıwǵa háreket etiledi hám diffuzion potenciallar ayırmasın payda etiwshi eritpeler duz kóprigi arqalı tutastırıladı. Duz kóprigi retinde ionlardıń jıldamlıǵı birdey bolǵan duzlardan paydalanıladı. Ádetde, KCl , KNO_3 , NH_4NO_3 eritpeleri isletiledi. Eki eritpe duz kóprigi arqalı tutastırılǵanda elektr tokın tiykarlanıp sol duz kóprigining ionları ótkeredi.

Oksidleniw-qaytarılıw potensialı

Bir metallıń hár túrli valentlikdagi duzları eritpesiniń qospasına (mısalı, FeCl_3 hám FeCl_2) platina sıyaqlı betaraf metallar túsirilse, oksidlanishqaytarılısh potensialı (redoksi) payda boladı, bunday elektrodlar oksidleniwqaytarılısh elektrodları dep ataladı. Bir elektrod basqa elektrod menen tutastırılsa, eritpede oksidleniw yamasa qaytarılıw procesi baradı : yamasa Eger reaksiya shep tárepten ońǵa tárep ketsa, reaksiyanıń barıwı ushin elektron kerek boladı, kerisinshe, reaksiya oń tárepten shepke ketsa, elektron ajralıp shıǵadı. Eger reaksiya barıwı ushin elektron talap etilse, onı eritpege túsirilgen platina jetkezip beredi. Nátiyjede platinaning ózi oń zaryadlanadı. Oń zaryadlanǵan platina eritpe degi teris ionlardı

tartadı. Nátiyjede, qos elektr qabatı payda bolıp, potentsiallar parqı payda boladı. Kerisinshe, elektrokimyoviy processda elektron ajralıp shıqsa, platina teris zaryadlanadı hám eritpeden oń ionlardı tartıp, qos elektr qabatın payda etedi. Sonday eken oksidleniw-qaytarılıw potentsialı elektrod menen eritpe shegarasında elektrodan oksidlovchiga (Fe^{3+}) yamasa eritpe degi qaytaruvchidan (Fe^{2+}) elektrodqa elektron ótiwi nátiyjesinde payda boladı. Bunda elementtın oksidlengen hám qaytarılğan kórinisleri eritpede boladı, elektrod bolsa tek elektronlar dáregi wazıypasın atqaradı. Oksidleniw-qaytarılıw elektrodlarınıń basqa elektrodlardan parqı sonda, bunda elektrod potentsial payda bolıwı ushın túsirilgen metall ionı processda tikkeley qatnasıw etpeydi. Oksidleniw-qaytarılıw potentsialınıń ma'nisi elektrodan alınğan yamasa oğan berilgen elektronlardıń sanına baylanıslı. Bul bolsa, óz gezeginde, oksidleytuǵın hám qaytarıwshı elementlar aktivliklarining qatnasına proporsional bolıp tabıladı. Bul potentsial, joqarıda kórsetip ótilgen sıyaqlı, oksidlewshiniń oksidleniw qábiletin kórsetedi.

Elektrodlardıń klassifikaciyalanıwı

Elektrodlardı klassifikaciyalawda termodinamik kózqarastan qaraw qolaylı esaplanadı, bunda fazalar sanı hám qaytatuǵındıń túri esapqa alınadı. Termodinamik tárepten elektrodlar tómendegishe klassifikaciyalanadı :

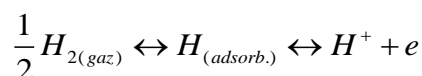
- a.) Birinshi tur: eki fazalı, kation yamasa anionga salıstırǵanda qaytar ;
- b.) Birinshi tur: úsh fazalı, gaz elektrodlar ;
- v.) Ekinshi tur: úsh fazalı, kationga hám de anionga salıstırǵanda qaytar ;
- g.) Redoks: oksidlengen hám qaytarılğan kórinisler bir - suyıq fazada bolǵan elektrodlar ;

d.) Ion almasınuvchi (ionselektiv) elektrodlar. Úshinshi tur - tórt fazalı, biologiyalıq hám fizikaviy elektrodlar da bar. Standart yamasa salıstırıw elektrodlarına mısál jol menende vodorod elektrodı, sózel elektrodı, xingidron elektrodı hám ulıwma, elektrod potentsialı turaqlı mániske iye bóliwshi, temperatura hám basqa tásinlerge shıdamlı bolǵan, konstruktiv tárepten qolay hám arzan elektrodlardı keltiriw múmkin.

Vodorod elektrodı

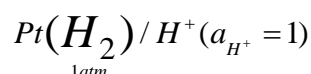
Elektrod potentsialı payda bolıwınıń sebeplerinen biri aktivligi az metall sırtına ionlanıw qábiletine iye bolǵan elementlardıń adsorbilanishi bolıp tabıladı. Mısalı, vodorod platina sırtına adsorbilanadı hám ionlanıw nátiyjesinde elektrodta qos elektr qabatın payda etedi. Bul usıl menen standart vodorod elektrodı alınadı. Quramında H^+ bolǵan eritpege sırtı joqarı dispersli platina menen oralǵan platina plastinkası túsiriledi. Eritpe arqalı tazalanǵan vodorod gazı jiberiledi. vodorod gazınıń oǵırı taza bolıwı zárúrli bolıp tabıladı, sebebi AsH_3 , H_2S hám basqalardıń gaz quramında bolıwı platinalangan platinaning sırtın “uwlı zatlaydı” hám elektrodıń potentsialın sezilerli dárejede ózgartirip jiberedi. Usınıń sebebinen, sap

vodorod gazı sıltılı eritpelerdi elektroliz qılıw jolı menen alınadı hám tazalanadı. Eritpe ishinen ótkerilgen vodorod platina elektrodına adsorbilanib, onıń sırtına o'tirib qaladı. Pt dıń sırtında tómendegi teńsalmaqlıq ornatıladı.



Sol sebepli, elektroddıń potensialı eritpe degi vodorod ionlarınıń aktivligi menen belgilenedi.

Vodorod elektrodı potensialın teoriyalıq esaplaw tap Nernst teńlemesin keltirip shıǵarıwda qollanǵan oy-pikirlerge tiykarlanǵan. Normal vodorod elektrodınıń shınjırı tómendegi sıyaqlı jazıladı :



Vodorod elektrodınıń potensialı etalon retinde qabıl etilgen. Basqa hámme elektrodlardıń standart potenciallarınıń bahaları normal vodorod elektrodqa salıstırǵanda o'lchangan. Normal vodorod elektrodınıń potensialı shártli túrde nolge teń dep qabıl etilgen.

vodorod elektrodınıń kemshiliklerinen biri onı potensialınıń aste ornatılıwı bolsa, ekinshisi, joqarıda aytqanimizdek, vodorodtı oǵırı taza bolıwı talap etiliwi bolıp tabıladı. Sol sebepli, ámelde vodorod elektrodı islewge qolaylaw bolǵan basqa elektrodlar menen almasti-riladi. vodorod elektrodı gaz elektrodları túrine tiyisli bolıp, bunday elektrodlardan shólkemlesken shınjırlar gazlı shınjırlar dep ataladı. Bunday shınjırlarda qullanilayotqan metall ótkizgish wazıypasın atqaradı hám bul metallıń sırtında adsorbilangan gazlardıń ionlanıwı nátiyjesinde payda bolǵan elektronlardı alıp ótedi. Eger ápiwayı metallardan ibarat elektrod -larda elektrokimyoviy process elektrod materialınıń oksidleniwi yamasa qaytarılıwı menen baylanıslı bolsa, gazlı elektrodlarda oksidleniw-qaytarılıw processinde adsorbilangan gazlar qatnasadı, metall elektrodı -dıń ózi bolsa, bul processda tikkeley qatnasıw etpeydi.

Standart (salıstırıw) elektrodlar

Túrli shınjırlardıń EYuK ni o'lchaganda potensialı ańsat qayta tákirlanatuǵın hám teń salmaqlılıq ma`nisine demde jetetuǵın elektrodlardan keń paydalanıladı. Bunday elektrodlar salıstırıw yamasa standart elektrodlar dep ataladı. Olarǵa tómendegi talaplar qóyıladı :

- olardıń potencialları ózgermeytuǵın hám vodorod elektrodına salıstırǵanda anıq o'lchangan bolıwı kerek;
- standart elektrodlar potensialınıń temperatura koefficienti kem bolıwı kerek;
- bul elektrodlardıń tayarlanishi ańsat hám arzan bolıwı kerek;

-bunday elektrodni isletiw qolay bolıwı zárúr.

Ádetde, standart vodorod elektrodın kólemel elektrodı menen almastırıladı. Sózal elektrodı ekinshi tur elektrodlarǵa tiyisli bolıp, ol sınapıan ibarat boladı jáne onıń ústi Hg_2Cl_2 hám Hg larning qospası menen oralǵan boladı. Elektrolit retinde KCl dıń málim konsentrasiyalı (0, 1-1, 0 n li yamasa to'yingan eritpe) eritpesinen paydalanıladı. Sınaptıń ishine platina sımı túsirip qóyıladı, ol tek ótkizgish wazıypasın atqaradı. Sózal elektrodı shınjırı tómendegishe ańlatıladı :

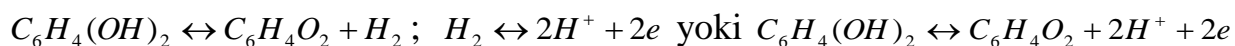


Kólemel elektrodı sınap elektrodı esaplanadı, onıń potentsialı sınap ionlarınıń aktivligine baylanıslı. Biraq Hg_2Cl_2 eritpesi to'yingan bolǵanlıǵı sebepli, boladı hám elektrodıń potentsialı tek Cl^- ionlarınıń aktivligi menen belgilenedi. Cl^- ionlarınıń konsentrasiyası qanshellilik joqarı bolsa, ionlarınıń aktivligi sonshalıq kem hám elektrodıń potentsialı sonshalıq terislew boladı. Normal kólemel elektrodı ushın elektrodıń potentsialı 0, 283 B ga teń, yaǵnıy kólemel elektrodı standart vodorod elektrodına salıstırǵanda 0,283 B ga ońlaw bolıp tabıladı. Eger tómendegı



Shınjırdı tuzib onı EYuK ni olshesek, úyrenilip atırǵan eritpeniń pH ni ańsat esaplaw múmkin.

Solay etip, pH tı ólshep atırǵanda standart vodorod elektrodın kólemel elektrodı menen almastırıw múmkin. Eritpe degı ekinshi vodorod elektrodın da ózgertiw múmkin, mısalı, xingidron elektrodı menen. Ekenin aytıw kerek, xingidron elektrodı oksidleytuǵın -qaytarıwshı elektrodlardan bolıp tabıladı. Ol ápiwayı yarım element bolıp, oǵan pH belgisiz bolǵan eritpe quyıladı hám kem muǵdarda xingidron solınadı. Eritpege ótkizgish wazıypasın orınlawshı platina sımı túsiriledi. Bunday elektrodı normal sózal elektrodı menen tutastırıladı hám shınjırdıń EYuK olshenedi. EYuK ni bilgen halda eritpediń pH ni esaplaw múmkin. Xingidron xinon menen gidroksinonning ekvimolekulyar birikpesi bolıp tabıladı; ol suwda jaman eriydi. Eritpede xinon menen gidroksinon ortasında tómendegı oksidleniw-qaytarılıw teń salmaqlılıqı ornatıladı :



Bul teń salmaqlılıqta vodorod ionları qatnasqanı sebepli, oksidleniw-qaytarılıw potentsialı eritpediń vodorod kórsetkishi pH ga baylanıslı boladı. Xingidron elektrodın siltiy eritpelerde qóllaw múmkin emes, sebebi gidroksinonning siltiy duzları payda bolıwı nátiyjesinde xinon menen gidroksinonning qatnası ekvimolekulyar bolmay qaladı. Xinon menen gidroksinonning qatnası kúshli elektrolit duzları qatnasıwında da ózgerip qalıwı múmkin. Xingidron elektrodı vodorod elektrodqa salıstırǵanda oksidlovchilarga shıdamlı boladı. Sózal hám

xingidron elektrodlaridan ibarat bolgan galvanik elementti xingidron elektrodi on boladi.

Sunday etip, xingidron elektrodi ozin vodorod elektrodi sityaqly tutadi, biraq ol jagdayda standart vodorod elektrodina uqsap atmosfera basiminda emes, balki juda kishi parsial basimda Pt vodorod menen to'yinadi. Usinin sebepinen, xingidron elektrodinin potentsiali eritpe degi vodorod ionlarinin birdey aktivliginde vodorod elektrodinin potentsialinan 0,7 B ga onlaw bolip tabiladi.

Hazirgi waqitta eritpelerdin pH ni olishew ushin shiyshe elektrodlardan (ionsektiv elektrodlar) ken paydalanilip atir. Bul elektrodlar boleq quramly shiyshelardan tayarlanadi ham olardin quramina kop muqdar da siltiyy metallar kiredi, sol sebepli olar apiwayi shiyshege salistirganda kishi elektr qarsiligina iye. Bul elektrodta kislotanin konsentrlangan eritpesi menen qayta islengen juda juqa shiyshe tosiq (membrana) ameldegi bolip, bul membranadan eritpege vodorod ionlari otedi ham membrana teris zaryadlanadi (ionlari esabina). Payda bolatugin potentsiallar parqi eritpe degi vodorod ionlarinin aktivligine baylanisli. Shiyshe elektrodinin potentsiali tez ornatiladi ham eritpe degi oksidlovchilar ham platina elektrodin uwli zatlaytugin qatar elementlar ga baylanisli emes. Shiyshe elektrodinin kemshilikleri de bar, misali, shiyshe membranadin joqari omik qarsiligi EYuK ni o'lachayotganda bayqagish asbsoblardan paydalanıwdı talap etedi (pH-metrler). Bunnan tisqari, shiyshe elektrodin pH din 0-12 araligında qollaw mumkin.

Ionsektiv elektrodlar joqarida aytilganlardan pariqt etedi, olarda eki shegaralangán fazalar - membrana ham eritpe - ion otkezhgishlikke iye boladi. Process membrana menen eritpe arasında ionlardin almasiniwi menen baradi. Fazalararo shegaranı kesip otetugin ionlardin zaryadi ozgermeydi, biraq zaryad basqasha bolistiriliwi mumkin. Membranadin quramı ham duzilisi tapılsa fazalararo shegara dagı potentsial tek bir gana korinistegi iondin aktivligine baylanisli boladi. Bunday elektrodlar selektivlik ozgeshelikine iye boladi ham boleq ionlardin aktivligin olishew mumkinshiligın beredi.

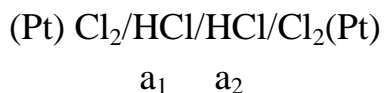
Ionsektiv elektrodların membranaları qattı ham suyuq bolıwı mumkin. Qattı membranalar ga shiyshe, kristall ham geterogen membranalar kiredi. Suyuq elektrodlar ga suw menen qospaytugin dielektrik turaqlısı kishi bolgan organikalıq erituvchilar kiredi (xlorbenzol, toluol), olarda kerekli ionogenlar eritilgan boladi (fosfat kislotanin diefirlari, alipatik kislotalar, isenimler, kraun-efirlar).

Konsentratsion elementler

Bul taypadagı elementlerde eki (polyus) elektrod tabiyata bir qıylı bolip, tek gana elektrod reaksiyasinin bir yamasa bir neshe qatnasıwshısının aktivlikleri menen pariqt qıladı. Konsentratsion elementler ion (elektrolit) tasıp ham tasımay isleytugin elementlerge bolinedi.

Elektrolit (ion) tasıy isleytǵ'ın kotsentratsion elementler

Bir qıylı zattıń túrli konsentratsiyalardaǵı eritpelerine túsirilgen bir qıylı metall (zat) elektrodlardan ibarat boladı. Mısalı:



Bul taypadaǵı konsentratsion elementlerge amalgamalı elementlerde mısall bola aladı. Pt/Na (amalg.) /NaCl/NaCl/Na (amalg.)/ Rt

Joqarıdaǵı mısallardaǵı elektrodardıń ekewide elektr musbat bolǵanlıqtan olar oń zaryadlanadı. Lekin Nernsttiń elektrod potentsialı teńlemesine muwapıq (sebebi aktivlikleri hár qıylı) konsentratsiyası (aktivligi) úlkenirek bolǵan elektrodtıń potentsialı úlkenirek (yaǵnıy oń bolǵ'an) mániske iye boladı. Bul elektrodlar sım arqalı tutastırılса, potentsiallar teńlesiwge umtılıp, nátiyjede elektronlarǵa meyilligi kemirek elektrodтан meyilligi kóbirek elektrodqa óte baslaydı, nátiyjede elektr togı payda boladı. Elektrodlardaǵı bul protsessler eritpelerdiń konsentratsiyası teńleskenshe dawam etedi. Eritpelerdiń konsentratsiyası teńleskennen soń protsess toqtaydı, yaǵnıy elementde elektr júritiwshi kúsh payda bolmaydı.

Bul taypa konsentratsion elementlerdiń EJK tek ǵana aktivlikleriniń qatnasına baylanıslı boladı. (diffuzion potentsial esapqa alınbasa)

$$D = \frac{KT}{6\pi r \eta}$$

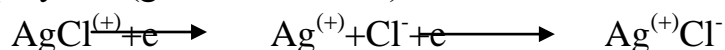
Elektrolit (ion) tasımay isleytuǵın konsentratsion eritpelerdi tómendegi galvanik element misalında túsindirip ótemiz



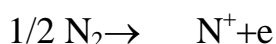
Bul jerde q-qattı jaǵday (shókpe)

Bul elementte bir polyus vodorod elektrodтан, ekinshi polyus bolsa gúmis xloridiniń toyınǵan eritpesine túsirilgen gúmis elektrodтан ibarat. Eger bul elektrodlar sım arqalı tutastırılса, olarda tómendegi protsessler baradı:

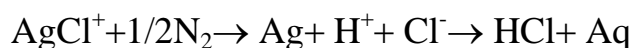
Oń polyusta (gúmis elektrodта)



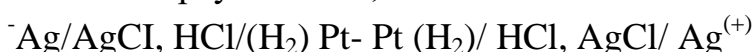
Teris polyus (vodorod elektrodта)



Element islep atırǵanda baratuǵın ulıwma reaksiya:

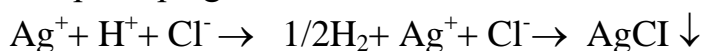


Eger eki bunday element bir-biri menen qarma-qarsı tutastırılса, tómendegi galvanik element payda boladı;

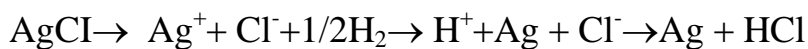


Bul eki elementte qarama-qarsı reaksiyalar baradı;

SHep táreptegi elementte



On táreptegi elementte



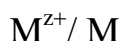
Demek, sistemadan 1 faradey elektr togı ótkende on tárepte 1g. – ekv AgCl shókpesi Cl⁻ hám Ag⁺ jag‘dayında eritpege ótedi, AgCl dın Cl⁻ ionı hám HCl dı H⁺esabınan 1g.-ekv HCl eritpHC eritpeleriniń konsentratsiyaları teńlesip baradı. Bul qurılma elektr júritiwshi kúshiniń teńlemesi tómendegishe boladı;

$$E = \frac{2RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

Elektrod túrleri

Elektrodlarda júrip atırǵan reaksiyalardıń mazmunına qaray elektrodlar túrgea bólinedi.

I-túr elektrodlar. Óziniń ionları bar bolıan eritpege túsirilgen metall yamasa metall emesler. Bunday elektrodlardı tómendegi sxematik kóriniste jazıw múmkin;



Oǵan tómendegishe elektrod reaksiyası sáykes keledi



Birinshi tur elektrod potensialın joqarıdaǵılardan paydalanıp tómendegishe jazıw múmkin.

$$\pi_{\text{M}^{z+}/\text{M}} = \pi_{\text{M}^{z+}/\text{M}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{M}^{z+}}$$

Bul jerde $a_{\text{M}^{z+}}$ - eritpedegi metall ionlarınıń aktivligi; mısalı, mıs elektrodın (mıs duzı eritpesine túsirilgen) keltiriw múmkin; Cu²⁺/Cu



Elektrod potensialınıń teńlemesi $\pi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.337 + 0.0129 \ln a_{\text{Cu}^{2+}} (T = 298\text{K})$

II – túr elektrodlar. Óziniń qıyın eriwshi duzı menen qaplangan metall, usı duzdıń anionın tutqan eriwshen duzdıń eritpesine túsiriliwinen payda bolg‘an elektrod mısál bola aladı. Olardı sxematik kóriniste tómendegishe jazıw múmkin.

Elektrodta baratug‘ın reaksiya reaksiya: $\text{MA} + ze \leftrightarrow \text{M} + \text{A}^{z-}$

Usı reaksiya ushın elektrod potensialın jazsaq

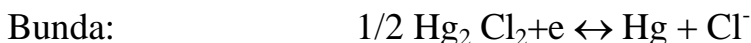
$$\pi_{\text{A}^{z-}/\text{MA},\text{M}} = \pi_{\text{A}^{z-}/\text{Ma},\text{M}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{MA}}}{a_{\text{M}} \cdot a_{\text{A}^{z-}}};$$

$a_{\text{MA}} = a_{\text{M}} = 1$ dep qabıl etsek $\pi_{\text{A}^{z-}/\text{MA},\text{M}} = \pi_{\text{A}^{z-}/\text{Ma},\text{M}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{A}^{z-}}$

bul jerde $a_{m^{z+}}$ anionniń eritpedegi aktivligi.

II-túr elektrodlar salıstırıw elektrodları sıpatındı kóp qollanıladı. Kalomel hám gúmis– xlor elektrodları usınday túrdegi elektrodlarǵa kiredi.

Kalomel elektrodı sxematik túrde tómendegi sistema kórinisinde boladı.



elektrod reaksiyası baradı.

Elektrod potensialın tómendegishe teńleme arqalı esaplaw múmkin;

$$\pi_{\text{Cl}^- / \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}} = 0,0257 \text{Ln } a_{\text{Cl}^-} - (298 \text{ K})$$

Kóbinese kaliy xlordıń 0,1M, 1,0M hám toyınǵan eritpeleri qollanıladı. $T=298^0 \text{ K}$ de bul elektrodlardıń potencialları sáykes túrde 0,337; 0,2801 hám 0,2512 v qa teń boladı.

Tema boyınsha tekseriw sorawları

1. Qanday protsessler elektroximiyalıq protsessler dep ataladı?
2. Elektroximiyalıq reaksiya jıllılıǵı hám elektr júritiwshi kúsh arasındagı baylanıstı xarakterleytuǵın Gibbs-Gelmgols teńlemesin keltiriń hám táripleń.
3. Elektrod potensialınıń payda bolıwın túsindirip beriń.
4. Elektrod potensialınıń konsentratsiyaǵa baylanıslı (Nernst) teńlemesin keltiriń hám táripleń.
5. I - túr elektrodları qanday elektrodlar? Mısallar keltiriń
Bul elektrodlardıń sxematik kórinisin, potensial payda etiwshi reaksiyanı hám potensialdı esaplaw múmkin bolǵan teńlemeni jazıń.
6. II-túr elektrodlarında potensial payda bolıwın túsindiriń.
7. Gaz elektrodlarında potensial payda bolıwın túsindiriń.

3-AMALIY SHINIǴIW. XIMIYALIQ KINETIKA HÁM KATALIZ MASHQALALARI

Ámeliy shınıǵıwlardıń maqseti. Ximiyalıq reakciyalardıń tártibin anıqlaw

Teoriyalıq bólim

Ximiyalıq kinetikanıń ózgermes temperaturada reaksiya tezligi menen reaksiyalardıń konsentratsiyası arasındagı baylanıstı tekseretugın bólimi rásmiy (formal) kinetika delinedi.

Ulıwma alganda, reaksiyag'a kirisiwshi zatlar konsentratsiyasınıń waqıt birligi ishinde ózgerisi reaksiya tezligi dep aytıladı.

Reaksiyag'a kirisip atırǵan zatlar konsentratsiyası waqıt ótiwi menen kemeyip baradı. Bunıń nátiyjesinde reaksiyanıń tezligide hár qıylı waqıtta túrlishe boladı. Sonıń ushın haqıyqıy tezlik reaksiyag'a kirisiwshi zat muǵdarınıń sheksiz kishi waqıt ishinde reaksiyon faza birligida ózgermes sheksiz kishi muǵdarına teń

boladı.

$$v = \frac{1}{R} \cdot \frac{dm}{dt}$$

Bul tárip bir qansha ulıwma bolıp, hár qanday quramalı reaksiyǵa (hár qanday sharayattada) qollanıw múmkin.

Eger reaksiya jabıq, gomogen ortalıqta barsa reaksiyon faza ornına kólemdi qoyıw múmkin. ($R=V$)

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dm}{dt}$$

Sistema kólemi reaksiya dawamında ózgermese onı differensial astına kirkiziw múmkin hám $S=m/v$ ekenligin esapqa alsaq, tómendegi te lemeni payda etemiz.

$$V=dc/dt$$

Basqa tárepten reaksiyǵa kirisiwshi zatlardıń konsentratsiyası waqıt ótiwi menen kemeyip baradı, reaksiya nátiyjesinde payda bolıp atırǵan zatlardıń konsentratsiyası bolsa, kerisinshe artıp baradı. Reaksiya ushın dáslepki zatlar konsentratsiyasınıń ózgerisi ólshengende dc/dt aldına teris, reaksiya óniminiń konsentratsiyasınıń ózgerisi ólshengende bolsa onı belgi qoyıladı. YAǵ'ınıy $V=\pm dc/dt$ boladı. Joqarıdag'ı teńlemege qaytsaq reaksiya geterogen bolsa hám fazalar shegarasında barsa reaksiyon faza ornına júze qoyıladı ($R=S$).

Massalar tásiri nızamı reaksiya tezligine reaksiyǵa kirisiwshi zatlar konsentratsiyası tásiriniń matematik kórinisidir.



Reaksiyanıń tezligi masalalar tásiri nızamına muwapıq tómendegishe jazıladı. $V=k [A]^a [B]^b$

Bul jerde k- proporsionallik koeffitsienti bolıp, reaksiyanıń tezlik konstantası dep ataladı. Eger reaksiyag'a kirisiwshi zatlardıń konsentratsiyaları birge teń bolsa: $V=k$ boladı.

Demek, tezlik konstantası (k) reaksiyǵa kirisiwshi zatlardıń konsentratsiyaları birge teń bolǵandaǵı reaksiya tezligidir. Sonınbazıda onı ushın k nı salıstırma tezlik depte ataydı. Reaksiyalar tezligi bayqalǵan tezlik penen emes, tezlik konstantası menen salıstırıladı. Tezlik konstantasınıń mánisi reaksiyǵa kirisiwshi zatlardıń tábiyatına, temperaturǵa hám katalizatorǵa baylanıslı bolıp, reaksiyǵa kirisiwshi zatlardıń konsentratsiyasına (yamasa parsial basımǵa) baylanıslı emes.

Ximiyalıq reaksiyalar kinetik klassifikatsiyası.

Kinetik kóz-qarastan ximiyalıq reaksiyalardıń bir qansha toparlarǵa bóliw múmkin, yaǵnıy belgili reaksiyalar arasında ulıwmalıq barlıǵın kóremiz. Ximiyalıq reaksiyalardıń kinetik tárepten klassifikatsiyasın birinshi ret Vant-Goff usındı. Bul klassifikatsiyag'a muwapıq ximiyalıq reaksiyalar eki túrli belgisi boyınsha:

molekulyarlıg'ı hám tártibi boyınsha klassifikatsiyalanadı.

Reaksiyalardıń molekulyarlıgı bir waqıtta soqlıgısıp ximiyalıq reaksiyaǵa kirirken molekulalar túriniń sanı menen belgilenedi. Bul tárepten bir molekulalı reaksiyalar bir molekulyar (monomolekulyar), eki molekulyar (bimolekulyar), úsh molekulyar hám usı sıyaqlı klasslarǵa bólinedi. Ámeliyatta úsh hám onnanda kóp molekulyar reaksiyalar júdá kem ushırasadı.

Ápiwayı reaksiyalar

Bir waqıtta bir reaksiya barsa, ápiwayı reaksiyalar delinedi. Ápiwayı reaksiyalar mono-, bi-, kóp molekulyar bolıwı múmkin.

Monomolekulyar reaksiyalardı sxematik túrde tómendegishe kórsetiw múmkin.



Bul taypaǵa ajıralıw reaksiyaları, molekulalar ishinde atomlarını qayta gruppalanıwı, izomerleniw reaksiyaları, radioaktiv tarqalıw misal bola aladı.

Ulıwma alg'anda monomolekulyar reaksiyalardıń tezligi $V=kC$ ga teń boladı, bul jerde S reaksiyag'a kirisiwshi zattıń konsentratsiyası bolıp, onı waqıt dawamında kemeyiwın esapqa alsaq $V = -\frac{dc}{dt}$; hám eki

Teńlemenıń oń táreplerin teńlestirsek $-\frac{dc}{dt} = kc$;

Bunnan $-\frac{dc}{C} = kdt$ payda boladı. Onı integrallasaq

$-\ln C = kt + A$ payda boladı;

bul jerde A- integrallaw turaqlısı, $t=0$ bolg'anda $A=-\ln C_0$; bul jerde

S_0 - alıng'an zattıń dáslepki konsentratsiyası bolıp, S bolsa t waqıttag'ı konsentratsiyası. A nıń mánisin ornına qoysaq:

$K = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$; yak i $C = C_0 e^{-kt}$; kelib chiqadi.

Reaksiyaǵa kirisiwshi zattıń mug'darın olardıń konsentratsiyası menen emes, bálkim alıng'an mollar sanı menen kórsetsek, bir qansha ózgartiriwlerden soń tómendegi teńlemenı payda etiw múmkin:

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

bul jerde a- dáslepki zattıń mollar sanı; x-t waqıt ishinde reaksiyag'a kirirken bólimi joqarıdag'ıdan $x=a(1-e^{-kt})$

Bimolekular reaksiyalardıń sxematik tárizde tómendegishe kórsetiw múmkin: $A+B=$ reaksiya ónimi

Reaksiya ushın A hámV zatlardan a hám v mol muǵdarlarda alıng'an dep oylayıq. Eger $[A]=[B]=C$

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2; \quad -\frac{dc}{C^2} = kdt;$$

Bul teńlemini integralasaq: $-\int \frac{dc}{C^2} = k \int dt;$

A- anıq emes integral turaqlısı. Onıń fizikalıq mánisin $\frac{1}{c} = kt + A$

anıqlaymız $t=0$ bolsa $A = \frac{1}{C} = \frac{1}{C_0};$ ornına qoysaq, $\frac{1}{C} = kt + \frac{1}{C_0},$

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt; \quad kt = \frac{C_0 - C}{C_0 C}, \quad k = \frac{1}{t} \frac{C_0 - C}{C_0 C};$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Eger: } C_0 = a \\ C = a - x \end{array} \right\} \text{bolsa,} \quad k = -\frac{a - a + x}{t a(a - x)}; \quad k = -\frac{x}{t a(a - x)};$$

Egerde A hám V zatlardıń dáslepki konsentratsiyaları hár qıylı bolsa joqarıdagı teńleme tómendegishe boladı.

$$k = \frac{1}{t(a - b)} \ln \frac{b(a - x)}{a(b - x)};$$

Úsh molekulyar reaksiyalardıń (ámelde kem ushıraytug'ın) tezlik konstantası, reaksiyag'a kirisiwshi zatlardıń konsentratsiyası óz-ara teń bolsa tezlik konstantasın tómendegı teńlemeden anıqlaw múmkin

$$k = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{(a - x)^2} - \frac{1}{a^2} \right];$$

Reaksiyag'a kirisiwshi zatlar mug'darları teń bolmasa teńleme birqansha quramalı kóriniste bolıp, onı sheshiw ushın ádette EEXM lardan paydalanıladı.

Reaksiya tezligine tásir etiwshi faktorlar:

Reaksiya tezligine temperaturanıń tásiiri.

Reaksiya tezligi temperaturaǵa baylanıslı. Ápiwayı temperaturalarda (273-373K) baratuǵın reaksiyalar ushın temperaturanı hár 10K ge artıwı, ádette, reaksiya tezligin 3-4 mártebe artıwına alıp keledi. (Vang-Goff qaǵıydası).

Kópshilik reaksiyalar ushın reaksiya tezligi hám tezlik konstantası temperaturaǵa baylanıslı eksponensial teńleme arqalı kórsetiledi;

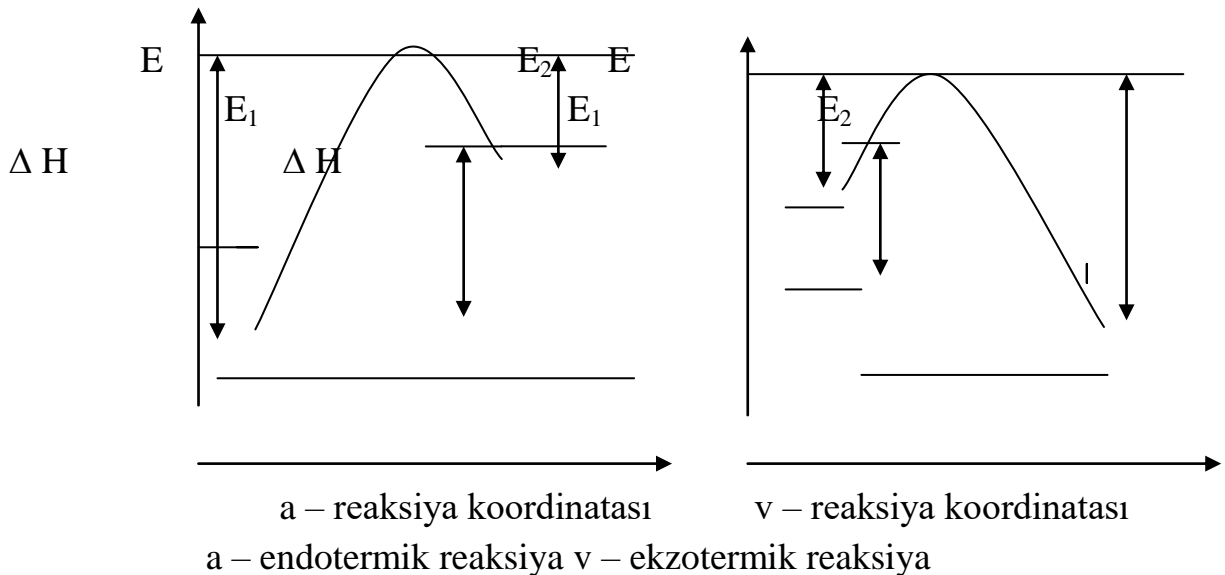
$$K = Ae^{-E/RT}$$

Bul jerde A- eksponensial aldındaǵı kóbeyme; E – aktivleniw energiyası. Bul baylanıs gollondiya alımı S. Arrenius tárepinen XX ásir aqırında elementar ximiyalıq reaksiyalar ushın anıqlanǵan edi.

Tuwrı (E_1) hám keri reaksiyalar (E_2) aktivleniw energiyaları reaksiyanıń jıllılıq effekti ΔH menen tómendegishe baylanısqa;

$$E_1 - E_2 = \Delta H \quad (31.3)$$

Eger reaksiya endotermik barsa hám $\Delta H > 0$ bolsa, onda $E_1 > E_2$ boladı hám tuwrı reaksiyanıń aktivleniw energiyası kerı reaksiyanıń aktivleniw energiyasınan kóp boladı. Eger ekzotermik reaksiya barsa hám $\Delta H < 0$ bolsa, onda $E_1 < E_2$ tuwrı reaksiyanıń aktivleniw energiyası kerı reaksiyanıń aktivleniw energiyasınan kem boladı. Bunı sızılmadanda kóriw múmkin.



Aktivleniw energiyasın hám Arrhenius teńlemesindegi eksponensial aldı kóbeymeni tájiriybede alınğan maǵlumatlar arqalı esaplawdıń usılların kórip ótemiz. Arrhenius teńlemesin lagorifmlesek (31.4)

$$\ln k = \ln A - E/R \cdot 1/T \quad \text{payda etemiz.} \quad (31.5)$$

Bul teńleme tuwrı bolsa $\ln k - 1/T$ koordinatalar grafiginde tájiriybe alınğan de noqatları bir tuwrı sızıqta Θ múyeshi arqalı jaylasqan bolıp, bul tuwrı sızıqtı absissalar kósheri menen payda etken múyeshi tangenisi E/R ge teń, bunnan $E = R \cdot \Theta$ teń boladı. Eksponensial aldındaǵı kóbeyme (A) nı tómendegishe anıqlaw múmkin.

$$\ln A = \ln + E/R \cdot 1/T$$

Aktivleniw energiyasın hám eksponensial aldındaǵı kóbeymeni analitik usıldada anıqlaw múmkin. Bunıń ushın joqarıdaǵı (31.5) teńlemeni eki temperatura T_1 hám T_2 ushın jazsaq hámde birinshi teńlemeden ekinshisin ayırıp taslaymız: $\ln k_2 / k_1 = E/R(1/T_1 - 1/T_2)$ payda boladı

$$\text{Bundan } E = R(T_2 T_1) / T_2 - T_1 \ln k_2 k_1$$

Bazıbir-bir reaksiyalarda tájiriybede alınğan maǵlumatlar $\ln k - 1/T$ koordinatasında iymek sızıq beredi, bul tezlik konstantasınıń temperaturaǵa qarab ózgerisi Arrhenius nızamınan shetleniwın kórsetedi.

Quramali reaksiyalar.

Ámeliyatta, joqarı da keltirilgen hám bir basqıshda baratuǵın reaksiyalar kem ushıraydı. Kóbinese reaksiyalar izbe-iz yamasa parallel baradı. Bunday reaksiyalarǵa quramali reaksiyalar delinedi.

Quramali reaksiyalardaǵı ápiwayı reaksiyalar parallel barıp atırǵan bolsa, bul quramali reaksiyalardıń ulıwma tezligi ápiwayı reaksiyalar tezlikleriniń algebrık jıyındısına, eger izbe-iz barıp atırǵan bolsa, eń ásten barıp atırǵan reaksiya tezligine teń. Bazıbir quramali reaksiyalardı kórip ótemiz.

Qaytımlı reaksiyalar. Bul túrdegi reaksiyalardı ulıwma túrde tómendegishe kórsetiw múmkin:



Bunday reaksiyalardıń ulıwma tezligi

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$

bul jerde k_1 – tuwrı reaksiyanıń tezlik konstantası, k_2 – kerı reaksiyanıń tezlik konstantası.

Reaksiya ushın dastlab V kólemde A zatınan a mol hám V zatınan v mol’ alıng’an dep oylaymız: t waqıt ótkennen keyin A zattıń x moli reaksiyag’a kirissin. Bul waqıtta A zattan $(a-x)$ mol qaladı hám V zattıń mug’darı $(v+x)$ molga teń boladı. Demek A zattıń reaksiyaǵa kiriskeń tezligi (V kólemde)

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{dx}{dt} = k_1 \frac{(a-x)}{v} - k_2 \frac{(b+x)}{v};$$

yaki

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2(b+x) =$$

$$k_1a - k_1x - k_2b + k_2x = k_1a - k_2b -$$

$$(k_1 + k_2)x = (k_1 + k_2) \left[\frac{k_1a - k_2b}{k_1 + k_2} - X \right]$$

Eger $k_1a - k_2b / k_1 + k_2 = y = Ka - b / K + 1$ dep belgilasak (bul jerde $K = k_1/k_2$) boladı.

Integrallawdan keyin

$$dx/dt = (k_1 + k_2)(y - x) \quad K_1 + K_2 = 1/t \ln y/y - x$$

Reaksiya teńsalmaqlılıq jaǵdayǵa kelgende

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{b + x_\infty}{a + x_\infty}$$

Bul jerde K -teńsalmaqlılıq konstantası; x_∞ -reaksiyag’a kiriskeń zattıń teńsalmaqlılıq jaǵdaydagı mug’darı; $(a - x_\infty)$ hám $(v + x_\infty)$ zatlardıń teńsalmaqlılıq waqtındagı konsentratsiyaları. Joqarıdagı eki teńlemeden paydalanıp k_1 hám k_2 lardıń mánisin tabıw múmkin.

Geterogen kataliz

Geterogen katalitik protsesslerde katalizatorlar kóbinese qattı zat, reagentlar bolsa suyuq yamasa gaz tárizli boladı.

Geterogen kataliz mexanizmide, ulıwma alǵanda, gomogen kataliz mexanizmi parıq qılmaydı, qattı katalizator júzesindeki atom yamasa atomlar toparı reagentlar menen aktivlengen kompleks yamasa turaqsız aralıq birikpeler payda etedi. Bunıń esabınan reaksiyalardıń aktivleniw energiyası kemeyedi hám anaw yamasa mınaw jónelistegi reaksiya tezlesedi.

Sonıń menen birge, geterogen kataliz mexanizmi biraz quramalıraq.

Bul – protsess fazalar shegarasında barıwı hám tómendegi basqışlar bolıwınan;

1. Dáslepki zatlardıń katalizator júzesine kólemnen jetip keliwi (diffuziya).

2. Katalizator júzesindeki reaksiyalar

3. Reaksiya óniminiń katalizator júzesinnen desorbsiyası hám aktiv oraylardıń bosap qalıwı.

Bul protsesslerdiń qaysı biri ásten barsa, ulıwma protsess tezligi usı basqıştıń tezligine teń boladı. Bul basqışqa shegaralawshı (limitlewshi) basqış delinedi, qaysı basqış shegaralawshı bolıwı katalizatordıń qásiyetine (aktivligine) hám reaksiya sharayatına baylanıslı.

Kataliz teoriyaları

Katalizdiń úlken ámeliy áhmiyetke iye ekenliginen kataliz teoriyasın úyreniw zárúriyatı tuwıldı. Xázirshe katalizdi tolıq túsindirip beretuǵın teoriya joq, biraq katalizdiń túrli táreplerin ayırım-ayırım túsindirip beriwshi teoriyalar bar

Kataliz teoriyası tarixiy kóz-qarastan eki toparǵa; ximiyalıq teoriyalar (aralıq birikpeler teoriyası) menen fizikalıq teoriyaǵa bólinedi.

Katalizdiń fizikalıq teoriyası adsorbsiyalanıw protsessine tiykarlanadı.

Joqarıdaǵıları esarqa alǵan teoriyalar; Teylordıń energetik teoriyası, N.I. Kobozevtiń aktiv ansambiller teoriyası S.Z. Roginskiydiń ximiyalıq teoriyası, A.A. Balandinniń mul'tplet teoriyaları bar.

Tájiriybede birqansha óz dállilin tapqan kópshilik atap ótken teoriyalardan biri A.A. Balandinniń mul'tplet teoriyası boladı. Bul teoriyaǵa muwapıq, adsorbsion aktiv oraylardıń belgili sandaǵı (dublet, treplet, mul'tplet) toparı katalitik orayların payda etedi. Birewden artıq oraylarǵa tartılǵan molekula kúshli deformatsiyaǵa ushıraydı. Bul teoriyaǵa muwapıq eki túrli muwapıqlar bolıwı kerek; geometrik hám energiyalıq muwapıqlıq bolıwı kerek.

Eger kristal dúzilistegi katalizatorlarda baratuǵın reaksiyalardı A.A. Balandin teoriyası jaqsı táriplese, kristal alda, amorf dúzilistegi katalizatordaǵı protsesslerdi N.I. Kobozevtiń aktiv ansambillar teoriyası bir qansha tolıq túsindiredi.

N.I. Koboze pikirinshe, aktiv oraylardıń tábiyatın kristal jaǵday menen baylanıstırıw durıs emes.. Ansambıl' bir qıylı atomlardan (tek ǵana katalizator

atomlarınan) yaki hár qıylı atomlardan ibarat bolıwı múmkin.

Jáne S.Z.Roninskiy hám F.F.Vol'kenshteynlar tárepinen islep shıgılǵan katalizdiń elektron teoriyasın hám N.N.Semenov, V.Voevodskiylar tárepten ilgeri surilgean katalizdiń radikal teoriyaların keltiriw múmkin. Bul teoriyalar tájiriybe maǵlumatları menen bayıtılıp tikleniw dáwirinen ótpekte.

Katalizator aktivligine túrli faktorlardıń tásiiri;

1.Temperaturanıń tásiiri. Hár bir katalizator quramı hám tayarlanıw sharayatına qaray, málim reaksiya ushın málim temperaturalar shegarasında eń úlken aktivlikke iye boladı. Ádette, katalizator qansha aktiv bolsa, onıń tómen temperaturadaǵı aktivligi sonsha úlken boladı hám temperaturanıń katalizator normal isleytuǵın jumısshı temperaturanınan artıwı onıń aktivligin kemeytiredi hám hátteki, onı pútkilley passiv etip qoyadı. Sonıń ushın mánisi hám ásirese hádden tısqarı artıp ketiw katalizator ushın qáwipli boladı.

2.Basımınń tásiiri. Ulıwma alǵanda, basım ózgerisi menen katalitik reaksiyalardıń ónimi Le-SHatel'e prinsipine boysınadı. Lekin geterogen katalitik reaksiyalarda protsesstıń birinshi basqıshı adsorbsiyalanıw bolǵanı ushın basım ózgerisi menen reaksiyanıń tezligi, sonday-aq katalizatordıń aktivligide ózine tán ráwishte ózgeredi.

Bazıda basımınń ózgerisi reaksiya jónelisinde ózgeritiwi múmkin. Vodorod penen uglerod reaksiyasında normal basımda reaksiyanıń tiykarǵı ónimi metan boladı. Reaksiya oksid katalizatorlar qatnasında joqarı basımda alıp barılsa, metil spirti, juda joqarı basımda joqarı molekulali spirtlar payda boladı.

Katalizatordıń maydalanganlıq dárejesi (dispersligi).

Katalizator dánesheleriniǵ ólshemi kishireygen sayın onıń júzesi artıp baradı, nátiyjede onıń aktivligide artadı. Basqa tárepten, dánesheler kishireygen sayın reagentlerdiń diffuiyalanıwı qıyınlasadı, bull bolsa katalizator aktivliginiń kemeyiwine sebep boladı. Demek, optimal disperslikti tabıw zárúr.

Katalizator záhárleri.

Bazıbir zatlar katalizator aktivligin kemeytedi yamasa pútkilley toqtatadı. Bunday zatlardı katalitik reaksiyalarda záhárler dep ataladı. Brom birikpeleri, HSN, PH₃, ASN₃ AS₂ O₃, R₂O₅, CO, H₂S, HgCL₂ lar mısál bwla aladı. záhárleri

Ulıwma katalizatorlardıń záhárleri 4 ke bólinedi;

1.Qaytımlı záhárlerinde záhárlenip aktivligini joǵaltqan katalizatordı túrli usıllar menen jáne aktiv xhalına qaytarıw múmkin.

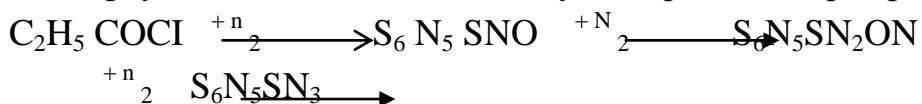
Mısalı, N₂O₂platina katalizator qatnasında tarqalıw reaksiyasında CO záhárdur. Bul záhár qatnasında reaksiya dáslep tez páseyip, sońınan áste-aqırın óz-ózidan jáne tezlese baslaydı. Bunıń sebebi N₂O₂ tiń tarqalıwınan payda bolǵan kislarodtıń CO ni CO₂ shekem oksidlewden ibarat. CO₂ bolsa jaman adsorbsiyalanadı hám CO₂ záhár emes.

2. Qaytımsız záhárleńiwde záhárlengen katalizatordıń aktivligin qaytadan qaytadan tiklewge bolmaydı. Mısalı H₂S, PH₃ gazleri kóp katalizatorlardı qaytımsız záhárleydi.

3. Bazıbir jaǵdaylarda reagentdagi az muǵdardaǵı záhár tásirinde katalizator progressiv ráwishte passivlenedi. Bunday túrdegi záhárleńiw kumulativ yamasa jıynalıp baratuǵın záhárleńiw delinedi. Mısalı, N₂ O₂ tı platina katalizator qatnasında tarqalıwında katalizatordı yod usılayınsha záhárlaydı. Waqıt ótiwi menen reaksiya tezligi kemeyip baradı.

Bazıda, katalizatordıń aktivligini kemeytiwshi qosımtalar katalizator aktivligin kemeytiriw menen birge onıń qásiyetleri ayırım jaǵdaylarda fuksiyaların da ózgerdedi.

Nátıyjeda kóp basqısha baratuǵın protsess qandayda bir aralıq basqısha toqtap qaladı. Katalizatordıń bunday záhárleńiw qulay záhárleńiw delinedi. Mısalı, benzol eritpesinde benzoil xlorid platina katalizator qatnasında gidrogenlengende toluol payda boladı. Lekin bul reaksiya bir qansha basqısh penen baradı;



Eger taza benzol ornına pataslaw benzol yaki xinolin aralasqan benzol qollanılsa, katalizatordıń aktivligi kemeyedi al protsess aldigid payda bolıw basqıshında toqtap qaladı.

Kópshilik katalizatorlardıń aktivligi túrli qosımtalar tásirinde artadı. Bul qosımtalar aktivlewshiler yamasa promotorlar delinedi.

Reaksiya ushın katalizator bolmastan usı reaksiyanıń katalizatorı aktivligin arttıratuǵın qosımta promotorlar dep, promotorlar qosıw bolsa promotorlaw dep ataladı.

Promotrlar eki toparǵa–stukturalar payda etiwshi hám modifitsirlewshi promotorlarǵa bólinedi. Stukturalar payda etiwshi promotrlar úlken konsentratsiyada bolǵanda ǵana tásir qıladı.

Modifitsirlewshi promotorlar konsentratsiyada júdá kem muǵdarda bolǵanda tásir qıladı.

Kópshilik katalizatorlar gewek materiallar (zatlar) júzesine sútilgen (jayılǵan) halında qollanıladı. Bunday gewek zatlar jayıwshılar yamasa tregerler dep ataladı. Bunda, birinshiden katalizator únemlenedi, ekinshiden mexanik bekkemligi artadı; úshinshiden júzesi úlkeyedi hám t.b.

Jayıwshı sıpatında kóbinese topıraq, asbest, kómir, metallar, olardıń oksidleri qollanıladı.

Fermentativ kataliz haqqında túsinikler

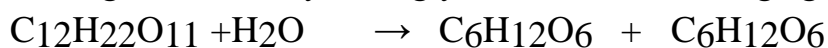
Tábiyǵıy gomogen katalizator – fermentler ózine tánligi, joqarı saylawshılıǵı

menen ajıralıp turadı. Bular arnawlı belok molekulları bolıp, olarda boslıq hám bir neshe aktiv oraylar bar bolǵanı ushın fazada bir –birine hám aktiv oraylarǵa salıstırǵanda belgili bir jóneliste jaqsı jaylasadı. Kóbinese fermentler quramına ózgeriwshen valentligi bolǵan metallar kiredi. Sonın ushın fermentlerdi gomogen metal kompleksli katalizatorlar klasına kirgizedi.

Fermentler kópshilik reaksiyalardı “jumsaq” sharayatlarda alıp borishga imkan beredi. Mısalı beloklar pH =7 da proteaza dep atalatuǵın fermentler járdeminde gidrolizlenedi. Basqa fermentler ásirinde azot vodorod penen komnata temperaturasında hám atmosfera basımı (0,1 Mpa) birigedi, bunnan sintetik, anorganiq (geterogen) katalizatorlar járdeminde bul protsessti alıp barıw ushın 700-800 K temperatura hám joqarı basımlar zárúr boladı. Janlı tábiyattaǵı barlıq protsessler arnawlı fermentler tárepinen basqarıp barıladı

Saxarozaniń gidrolizlanıw reaksiyasi kinetikasin úyreniw hám tezlik konstantasin anıqlaw.

Saxaroza tómendegi teńleme boyınsha glyukoza hám fruktozaǵa gidrolizlenedi



saxaroza

D-Glyukoza

D-fruktoza

katalizatorsız reaksiya derlik barmaydı, kislotalar qatnasında bolsa tezlesedi (arnawlı kislotalı kataliz).

Komplekstin H_2 hám ónimlerge aylanıw stadiyasi tezlikti limitlewshi basqishi esaplanadı. Reaksiyanıń bariwında suwdıń konsentrasiyası derlik ózgermeydi hám oni esapqa almasada boladı. Saxaroza hám gidroksoniy ioni (H_3O^+) boyınsha reaksiya birinshi tártipli esaplanadı. Katalizator konsentrasiyası reaksiyanıń bariw processinde ózgermes, bunda psewdo birinshi tártipli reakciyanıń tezlik konstantasına iye boladı:

Saxaroza hám oniń gidroliz ónimleri asimmetrik uglerod atomına iye bolıp, optik aktivlik payda boladı, yaǵniy bul zatlarıń eritpelerinen sızıqlı polyarlangan jaqtılıq ótkerilgende polyarlanıw tegisliginiń burılıwi gúzetiledi: saxaroza nurdi shepke bursa, ónimler eritpesi bolsa ońa buradı.

Eritpeler ushın nizamǵa tiykarlanıp polyarlanıw tegisliginiń burılıw múyeshi (α) eritpe qatlamınıń qalınlığı (d) hám aktiv zattıń konsentrasiyasına (C) tuwri proporsional.

$$\alpha = [\alpha] \cdot d \cdot C$$

proporsionallıq koeffisientin $[\alpha]$ graduslarda, d-dm C bolsa —g/ml (g/cm^3) larda nálatılsa, ol jaǵdayda proporsionallıq koeffisienti salıstırmalı burılıw múyeshi delinedi hám zattıń burılıw qásiyetin ańlatadı hámde temperatura tolqın uzınlığı hám eritpeniń tábiyatına baylanıslı boladı. 20 °Cda natriyli spektrdiń D sari sızıǵı $\lambda = 589,3$ nm, saxarozaniń suwlı eritpesi ushın $[\alpha] = +66,5^\circ C$ glyukoza ushın:

$[\alpha]=+52,7\text{ }^{\circ}\text{C}$, fruktoza ushın bolsa $[\alpha]=-92\text{ }^{\circ}\text{C}$. fruktoza shepke kúshli buriliw ushın gidroliz processinde buriliw múyeshi teris mániske shekem kemeyedi. Sol sebepli reakciyani inversiya— qayta buriliw delinedi. Optik aktiv zatlar aralaspasi ushın múyesh buriliw aralaspası quramındaǵı hár bir komponent múyesh buriliwlariniń algebraliq jıyındısına teń.

Joqarida keltirilgen nizamliqlardi saxarozaniń gidrolizleniw processine qollaniw oniń konsentrasiyasi menen múyesh buriliwi qatnaslarin aliwǵa imkan beredi. Múyesh buriliwin reaksiya baslanıwında α_0 tamamlaniwi bolsa, α_i , menen belgilesek, integral kinetik teńleme tómendegishe boladi.

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$$

Onnan kelip shıǵatuǵın kinetik teńleme saxarozaniń gidrolizleniw reakciyasi

tezlik konstantasin esaplawda qollaniladi.

$$k = 1/t \cdot \ln[(\alpha_0 - \alpha_{\infty})(\alpha - \alpha_{\infty})]$$

Bul jumis polyarimetrde fizik — ximiyalıq usildi qollaniwǵa misal boladi. Múyesh buriliwi polyarimetr járdeminde aniqlanadi.

Jumısti orinlaw hám esaplawlar: Reaksiya tamamlanǵannan soń múyesh buriliwin anıqlaw ushın tómendegiler orinlanadi: 250 ml kólemge iye bolǵan kolabda inversiyalanbaǵan saxarozaniń t_1 hám t_2 waqıttaǵı konsentratsiyasi sáykes túrde C_0V_1 hám C_0V_2 boladi. Sonıń ushın joqarida keltirilgen psevdobirinshi tártipli reaksiya teńlemesi tiykarında tómendegi esaplaw ańlatpasına iye bolamiz:

$$k = \frac{2,303}{t_2 - t_1} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_{\infty}}{\alpha_2 - \alpha_{\infty}}$$

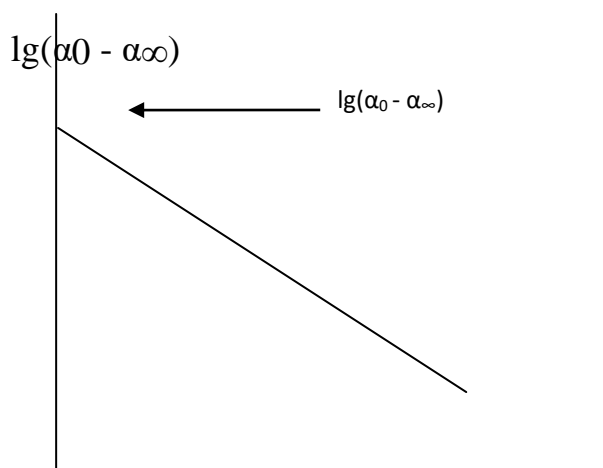
Eger $\alpha_1 = \alpha_0$ de $t_1 = 0$ hám $\alpha_2 = \alpha_1$ de $t_1 = t$ bolsa, tómendegi ańlapa kelip shıǵadi:

$$\frac{\alpha_0 - \alpha_{\infty}}{\alpha_1 - \alpha_{\infty}}$$

$$k = \frac{2,303}{t} \lg$$

Bul formula menen saxarozaniń gidrolizleniw reaksiyasiniń tezlik konstantasi esaplanadi.

Baslanǵısh múyesh buriliwin, yaǵniy saxaroza menen xlorid kislota aralastırǵısh waqtında múyesh buriliwin anıqlaw – júdá qiyin. Sonıń ushın tómendegi usıldan paydalaniladi: $\lg(\alpha_0 - \alpha_\infty)$ diń waqtqa tuwri sızıqlı baylanıslıq grafigi dúziledi. Sızıq ordinata oǵı menen kesilisemen deǵenshe dawam ettiriledi hám kesilisiw noqatınan baslanıw noqatına shekem bolǵan mánisi saxaroza inversiyasınıń tezlik konstantasin anıqlaw formulasına qoyiladi.



lg(α₀ - α∞) diń waqtqa baylanıslıǵı

t, min

20% li saxaroza eritpesi tayarlanadi, 250 ml 2 n xlorid kislota eritpesi menen aralastırıladi hám bir sutka dawamında saqlanadi. Bunda saxaroza gidrolizi aqırına shekem bardı dep esaplanadi.

Polyarimetrik trubka 2-3 márte shayiladi. Keyin trubka (nayǵa) vertikal jaǵdayda uslap turilip, qabat payda bolaman deǵenshe eritpe menen toltıriladi. Qasınan qurǵaq shiysheni jiljitiw arqalı trubka jabiladi hám onıń ústinen qaqqap jawıp qatıriladi. Bunda trubkada hawa shari qalmawı kerek. Múyesh buriliwi α_∞ anıqlanadi, ol teris mániske iye boladi. Sebebi reakciya tamam bolǵannan keyin eritpede tek glyukoza hám fruktoza boladi hám olar nurdı shepke buradi. Saxarozaniń 25 ml 20% li jańa eritpesi tayarlanadi. Basqa kólemdi 25 ml kolbada 2 n li xlorid kislota eritpesi boladi. Eki eritpe aralastırıladi (bul waqtta reakciyanıń baslanǵısh waqtı sipatında belgilep qoyiladi), trubkani tez 2-3 márte shayqap onı joqarıda keltirilgen usıl menen toltıriladi hám tezlik penen múyesh buriliwi ólshenedi, keyin dáslep 40 — 50 sekundtan keyin hám 5—10 minuttan keyin, reakciya tamamlanıwinan aldin bolsa hár 20 — 30 minutlardan keyin múyesh buriliwi 2 — 3 márteden ólshenedi. Waqt aralıqlarin hár dayim saqlanbasada

boladi. Sebebi eki múyesh buriliwi arasindaǵı parq belgili dárejede boliwi kerek. Múyesh buriliwlari arasindaǵı parq belgili dárejede boliwi kerek. Múyesh buriliwi eritpede hár úsh zat, yaǵniy saxaroza — glyukoza — fruktozalar bolǵanda aniqlanadi. Aytayiq t_1 waqt ishinde saxarozaniń V_1 bólimi tásirlespey qaldi. Múyesh buriliwi qalǵan bólimi boyinsha ólshenedi hám y $\alpha_0 V_1$ ge teń (bul jerde α_0 baslanǵısh múyesh buriliwi). Ekinshi tárepten ónim inversiyasiniń úlesi I- V_1 . Reaksiya tamamlanǵannan keyin múyesh buriliwi α_∞ ǵa teń boliwi múmkin, t_1 waqt momentinde bolsa oniń mánisi $\alpha_\infty(I - V_1)$ ǵateń.

$$\alpha_1 = \alpha_0 V_1 + \alpha_\infty (I - V_1)$$

bunnan

$$V_1 = \frac{\alpha_1 - \alpha_\infty}{\alpha_0 - \alpha_\infty}$$

Tema boyınsha tekseriw sorawları

1. Formal kinetika degen ne?
2. Reaksiya tezligi degen ne?
3. Ximiyalıq reaksiyalar kinetik klassifikatsiyalanıwın túsindirín (molekulyarlıǵı, tártibin).
4. Mono, bimolekulyar reaksiyalar tezlik konstantalarınıń teńlemelerin keltirín?
5. Qaytımlı reaksiyalar tezliklerin táripleń.
6. Katalizator degen ne?
7. Kataliz dep nege ayıladı.
8. “Katalizatorıń saylawshılıǵı” túsiniǵin táripleń.
9. Gomogen kataliz áhmiyetin misallarda túsindiriń.
10. Geterogen katalizdiń júriw mexanizmlerin keltirín?
11. Geterogen katalizde katalizator aktivligine tásir etiwshi faktorlardı kórsetín.
12. Katalizatordıń záhárleniwini aytib beriń.
13. Kataliz teoriyaların aytıp beriń.
14. A.A. Balandin teoriyası xarakterleń?
15. Fermentativ kataliz haqqında nelerdi bilesiz?

4-ÁMELIY SHINIǴIWLAR STATISTIKALIQ TERMODINAMIKA

Termodinamika nızamların biz dáslep molekularardıń qásiyetlerine baylanıstırmaǵan halda úyrenǵenbiz. Sol sebeplide statistikalıq termodinamika pání materiya menen molekula, atom, elektron hám ion qásiyetleri ortasındaǵı baylanıswdı úyreniw jolında rawajlandı. Bul pán molekularardıń qásiyetlerine tiykarlanǵan halda termodinamik qásiyetlerine ótiw imkaniyatın berdi hám

mikroskopik mexanika menen makroskopik termodinamika arasında baylanıs wazıypasın atqardı.

Statistikalıq termodinamika XIX ásir aqırlarında pán sıpatındatanıldı. Onıń kózge kóringen alımları Bolsman, Maksvel, Gibbs hám basqalar bolıp tabıladı. Bul pán termodinamika nızamların jánede tereńrek túsindirip ol arqalı ıssılıq, jumıs, temperatura, qaytımlı processler hám jaǵday funkiyalarining basqa táreplerin kórsetip beredi.

Entropiya hám sistema jaǵdayınıń tártipsizligi

Termodinamikanıń ekinshi nızamı sistemaniń qandayda bir S qásiyeti bar ekenin hám ol ıssılıq almasıwı hámde bul ıssılıq almasıwındaǵı temperatura menen baylanıslılıǵın aytıp otedi:
$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{III.1})$$

yamasalıq almasıwı bolmaǵan jaǵdayda izolyaciyalanǵan sistemalar ushın
$$dS \geq 0 \quad (\text{III.2})$$

Belgili bolǵanıday, S qásiyetin Klauzius entropiya dep atadı. Joqarıdaǵı teńlemelerde Klauzius tárepinen usınıs etilgen bolıp, ekinshi nızamınıń matematikalıq kórinisi bolıp tabıladı. Bul teńlemeler qaytımlı teńsalmaqlıq processler ushın entropiyanıń artıwı keltirilgen ıssılıqqa teńligin hám teńsalmaqlıq emes processler ushın odan úlkenligin ańlatadı.

Solay etip, entropiya bir tárepeden ıssılıq almasıwı menen, ekinshi tárepeden bolsa qaytımsızlıqpenen baylanıslı bolǵan qásiyet. Sol gezde entropiyanıń dualistikalıq tábiyatı kórinedi, bul bolsa usı júdá zárúrli termodinamikalıq funkiyanıń fizikalıq mánisin túsiniwdi qıyınlastıradı. Tap sol dualistikalıq tábiyat entropiyanı túsiniwgede járdem beredi, biraq Klauziusdıń klassikalıq kózqarasınan emes, bálkim keyin rawajlandırılǵan molekulyar-statistikalıq kózqarastan.

Entropiyanıń dualistikalıq tábiyatın materiyanıń atom-molekulyar dúzilisi haqqındaǵı oylardan paydalanıp, sistemaniń jaǵdayın onı shólkemlestirgen bólekshelerdiń háreketi yamasa jaǵdayınıń tártipsizligi kózqarasınan qaraw arqalı tushinse boladı.

İdeal tártiplengen molekulyar strukturaǵa taza zat tuwrı dúzilgen kristalınıń (mısalı, qandayda bir metallidin) absolyut nol temperaturadaǵı úlgesi misal bola aladı. Belgili bolǵanıday, bunday kristallda atomlar (yamasa molekulalar) kristall tordıń túyinlerinde jaylasadı hám olar átirapında “nolinchi energiya”da birdey tebrenbe háreket qıladı. Plank boyınsha (termodinamikanıń úshinshi nızamı) bunday kristalldıń entropiyası nólge teńligin kórip shıqqanbız. Dene ıssılıq jutıp qızǵanda ideal tártiplilik buzıladı. Jeterli dárejede qızdırılǵanda tártiplilikdiń buzılıwı túrli energiyalarda tebrenip atırǵan bólekshelerdiń kóbeyiwinde ańlatıladı. Biraq bólekshelerdiń tor túyinlerindeki ortasha jaǵdayı

saqlanıp qaladı. Deneniń qızdırılıwı menen baylanıslı bolǵan tártiplilikdiń buzılıwı yamasa tártipsizliktiń artıwı onıń entropiyası artıwına alıp keledi:

$$\Delta S = \int_0^T C \frac{dT}{T} \quad (\text{III.3})$$

buljerde C – ıssıqlıq sıyımlılıǵı.

Qattı dene-suyıqlıq hám suyıqlıq -puw fazalıq ótiwleri kristall strukturanıń buzılıwı (suyıqlanıw) hám puwlanıw processinde kúshsiz tásirlesıwshi xaotik háreketleniwshi bólekshelerdiń payda bolıwı menen baylanıslı bolıp, bunda izotermikalıq túrde ıssıqlıq jutılıwı hám zat entropiyasınıń keskin artıwı gúzetiledi:

$$\Delta S_{\text{suyul.}} = \frac{\Delta H_{\text{suyul.}}}{T_{\text{suyul.}}} \quad \text{Ba} \quad \Delta S_{\text{bug'l.}} = \frac{\Delta H_{\text{bug'l.}}}{T_{\text{bug'l.}}} \quad (\text{III.4})$$

ΔS diń mánsi eń tártipsiz xaotiklesken agregat jaǵday bolǵan puw yamasa gaz jaǵdayında ásireseúlken boladı.

Solay etip, sistema jutqan ıssıqlıq, onı molekulyar jaǵdayı tártipsizliginiń kóbeyiwi hám entropiyanıń artıwı ortasında tıǵız baylanıslılıq bar ekenligi haqqında oy payda boladı. Joqarıda keltirilgen barlıq processler teńsalmaqlıq sharayatında ótkeriliwi múmkin, usınıń sebebinen olar ushın (III. 1) teńlik belgisi menen qollanıwı múmkin.

Biraq (III. 2) ańlatpaǵa qaray sistema entropiyasınıń artıwı teńsalmaqlıq emes process barıwında ıssıqlıq almasıwıszda gúzetiliwi múmkin. Hár qanday teńsalmaqlıq emes qaytımsız processde qandayda bir tártipli energiya túri tártipsiz xaotik energiyaǵa, molekularardıń ıssıqlıq háreketine aylanadı (lekin bul tártipli energiya qaytımlı jumıs atqarıp, energiyanıń basqa tártipli kórinisinede ótiwi múmkin). Demek, qaytımsız processde molekulyar kaos, yaǵnıy sistema molekulyar jaǵdayınıń tártipsizligi artadı.

Solay etip, sistema molekulyar jaǵdayı tártipsizliginiń artıwı menen (bul tártipsizlik ıssıqlıq yutılıwı yamasa tártipli energiyanıń ıssıqlıqqa aylanıwı menen baylanıslı bolıwına qaramastan) parallel túrde sistemanıń entropiyasında artadı. Demek, entropiyaǵa sistema molekulyar jaǵdayı tártipsizliginiń sapa tárepten ólshewi dep qarawımız múmkin. Solay etip, molekulyar sistemanıń tiykarǵı termodinamikalıq ózgesheliklerinen biri bolǵan entropiya sistemanı shólkemlestirgen bólekshelerdiń mikroskopik xarakteristikaları menen baylanıslı eken.

2. Makro- hám mikrojaǵdaylar hámde termodinamikalıq itimallıq. Fazalıq keńisliktúsinigi

Statistikalıq termodinamika járdeminde túrli zatlardıń tiykarǵı termodinamikalıq funkciyaların (ıssıqlıq sıyımlılıǵı, U , S , G , F hám basqalar) esaplaw usılları islep shıǵarılǵanlıǵı sebepli, ximiyalıq termodinamika ushın statistikalıq termodinamikanıń áhmiyeti júdá úlken bolıp tabıladı. Tiykarınan

statistikalıq termodinamika ulıwma ximiyalıq termodinamikanıń bólimlerine kirmeydi. Ol statistikalıq fizika (mexanika) nızamlarına tiykarlangan bolıp, statistikalıq usıllar járdeminde rawajlanadı.

Termodinamikanıń birinshi nızamı kóp bólekshelerden ibarat sistemalarǵada, kem bólekshelerden ibarat sistemalarǵada qollanıladı. Ekinshi nızam bolsa, statistikalıq tábiyatǵa iye bolıp, tek kóp bólekshelerden ibarat sistemalarǵa ǵana qollanıw múmkin. Termodinamikanıń ekinshi nızamında statistikalıq tábiyat bar ekenin XIX ásirdeń aqırında Bolsman hám Gibbsler aytqan. Termodinamikanıń tiykarǵı parametrleri bolǵan temperatura menen basım statistikalıq tábiyatǵa iye. Mısalı, aldın aytıp ótkenimizdey, temperatura gaz molekulları ilgerilenbe háreketiniń ortasha kinetik energiyasına baylanıslı. Sırtqı sharayatlar ózgermeytuǵın bolǵanda temperatura turaqlı bolıp qaladı, bul bolsa molekullardıń tezlikler boyınsha statcionar bólistirilgenligi menen baylanıslı, biraq bunda ayırım molekullar túrli tezliklerge iye boladı. Tap sonday molekullardıń ıdıs diywallarına urılıw effektleriniń jıyındısı gazdıń basımın beredi.

Gazdıń kólemi hám tıǵızlıǵı statistikalıq ózgeshelikke iye bolǵan shamalar, yaǵnıy temperatura hám basımǵa baylanıslı. Eń tiykarǵı termodinamikalıq funkciyalar -entalpiya, entropiya, Gibbs hám Gelmgols energiyaları, ishki energiya hám basqalarda statistikalıq shamalar, yaǵnıy temperatura, basım hám kólemler menen ajıralmas baylanısqa.

Termodinamikanıń ekinshi nızamına qaray, barlıq óz-ózinen baratuǵın qaytımsız processler izolyaciyalangan sistemalarda entropiyanıń artıwı menen júz beredi. Bunı Bolsman jaqsı túsindirip bergen: termodinamikanıń ekinshi nızamı hár qanday izolyaciyalangan sistemaniń múmkinshiligi kem jaǵdaylardan múmkinshiligi úlkenlew jaǵdaylarǵa tábiyiy jaǵdayda ótiwiniń nátiyjesin kórsetedi hám makrosistemalar ushın joqarıraq anıqlıqqa iye bolǵan statistikalıq nızam bolıp tabıladı. Úlken sanlı bólekshelerden ibarat sistemalar itimallıq teoriyası járdeminde jaqsı ańlatıladı.

Kem sanlı bólekshelerden ibarat sistemalarǵa termodinamikanıń ekinshi nızamın qollap bolmawdıń sebebi, bunday sistemalarda ıssılıq hám jumıs túsinipleri arasındaqı parq joǵalıp ketedi. Usınıń menen birge, termodinamikanıń ekinshi nızamına tiykarlanıp, processtiń málim tárepke baǵdarın aytıp bolmay qaladı hám jónelislerden birewiniń ulıwma múmkin emesligi haqqındaǵı juwmaq kerı jónelislerdiń salıstırmalı itimallıǵın bahalawǵa ózgerteriledi. Aqırında molekullardıń sanı júdá kem bolǵan jaǵdayda processtiń eki baǵdarında teńdey múmkinshilikke iye bolıp qaladı. Erkin molekullardıń mexanik háreketi qaytımlı bolıp, málim jóneliske iye emes. Bul pikirlerdi tómendegi tájiriyyede kórsetiw múmkin.

Ush qutınıń birinshisinde 1 den 40 ға shekem nomerler jazılǵan taxtashalar, ekinshisinde tap sonday nomerlengen sharikler salınǵan hám úshinshi qutı bos bolsın. Birinshi qutıdan qandayda bir taxtasha alınadı, onıń nomeri jazıladı hám taxtasha qaytadan qutıǵa salıp qóyıladı. Keyin ekinshi qutıdan tap sonday sanlı shar alınadı hám ol úshinshi qutıǵa solınadı. Birinshi qutıdan taxtashalar birme-bir alınıp nomeri jazıp barıladı hám bir waqıttıń ózinde ekinshi qutıdan úshinshisine sondaysanlı sharikler ótkeriledi. Eger sharikler aldın ekinshi qutıdan úshinshine ótip qalǵan bolsa, artqa qaytarıladı. Bunday tájiriybe uzaq waqıt dawamında ótkerilse, ekinshi hám úshinshi qutılardaǵı shariklerdiń sanı óz-ara jaqınlasıp baradı hám málim waqıttan keyin teńlesedi.

Tájiriybe jáne dawam ettirilse, qutılardaǵı sharikler sanınıń ayırması taǵı nólde parqlı bolıp qaladı hám nólge jaqın bolǵan kishi mánisler shegarasında ózgerip turadı. Bul parqtıń artıwınıń múmkinshiligide saqlanıp qaladı, biraq úlken parq ushın bunday itimallıq keskin azayıp ketedi.

Joqarıdaǵı tájiriybe berilgen kólemde sistema molekularınıń teń bólistiriliw jaǵdayınan shetleniwi álbette júz beriwinde kórsetedi. Iyelep turǵan kólemniń bólek bólimlerinde molekulardıń teń bólistiriliwi waqıt boyınsha ortasha tárzde ámelge asadı. Waqıttıń hár bir bóliminde, molekulardıń xotik háreketi nátiyjesinde kólemniń bir bólimlerinde koncentraciyalardıń waqtınsha artıwı, basqa bólimlerinde bolsa, azayıwı júz beredi.

Málim termodinamikalıq parametrler menen xarakterleniwshigúzetilip atırǵan makroskopik jaǵday molekulardıń túrli bólistiriliwinde bar bolıwı múmkin, yaǵnıy bul makroskopik jaǵday túrli mikrojaǵdaylar arqalı ámelge asadı. Sonday eken, hár qanday sistemaniń jaǵdayın eki qıylı ańlatıw múmkin:

– T , p , V hám basqa tuwrıdan-tuwrı ólshenetuǵın shamalardıń mánislerin kórsetken jaǵdayda zattıń makrojaǵdayın xarakteristikalaw ;

–zattıń hár bir bólekshesi qásiyetlerin, yaǵnıy onıń keńislikdegi ornı, massası, tezligi hám háreket baǵdarın ańlatıwshı mikrojaǵdayın xarakteristikalaw.

T , p hám V termodinamikalıq parametrleri berilgen málim muǵdardaǵı gazde sırtqı sharayatlar ózgermeytuǵın bolǵanda makrojaǵday ózgermeydi, biraq gazdiń molekuları turaqlı háreketde boladı hám olardıń jaǵdayı, tezligi úzliksiz ózgerip turadı. Sol sebepli bul makrojaǵdayǵa kóp sanlı mikrojaǵdaylar juwap beredi, bul termodinamikalıq itimallıq W dep ataladı. Bul makrojaǵdaydıń itimallıq ólshewi W bolıp, onıń ma`nisi qanshellik úlken bolsa, sistemaniń bul jaǵdayda bolıwınıń termodinamikalıq itimallıǵısonshalıq joqarı boladı. Solay eken, termodinamikalıq itimallıq bul makrojaǵdayǵa uyqas keliwshı mikrojaǵdaylardıń sanı bolıp tabıladı. Termodinamikalıq itimallıq pútkil oń san menen ańlatıladı. Termodinamikalıq itimallıqtı matematikalıq itimallıq penen aljastırmau kerek. Matematikalıq itimallıq degende bul hádiyseniń bolıwı múmkin bolǵan qolay

jaǵdaylar sanın barlıq múmkin bolǵan jaǵdaylardıń sanına qatnası túsiniledi. Matematikalıq itimallıq nól menen bir aralıǵında ózgeredi hám ol mudami 1 den kishi boladı. Biraq itimallıqlardı qosıw hám kóbeytiw haqqındaǵı teoremlar termodinamikalıq itimallıq ushında tuwrı bolıp tabıladı. Ulıwma jaǵdayda termodinamikalıq itimallıq, yaǵnıy bul makrojaǵdayǵa juwap beretuǵın mikrojaǵdaydın sanı tómendegi teńleme menen ańlatıladı :

$$W = \frac{N!}{N_1!N_2!\dots N_n!} \text{ yamasa } W = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} \quad (\text{III.5})$$

buljerde: N – molekulardın ulıwma sanı; N_1, N_2, \dots, N_n – 1, 2, ..., n -yacheykalardaǵı molekulardın sanı. Mısalı, ıdısdıńeki bólegi ortasında tórt molekula tómendegishebólistiriliwi múmkin: 4–0; 3–1 hám 2–2. (III.5) teńleme boyınsha itimallıqlar tiyisli tártipte 1; 4 hám 6 ǵa teń boladı.

Sharikler menen ótkerilgen joqarıdaǵı tájiriybede, sharikler eki qutıǵa teń bólistirilgennen keyin, barlıq shariklerdın jáne bir qutıda toplanıwın matematikalıq itimallıǵı $2^{-40} = 10^{-12}$ ge teń, yaǵnıy bul hádiyseni trillionnan bir ret kútiw múmkin. Tap sol hádiyseniń termodinamikalıq itimallıǵı 1 ge teń. Qutilardın birinde 19, ekinshisinde 21 sharik yamasa hár bir qutıda 20 dan sharik bolıwın termodinamikalıq itimallıǵı $13,3 \cdot 10^{10}$ hám $14,0 \cdot 10^{10}$ ge teń. Solay etip, “19-21” kórinisdegi bólistiriliw “20-20” bólistiriliwge salıstırǵanda $\frac{13,3}{14,0} = 0,95$ ret kemrek itimallıqqa iye eken, yaǵnıy teń bólistirilgenlik jaǵdayı sıyaqlı kóp gúzetiledi.

Júdá kóp sanlı molekularlardan ibarat materiallıq sistemalar ushın ótkerilgen tap sonday esap sanaqlardan belgili bolǵanıday, kólemniń joqarı bólimlerinde teń bólistiriliwden hátte salıstırǵanda kishi shetleniwlerde júdá kishi itimallıqqa iye eken. Mısalı, 1 mm^3 kólemdegi gazdın qısıqlıǵı 1 cm^3 kólemdegi usı gazdın ortasha tıǵızlıǵınan 0,01% ge pari qılıwın matematikalıq itimallıǵı 10^{-60} ǵa teń, yaǵnıy oǵırı kishi bolıp tabıladı. Biraq $0,2 \cdot 10^{-12} \text{ sm}^3$ kólemde ortasha tıǵızlıqtan 1% geshetleniw orta esapta hár 10^{-9} sek da gúzetiledi, yaǵnıy júdá tez tákirarlanadı.

Zat qásiyetleriniń ortasha shamalardan bunday kishi statistikalıq shetleniwleri mudami hám hár orında gúzetiledi. Mısalı, jer atmosferasında Quyash nurlarınıń shashılıwı hám aspannıń hawa reńin alıwı hawa tıǵızlıǵınıń tap sonday terbelisleri menen tusindiriledi. Ayırım jaǵdaylarda shetleniwler sonshalıq úlken, zattıń kóp muǵdarında sezilerli boladı. Zat tıǵızlıǵınıń kritik tarawdaǵı flukuaciyları buǵan mısıl boladı (opalessensiya hádiyesi). Mısalı, kritik noqat qasında uglerod eki oksidi tıǵızlıǵınıń ortasha mánisinen ortasha shetleniwi 1,6% ge teń.

Demekdáslep teń bólistirilgen jaǵdayda bolǵan gaz tıǵızlıǵınıń ortasha mánisinen hár qanday júdá kishi shetleniwleride óz-ózinen baratuǵın keri processler bolıp, olardı gúzetiwdiń múmkinshiligi bolıpǵana qalmastan, bálkim

bunday processler hámme jerde ámelge asadı. Úlken sistemalarda ortasha mánislerden sezilerli shetleniwlerdiń itimallığı oǵırı kishi, biraq principial kózqarastan olarda múmkinshilikke iye.

Solay etip, óz-ózinin barmaytuǵın (keri) processler ulıwma processtiń birden-bir nátiyjesi bola almaydı, dep atap ótiw onsha anıq bolmay qalıp atır. Makroskopik sistemalarda keri processlerdiń barıwı ulıwma múmkin emesdegen pikir ornına bunday processlerdi gúzetiliw itimallığı oǵırı kishi bolǵan hádiyse, dep qaraw kerek. Solay eken, termodinamikanıń ekinshi nızamı birinshi nızamǵa uqsap tábiyattıń absolyut nızamı emes, bálkim statistikalıq nızam bolıp tabıladı. Ekinshi nızam kóp muǵdardaǵı molekulalar ushın joqarı dárejedeǵı anıqlıqqa iye hám sistemanıń ólshemleri qanshellilik kishi bolsa, onıń qollanıwı sonshalıq úlken qátelikke alıp keledi.

Makrojaǵdayǵa juwap beretuǵın mikrojaǵdaylardıń sanın tabıw ushın statistikalıq termodinamikada fazalıq keńislik (G -keńislik yamasa Ω -keńislik, yamasa μ -keńislik) túsinigi kiritilgen. Mikroskopik jaǵday sistemanı quraytuǵın barlıq bóleksheler ushın waqıtqa baylanıslı bolǵan barlıq ulıwmalasqan kúshlerdiń sol waqıttaǵı mánisleri menen xarakterlenedi. Mısalı, erkinlik dárejesi $n=3$ bolǵan bir atomli molekulanıń jaǵdayı waqıtqa baylanıslı bolǵan 6 koordinatlar, yaǵnıy 3 keńislikdeǵı koordinatlar (x,y,z) hám 3 impuls koordinatları (p_x, p_y, p_z) penen belgilenedi. Molekulanıń sol waqıttaǵı jaǵdayı 6 ólshewli fazalıq keńisliktiń noqatına sáykes keledi. Fazalıq keńislikti yamasa G -keńislikti fazalıq yacheykalarga bólip, hár bir yacheykadagı molekulalardıń sanı esaplanadı ; túrli yacheykalardagı molekulalardıń sanı N_1, N_2, \dots, N_k bul makrojaǵdayǵa sáykes keledi.

Eger sistemada hár biri m atomlardan ibarat N molekula bolsa, ol jaǵdayda molekulalardıń keńislikdeǵı jaylasıwı yadrolardıń $3Nm$ koordinatları menen anıqlanadı. Klassik mexanikada molekulalardıń háreketi $3Nm$ tezlik hám impulslardıń koordinatları menen ańlatıladı. Dinamikalıq ózgeriwshilerdiń $6Nm$ sáwlelengen mánisleri waqtınıń hár bir mánisinde sistema mikrojaǵdayın anıq belgileydi hám faza dep ataladı. Bul mánislergetuwrı keliwshi $3Nm$ impuls hám $3Nm$ koordinata kósher bolıp xızmet etiwshi $6Nm$ ólshemli keńislikti fazalıq keńislik yamasa G -keńislik dep ataladı.

Kvant mexanikada tap sol sistemanıń jaǵdayı $3Nm$ kvant sanları járdeminde ańlatıladı, olar barlıq molekulalardıń $3Nm$ erkinlik dárejesin anıq xarakterleydi. Kvant sanlarınıń keńisligi ádetde Ω -keńislik arqalı ańlatıladı, ol G -keńislikke salıstırǵanda eki márte kem ólshemge iye, sebebi bóleksheniń impulsı menen koordinatasın bir waqtıttıń ózinde anıq tawıp bolmaydı (Geyzenbergdiń anıq emeslik qatnaslarına tiykarlangan).

Kvaziklassikalıq jaqınlasıw kvant mexanikadaǵı muwapıqlıq principine juwap beredi. Ol klassikalıq G -keńislik hám kvant Ω -keńisliklerdi óz-ara maslastıradı. Bul bolsa ilgerilenbe hám aylanba háreketlerdi ańlatıwda klassikalıq mexanikanı qóllaw hám statistikalıq shamalardı klassik hám kvant -mexanikalıq esaplaw nátiyjelerin ańsat tabıwǵa járdem beredi.

Molekulyar suwretti anıqlaw zárurligi payda bolǵanda μ -keńislikde qollanıladı. μ -keńislik degende bir bóleksheniń barlıq dinamikalıq ózgeriwshileriniń keńisligi túsiniledi. Solay eken, μ -keńislik jeke molekulanıń keńisligi bolıp tabıladı. Ideal gaz molekuların kórip atrǵanda Bolsman statistikasınan, yaǵnıy klassikalıq statistikalıq mexanikadan paydalanıladı :

–fazalıq keńislik molekulardıń barlıq jaylasıwları birdey itimallıqqa iye (ergoidlik gipotezasi);

–molekulalardıń fazalıq yacheykalarga bólistiriliwi mikrojaǵdaydı payda etedi;

–molekulalardıń yacheyka ishinde bir orınnan ekinshisine ótiwi jańa mikrojaǵdaydı payda etmeydi;

–eki molekulanıń eki yacheykada orın almaslawı jańa mikrojaǵdayǵa tuwrı keledi.

Mikrojaǵdaylar sanın anıqlawdı 3 birdey molekulalardan ibarat ápiwayı sistema mısasında túsindiremiz. Olar qıyalda 3 kólem boyınsha teń yacheykalarga bólingen ıdııda bolsın. 3 molekulardıń hár biri qálegen waqıtta 3 yacheykalardıń birinde bolıwı múmkin, sebebi molekulardıń háreketi xaotik hám barlıq jaylasıwlar teń itimallı bolıp tabıladı.

Molekulalardıń yacheykalarga túrlishe bólistiriliwiniń termodinamikalıq itimallıǵın, yaǵnıy bul makrojaǵdayǵa juwap beretuǵın mikrojaǵdaylardıń sanın anıqlaymız. Eger barlıq molekular 1 yacheykada jaylasqan bolsa, ol jaǵdayda termodinamikalıq itimallıq 1 ge teń ($W=1$), sebebi yacheyka ishindegi jay almasıwlar esapqa alınbaydı. Bunday makrojaǵdaylar 3: yaǵnıy 3 molekula bir waqtınıń ózinde yamasa birinshi, yamasa ekinshi, yamasa úshinshi yacheykada bolıwı múmkin.

Bir yacheykada 2 molekula, ekinshisinde 1 hám úshinshisinde molekular joq bolsa, $W=3$ boladı, sebebi 1, 2, 3-yacheykalar arasında molekular ushın 3 orın almastırıwlar ámelge asırılıwı múmkin.

Bunda 6 makrojaǵday boladı : hár bir makrojaǵdayǵa 3 mikrojaǵday sáykes keledi (jámi bolıp 18 mikrojaǵday).

Molekulalar teń bólistirilgende (hár bir yacheykada birden) itimallıq $W=6$, sebebi molekular ushın 1, 2, 3-yacheykalar arasında 6 túrlishe jaylasıwlar, yaǵnıy 6 mikrojaǵdaylar bolıwı múmkin.

Bul jaǵdayda 1 makrojaǵdayǵa uyqas keliwshi 6 mikrojaǵday bar. Molekulalardıń teń bólistiriliw itimallıǵı eń úlken bolıp tabıladı.

Solay etip, termodinamikalıq itimallıqtı anıqlaw ushın jay almasıwlardıń ulıwma sanın $1 \cdot 2 \cdot 3 = 3!$ hár bir yacheykadagı orın almasıwlar sanına bolıw kerek:

$$W_1 = \frac{3!}{3!0!0!} = 1; \quad W_2 = \frac{3!}{2!1!0!} = 3; \quad W_3 = \frac{3!}{1!1!1!} = 6$$

bul jerde nóldıń faktorialı 1 ge teńligin itibardan shıǵarmawımız kerek.

Ulıwma jaǵdayda termodinamikalıq itimallıq joqarıda keltirilgen (III.5) teńleme menen ańlatıladı.

N bólekshelerdiń n yacheykalarǵa teń bólistirilgende maksimal termodinamikalıq itimallıq

$$W_{\max} = \frac{N!}{\left[\left(\frac{N}{n}\right)!\right]^n} \quad (\text{III. 6})$$

ǵa teń boladı. Eger $N=15$, $n=3$ bolsa, $W_{\max}=7,6 \cdot 10^5$ hám $N=20$, $n=4$ bolǵanda $W_{\max}=1,173 \cdot 10^{10}$ ge teń boladı.

Molekulalardıń sanı artıwı menen teń bólistiriwdiń termodinamikalıq itimallıǵı oǵırı tez artıp ketedi, sol sebepli ápiwayı gaz (1 molde $6,022 \cdot 10^{23}$ bólekshe) berilgen kólemdi bir tegisde toldıradı. Gaz teńsalmaqlıq jaǵdayında boladı.

Statistikalıq termodinamikanıń postulati boyınsha hár bir óz halına qoyılǵan izolyaciyalanǵan sistema múmkinshiligi eń úlken jaǵdayǵa ótiwge umtıladı, bunda izolyaciyalanǵan sistemaniń termodinamikalıq itimallıǵı maksimumǵa jaqınlasadı. Solay eken, termodinamikalıq itimallıqtıń maksimumına sistemaniń teńsalmaqlıq jaǵdayı sáykes keledi. Statistikalıq termodinamikanıń postulatlarınan termodinamikanıń ekinshi nızamı juwmaq bolıp shıǵadı. Statistikalıq termodinamikanıń tiykarǵı

$$S = k \ln W \quad (\text{III.7})$$

teńlemesi termodinamika ekinshi nızamınıń tiykarǵı funkciyası -entropiyanı (S) statistikalıq termodinamikanıń tiykarǵı úlkenligi -termodinamikalıq itimallıq (W) penen Bolsman turaqlısı (k) arqalı baylanıstırıp turadı.

Ideal kristall zat ushın $T=0$ de termodinamikalıq itimallıq $W_0=1$, sebebi absolyut nólde ideal kristall molekulalardıń tek bir ǵana bólistiriliwi arqalı ámelge asırılıwı múmkin. Demek, statistikalıq termodinamikanıń tiykarǵı teńlemesi absolyut nólde $S_0=0$ ekenligin kórsetedi.

. Klassikalıq hám kvant statistikası túsiniwleri

Eger sistema teńsalmaqlıqta bolsa, onıń makroskopik jaǵdayı waqıt ótiwi menen ózgermeydi. Biraq erkin bólekshelerdi xarakteristikalaytuǵın mikroskopik ózgeriwshiler úzliksiz ózgeriwi múmkin, biraq bunda makrojaǵday ózgerissiz

qalıwı shárt. Sol sebepli, klassikalıq kózqarastan, termodinamikalıq sistemaniń makroskopik xarakteristikası menen uqsas bolǵan esapsız kóp mikrojaǵdaylar bar bolıwı kerek.

Bolsman tárepinen jaratılǵan statistika molekularadıń statistikasına bolıp, onı bóleksheleri óz-ara tásirlespeytuǵın ideal gazge ǵana qóllaw múmkin. Real sistemalarda bólekshelerdiń energetikalıq jaǵdayları bir-birinen baylanıslı. Bunday baylanıslılıq Gibbs tárepinen jaratılǵan sistemalardıń statistikasında úlken anıqlıq penen esapqa alınǵan.

Gibbs boyınsha, energiyası hám bóleksheler sanı ózgermeytuǵın bolǵan jabıq sistemani jeke sistemashalardıń kompleksi retinde qarap, olardıń hár biri quramalı mexanikalıqdeneni ańlatadı. Sistemaniń bunday quraytuǵın bólimleri túrli jaǵdaylarda bolıwı hám olardıń ortasında energiya almasıwı gúzetiliwi múmkin (pútkil sistema energiyası turaqlı bolǵan halda). Basqa statistikalardı sıyaqlı, sistemaniń múmkinshiligi eń úlken bolǵan jaǵdayına túrli mikrojaǵdaylardıń maksimal sanı arqalı erisiledi. Bunday esaplar sistema termodinamikalıq itimallıǵı ushın jańa ańlatpaǵa hám bir pútkil sistema jaǵdaylarınıń jıyındısı túsinigin kergiziwge alıp keledi (bir pútkil sistema jaǵdayları jıyındısınıń molekular jaǵdayları boyınsha molekulyar jıyındı menen baylanıslılıǵın keyin kórip shıǵamız).

Gibbs statistikasında Bolsman statistikasına sıyaqlı qatar jaǵdaylarda tájiriye belik tastıyqlanbaydı. Tómen temperaturalarda teoriya menen tájiriye arasında sezilerli parq gúzetiledi, sebebi bunda zat ayniy energetikalıq jaǵdayda boladı (foton hám elektron gazları ushın bunday parq joqarı temperaturalarda da saqlanıp qaladı). Mine sol sebeplerge kóre, klassikalıq statistikanı kvant teoriiyasına tiykarında qayta kórip shıǵıw zárúrshiligi payda bolǵan. Statistika kvant shamaları dáslep bir-birinen ǵárezsiz túrde Boze hám Eynshteynler tárepinen rawajlandırılǵan. Boze-Eynshteyn statistikasına joqarı temperaturalarda klassik statistikaǵa ótedi, lekin tómen temperaturalarda Maksvell-Bolsman statistikasına nızamlıqlarınan parq etiwshi nátiyjelerge alıp keledi (bunda gaz ayniy energetikalıq jaǵdaylarda bolıp, kishi energiyalarǵa iye bolǵan bóleksheler kóbirek boladı). Boze-Eynshteyn statistikasına tómen temperaturalardaǵı gazlar ushın qollanıladı. Bul statistika absolyut qara dene nurlanıwınıń nızamların keltirip shıǵarıwda hám jıyındı spin nólge teń yamasa jup bolǵan barlıq bóleksheler ushın qollanılgan. Boze-Eynshteyn statistikasın elektron gazdıń ózgesheliklerin ańlatıw ushın qóllaw áwmetsiz bolǵan. Bul jaǵdayda basqa kvant statistikasın, yaǵnıy Fermi (1926) hám Dirak (1927) lar tárepinen jaratılǵan statistikanı qóllaw kerek. Fermi-Dirak statistikasında elektronlar parıqlanbaydı, biraq Pauli Principi tárepinen elektronlardıń bólistirilwine qoyılǵan sheklewler, yaǵnıy fazalıq keńisliktiń yacheykasında birden kóp elektronnıń bolıwı múmkin emesligi esapqa alınadı. Fermi-Dirak

statistikası elektron gazınıń tómen ıssılıq sıyımlılıǵına iye ekenligin teoriyalıq túsintirip berdi. Belgili bolǵanıday, metall ionlardan ibarat bolǵan tordan dúzilgen bolıp, olardıń arasında erkin elektronlar boladı. Klassikalıq teoriyaǵa qaray, ion tıyanaqlı kristalldıń ıssılıq sıyımlılıǵı $3R = 6$ kal/mol ga teń bolıwı kerek. Elektron gazınıń ıssılıq sıyımlılıǵı bolsa, bir atomlı gazdıń ıssılıq sıyımlılıǵı sıyaqlı, 3 kal/mol ge teń bolıwı hám aqıbette metalldıń ulıwma ıssılıq sıyımlılıǵı 9 kal/mol dıqurawı kerek edi. Haqıyqatında bolsa, ol shama menen 6 kal/mol ge teń. Demek, elektron gazınıń ıssılıq sıyımlılıǵı nólge jaqın. Bunday nátiyje Fermi-Dirak statistikasını tuwrı keledi. Fermi-Dirak statistikasına qaray elektronlardıń bólistiriliwinde joqarılaw energiyaǵa iye bolǵan bóleksheler kóbirek boladı hám usınıń menen klassikalıq bólistiriliwden pariq etedi.

Ansambller. Ele kvant mexanikasını ashılmasdan Gibbs, Bolsman hám basqalar tárepinen klassikalıq statistikalıq mexanikaǵa tiykar salınǵan edi. Molekulalar kvant mexanikasını nızamlılıǵına bo'ysınǵanlıǵı sebepli klassikalıq statistikalıq mexanika járdeminde málim termodinamikalıq shamalardı esaplap tabıw múmkin emes edi. Biraq, házirgi kúnge shekem bólekshelerdiń qásiyetleri klassikalıq teoriyalardı boysınǵan jaǵdaylardaǵana olardı statistikalıq mexanika nızamların qollap kelip atır. Biztiykarınan ulıwma hám salıstırmalı ápiwayıraq bolǵan hám termodinamikalıq shamalardı óz ishine alǵan statistikalıq termodinamika ústinde toqtalıp ótemiz.

Klassikalıq kózqarastan termodinamikalıq sistemalardıń statistikalıq jaǵdayın úyreniw ushın Gibbs ansambller usılın usınıs etken. Gibbs boyınsha bul makrojaǵdayǵa tuwrı keliwshi, yaǵnıy ol menen uyqas bolǵan mikrojaǵdaylardıń jetkilikli dárejedeǵi úlken qatarına *ansambl* dep ataladı. Basqasha aytqanda, termodinamikalıq yamasa makroskopik kózqarastan birdey xarakteristikalarǵa iye bolǵan, biraq túrli mikrojaǵdaylardaǵı málim η sanlı sistemalardıń qıyalıy kompleksine ansambl dep ataladı (bunda termodinamikalıq shamalardıń tuwrı ortasha ma`nisi $\eta \rightarrow \infty$ de payda boladı). Demek ansambldı túrli rawajlanıw basqıshlarında, yaǵnıy túrli mikrojaǵdaylarda bolǵan júdá úlken sanlı (sheksizlikke umtılıwshi) birdey termodinamikalıq sistemalar sıyaqlı oyda sawlelendiriw múmkin.

Aldıǵa qoyılǵan maqsetke qaray, termodinamikalıq sistemanıń sheklengenligine uyqas keliwshi, túrli ansambller qollanıladı. Ansambllerdiń eń áhmiyetli túrleri tómendegilerden ibarat.

Mikrokanonik ansambl átirap ortalıq menen zat hám energiya almasa almaytuǵın izolyatciyalanǵan sistemaǵa sáykes keledi. Ol kólem V , ishki energiya U hám bóleksheler sanınıń N turaqlılıǵı menen xarakterlenedi.

Kanonik ansambl V , N hám T mánisleri menen xarakterleniwshi jabıq izotermikalıq sistemaǵa sáykes keledi. Bunday sistema átirap ortalıq penen

termikalıq teńsalmaqlıqta boladı hám ol menen energiya almasadı. Statistikalıq termodinamikanıń maqsetleri ushın kanonik ansambl eń qolay bolıp shıqtı. Joqarıda aytılgan eki ansambl *kishi kanonik ansambl* dep ataladı.

Úlken kanonik ansambl V, T hám ximiyalıq potensial μ menen xarakterleniwshi ashıq izotermikalıq sistemaǵa sáykes keledi. Ol átirap ortalıq penen ıssılıq hám materiallıq teńsalmaqlıqta boladı hám energiya hámdezat almaslawı múmkin. Ansambldegi sistemanıń ortasha energiyası hám basımın hámde málim mánisli energiya hám basımǵa iye bolǵan sistemalardıń sanın esaplaw ushın statistikalıq mexanikaǵa tómendegi postulatlar kiritilgen.

Birinshi postulat ortasha mánisler haqqında bolıp, sistemalardıń sanı sheksizge umtılganda, energiya yamasa basımınń waqıt boyınsha ortasha mánsi bul shamalardıń ansambl boyınsha ortashasına teń.

Ekinshi postulat teń itimallıqlar haqqında bolıp, izolyatciyalanǵan sistemada bólekshelerdiń málim sanına, kólemi hám energiyasına uyqas kelgen barlıq múmkin bolǵan kvant jaǵdayları birdey itimallıqqa iye.

Sistemanıń eń ápiwayı kórinisi retinde birdey molekulalardan ibarat bir mol gazdı alıwımız múmkin. Bunday sistemanı ψ tolqın funkciyası arqalı ańlatıw múmkin. Bul funkciyanı ulıwmalasqan koordinatalardı hám waqtın óz ishine alǵan n ańlatpasınıń funkciyası dep qaraw múmkin. Egerde sistema teńsalmaqlıq jaǵdayında bolsa, waqıt ózgeriwshiler qatarına kiritilmeydi hám n tek koordinatalardan ǵana baylanıslı boladı. N muǵdardaǵı ǵárezsiz atomlar ushın tiykarǵı elektron jaǵdayında $n = 3 N$ boladı. Mine sol úyrenilip atırǵan sistemada molekulalardıń tebrenbe hám aylanba háreketleri esapqa alınsa N molekula ushın sistemanıń erkinlik dárejesi taǵıda joqarılaw boladı (egerde elektron qozǵalıwı júz berse n niń mánsi taǵıda úlkenlew boladı). Bunnan kórinip turıptı, bir mol gazdı ańlatıw ushın júdá kóp kvant sanlarınan paydalanıw kerek bo'lar edi. Lekin keyingi juwmaqlardan kelip shıqqan halda barlıq informatciyalardı esapqa alıw zárúr emes eken. Barlıq molekulalar sistemasın ulıwma analizlew pikiri úlken áhmiyetke iye bolıp, ol óz-ara tásirlesip turǵan barlıq molekulalar sistemasın óz-ara baylanıspaǵan (ǵárezsiz) molekulalar sisteması dep qarawǵa múmkinshilik beredi.

Bir mol gazdıń termodinamikalıq shamaların esaplaw ushın esaplanıp atırǵan shamaǵa hár bir mikrojaǵdaylardı bar bolıw itimallıqların hám olardıń sol shamaǵa qosıp atırǵan úlesin biliw kerek boladı.

Gibbs ansambller túsinigi termodinamikalıq shamalardı esaplawda kerek bolatuǵın ańlatpalardı ortashalastırıw usılın kórsetip berdi. Ansambller túsinigin aytıw ushın V kólemlı termostat penen T temperaturada baylanısta turǵan N birdey molekuladan ibarat sistemanı misal sıpatında alamız. Egerde V , N hám T shamaları anıq mánisge iye bolsa, ol jaǵdayda olar sistemanıń termodinamikalıq jaǵdayın ańlata aladı hám basqa termodinamikalıq shamalar mánislerinde bahalay

aladı. Sistemanıń makrojaǵdayı anıqlanǵan bolsada mikrojaǵdayı anıq emes. Haqıyqatında keltirilgen termodinamikalıq jaǵdaydı qánaatlandıratuǵın júdá kóp muǵdarda mikrojaǵdaylar bar (klassik yamasa kvant mexanikası kózqarastan). Kvant mexanikasına góre mine sol mikrojaǵdaylardıń hár birin waqıtǵa baylanıslı bolmaǵan ψ *tolqın funksiyası* arqalı ańlatıw múmkin.

Daslep ansambldegi sistemanıń ortasha energiyasın hám basımın esaplawdı kórip shıǵamız. Bunıń ushın sistematikalıq mexanikanıń eki postulati menen tanısıp shıǵıwımız kerek.

III.1-keste. η -sistemadan quralǵan kanonik ansambl

V, N ,E ₁	V , N , E ₂	V , N, E ₃
V, N ,E ₄	V , N , E ₅	V , N, E ₆
V, N ,E ₇	V , N , E ₈	V , N, E ₉

Birinshi postulatǵa tiykarınan ansambldıń energiyasın yamasa basımın (yamasa basqa shamalardı) olardıń ansambl boyınsha túrli kvant jaǵdaylarındaqı mánisleri hám kvant jaǵdaylarında sistemalardıń salıstırmalı úlesleri málim bolsa esaplap tabıw múmkin.

Kanonik ansambldegi sistemalar berilgen V, N hám T mánislerine uyqas túrde bar bolıwı múmkin bolǵan kvant -mexanik jaǵdaylar boyınsha túrli usıllar menen bólistiriliwi múmkin. Ansambl sistemaların bólek baqlaw múmkindep esaplaǵan jaǵdayda olar energetikalıq jaǵdaylar boyınsha tómendegishe jaylasqanlıǵı anıqlanǵan bolsın :

Energiya	E ₁	E ₂	E ₃	E _i
Usı energiyaǵa iye bolǵan sistemalar sanı	N ₁	N ₂	N ₃	N _i

Sol bólistiriwde júz beriwi múmkin bolǵan energetikalıq jaǵdaylar E_i diń jeke mánisleri asıp barıw tártibinde jaylasqan. Bul keste ansambl haqqında tolıq túsinikke iye bolıw imkaniyatın bere almaydı, ol ansambldıń qaysı sistemaları qanday mikrojaǵdaylarǵa iye bolıwın kórsetpey, bálkim hár biri qandayda-bir energiya ma`nisin qabıllawı múmkin bolǵan sistemalar sanın ǵana kórsetedi. Sistemanıń termodinamikalıq shamaların anıqlaw ushın ansambldı tolıq bayanlaw shárt emes. Ansambl boyınsha ortashalastırılǵan bul shamalar hár bir kvant jaǵdayındaǵı ansambl aǵzaları sanına baylanıslı bolıp, ansambldıń qaysı bir aǵzası qanday jaǵdayda bolǵanlıǵına baylanıslı emes. Ansambl quramındaǵı bólek alınǵan sistema bar bolǵan hár qanday energiyaǵa iye bolıwı múmkin, lekin áyne bólistiriw ansambl ushın tómendegi teńliklerdi qánaatlandırıwı kerek:

$$\sum N_i = N \quad (III.8)$$

$$\sum N_i E_i = E \quad (\text{III.9})$$

bul jerde N - ansambldegi sistemalardıń ulıwma sanı, E - ansambldıń ulıwma energiyası.

Ansambldegi málim energiyaǵa yamasa basımǵa iye bolǵan sistemalar sanın tabıw ushın basqa postulat kerek boladı.

Ekinshi postulat - aprior itimallıqlar teńligi principi (yamasa teń bólistiriliw principi) dep ataladı.

Ulıwma alǵanda, ansambldı NV kólemge hám tolıq E energiyaǵa iye bolǵan MN muǵdardaǵı bólekshelerden ibarat ajratılǵan sistema dep qaralsa boladı. Ekinshi postuladni áyne ajratılǵan sistemaǵa qollanıwı sonı kórsetedi, ansambldıń barlıq kvant - mexanikalıq jaǵdayları, ulıwma alǵanda, teń itimallıqǵa iye degen sóz bolıp tabıladı. Endi bul analizdi E_1, E_2, \dots ler málim dep esaplaǵan jaǵdayda, túrli energiyalı eń joqarı itimallıqǵa iye bolǵan N_i sistemalar sanın tabıwda paydalanıw múmkin. Ansambldıń jaǵdayın úyreniw, ulıwma alǵanda sonı kórsetedi, (III. 8) hám (III. 9) teńlemeler arqalı ańlatılıwı múmkin bolǵan bar energetikalıq baǵanalar boyınsha bólistiriliwi múmkin bolǵan sistemalar sanı bar boladı. Berilgen $N_1, N_2 \dots$ bólistiriwler ushın sistemalardı túrli usıllar menen tańlaw múmkin.

Sistemalardı ámeldegi energetikalıq baǵanalar boyınsha jaylasıwı múmkin bolǵan usıllar sanın kórip shıǵamız. Ansambldegi N sistemalardı energetikalıq jaǵday boyınsha bólistiriliw usılları sonday bolıwı kerek, N_1 sistema E_1 energiyaǵa, N_2 sistemalar E_2 energiyaǵa hám t.b. bólistiriwge iye bolıp tómendegi teńleme arqalı ańlatıladı :

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots} \quad (\text{III.10})$$

Bul teńlemede atomlardıń ulıwma sanı $N!$ ornına ansambl sistemalarınıń ulıwma sanı $N!$ qoyılǵan ; N_1, N_2, \dots ler E_1, E_2 energiyaǵa iye bolǵan ansambl sistemalarınıń sanı.

(III. 10) teńleme tiykarında alınǵan nátiyjelerge góre mikrojaǵdaylar sanı júdá kóp bolǵan sonday bir bólistiriw kelip shıǵadı, ol basqa bólistiriwlerge salıstırǵanda joqarı dárejedegi ústinlikke iye bolıp, sistemanıń termodinamikalıq shamaların tek sol bólistiriw arqalı esaplap tabıw múmkin boladı.

III.4. Molekulalardıń energiyalar boyınsha bólistiriliwi.

Bolsman nızamı

Fizikalıq ximiyanıń kóplegen bólimlerinde teńsalmaqlıq jaǵdayındaǵı molekular sistemada molekularlardıń energiyalar boyınsha bólistiriliwin ańlatatuǵın nızam isletiledi. Kóbinese teńsalmaqlıq jaǵdayınan júdá úlken parq qılmaytuǵın teńsalmaqlıq emes sistemalardada bul nızamnıń isletiliwi paydalı boladı. Mısalı, ximiyalıq kinetika teoriyasında qatar jaǵdaylarda aqırǵı ónimge salıstırǵanda asten

özgeriwshi qandayda bir aralıq ónim (yamasa jaǵday) payda bolıwı haqqındaǵı oyda sawlelendiriwden paydalanıladı. Sonıń ushın, bunday aralıq ónimniń koncentraciyası teńsalmaqlıq jaǵdaydagıdan onsha parq etpeydi hám termodinamikalıq usıllarda shamalıq esaplanıwı múmkin. Ulıwma, sol jol menen kinetika hám termodinamika ortasında baylanıslılıq payda boladı. Sonıń ushın erkin molekulalardıń xarakteristikası tiykarında kóp sanlı molekulalardan ibarat bolǵan sistemaniń termodinamikalıq funkciyaların esaplawǵa jol beretuǵın statistikalıq termodinamika usılları (spektroskopikalıq, elektronografik) tek termodinamika tarawında ǵana áhmiyetli emes. Olar ximiyalıq kinetikadada hám reaksiya tezligin statistikalıq esaplawda (absolyut tezlikler teoriyası) úlken áhmiyetke iye.

Bul usıllar tiykarın molekulalardıń energiyalar boyınsha bólistiriliw nızamı - Bolsman nızamı quraydı. Bolsman nızamın keltirip shıǵarıw ushın 1 mol ideal gaz tutqan izolyatciyalanǵan sistemani kórip shıǵamız. Gazdıń $N_1, N_2, N_3, \dots, N_i$ molekulaları $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots, \varepsilon_n$ energiyalarǵa iye bolsın. Erkin molekulalardıń energiyaları tek diskret $\varepsilon = h\nu$ mánislerdi qabıl etedi, dep esaplaymız. Bunday sistemada molekulalardıń ulıwma sanı hám sistemaniń ishki energiyası ózgermeytuǵın shamalar bolıp tabıladı:

$$N_A = \sum N_i = const ; U = \sum N_i \varepsilon_i = const \quad (III.11)$$

Termodinamikalıq teńsalmaqlıqta sistemaniń itimallıǵı eń joqarı jaǵdayda boladı. Termodinamikalıq itimallıq W hám entropiya S maksimal mánisge iye boladı.

Sistema teńsalmaqlıq jaǵdayında ideal gaz bóleksheleriniń energiyalar boyınsha bólistiriliw nızamın keltirip shıǵaramız.

Termodinamikalıq itimallıq teńlemesinen W dıń ma`nisin $S = k \ln W$ teńlemege qóyamız

$$S = k \ln \left(\frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_n!} \right)$$

yamasa

$$S = k \ln N_A! - k \ln \sum N_i!$$

hám Stirling teńlemesin $\ln N! = N \ln N - N$ esapqaalıp, $N = N_A = \sum N_i$

da:

$$S = (k N_A \ln N_A - N_A) - (k \sum N_i \ln N_i - \sum N_i)$$

ańlatpanı jazıwımız múmkin. Bul teńlemede $N_A = \sum N_i$ ekenligin esapqaalıp, qısqartırıwları dámelge asırsaq, tómendegi

$$S = k N_A \ln N_A - k \sum N_i \ln N_i \quad (III.12)$$

teńlemeni alamız. (III.12) nı differenciallaymız, bunda $N_A = const$ bolǵanlıǵı sebepli teńlemenin birinshi qabati nolge aylanıp ketedi hám tómendegi ańlatpa kelipshıǵadı:

$$dS = -k \sum \left(N_i \frac{1}{N_i} dN_i + dN_i \ln N_i \right) = -k \sum (\ln N_i + 1) dN_i .$$

Maksimumğa sáykes keletúgin entropiyanı anıqlaw ushın N_i nı ózgeriwshen shama dep esaplap, (III.12) teńlemenin differencialın nolge teńlestiremiz:

$$dS = -k \sum (\ln N_i + 1) dN_i = 0 \quad (\text{III.13})$$

$\ln N_i$ nı úlken san depalsaq, (III.13) nın ornına

$$-\frac{1}{k} dS = \sum \ln N_i dN_i = 0 \quad (\text{III.14})$$

de jazıwımız múmkin.

Izolyatciyalanğan sistema ushın (III.14) teńlemege qarayı ε_i ni ózgermes shama dep alamız:

$$dN_A = \sum dN_i = 0 \quad (\text{III.15})$$

$$dU = \sum \varepsilon_i dN_i = 0 \quad (\text{III.16})$$

S nı maksimumğa aylandırwshı N_i nın mánisi (III.14-III.16) teńlemelerdi birgelikte sheship anıqlanadı. Lagranjning ıqtıyarıy kóbeytiwshiler usılınan paydalanıp, (III.15) nı λ ğa hám (III.16) vğa kóbeytemiz, keyinnen úsh teńlemenı qosamız :

$$\sum (\ln N_i + \lambda + \nu \varepsilon_i) dN_i = 0 \quad (\text{III.17})$$

Bul jerde λ hám ν – ıqtıyarıy kóbeytiwshiler. (III.17) teńleme tek dN_i aldındağı koefficiyentler jıyındınıń hár bir qosılıwshısı ushın nolge teń bolğanda ǵana adalatlı boladı, sebebi N_i bólekshelerdiń sanı ıqtıyarıy ózgeriwı múmkin:

$$\ln N_i + \lambda + \nu \varepsilon_i = 0 \quad (\text{III.18})$$

$$\text{Bunnan} \quad N_i = e^{-\lambda} e^{-\nu \varepsilon_i} \quad (\text{III.19})$$

λ hám ν kóbeytiwshilerdi anıqlaw ushın (III.19) nı (III.11) ge qoyıp

$$e^{-\lambda} = \frac{N_A}{\sum e^{-\nu \varepsilon_i}} \quad (\text{III.20})$$

ńalamız. (III.20) nın maxrajıdagi ańlatpa Q háribi menen belgilenedi hám jaǵdaylar boyınsha jıyındı delinedi:

$$Q = \sum e^{-\nu \varepsilon_i} \quad (\text{III.21})$$

(III.20) hám (III.21) dan λ ushın tómendegini alamız:

$$e^{-\lambda} = \frac{N_A}{Q} \quad (\text{III.22})$$

$$(III.22) \text{ nı } (III.19) \text{ ǵa qoysaq } N_i = \frac{N_A}{Q} e^{-\nu \varepsilon_i}$$

$$\text{yamasal } \ln N_i = \ln N_A - \ln Q - \nu \varepsilon_i \quad (\text{III.23})$$

añlatpalar kelipshıǵadı. (III.23) teńleme Bolsman bólistiriwin yamasa Bolsmannıń molekuları energiyalar boyınsha bólistiriliwin ańlatıwshı teńleme bolıp tabıladı.

Teńsalmaqlıqdaǵı 1 mol ideal gaz sistemasınıń ishki energiyasını jáne onıń entropiyasını jaǵdaylar boyınsha jıyındı arqalı ańlatamız. (III.23) teńlemeni esapqa alsaq, (III.11) teńleme U ushın tómendegi kórinisti aladı :

$$U = \frac{N_A}{Q} \sum \varepsilon_i e^{-\nu \varepsilon_i} \quad (\text{III.24})$$

Entropiya ushın bolsa, (III.12) teńlemeden tómendegi ańlatpanıalamız

$$S = kN_A \ln N_A - \frac{kN_A}{Q} \ln N_A \sum e^{-\nu \varepsilon_i} + \frac{kN_A}{Q} \ln Q \sum e^{-\nu \varepsilon_i} + \frac{k\nu N_A}{Q} \sum \varepsilon_i e^{-\nu \varepsilon_i}$$

hám (III.21) teńlemeni esapqa alsaqhám qisqartırıwlar qılsaq,

$$S = kN_A \ln Q + k\nu U \quad (\text{III.25})$$

teńlemeni alamız.

ν nıń termodinamikalıq mánisin aniqlaw ushın (III.25) ańlatpadan ν boyınsha tuwındıalamız:

$$\frac{dS}{d\nu} = \frac{kN_A}{Q} \cdot \frac{dQ}{d\nu} + k\nu \frac{dU}{d\nu} + kU \quad (\text{III.26})$$

(III.26) nıápiwayılastırıw maqsetinde (III.21) teńlemeden ν boyınsha tuwındı alamız:

$$\frac{dQ}{d\nu} = -\sum \varepsilon_i e^{-\nu \varepsilon_i} \quad (\text{III.27})$$

(III.24) nıesapqaalsaq, (III.27) tómendegi kórinisge keledi:

$$\frac{dQ}{d\nu} = -\frac{Q}{N_A} U \quad (\text{III.28})$$

(III.28) nı (III.26) ǵa qoysaq, statistikalıq termodinamikadan $dS/d\nu$ ushın tómendegi

$$\frac{dS}{d\nu} = k\nu \frac{dU}{d\nu} \quad (\text{III.29})$$

ańlatpanıalamız.

Klassikalıq termodinamikadan kólemózgermes bolǵanda $dS=dU/T$ (qaytımlıproces ushın) ańlatpadan qaytımlıproces ushın $d\nu$ boyınsha tuwındıalsaq:

$$\frac{dS}{d\nu} = \frac{1}{T} \frac{dU}{d\nu} \quad (\text{III.30})$$

kelipshıǵadı.

(III.29) hám (III.30) teńlemelerdińonń táreplerin teńlestirsek, ν nıńmánisin tabamız: $k\nu = \frac{1}{T}$; $\nu = \frac{1}{kT}$ (III.31)

(III.31) teńlemeden $\frac{1}{\nu} = kT$ boladı, yaǵnıy ν kóbeytiwshiniń keri mánisi absolyut temperaturaǵa proporcional, bunda proporcionallıq koefficiyentın Bolsman turaqlısınan paydalanamız $k = \frac{R}{N_A}$.

(III.31) dan ν nı mánisin (III.21, III.22, III.23, III.24, III.25) teńlemelerge qoysaq, jaǵdaylar boyınsha jıyındınıń ańlatpası ushın:

$$Q = \sum e^{-\varepsilon_i/kT} \quad (III.32)$$

molekulalardıń energiyalar boyınsha bólistiriliwinańlatıwshı Bolsmannıń eksponencial teńlemesi ushın:

$$N_i = \frac{N_A}{Q} e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \quad (III.33)$$

ishki energiya ushın:
$$U = \frac{N_A}{Q} \sum \varepsilon_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \quad (III.34)$$

entropiya ushın:
$$S = kN \ln Q + \frac{U}{T} \quad (III.35)$$

$e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$ shamanıń ayırım áhmiyetliqasiyetlerin kóripshıǵamız. Bunıń ushın Bolsman teńlemesinen (III.33) paydalanamız. Onıtómendegi kórinisge keltiremiz:

$$N_i = A e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \quad (III.36)$$

Bul jerde $A = N_A/Q = const$. (III. 36) dan: $T \rightarrow 0$ de $e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \rightarrow \infty$ hám $N_i = 0$. Bul absolyut nolge jaqında qo'zg'alğan (1, 2, 3, ...) baǵanalarda molekulalar joq ekenligin kórsetedi. Bulardıń hámmesi qo'zg'almagan nolınshi tekshede boladı.

$T \rightarrow \infty$ de $e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \rightarrow 1$ hám $N_i = A = const$, yaǵnıy joqarı temperaturalarda molekulalardıń qo'zg'alğan energetikalıq baǵanalarǵa bólistiriliwi bir tegis boladı: $N_1 = N_2 = \dots = N_i = const$. Kórip shıǵılǵan Bolsmannıń bólistiriliwin keltirip shıǵarıwdıń yacheykalar usılı (Bolsman usılı) oǵırı anıq emes hám qatar kelispewshiliklerdi keltirip shıǵaradı: yacheykalarara ayniy bólekshelerdiń almasıwı jańa mikrojaǵdaydı keltirip shıǵarmaydı; bólekshelerdi nomerlep bolmaydı; Stirling teńlemesin qóllawda onsha tuwrı emes, sebebi bazı bir yacheykalarda bólekshelerdiń sanı kóp bolmawı múmkin. Soǵan qaramastan, Bolsman bólistiriliwi ideal gazdıń ózgesheliklerin tuwrı ańlatadı.

Bólistiriliw nızamınıń kórinisin alıw ushın tájiriye nátiyelerinen hámde kvant teoriyasınan kelip shıǵatuǵın molekular energiya ústiniń ayırım qosımsha xarakterlerin esapqa alamız. Gáp sonda málim energiyalı molekularnıń jaǵdayı basqasha belgiler yamasa qásiyetler menen xarakterlenedi. Mısalı, magnit (Zeyeman effekti) yamasa elektr (Shtark effekti) maydanları tásirinde bunday qásiyetler kórinetuǵın boladı. Demek, molekula energiyasınıń bir qıylı ma`nisine túrli jollar arqalı erisiw múmkin, yaǵnıy kvant mexanika tili menen aytsaq, molekularnıń bir ǵana energiyasına bir neshe jeke jaǵdaylar juwap beriwi múmkin eken.

Bunnan, molekula bir ǵana energiyaǵa iye bolǵan bir neshe energiya baǵanaların bar ekenligi haqqında aytıwımız múmkin. Bunday qaytarılıwshı energetikalıq baǵanalar ayniy baǵanalar dep ataladı. Ayniylik dárejesin bolsa, energetikalıq teksheniń statistikalıq massası yamasa onıń aprior itimallıǵı depte ataladı :

$$N = \sum_i N_i = N_0 \sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \quad (\text{III.37})$$

buljerde: N – sistemadaǵı molekularnıń sanı; N_i – málim energiyaǵa iye bólǵan molekularnıń sanı; N_0 – tómen energetikalıq baǵanadaǵı molekularnıń sanı; g_i – energetikalıq baǵanannıń statistikalıq massası yamasa onıń a priori itimallıǵı. (III.37) teńleme barlıq energetikalıq baǵanalaradaǵı N_i molekularnıń jıyındısı, onnan

$$\sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} = \frac{N}{N_0} = Q \quad (\text{III.38})$$

ge teń boladı. Bul jerde Q – jaǵdaylar boyınsha molekular jıyındı yamasa statistikalıq jıyındı dep ataladı, ol tek usı zat molekularnıń g_i hám E_i qásiyetlerine hám temperaturaǵa baylanıslı bolıp, zattıń massasına baylanıslı emes.

Jaǵdaylar boyınsha molekular jıyındı hár bir zat ushın tiyisli shama bolıp, sistema molekularnıń energetikalıq jaǵdaylarınnıń hár túrliligin hám bul jaǵdaylardıń salıstırmalı itimallıǵın (ε_0 – eń tómen energetikalıq baǵanaǵa salıstırǵanda) ańlatadı hám temperatura artıwı menen artadı. Q dın ólshem birligi joq, onıń ma`nisi zattıń molekulyar massasına, kólem, temperatura hám molekularnıń háreket xarakteristikasına baylanıslı. Ideal emes sistemalarda Q molekularara aralıq hám molekularara kúshlergede baylanıslı. Q bólek molekularnıń mikroskopik qásiyetlerin (yaǵnıy energiyannıń diskret baǵanaların, inerciya momentlerin, dipol momentlerin) zattıń makroskopik ózgeshelikleri (ishki energiya, entropiya, ıssılıq sıyımlılıǵı) menen baylanıstıradı. Aqırǵı atamalar ayniy jaǵdaylarda bul energiyaǵa iye bolǵan ústtiń ulıwma sanı kóbeyiwi menen hám bul energiyalı molekular payda bolıwınıń itimallıǵı artıwı menen baylanıslı.

Bul oy-pikirlerden kelip shıqqan halda Bolsmannıń bólistiriw nızamın (III. 33) yamasa (III. 36) teńlemeler ornına tómendegi kóriniste jazıwımız múmkin

$$N_i = \frac{N_A}{Q} g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \quad (\text{III.39})$$

yamasa
$$N_i = A g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \quad (\text{III.40})$$

Bolsman nızamı tómendegishe tariyplenedi: teńsalmaqlıqdaǵı molekular sistema ushın ε_i energiyaǵa iye bolǵan molekulardıń sanı Bolsman kóbeymesi $e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$ geproporsional bolıp tabıladı. Bolsmannıń eksponencial nızamı hár qıylı ámeliy máselelerdi sheshiwdede qollanılıp atır. Ol statistikalıq termodinamikada hám ximiyalıq kinetika teoriyasında júdá áhmiyetli bolıp tabıladı. Bolsman teńlemesiniń eksponentası aldındaǵı kóbeyiwshi $A = \frac{N_A}{Q}$ temperaturaǵa hámde sistemanı quraytuǵın molekulardıń sanı hám tábiyatına baylanıslı. Demek, A zattıń qásiyetlerine baylanıslı bolsa, k - universal turaqlı bolıp tabıladı.

Eger (III.39) teńlemeni tómendegi
$$\frac{Q}{N_A} = \frac{g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{N_i} \quad (\text{III.41})$$

kórinisinde jazsaq, jaǵdaylar boyınsha jıyındını molekulardıń tolıq N_A sanına qatnası g_i márte kóbirek alınǵan Bolsman kóbeymesiniń ε_i energiyaǵa iye bolǵan molekulardıń N_i sanına qatnası sıyaqlı boladı. Solay etip, jaǵdaylar boyınsha jıyındıǵa sistemadaǵı usı túrdegi molekulardıń tolıq sanın xarakterlewshi Bolsmannıń ulıwmalastırılǵan kóbeytiriwshisi sıyaqlı qaraw múmkin eken. Joqarıda aytıp ótkenimizdey, Q ólshem birliğine iye emes, ol sistemadaǵı molekular ortasında energiyanıń bólistiriliwin qolay matematikalıq kóriniste ańlatıwǵa járdem beredi.

Jáne (III. 39) teńlemege qaytamız. Ulıwma, jaǵdaylar boyınsha jıyındını sistemanıń termodinamikalıq qásiyetleri menen baylanıstırıw múmkin. Biraq, ideal gazdıń termodinamikalıq funkciyaların jaǵdaylar boyınsha molekulyar jıyındı arqalı anıqlasaq qaniqarsız nátiyjelerge kelemiz. Haqıyqatındada, ishki energiya, ıssılıq sıyımlılıǵı hám basım ushın tuwrı mánisler kelip shıqsa, entropiya ushın haqıyqıy mánislerden kishilew mánislerdi alamız. Máseleni dıqqat penen qarap shıqsaq, entropiyanı hám onı ózinde tutqan qatar basqa termodinamikalıq funkciyalardı jaǵdaylar boyınsha molekulyar jıyındı tiykarında esaplawǵa haqlı emesligimizdi kóremiz, sebebi olar óziniń mánisi boyınsha pútkil sistemanıń qásiyetlerin ańlatadı. Joqarıdagılarga tiykarlanıp sistemanıń jaǵdayları boyınsha jıyındısı degen keńlew túsinikti kirgiziwimiz shárt boladı.

Sistemanın bir pútkil jaǵdayın onı qurap atırǵan bólekshelerdiń (molekulalardıń) funkciyası sıpatında kórip shıǵıp atırǵanda eki holdi bir-birinen parıqlaw zárúr. Birinshi jaǵdayda sistemanıń qásiyetleri atap aytqanda qaysı bir erkin bóleksheler ol yamasa bul xarakterge iye ekenligine baylanıslı boladı, yaǵnıy bul jaǵdayda bóleksheler bir-birinen parıq qıladı. Ekinshi jaǵdayda bolsa, sistemanıń qásiyetleri joqarıda ayılǵan xarakterlerge iye belgilerge qarap gruppalarǵa bólistirilgen bólekshelerdiń tek sanına ǵana baylanıslı boladı. Bólekshelerdiń ózi bolsa bul jaǵdayda bir-birinen parq etpeydi.

Birinshi hol ushın sistemanıń jaǵdaylar boyınsha jıyındısı

$$Q_i = \left(\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \right)^N = Q^N \quad (\text{III.42})$$

ge teń boladı, bul jerde Q_i – sistemanıń i -jaǵdaydaǵı jaǵdaylar boyınsha jıyındısı; ε_i – bir molekulanıń i -jaǵdaydaǵı energiyası; Q – jaǵdaylar boyınsha molekulyar jıyındı. (III.42) teńlemenini jazıp atırǵanda bóleki-baǵanalar boyınsha jıyındı názerde tutıladı. Bir neshe baǵanalar diń bir qıylı energiyaǵa iye bolǵanlıǵı aqıbetinde payda bolǵan aynıylikni esapqaalǵanda, (III.42) teńlemenini tómendegi

$$Q_i = \left(\sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \right)^N \quad (\text{III.43})$$

kórinisde jazıw múmkin, bul jerde g_i diń mánisi tap aldınǵı sıyaqlı, birdey energiyalı parıqlanıwshı baǵanalar diń sanı. Solay etip, joqarıdaǵı ańlatpa N parıqlanıwshı tásirlespey atırǵan bólekshelerden ibarat Maksvell-Bolsman sistemasınıń jaǵdaylar boyınsha jıyındısı bolıp tabıladı

Ekinshi jaǵdayda Boze-Eynshteyn hám Fermi-Dirak túrindegi gazler kórip shıǵıladı. Bul gazlerdiń jaǵdayı, túrli jaǵdaylarda bolıwı múmkin bolǵan bólekshelerdiń sanın kórsetiw menen ǵana belgilenedi. Bunda Maksvell-Bolsman statistikasınan parqlı ol yamasa bul jaǵdayda atap aytqanda qanday bóleksheler bar ekenligi parqsız bolıp tabıladı. Basqasha aytqanda, bóleksheler farqsız dep esaplanadı. Bunda sistemanıń aynıy jaǵdayları bar bolıwı múmkinligi haqqında ayıladı. Biraq bul teńliktiń mánisi aldın aytıp ótilgen teńlikten parıq etedi hám pútkil sistemaǵa tiyisli boladı. Bul túrdegi teńlik tómener temperaturalar hám joqarı basımlarda kórinetuǵın boladı hám bólekshelerdiń massası qanshellik kishi bolsa, sonshalıq ańsat gúzetiledi. N bir qıylı molekulalardan ibarat ideal gazdiń jaǵdaylar boyınsha jıyındısı ushın tómendegi

$$Q_i = \frac{1}{N!} \left(\sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \right)^N = \frac{1}{N!} Q^N \quad (\text{III.44})$$

añlatpanı jazıwımız múmkin. (III.44) teńlemeni (III.43) penen salıstırsaq, bólekshelerdiń parqlanbaslıq shárti sistemaniń jaǵdaylar boyınsha jıyındısı ańlatpasında qosımsha $\frac{1}{N!}$ kóbeytiriwshisiniń payda bolıwına alıp kelgenin kóremiz.

(III.44) teńlemedegi Q di logarifmlep, Stirling teńlemesin qollasaq hám N di júdá úlken san depalsaq, tómendegi ańlatpaǵa kelemiz:

$$\ln Q_i = N \ln \frac{Q_e}{N} \quad (\text{III.45})$$

Sistemaniń jaǵdaylar boyınsha jıyındısı jaǵdaylar boyınsha úlken jıyındı depte ataydı.

III.6. Termodinamikalıq funkciyalardıń jaǵdaylar boyınsha jıyındıǵa baylanıslılıǵı

1 mol ideal gaz ushın termodinamikalıq funkciyalardıń jaǵdaylar boyınsha molekulyar jıyındı arqalı ańlatpaların alamız hámolardı sistemaniń jaǵdaylar boyınsha jıyındısı ańlatpalarımnen salıstıramız.

Gelmgols energiyasınıń $F = U - TS$ teńlemesine $S = kN \ln Q + U/T$ mánisin qoysaq:

$$F = -RT \ln Q \quad (\text{III.46})$$

Bul jerde $R = kN$

Xarakteristikalıq funkciyalardıń teńlemelerine (III.46) dan F diń mánisin qoyıp, tómendegini alamız:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = R \ln Q + RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \quad (\text{III.47})$$

(III.46) hám (III.47) teńlemelerden ishki energiya ushın

$$U = F + TS = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \quad (\text{III.48})$$

ańlatpasın keltirip shıǵaramız. (III.48) dan C_V niń Q arqalı ańlatpasın alamız:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 2RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + RT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_V \quad (\text{III.49})$$

(III.49) dan basım ushın:
$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T \quad (\text{III.50})$$

(III.46) hám (III.50) teńlemelerden entalpiya ushın:

$$H = U + pV = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V} \right)_T \quad (\text{III.51})$$

(III.51) dan C_P ushın ańlatpanı alıw múmkin, sebebi $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$.

(III.46) hám (III.50) teńlemelerden Gibbs energiyası ushın tómendegiańlatpanıalamız:

$$G = F + pV = -RT \ln Q + RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V} \right)_T \quad (\text{III.52})$$

1 mol ideal gaz ushın $pV = RT$ hám $\ln e = 1$ ekenligin esapqa alsaq, (III.52) dan:

$$G = F + RT = -RT \ln Q^* \quad (\text{III.53})$$

Bul jerde $Q^* = \frac{Q}{e}$. (III.52) hám (III.53) teńlemelerdi salıstırsaq, ideal gaz ushın

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V} \right)_T = 1 \quad (\text{III.54})$$

ańlatpanıshıǵaramız.

Eger termodinamikalıq funkciyalardı sistemanıń jaǵdaylar boyınsha jıyındısı (jaǵdaylar boyınsha úlken jıyındı) arqalı ańlatsaq tómendegi teńlemelerdi alamız.

1 mol ideal gazdıń ishki energiyası ushın

$$U - U_0 = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_i}{\partial T} \right)_V = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \quad (\text{III.55})$$

teńleme kelipshıǵadı. Bul jaǵdayda ishki energiyanıń absolyut mańisi emes, bálkim absolyut nolde nolınshi baǵana energiyasınan qanshellik artqanı esaplanadı. Ishki energiyanıń ózgerislerin esaplaw ushın jaǵdaylar boyınsha úlken jıyındıdan yamasa molekulyar jıyındıdan paydalanıw birdey nátiyjelerge alıp keliwi (III. 55) teńlemeden kórinip turıptı.

1 mol ideal gazdıń entalpiyası ushın

$$H - H_0 = U - U_0 + pV = U - U_0 + RT = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_p \quad (\text{III.56})$$

sebebi absolyut nol temperaturada $H_0 = U_0$ boladı.

Entropiyanıń jaǵdaylar boyınsha úlken jıyındı menen baylanıshlıǵı

$$S = k \ln Q_i + kT \left(\frac{\partial \ln Q_i}{\partial T} \right)_V \quad (\text{III.57})$$

teńlemearqalı ańlatıladı. Eger (III. 57) hám (III. 47) teńlemelerdi salıstırsaq, olar logarifm aldındaǵı kóbeyiwshiler menen emes, bálkim logarifm astındaǵı funkciya menende parıqlanıwın kóremiz. Entropiya ushın (III. 47) hám (III. 57) teńlemeler, ishki energiya hám entalpiya ushın keltirilgen (III. 55) hám (III. 56) teńlemelerden parqlı, termodinamikalıq funkciyanıń absolyut mańisin beriwınaytıp ótiwimiz kerek.

Gelmgols energiyası ushın $F = U - TS$ ańlatpaǵa (III. 55) dan ishki energiyanıń hám (III. 54) dan entropiyanıń mańislerin qóysaq, tómendegi

$$F - U_0 = -kT \ln Q_i = -RT \ln \frac{Qe}{N_A} \quad (\text{III.58})$$

teńlemeni alamız, bul jerde $ne=I$ ekenligin esapqaalıw kerek.

Gibbs energiyası ushın $G = F + pV = U - TS + pV$ yamasal 1 mol ideal gaz ushın joqarıdağı (III.58) teńlemeden paydalanıp,

$$G - H_0 = F - U_0 + RT = -kT \ln Z + RT = -RT \ln \frac{Q}{N_A} \quad (\text{III.59})$$

ańlatpanı keltiripshıǵaramız.

R gaz turaqlısın tutǵan (III.57, III.58, III.59) teńlemelerde esaplar 1 mol gaz ushın alıp barılǵanlıǵınahám absolyut nol temperaturada termodinamikalıq potentsiallardıń mánisleri o'zara teńligine, yaǵnıy $U_0 = H_0 = F_0 = G_0$ ekenligine jáne bir márte itibar beriw kerek.

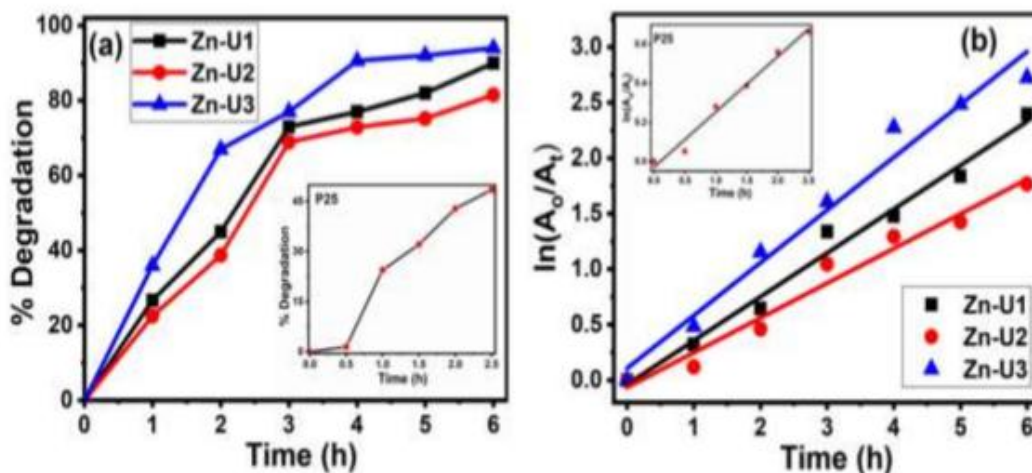
III.7. Ideal gazdıń jaǵdaylar boyınsha jıyındısı

Molekulanıń tolıq energiyası ϵ_i ilgerilenbe ϵ_{il} , aylanba ϵ_{ay} , tebrenbe ϵ_{teb} hám elektron ϵ_{el} háreketleriniń energiyalarına teń:

$$\epsilon_i = \epsilon_{il} + \epsilon_{ay} + \epsilon_{teb} + \epsilon_{el} \quad (\text{III.60})$$

Yadro energiyası da kiritiliwi kerek edi, biraq ximiyalıq reaksiyalarda yadrolardıń energiyası ózgermeytuǵınlıǵı sebepli, onı esapqa almaymız.

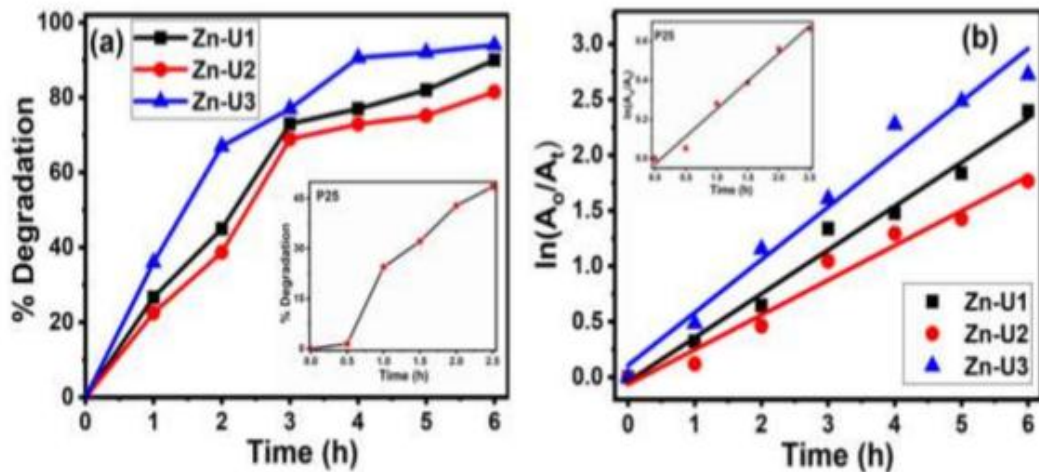
Hár bir energetikalıq baǵanaǵa (jaǵdayǵa) molekulanıń bul háreket túri ushın málim teńlik sáykes keledi. Molekulanıń i -baǵanasınıń energiyasınıń



dárejesi

$$g_i = g_{ay} \cdot g_{teb} \cdot g_{el} \quad (\text{III. 61})$$

ge teń, bul jerde $g_{ay} \cdot g_{teb} \cdot g_{el}$ molekulanıń aylanba, tebrenbe hám elektron háreketleri energetikalıq baǵanalarınıń teńlik dárejeleri. Molekulardıń ilgerilenbe háreketi energiyası baǵanalarınıń



dárejisi 1 ge teń.

Jaǵdaylar boyınsha jıyındıdaǵı hár bir jaǵdaydın itimallıǵı itimallıqlardıń kóbeymesi retinde anıqlanadı :

$$g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} = e^{-\frac{\varepsilon_{il}}{kT}} g_{ay} e^{-\frac{\varepsilon_{ay}}{kT}} g_{teb} e^{-\frac{\varepsilon_{teb}}{kT}} g_{el} e^{-\frac{\varepsilon_{el}}{kT}} \quad (III.62)$$

Jaǵdaylar boyınsha jıyındımáılıw ushın (III.62) ańlatpanı ε_{il} , ε_{ay} , ε_{teb} , ε_{el} lerdın barlıqmánisleri boyınsha qosıw kerak:

$$Q = \sum_{il} \sum_{ay} \sum_{teb} \sum_{el} e^{-\frac{\varepsilon_{il}}{kT}} g_{ay} e^{-\frac{\varepsilon_{ay}}{kT}} g_{teb} e^{-\frac{\varepsilon_{teb}}{kT}} g_{el} e^{-\frac{\varepsilon_{el}}{kT}} \quad (III.63)$$

Biraq, kóbeymelerdın jıyındısı jıyındılardıń kóbeymesine teń, sol sebepli, $Q = Q_{il} Q_{ay} Q_{teb} Q_{el}$ (III.64)

Bul jerde: $Q_{il} = \sum e^{-\frac{\varepsilon_{il}}{kT}} ; \quad Q_{ay} = \sum g_{ay} e^{-\frac{\varepsilon_{ay}}{kT}} \quad (III.65)$

$$Q_{teb} = \sum g_{teb} e^{-\frac{\varepsilon_{teb}}{kT}} ; \quad Q_{el} = \sum g_{el} e^{-\frac{\varepsilon_{el}}{kT}} \quad (III.66)$$

Q_{il} , Q_{ay} , Q_{teb} hám Q_{el} –molekulardıń ilgerilenbe, aylanba, tebrenbehám elektron háreketleri menen baylanıslı bolǵan jaǵdaylar boyınsha jıyındılar. 3 aqırǵı háreketler “molekulanıń ishki háreketleri” degen ulıwmaatpenen ataladı.

Statistik termodinamika usulida termodinamik funksiyani hisoblash uchun uning turli harakat turlariga mansub bo‘lgan qismlarini topish kerak. (III.64) tenglamadan

$$\ln Q = \ln Q_{il} + \ln Q_{ay} + \ln Q_{teb} + \ln Q_{el} \quad (III.67)$$

hám $\frac{\partial \ln Q}{\partial T} = \frac{\partial \ln Q_{il}}{\partial T} + \frac{\partial \ln Q_{ay}}{\partial T} + \frac{\partial \ln Q_{teb}}{\partial T} + \frac{\partial \ln Q_{el}}{\partial T} \quad (III.68)$

$\ln Q$ nıńmáńısın (III.67) teńlemeden qandayda bir termodinamikalıq funkciyanıń, mısalı, Gelmgols enregiyasınıń $F = U - TS = -RT \ln Q$ teńlemesine qoysaq, tómendegini alamız:

$$F = F_{il} + F_{ay} + F_{teb} + F_{el} \quad (III.69)$$

Bul jerde:

$$\begin{aligned} F_{il} &= -RT \ln Q_{il}; & F_{ay} &= -RT \ln Q_{ay}; \\ F_{teb} &= -RT \ln Q_{teb}; & F_{el} &= -RT \ln Q_{el} \end{aligned} \quad (III.70)$$

Basqa termodinamik funksiyalar ushın da soǵan uqsas nátiyjeler alınadı.

Bir atomli ideal gaz ushın tek ǵana ilgerilenbe hám elektron háreketleri tán bolıp tabıladı. Elektron háreket penen baylanıslı bolǵan jaǵdaylar boyınsha jıyındıńı ilgerilenbe háreket penen baylanıslı bolǵan jaǵdaylar boyınsha jıyındıǵa kirgiziw qabıl etilgen:

$$Q_{il,el} = Q_{il} Q_{el} \quad (III.71)$$

Eki hám kóp atomli gazlerde ilgerilenbe háreketden tısqarı aylanba hám tebrenbe háreketler, joqarı qozǵalıwda bolsa, elektron ótiwler de gúzetiledi.

Joqarıda aytıp ótilgen háreketlerden tısqarı, ayırım jaǵdaylarda qosımsha effektlerdide esapqa alıwǵa tuwrı keledi, mısalı, molekulanıń ishki aylanıwı, izotopiya effekti hám basqalar. Ayırım quramalı molekullarda bir gruppada atomlardıń basqa gruppalarǵa salıstırǵanda aylanıwında itibarǵa alıw kerek. Ishki aylanıw, energetikalıq tosıqlıqlardı jeńiw menen baylanıslı bolmaǵan jaǵdayda erkin bolıwı múmkin hám energetikalıq tosıqlar menen baylanıslı bolsa, tormozlanǵan boladı. Erkin ishki aylanıw qosımsha aylanıw erkinlik dárejeleri járdeminde esaplanadı. Tormozlanǵan ishki aylanıwdı esaplaw quramalılıw. Zattıń izotop quramı entropiyanı, Gibbs hám Gelmgols energiyaların esaplawǵa tásir etedi, sebebi izotoplardı aralastırǵanda aralasıw entropiyasını esapqa alıw kerek.

Gazlerdiń jıllılıq sıyımlılıǵı. Kvant ximiyası páninen belgili, atom hám molekullardıń jıllılıq sıyımlılıqları sol bólekshelerdiń málim temperaturadaǵı háreket túrlerine baylanıslı. Mısalı, ideal gazdıń ilgerilenbe háreket energiyası tómendegishe ańlatıladı :

$$\bar{U}_{il} = \frac{3}{2} RT \quad (III.72)$$

Ózgermes kólemdegi ideal gazdıń jıllılıq sıyımlılıǵı

$$\bar{C}_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R = 2,98 \text{ kal/K mol}$$

ekenligi málim, ózgermes basımda bolsa jıllılıq sıyımlılıǵı tómendegiden tabıladı:

$$\bar{C}_P = \bar{C}_V + R = 4,97 \text{ kal/K mol}$$

(III.72) teńlemeden kelip shıqqan halda, ilgerilenbe háreketi ańlatıw ushın úsh ǵárezsiz koordinat kerek bolǵanlıǵı sebepli molekula ilgerilenbe háreket boyınsha úsh erkinlik dárejesine iye bolıp, olardıń hár biri ilgerilenbe háreket energiyasına $\frac{1}{2} RT$ muǵdarda úles qosadı. Bul jaǵday óz gezeginde, hár bir erkinlik

dárejesi boyınsha energiyanı teń bólistiriliw principiniń tastıyǵı bolıp tabıladı hám energiya molekulanıń hár bir erkinlik dárejesine jutıladı.

N yadrodan ibarat molekulanıń erkinlik dárejesi $3N$ ǵa teń bolǵanlıǵı sebepli yadronı keńisliktegi ornın belgilew ushın $3N$ koordinat kerek baladı. Molekula massa orayın anıqlaw ushındaúsh koordinat kerek. Bul $3N-3$ ishki erkinlik dárejesi bar degeni boladı. Eki atomlı hám sıziq sıyaqlı kóp atomlı molekular molekula oǵınıń koordinatalar sistemasına salıstırǵanda orientatciyalanıwı eki múyesh arqalı ko'rsetilgenligi sebepli molekula eki aylanba háreket erkinlik dárejesine iye bolıp,olar ushın tebrenbe háreket erkinlik dárejesi $3N-5$ ke teń boladı. Eki atomlı molekula bir terbelis háreketine iye, sıziq sıyaqlı úsh atomlı molekula ushın terbelisler sanı tórtge teń. Sıziq sıyaqlı bolmaǵan kóp atomlı molekular ushın olardıń oriyentaciyası koordinatalar sistemasında úsh múyesh arqalı ko'rsetilgenligi sebepli úsh aylanba erkinlik dárejesine iye baladı. Bunday molekular ushın tebrenbe háreket erkinlik dárejesi $3N-6$ ge teń.

Hár bir ilgerilenbe hám aylanba háreket erkinlik dárejesi C_v ǵa R muǵdarda úles qosadı. Nátiyjede qattı eki atomlı molekula ushın jıllılıq sıyımlılıǵı to'mendegishe ańlatılıwı kerek boladı :

$$\bar{C}_v = \frac{5}{2} R = 4,97 \text{ kal / K.mol}; \quad \bar{C}_p = \frac{7}{2} R = 6,95 \text{ kal / K.mol}$$

Bul juwmaqlar N_2 , H_2 , O_2 hám Cl_2 molekuları ushın 25^0 C da tájiriybe arqalı alınǵan maǵlıwmatlarǵa derlik sáykes keledi (III. 2-keste).

Klassikalıq kinetika teoriyasına góre, jıllılıq sıyımlılıǵına hár bir tebrenbe háreket erkinlik dárejesi R muǵdarda úles qosadı. Tebrenbe háreket erkinlik dárejesin jıllılıq sıyımlılıǵına sonshalıq úlken muǵdarda úles qosıwı, hár birewiniń qosatuǵın úlesi $\frac{1}{2} R$ ǵa teń potencial hám kinetik energiyalardıń terbeliske tásiri sebepli júz beredi. Soǵan baylanıslı tebrenbe háreket qılıp atırǵan molekulanıń jıllılıq sıyımlılıǵı tómendegige teń bolıwı kerek:

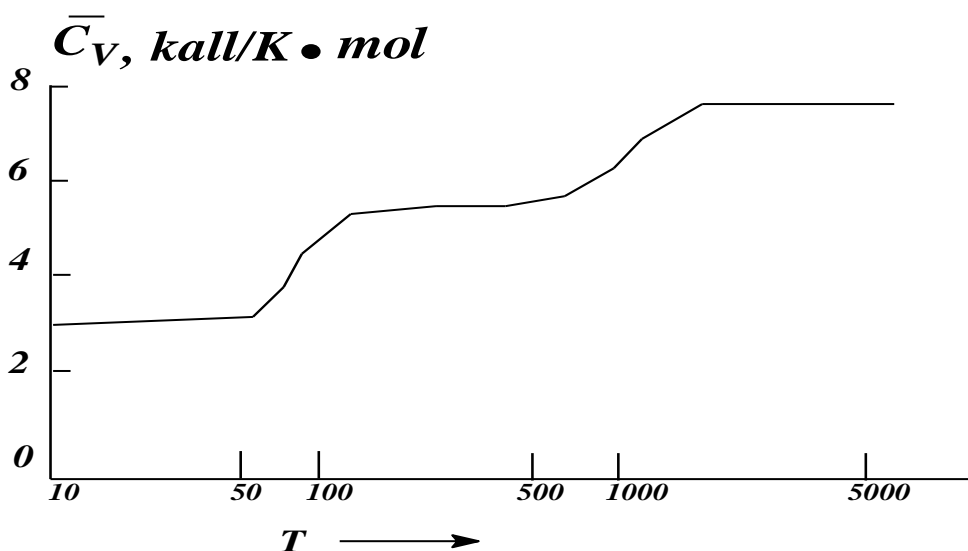
$$\bar{C}_v = \frac{7}{2} R = 6,95 \text{ kal / K.mol}; \quad \bar{C}_p = \frac{9}{2} R = 8,94 \text{ kal / K.mol}$$

III.2-keste

Hár túrli molekularardıń jıllılıq sıyımlılıqları

M	\bar{C}_v	\bar{C}_p
H_2	4,91	6,90
N_2	4,95	6,94
O_2	5,05	7,05
Cl_2	6,14	8,25

Xlor molekulası ushın eki atomlı qattı molekula ushın úlkenlew mánis bolıwı kerekligine qaramay, jıllılıq sıyımlılıǵı kutilgen nátiyjeden az mánisge iye (III. 2-keste). Soǵan qarap aytıwımız múmkin, teń bólistiriliw principi ilgerilenbe hám aylanba háreketlerge ǵana tiyisli bolıp, tebrenbe háreket ushın qollap bolmaydı eken.



III.1- súwret. Vodorod gaziniń jıllılıq sıyımlılıǵınıń temperaturaǵa baylanıshlıǵı

(temperatura logarifmik shkalada berilgen).

Joqarıdaǵı juwmaqlardan kórinip turıptı, klassikalıq mexanika jıllılıq sıyımlılıǵına tebrenbe háreketi qosatuǵın úlesin túsindirip bere almadı. Buǵan kvant mexanikasınıń járdem bere aldısı. Izertlewler sonı kórsetdi, tebrenbe háreket kvantlangan bolıp, tebrenbe háreket baǵanalarınıń tolıwı temperaturaǵa baylanıshlı eken. Absolyut temperatura $\Theta_V = h\nu/k$ tártibine iye bolǵanda ǵana γ chastotalı terbelis jıllılıq sıyımlılıǵına sezilerli ráwishte úles qosadı. Júdá tómen temperaturalarda vodorod molekulası ózin bir atomlı gaz sıyaqlı tutadı hám turaqlı kólemdegi molyar jıllılıq sıyımlılıǵına teń boladı.

100°K nen baslap aylanba háreket, 1000°K de tebrenbe háreket qo'zg'aladı hám C_V niń ma`nisi asadı (III. 1-súwret). Ilgerilenbe háreket energiya baǵanaları aqırında tıǵız jaylasqanlıǵı sebepli jetkilikli dárejede tómen temperaturalarda jutıla basladı. Aylanba háreket baǵanaları bir birinen uzaǵıraq jaylasqan bolıp, kT niń ma`nisi aylanba háreket baǵanaları arasındaǵı aralıq sol háreket energiyası tártibine tuwrı kelgen jaǵdayda ǵana jıllılıq sıyımlılıǵına úles qosadı. Aylanba háreket baǵanaları arasındaǵı aralıq kT ǵa teń bolǵanda Θ_r temperatura túrli molekular ushın gazlerdiń qaynaw temperaturasınan tómen. Inerciya momenti júdá kishi bolǵanlıǵı sebepli vodorod molekulası buǵan kirmeydi. Salıstırılmalı awırlaw bolǵan atomlardan ibarat gazler ushın aylanba háreket baǵanaları

arasındağı aralıq qısaraq boladı. Sonıń ushında aylanba háreket salıstırmalı tómen temperaturalarda qo'zg'aladı.

III.7. Ximiyalıq reaksiyalar teńsalmaqlıq konstantası jaǵdaylar boyınsha jıyındı arqalıańlatıw

Standart basımda ($P = 0,1013 \text{ MPa}$) hám $T = 0$ deeki gaz arasında júrip atırǵan gipotetik reaksiyanı kóripshıǵamız. Ishki energiyanıń ózgerisin ΔU_0^0 hám entalpiyanıń ózgerisin ΔH_0^0 dep belgileyemiz. 1 mol ideal gazdıń entalpiyası $H = U + pV = U + RT$ teńlemearqalıańlatıladı. Absolyut nol temperaturada

$$U_0^0 = H_0^0 \text{ hám } \Delta U_0^0 = \Delta H_0^0 \quad (\text{III.73})$$

$$\text{Tómendegi teńliktiń} \quad \Delta G^0 \equiv G^0 - \Delta H_0^0 + \Delta H_0^0 \quad (\text{III.74})$$

$$\text{eki tárepin } T \text{ ǵa bólsek,} \quad \frac{\Delta G^0}{T} = \Delta \left(\frac{G^0 - H^0}{T} \right) + \frac{\Delta H_0^0}{T} \quad (\text{III.75})$$

ańlatpanıalamız.

Ximiyalıq reaksiyanıń standart Gibbs energiyası ΔG^0 menen standart teńsalmaqlıq konstantası arasındağı baylanıslılıq $\Delta G_T^0 = -RT \ln K^0$

$$\text{teńlemearqalıańlatıladı, bunnan} \quad \ln K^0 = -\frac{1}{R} \cdot \frac{\Delta G^0}{T} \quad (\text{III.76})$$

(III.75) teńlemeden (III.76) teńlemege $\Delta G^0/T$ nıńmánsin qoysaq, teńsalmaqlıq konstantası ushın

$$\ln K^0 = -\frac{1}{R} \left[\Delta \left(\frac{G^0 - H_0^0}{T} \right) + \frac{\Delta H_0^0}{T} \right] \quad (\text{III.77})$$

ańlatpanıalamız.

Belgili bolǵanıday, termodinamikalıq teńsalmaqlıq konstantası K_p standart teńsalmaqlıq konstantası K^0 menen $K_p = K^0 (p_i^0)^{\Delta \nu}$ teńsalmaqlıq qarqalı baylanısqan. K_p dıesaplaw ushın (III.77) teńlemedegi K^0 niń mánislerin biliw kerek, K^0 nińmánisleri bolsa, reaksiyada qatnasıp atırǵan barlıq zatlar ushın Gibbsdiń keltirilgen energiyası $(G^0 - H_0^0)/T$ niń túrli temperaturalardağı hámde absolyut nol temperaturadağı reaksiyanıń jıllılıq efekti ΔH_0^0 nińmánisleri arqalı esaplanadı.

Berilgen gaz ushın Gibbsdiń keltirilgen standart energiyası molekularardıń ilgerilenbe (elektron háreket penen birgelikte), aylanba hám tebrenbe háreketleriniń jıyındısına teń:

$$\frac{G^0 - H_0^0}{T} = \frac{G_{il}^0 - H_{0,el}^0}{T} + \frac{G_{ay}^0}{T} + \frac{G_{teb}^0 - H_{0,teb}^0}{T} = -R \ln Q_{il} \cdot Q_{el} \cdot Q_{ay} \cdot Q_{teb} \quad (\text{III.78})$$

Kórilip atırǵan reakciya entalpiyasınıń ózgeriwi ΔH_0^0 bir neshe usıllarda esaplanıwı múmkin: reakciya ushın K_p nıń tájiriyyede tabılǵan ma`nisi hám (G^0 -) / T nıń berilgen temperaturada barlıq komponentler ushın málim bolǵan mánisleriboyınsha T temperaturada reaksiyanıń ΔH_0^0 ózgeriwi hám barlıq komponentlerdiń $H_T^0 - H_0^0$ mánisleri boyınsha: $\Delta H_0^0 = \Delta H_T^0 - \Delta(H_T^0 - H_0^0)$, bul jerde ΔH_0^0 dı 298^o K degi standart payda bolıw jıllılıqları boyınsha anıqlanadı. $H_T^0 - H_0^0$ diń ma`nisi ilgerilenbe, aylanba hám tebrenbe entalpiyalardıń jıyındısı formasında esaplanadı.

Teńsalmaqlıq konstantaların statistikalıq termodinamika járdeminde esaplaw klassikalıq termodinamika járdeminde esaplaǵanǵa qaraǵanda anıqlaw boladı. Bunday nátiyjeniń sebebi túrli temperaturalardaǵı keltirilgen Gibbs enregiyasın spektral usıllarda joqarı anıqlıqta tabılıwı múmkinligi bolıp tabıladı.

“Statistikalıq termodinamika” babın ózlestiriw dárejesin tekseriw ushın sorawlar

1. Makrojaǵday hám mikrojaǵday túsinigin esaplap beriń.
2. Statistikalıq termodinamikanıń postulattın keltirip shıǵarıń.
3. Termodinamikalıq itimallıq túsinigin aytıń.
4. Bolsman bólistiriwi degende neni túsinesiz. Juwabınızdı dálilleń.
5. Jaǵdaylar boyınsha jıyındı túsinigi.
6. Bolsman teńlemesindegi eksponentanıń áhmiyetlili qásiyetleri qanday?
7. Termodinamikalıq shamalardı jaǵdaylar boyınsha jıyındı arqalı ańlatsa bola ma?
8. Entropiya hám sistema jaǵdayınıń tártipsizligi arasındǵı baylanıslılıq qanday?
9. Ideal gazdıń jaǵdaylar boyınsha jıyındısın túsendiriń.
10. Mikro- hám makrojaǵdaylar qanday jaǵdaylar?
11. Sistemada tártipsizlik qanday júz beredi? Mısallar keltiriń.
12. Gazdıń bir ıdıstan ekinshisine diffuziyasında mikrojaǵdaylar bólistiriwi qanday júz beredi?
13. Ideallastırılǵan kristallar atomları ortasında kvant energiyalarınıń bólistiriwi qanday júz beredi?
14. Kristaldǵı atomlar sanı hám kvant muǵdarı asıp barıwı menen mikrojaǵdaylar sanı qanday ózgeredi?
15. Energiyanıń ortasha bólistiriliw sanı N_i qanday esaplanadı?

16. Kristall atomlarının sanihám kvant muǵdarıartıwımenen qanday eki tiykarǵı tendenciya gúzetiledi?
17. Gibbsning ansambllar teoriyası nege tiykarlangan?
18. Ansambiller teoriyasınıń birinshi postuladı qanday tariyplenedi hám odan qanday juwmaq kelip shıǵadı?
19. Bolsman bólistiriw teńlemesi qaysı teńlik arqalı keltirip shıǵarılǵan?
20. Ne ushın Stirlingniń ámeliy teńlemesinen paydalanamız?
21. Bolsman bólistiriw teńlemesin keltirip shıǵarıwdaǵı Lagranjdıń belgisiz kóbeytiwshiler usılınıń mánisi nede?
22. Jaǵdaylar boyınsha jıyındı dep qanday shamaǵa aytıladı?
23. Sistemaniń ulıwmalasıw dárejesiniń mánisin anıqlań.
24. Ishki energiya hám energiyanı bóleksheler ortasında bólistiriliw itimallıǵı ortasında qanday baylanıslılıq bar?
25. Entropiya hám basımdı mikrojaǵdaylar menen óz-ara qanday baylanıslı ekenlidin aytıń.
26. Entropiya, ishki energiya, Gibbs hám Gelmgolets energiyları jaǵdaylar boyınsha jıyındı menen qanday baylanısqan?
27. Aralasıw entropiyasınıń statistikalıq talqini qanday shamalar tiykarında ámelge asırıladı?
28. Qanday shárt orınlanganda sistemadaǵı jeke molekulanıń jaǵdaylar boyınsha jıyındısı haqqında aytıw múmkin?
29. Lokallashǵan sistemalar ushın jaǵdaylar boyınsha jıyındı qanday ańlatıladı?
30. Delokallashǵan sistemalar ushın jaǵdaylar boyınsha jıyındı qanday ańlatıladı?
31. Ideal gazler ushın jaǵdaylar boyınsha jıyındı qanday shamalar kóbeymesinen ibarat?
32. Ideal gaz ushın ilgerileme, aylanba, tebrenbe hám elektron háreketleri boyınsha jıyındı qanday ańlatıladı?
33. Ideal gaz molekularınıń ulıwma energiya qanday háreketler energiyları jıyındısınan ibarat?
34. Ideal gazdıń ilgerilenbe aylanba hám tebrenbe háreket jaǵdayları boyınsha jıyındısı qanday keltirilip shıǵarıladı?
35. Ideal gazdıń elektron háreket jaǵdayları boyınsha jıyındısın keltirip shıǵarın?
36. Gazlerdiń jıllılıq sıyımlılıǵı temperatura hám háreket túrlerine baylanıslıma? Juwabınızdı dálilleń

4-ÁMELIY SHINIǴIWLAR TEÑSALMAQLIQ EMES PROCESSLER .TERMODINAMIKASI

XIX ásirde janlı hám jansız tábiyattıń tiykarǵı nızamı - biologiyalıq evolyuciya nızamları jaratıldı. Bul nızamlıqlardı óz-ara salıstırıp, yaǵnıy janlı hám jansız materiyalarda júz beretuǵın processler ortasında saykes emeslik bar ekenligi aytıp ótilgen edi. Jansız tábiyatdaǵı processlerdiń júz beriwi termodinamikanıń ekinshi nızamı arqalı R. Klauzius tárepinen «Bolsman energiyası turaqlı. Bolsmanentropiyası maksimumga umtıladı» dep anıq ańlatıp berilgen bolsa, biologiyanıń tiykarǵı evolyuciya nızamlıqları Ch. Darvinniń «Túrlerdiń kelip shıǵıwı» shıǵarmasında kórsetip berilgen.

R.Klauzius tárepinen berilgen tariyipgeǵóre, ajratılǵan sistemada entropiyanıń maksimal mánisi sistema teńsalmaqlıq jaǵdayına erisken waqıtta júz bergenligi sebepli, bolmıstı ajratılǵan sistema dep qarap, onıń baslanıwı hám aqırı bar ekenliginen kelip shıǵıp, júz berip atırǵan barlıq processler toqtap qalıwı hám sistema teńsalmaqlıq jaǵdayına jetiwi túsiniledi.

Ch. Darwin teoriiyası keyingi qılınǵan izertlewler tiykarında pán hám turmıstıń eń tiykarǵı nızamlıqlarınan biri ekenligi tastıyıqlandı. Evolyuciya nızamlıqları turmıstıńbaslanıwı, adamzattıń ana qornında rawajlanıwı, qandayda bir ósimlik yamasa haywanattı bir túrden ekinshi túrge aylanıwı hám basqa ózgerislerdiń júz beriwi processden kelip shıǵadı. Bul nızamǵa ǵóre janlı materiyada júz beretuǵın processler nátiyjesinde ápiwayı bólekshelerdiń óz-ara birigiwi nátiyjesinde quramalı organizmler payda bolıp, materiyada tártipleniw júz bóle baslaydı hám nátiyjede onıń entropiyası azayadı. Bunnan janlı materiyada júz berip atırǵan processler ulıwma fizikalıq-ximiyalıq processler nızamlıqlarına tuwrı kelmey atırǵanday kórinedi. Haqıyqatındada, klassikalıq termodinamika nızamlarına ǵóre, harqanday ajratılǵan sistemaniń entropiyası waqıt ótiwi menen asıp baradı hám málim waqıttan keyin teńsalmaqlıq jaǵdayına erisedi, yaǵnıy sistema tártipsizlik dárejesi eń joqarı bolǵan jaǵdayǵa óz-ózinin umtıladı.

Biologiyalıq processlerdi tereń úyreniw sonı kórsetdi, olar hámme waqıt ajratılǵan bolmay, olardıń júz beriwi ushın sırtqı ortalıq penen turaqlı túrde energiya hám massa almasıwı júz beriwi kerek. Bunda sırtqı ortalıqtıń ózide mudami ıssılıq teńsalmaqlıǵı jaǵdayında bolmawı hám ol jaǵdayda mudamı energiya hám zat aǵımı toqtamaslıǵı úlken áhmiyetke iye boladı. Sol sebepli de biologiyalıq processlerge statistikalıq termodinamika nızamların qollap bolmaydı.

Ótken ásirdiń baslarında Bolsman, Gibbs,nızamlıqların biologiyalıq processlerge usınıs etiw máselesi kórilmegen edi. Túrli quramalı dúziliske iye bolǵan sistemalardıń óz-ózinin waqıt birligi aralıǵındaǵı júz beriwi menen baylanıslı bolǵan evolyucion processler hám klassikalıq termodinamika nızamlarınıń óz-ara tuwrı kelmesligi haqqındaǵı másele ashıq qalıp atır edi. Haqıyqatındada, klassikalıq termodinamika nızamlarına ǵóre hár qanday ajratılǵan sistemaniń entropiyası málim waqıt aralıǵında asıp, maksimal mánisge

erisedi hám sistema ıssılıq teńsalmaqlıǵı jaǵdayına ótedi. Bul jaǵday tábiyatda júz berip atırǵan processler nátiyjesinde sistema dizimi mudamı quramalasıp barıw jaǵdayına qarsı kiyatırǵan sıyaqlı tuyıladı. Biraq itibar bersek, biologiyalıq processlerdiń kópshiligi ajratılǵan sistema bolmay, ol sırtqı ortalıq penen mudamı energiya hám zat almasıwına iye. Bunnan tısqarı sırtqı ortalıqtıń ózide tolıq ıssılıq teńsalmaqlıǵı jaǵdayında bolmay, qandayda bir energiya hám zat almasıwına iye boladı. Sol sebepli de bul processler statistikalıq fizika nızamlarına boysınbawı ótken ásirdiń ortalarına shekem mashqala bolıp qaldı. Bul mashqalaǵa Shredinger «Turmıs fizika kózqarasınan» shıǵarmasında anaǵurlım aydınlıq kirgizdi. Onıń pikirinshe barlıq biologiyalıq processler fizika nızamları tiykarında júz berip, onıń tiykarında biologiyalıq processdiń óz-ózinen júz beriw múmkinshiligin támiyinlep beretuǵın teńsalmaqlıq emes jaǵdayındaǵı sırtqı ortalıq penen energiya hám zat almasıwı sebep boladı.

XX ásirdiń ortalarına kelip ximiyalıq reakciyalar processinde óz-ózinen júz beretuǵın túrli hádiyseler, ásirese tebrenbe ózgeshelikke iye bolǵan tolqınsıyaqlı túrde júz beretuǵın hádiyseler ilimpazlardı qızıqtırıp qoydı. Birinshi márte ximiyalıq reakciya dawamında processtiń barqulla tákirarlanatuǵın túrde júz beriwı XIX ásirdiń aqırlarında Lizegang tárepinen gúzetilgen bolsada (Lizegang saqıynaları), tek ǵana ótken ásirdiń ortalarına kelip bul sıyaqlı hádiyseler tereń úyrenile basladı. 1951 jılda rus alımı B. V. Belousov tebrenbe túrde júz beriwshi reaksiyalar mánisin ashıp berdi, keyin onıń bul sıyaqlı jumıların A. M. Jabotinskiy taǵıda rawajlandırdı. Házirgi kúnde sol túrdegi reaksiyalar Belousov-Jabotinskiy (BJ) reaksiyaları dep ataladı. Jańa úyrenilip atırǵan tebrenbeqásiyetke iye bolǵan reaksiyalar mánisin úyreniwde I. Prigojin hám onıń izbasarları bul sıyaqlı reaksiyalardıń áhmiyetin ashıp berdi. Olar quramalı processlerdiń júz beriwın úyreniw usı dáwirge shekem mashqala bolıp kiyatırǵan janlı hám jansız materiya ortasındaǵı energetikalıq baylanıslılıqtı yamasa anıǵıraǵı olar ortasındaǵı entropiya ózgeriwindegi ayırmashılıqtı hámde jansız organizmnen janlı organizm payda bolıwınıń principial mánisin ashıp berdi. Bul ilimiy jumısları ushın I. Prigojinge 1977 jılda Nobel sıylıǵı berilgen.

Dáwirlik ráwishte óz-ózinen júz beriwshi reaksiyalardıń mexanizmi hám mánisin inabatqa alǵan halda sol tarawdı “Jańa ximiya” dep atala baslandı. Ximiyadaǵı jańa jónelis basqa pánlerdide qamtıp alǵanlıǵı sebepli nemis alımı G. Xaken bul jónelisti “Sinergetika” páni dep atawdı usınıs etken.

IV.1. Teńsalmaqlıq emes processlerdiń klassifikaciyalanıwı

Barlıq real processler termodinamikada qaytımlı hám qaytımsız processlerge bólinedi. Aldıńǵı baplarda kórip shıǵılǵan klassikalıq termodinamika tek sheksiz teńsalmaqlıq jaǵdaylarınan ótetuǵın qaytımlı processlerge ǵana qollanıwı múmkin. Qaytımlı processlerdiń tezligi sheksiz kishi hám sistemanıń barlıq

parametrleri waqıtqa baylanıslı emes. Klassikalıq termodinamikada izolyaciyalanğan sistemaniń teńsalmaqlıq jaǵdayın ızlep tabıw $dS=0$ bolğan jaǵdaydı tabıwdan ibarat ekenligin kórsetken edik.

Klassikalıq termodinamika teńsalmaqlıq emes processler ushın tek jónelisti kórsetedi hám teńsalmaqlıq jaǵdayı qashan qarar tabadı, sistema qanday tezlik penen teńsalmaqlıq jaǵdayǵa qaytadı, degen sorawlarǵa hesh qanday juwap bere almaydı. Termodinamikanıń nızamlarınan kelip shıqqan qatnaslardı tek teńsalmaqlıq jaǵdayındaǵı, yaǵnıy qaytımlı processlerge qóllaw múmkin, sebebi olardıń hámmesi teńlikler menen kórsetilgen. Klassikalıq termodinamikanı teńsalmaqlıq emes processlerge qollasaq, teńsizlikler menen kórsetilgen teńlemelerdi alamız. Sonıń ushın onı bunday processlerdi esaplawǵa qollap bolmaydı. Bul másele teńsalmaqlıq emes, yaǵnıy qaytımsız processlerdiń termodinamikası arqalı sheshiledi.

Qaytımlı processler ilimiy abstrakciya bolıp, ámelde gúzetiletuǵın barlıq real processler teńsalmaqlıq emes, yaǵnıy qaytımsız bolıp tabıladı. Sol sebepliteńsalmaqlıq emes processlerdiń termodinamikasın jaratıw zárúriyatı payda bolğan. Qaytımsız processlerdiń termodinamikası tárepinen kiritilgen jańalıq termodinamikalıq sistemaniń háreket teńlemelerinde bolıp tabıladı. teńsalmaqlıq emes processler málim tezlikte baradı. Bunday real processlerdiń tezliklerin ańlatıw maqsetinde termodinamika usılların keńeytiw múmkin emespe, degen pikir tuwıldı. Bul bolsa tezlik penen rawajlanıp atırǵan termodinamikanıń jańa baǵdarı - teńsalmaqlıq emes processler termodinamikasınıń wazıypası bolıp qaladı. Teńsalmaqlıq emes processlerdiń termodinamikası relyativistikalıq termodinamikadanda jas pán, lekin házirdenaq ámeliy áhmiyetke iye bolıp atır. Klassikalıq termodinamikaǵa qosımsha postulatlardı kirgiziw hám waqıttı jańa ğárezsiz ózgeriwshi sıpatında isletiw arqalı teńsalmaqlıq emes processlerdiń ulıwma termodinamikasın islep shıǵıwǵa erisilmekte. Tómenдеgi mısalda qaytımsız processler termodinamikası haqqında oy júritiwge umtılamız. Qandayda bir eritpe jabıq sistemanı qurasın. Sistemaǵa bir orınnan ıssılıqtıń stasionar aǵımı keledi, basqa orınnan ketedi, desek. Bunıń nátiyjesinde sistemada temperaturalardıń stasionar gradiyenti payda boladı hám tájiriyyedenbelgili, temperaturanıń stasionar gradiyenti tásirinde eritpe quramınıń stasionar gradiyenti ornatıladı. Stasionar jaǵdayda temperatura gradiyenti menen koncentraciya gradiyenti arasında baylanıswdı ornatiw talap etiledi. Qoyılğan másele klassikalıq termodinamika usılları menen sheshilmeydi: kórilip atırǵan jaǵday tek ǵana stasionar bolıp tabıladı, biraq hesh qanday teńsalmaqlıq emes. Teńsalmaqlıq emes processler termodinamikasınıń principiari menen tanısw aldınnan olardıń klasslarǵa ajıralıwın kórip shıǵamız.

Barlıq processler tórt gruppáğa bólinedi, olardı processlerdiń quramalılıǵı artıp barıwı tártibinde tómendegishe jaylastırw múmkin: kvazistacionar, stacionar, ápiwayı hám shınjırlı.

Kvazistacionar process qaytımlı process bolıp tabıladı, ol klassikalıq termodinamika kózqarasınan kórip shıǵıladı. Kvazistacionar process sheksiz aste baradı, sistema teńsalmaqlıq jaǵdayında dep esaplanadı. Kvazistacionar process kerı jónelislerde baratúǵın eki processtıń superpoziciyasınan ibarat boladı.

Qaytımlı processlerge eń jaqın bolǵan process stacionar process bolıp tabıladı. Belgili turaqlı tezlikte baratırǵan stacionar processtıń, mısalı, ıssılıq, elektr tokı yamasa zattıń tasıp o'tiliwi processleriniń bar ekenligine qaramastan sistemaniń hár túrli bólimlerinde túrlishe bolǵan termodinamikalıq parametrler waqıt ótiwi menen ózgermeytuǵın bolıp qaladı. Stacionar teńsalmaqlıq emes processlerdiń bunday ózgesheligi olardı termodinamikalıq qaytımlı processler menen ulıwmalastıradı. Bunday qaytımsız stacionar processler tábiyatda keń tarqalǵan hám úlken áhmiyetke iye. Olar eki gruppáğa bólinedi: bir qasiyettiń gradiyenti esabınan aǵım gúzetiletuǵın ápiwayı stacionar qaytımsız processler hámde bir qasiyettiń gradiyenti ekinshi qasiyettiń gradiyentin keltirip shıǵarıwshı hám bunıń nátiyjesinde bir-biri menen tásirlesiwshı eki aǵım payda bolatuǵın quramalı stacionar teńsalmaqlıq emes processler.

Ápiwayı stacionar teńsalmaqlıq emes processge mısıl retinde ıssılıq ótkizgishlik esabınan ıssılıqtıń tasıpótiliwin keltiriw múmkin. Eger temperaturaları T_1 hám T_2 ($T_1 \neq T_2$) bolǵan eki úlken kólemdegi ıssılıq rezervuarları ortasında kishi ıssılıq ótkizgishlikke iye bolǵan tosıq jaylastırılǵan bolsa, ol jaǵdayda tosıq arqalı ıssılaw rezervuardan kemrek qızdırılǵan rezervuarǵa stacionar qaytımsız túrde ıssılıq ótiw procesi gúzetiledi, bunda rezervuarlardıń temperaturaların turaqlı dep esaplaymız. Tosıqta temperaturanıń waqıt ótiwi menen ózgermeytuǵın málim gradiyenti payda boladı hám tosıqtıń hár bir noqatında barlıq ózgeshelikler waqıt ótiwi menen ózgermeydi (lekin túrli noqatlarda olar bir-birinen pariq etedi). Mine sonday processlerge teńsalmaqlıq emes processlerdiń termodinamikası qollanıladı. Olar sistemada zat, ıssılıq, elektr aǵımı hám basqa processler menen xarakterlenedi. Joqarıda aytıp ótkenimizdey, eń ápiwayı jaǵdaylarda bir ǵana aǵıs bolıwı múmkin, mısalı, temperaturalar gradiyentin keltirip shıǵaratuǵın ıssılıq aǵımı. Bunda ótip atırǵan aǵımniń stacionar mánisin anıqlaw máselesi payda boladı.

Quramalılaw stacionar teńsalmaqlıq emes processlerde elementtiń aǵımı basqa shamanıń, mısalı, temperaturanıń gradiyentini keltirip shıǵarıwı múmkin. Ol jaǵdayda sistemada eki yamasa odan kóbirek aǵıslar gúzetiledi. Bunday jaǵdaylarda teńsalmaqlıq emes processler termodinamikasınıń wazıypası sistemadaǵı tiykarǵı aǵıs payda etip atırǵan gradiyentlerdiń tábiyatın anıqlawdan

hám sistemadaǵı barlıq aǵıslardıń stacionar úlkenligin esaplawdan ibarat boladı. Bunday processlerge diffuzion termoeffekt (Dyufur effekti), termodiffuziya hádiyesi (Sore effekti), termoelektrik hádiyeler (Zeyebek hám Peltie effektleri), diffuzion potencial hám koncentracion polyarlanıwlardıń payda bolıwın mısal etip keltiriwimiz múmkin. Bul hádiyelerdiń mánisin hám teńsalmaqlıq emes termodinamika járdeminde bunday hádiyelerdi ańlatıwdı tómende kórip shıǵamız.

Qaytımsız processlerdiń keyingi túri ápiwayı qaytımsız processler bolıp, olarǵa kópshilik ximiyalıq hám fizikalıq processlerdi kirgiziw múmkin, mısalı, ximiyalıq reaksiyalardı. Ápiwayı qaytımsız processler termodinamikasında waqtın esapqa alıw kerek. Bunday processlerde sistemanıń parametrleri waqtıt ótiwi menen ózgerip baradı. Olarda sistemanı termodinamikalıq qásiyetlerin ańlatıwda waqtıt koordinatası tikkeley kiritiledi. Joqarıda kórip shıǵılǵan stacionar processlerde bolsa, waqtıt sistemada baratırǵan aǵıs tezliginiń ańlatılıwında ǵana itibarǵa alınadı, biraq bul ańlatpaǵa tikkeley kirmeydi, sistemanıń termodinamikalıq ózgeshelikleri bolsa, onıń hár bir noqatında waqtıt ótiwi menen ózgermesden qaladı.

Qaytımlı processlerden eń uzaq bolǵanı shinjırlı (kóshki sıyaqlı) processler bolıp, olar avtokatalitik túrde, yaǵnıy óz-ózinen tezleniw menen baratuǵın hám ayırım jaǵdaylarda jarılıwǵa alıp keliwshi processler bolıp tabıladı. Bunday processlerge zamanagóy teńsalmaqlıq emes processlerdiń termodinamikasını qollap bolmaydı.

Sızıqlı teńsalmaqlıq emes processler.

Kompensaciyanı baǵan ıssılıq túsinigi

Teńsalmaqlıq emes processlerdiń termodinamikasını Klauziusdan baslap (1850) esaplasa boladı, sebebi ol bul tarawdaǵı eń tiykarǵı túsinik – kompensaciyanı baǵan ıssılıq túsinigin pánge kirgizgen:

$$dS - \frac{\delta Q}{T} \equiv \frac{\delta Q'}{T} \quad (IV.1)$$

bul jerde $\delta Q'$ Klauzius kompensaciyanı baǵan ıssılıq dep ataǵan. Tomson (Kelvin) 1854 jılda birinshi bolıp termodinamikalıq múnásebetlerdi teńsalmaqlıq emes processlerge qollaǵan. 1922 jılda De Doni termodinamikanıń ekinshi nızamındaǵı teńsizlikti aytıw menen sheklenbegen, entropiya payda bolıwın anıq muǵdarda tariyplew múmkinligin aytqan hám Klauziusdıń kompensaciyanı baǵan ıssılıǵın ximiyalıq beyimlik penen baylanıstırǵan.

(IV.1) teńleme tiykarında ekinshi nızamdı jáne de ulıwmalastırǵan kóriniste jazıwımız múmkin:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta Q'}{T} \quad (IV.2)$$

Teńsalmaqlıq prosesler ushın $dS = \delta Q/T$ bolǵanı ushın $\delta Q' = 0$, teńsalmaqlıq emes processler ushın bolsa,

$$\delta Q > 0 \quad (IV.3)$$

Yaғnıy δQ barqullaon hám sistemaniń ishinde teńsalmaqlıq emes processler nátiyjesinde payda boladı hám sistemani qaytımsız ózgerislerge alıp keledi.

Entropiyanıń tolıq ózgerisin

$$dS = d_e S + d_i S \quad (IV.4)$$

kórinisinde jazsaq, kompensaciyanı baǵan ıssılıqtıń fizikalıq mánisi túsinikli boladı. (IV.4) de $d_e S$ -sırttan ıssılıqtıń jutılıwı menen baylanıslı bolǵan entropiyanıń sırtqı (*external*) ózgeriwi; $d_i S$ -sistema ishinde teńsalmaqlıq emes processler nátiyjesinde kelip shıǵatuǵın entropiyanıń ishki (*internal*) ózgeriwi. (IV.2) hám (IV.4) lardı salıstırsaq,

$$d_e S = \frac{\delta Q}{T} \quad (IV.5) \quad d_i S = \frac{\delta Q}{T} \quad (IV.6)$$

kórinisde jazıwımız múmkin. (IV.6) teńlik kompensaciyanı baǵan ıssılıqtı sistemada teńsalmaqlıq emes processler barıwı nátiyjesinde entropiyanıń payda bolıwı menen baylanıstıradı.

(IV. 3)-(IV. 6) teńlikler hár qanday teńsalmaqlıq emes processler sistemaniń molekulyar jaǵdayı tártipsizliginiń artıwın, onı jánede xaotik jaǵdayǵa alıp keliwin kórsetedi. Muǵdarlıq jaqtan bul sistema jaǵdayınıń termodinamikalıq itimallıǵı artıwında, demek, sistemaniń entropiyası artıwında ańlatıladı.

Solay etip, kompensaciyanı baǵan ıssılıq

$$\delta Q = T d_i S \quad (IV.7)$$

ge teń. Teńsalmaqlıq emes processler belgili bir tezlikde baradı, sonıń ushın olardı kórip shıǵıwda waqıt kiritiledi. Bul bolsa, tiykarında ximiyalıq kinetikanıń wazıypası. Eger dt waqıt aralıǵında $d_i S$ entropiya payda bolsa, ol jaǵdayda entropiyanıń payda bolıw tezligi

$$\sigma = \frac{d_i S}{dt} \geq 0 \quad (IV.8)$$

Teńsalmaqlıq emes termodinamikanıń wazıypası tapsolıstırılmańisines aýlap tabıwdan ibarat.

Izolyaciyanı baǵan sistemalar ushın (U hám $V = const$) entropiyanıń tolıq ózgeriwi

$$dS_{U,V} = d_i S \geq 0 \quad (IV.9)$$

ishki ózgeriwge teńligin aytıp ótiw lazım.

Aǵım hám ulıwmalasqan kúshler.

Entropiyanıń payda bolıw tezligi

Qaytımsız processlerdiń termodinamikası, joqarıda aytıp ótkenimizdey, relyativistik termodinamikada jas pán esaplanadı. Qaytımsız sızıqlı processler termodinamikası klassikalıq termodinamika menen sızıqlı nızamlardıń ulıwmalasıwı bolıp tabıladı. Klassikalıq termodinamikada izolyaciyanı baǵan

sistemanıń teńsalmaqlıq jaǵdayın tabıw $dS=0$ bolǵan jaǵdaydı tabıwdan ibarat. Biraq klassikalıq termodinamika qashan teńsalmaqlıq qarar tabadı, sistema qanday tezlik penen teńsalmaqlıq jaǵdayǵa qaytadı, degen sorawlarǵa juwap bere almaydı. Qaytımsız processlerdiń termodinamikası tárepinen kiritilgen jańalıq termodinamikalıq sistemanıń háreket teńlemeleri bolıp tabıladı. Qaytımlı process-imiy abstrakciya, ámelde barlıq processler qaytımsız boladı.

Termodinamikalıq sistemanıń háreketin ańlatıw ushın aǵım (I) hám ulıwmalasqan kúshler (X) túsinipleri kiritilgen:

-málim júzeden waqıt birliginde ótip atırǵan elektr tokı, ıssılıq, zattıń muǵdarı aǵım dep ataladı ;

-processdi háreketlendiriwshi kúsh intensivlik faktorlardıń gradiyentleri bolıp, olar ulıwma jaǵdayda ulıwmalasqan kúshler dep ataladı.

Tek bir qasiyettiń gradienti tásirinde baratuǵın ápiwayı stacionar processlerde aǵımın muǵdarı oǵan uyqas ulıwmalasqan kúshke tuwrı proporcional bolıp tabıladı:

$$I_i = L_{ii} X_i \quad (IV.10)$$

Aǵımdı háreketlendiriwshi kúshler intensivlik faktorları (T, P, μ) bolıp

$$I_i = L_{ii} (-grad T) \text{ yamasal } I_i = L_{ii} (-grad \mu) \quad (IV.11)$$

yaǵnıy ıssılıq aǵımın ushın $X_i = -grad T$, komponentdiń aǵımın ushın $X_i = -grad \mu$.

Eger sistemada túrli tezliktegi aǵım bar bolsa, bunday sistemaǵa teńsalmaqlıq túsiniǵın qollap bolmaydı. Eger aǵım turaqlı tezlikke iye bolsa, bunday sistemanıń jaǵdayı stacionar boladı hám teńzalmaqlıq emes processlerdiń termodinamikası olardı ańlata aladı. Teńzalmaqlıq emes sızıqlı processler termodinamikası klassikalıq termodinamika menen sızıqlı nızamlardıń ulıwmalasıwı bolıp tabıladı. Stacionar aǵımlar ushın bir qansha fenomenologik (sızıqlı) nızamlar ornatılǵan, olar teńzalmaqlıq emes sızıqlı termodinamika nızamların ańlatadı. Mısalı, zattıń aǵımın ushın Fikdiń diffuziya nızamları, elektr aǵımın ushın Om hám ıssılıq aǵımın ushın Furye nızamları bar. Termodinamikaǵa sonday boljawlar kiritiliwi kerek, olardan joqarıda kórsetilgen fenomenologik nızamlar kelip shıqsın. Teńzalmaqlıq emes processler termodinamikasın dúziwdiń bir neshe ekvivalent usılları bar, olardan eń ulıwmalasqanı Onzager tárepinen islep shıǵılǵan.

Bir qasiyettiń gradiyenti ekinshi qasiyettiń gradiyentin keltirip shıǵaratuǵın quramalı stacionar processler ushın (IV. 10) teńleme ornına tómendegi teńlemelerdi jazıwımız múmkin:

$$I_i = L_{ii} X_i + L_{ik} X_k \quad (IV.12)$$

$$I_k = L_{ki} X_i + L_{kk} X_k \quad (IV.13)$$

(IV.12) hám (IV.13) teńlemelerge termodiffuziya, Dyufur effekti, diffuziyalıq potencialdıń yamasa koncentrasion polyarlanıwdıń payda bolıwı misal boladı. (IV.12) ham (IV.13) teńlemelerdiń kórsetiwinshe, eki aǵım ózara bir-birine

tásir qıladı, onıńnátıyjesindetemperatura gradiyenti quram gradiyentin keltiripshıǵaradı.

Aǵımlar processinde sistemanıń entropiyası artadı. Aǵımlar hám ulıwmalasqan kúshler sonday tańlanıwı múmkin, ol jaǵdayda entropiyanıń waqıt birliginde artıwı

$$\frac{dS}{dt} = \sum I_i X_i \quad (\text{IV. 14})$$

teńleme menen ańlatıladı. Eger (IV.14) teńlemege ámel etilse, (IV.12) hám (IV.13) teńlemenıń L fenomenologikalıq koefficientleri júdááhmiyetli teńlikti qánaatlandıradı. Bul Onzagerdiń óz-aralıq teńlemesi(1931) kinetikalıq koefficientlerdiń simmetriklik principini, dep te ataladı :

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (\text{IV.15})$$

(IV. 15) gegóre, I_i aǵımǵa I_k aǵımınń X_k ulıwmalasqan kúshi tásir qılsa, I_k aǵımǵa I_i aǵımınń X_i ulıwmalasqan kúshi tásir etedi hám eki jaǵdayda proporcionallıq koefficientleri bir qıylı bolıp tabıladı. Onzagerdiń óz-aralıq teńlemesi sıızıqlı tarawda teńsalmaqlıq emes processlerdegi baylanıslardı úyreniwdiń tiykarı boldı. Teńsalmaqlıq emes termodinamikanıń keyingi rawajlanıwı hám onıń tıykarlanıwı Prigojin, Glansdorf, Kazimir, Patterson, Flori hám basqa ilimpazlardıń atları menen baylanıslı.

IV.4. Teńsalmaqlıq emes processlersızıqlı termodinamikasınıń postulatlari

Eger sistemanı teńsalmaqlıqtan shıǵarıp, óz halına qóyılса, ol teńsalmaqlıq jaǵdayına keledi. Bul process relaksaciya hám oǵan ketken waqıt relaksaciya waqıtı dep ataladı. Sistema qanshellik úlken bolsa, relaksaciya waqıtı sonshalıq uzaq boladı. Biraq sistemanıń sonday makroskopik jeke bólimleri boladı, olar pútkil sistemaǵa qaraǵanda aldınıraq teńsalmaqlıqǵa erisedi. Bunda lokal teńsalmaqlıqlar haqqında aytıw múmkin hám olar termodinamikalıq shamalar menen xarakterlenedi. Lekin, lokal teńsalmaqlıqlar haqqında aytqanda, tómendegilerdi názerde tutıw kerek:

-sistemanıń kishi bir bólegin alǵan bolsaq da, olardaǵı bólekshelerdiń sanı ko'p;

-teńsalmaqlıq jaǵdayınan shetleniw júdá kishi bolıwı shárt.

Lokal teńsalmaqlıq haqqındaǵı shama qaytımsız processler termodinamikasınıń 1-postulati esaplanadı.

Teńsalmaqlıq emes processler termodinamikasınıń islep shıǵıwda mikroskopik qaytarlıqprincipini isletilingen. Bul princip boyınsha teńsalmaqlıq jaǵdayında tuwrı hám keri processlerdiń tezlikleri qálegen jolda óz-ara teń hám teńsalmaqlıq makroprocessde emes, bálkim hár bir mikroprocessde gúzetiledi. Mikroskopik qaytarlıqprincipini teńsalmaqlıq emes processler termodinamikasınıń ekinshi postulati bolıp tabıladı.

Demek, kinetik koefficientlerdiń simmetriklik principi yamasa Onzagerdiń óz-aralıq principi teńsalmaqlıq emes processler termodinamikasınıń úshinshi postulati bolıp tabıladı. Bul postulat aǵım menen háreketlendiriwshi kúsh ortasında sızıqlı munásebet bar ekenin kórsetedi. Onzagerdiń óz-aralıq munasábeti sızıqlı tarawda teńsalmaqlıq emes processlerdegi baylanıswlardı úyreniwdiń tiykarın quraydı.

IV.5. Onzagerdiń óz-aralıq teńlemesi

Entropiyanıń payda bolıw tezligi

$$\sigma \equiv \frac{dS^i}{dt} \quad (\text{IV.16})$$

olbarqullaon

$$\sigma_s \geq 0 \quad (\text{IV.17})$$

Energiyanıń minimal dissipaciyasınıń mánisin anıqlaw ushın Onzager eki funkciya kiritdi:

$$\text{--dissipativ potencial} \quad \varphi(X, X) = \frac{1}{2} \sum L_{ik} X_i X_k \geq 0 \quad (\text{IV.18})$$

$$\text{--aǵım funkciyası} \quad F(J, J) = \frac{1}{2} \sum L_{ik} J_i J_k \geq 0 \quad (\text{IV.19})$$

φ, Φ hám σ lar aǵım hám ulıwmalasqan kúshlerdiń funkciyası

$$\sigma(J, X) = \sum_{i=1}^n J_i X_i \geq 0 \quad (\text{IV.20})$$

hám qaytımsızlıqtıń lokal ólshewi esaplanadı.

Onzager variacion usılda ekstremumlardıń shártin anıqladı hám aǵım I kúshge X_k tuwrı proporcionallıǵın aytdı:

$$I = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k \quad (\text{IV.21})$$

Ekstremumlıq sharti:

$$\delta(\sigma - \varphi)_i = 0 \quad (\text{IV.22})$$

Onzager teoriiyası teńsalmaqlıq emes processler termodinamikasınıń teoriyalıq tiykarı bolıp tabıladı (Prigojin teoriiyası jeke jaǵday):

- háreket termodinamikalıq teńlemeleriniń sızıqlı bolıwı ;
- i -qásiyet aǵımınıń sistemaǵa tásir qılıp atırǵan barlıq kúshlerge baylanıslılıǵı ;
- óz-aralıq múnásebeti.

Bul túsiniklerdi(múnásebet) alıwda molekulyar qásiyetler - mikroskopik qaytatuǵın qásiyeti tiykarǵı derek bolǵan : teńsalmaqlıq jaǵdayda tuwrı hám keri processlerdiń tezlikleri qálegen jolda teń bolıp tabıladı.

Quramalı processler ushın Onzager

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (\text{IV.23})$$

ekenligin kórsetdi. Bul teńleme Onzagerdińbelgili ózaralıq teńlemesi.

Tasıw hádiyseleriniń teoriyasında quramalı hádiyselerdi tasıwdıń kesilisiw hádiyselerin (termoelektrik hádiyseler; termodiffuziya, diffuzion termoeffekt) ańlatıwda jańa nátiyjelerge erisilgen. Ulıwma jaǵdaydakesilisiwlik tasıw hádiyseleriniń tezligi tómendegi kórinisdegi sızıqlı kinetikalıq teńlemeler menen ańlatıladı :

$$I_k = \sum L_{ik} \text{grad} P_k \quad (\text{IV.24})$$

buljerde: $-\text{grad} P_k \equiv X_k$, ulıwmajaǵdayda hámme kúshler hámaǵımlar ózara baylanıslı emes, balkim bir qıylı tenzor ólshewineıye bolǵanları ǵana baylanıslı:

-termodiffuziyada massa hám ıssılıq aǵımları hám oǵan tuwrı keliwshi X_k kúshler vektorlar bolıp tabıladı;

-anizotrop sistemalarda diffuziya hám ıssılıq ótkeriw koefficientleri 2-reńdegi tenzorlar bolıp tabıladı;

-gomogen sistemalardaǵı ximiyalıq reaksiyalar tezlikleri skalyar shamalar bolıp tabıladı.

Sonıń ushın, (IV.24) teńlemede túrli tenzor ólshemlerindegi aǵımlar ushın barlıq L_{ik} lar nolge teń. Mısalı, komponenttiń diffuzion tasıw tezliginiń ximiyalıq reaksiya tezligine tásiri kútilmeydi.

Demek, qaytımsız processler sızıqlı termodinamikasınıń usılları tómendegi shártler orınlanǵanda tasıw hádiyselerin ańlatıwǵa qollanıwı múmkin:

- sistemada lokal teńsalmaqlıqlar ornatılıwı ;
- “joǵaltılǵan jumıstıń” ıssılıqqa tolıq ótiwi;
- aǵıs hám kúshlerdi baylaw sızıqlı kinetik nızamlardıń atqarılıwı ;
- Onzagerdiń óz-aralıq teńlemesin isletiw múmkinligi.

Qaytımsız processlerdiń termodinamikalıq analizinde Prigojin teoremasıahmiyetli bolıp tabıladı, ol teńsalmaqlıq emes sistemanıń stacionar jaǵdayı menen stacionar emes jaǵdayı arasındadıǵı parqtı kórsetedi: eger sistema joqarıdaǵı tórt talapǵa juwap bersa, barlıq L_{ik} koefficientler ózgermeytuǵın bolsa, P_k niń turaqlı mánislerin stacionar (turaqlı) jaǵdayda uslap turǵanda entropiyanıń payda bolıwı σ minimal boladı.

IV. 6. Kompensacijalanbaǵan ıssılıqdiń termodinamikalıq funkciyalardıń ózgeriwimenen baylanıslılıǵı

Termodinamikanıń birinchi hámekinshi nızamların hám $dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta Q'}{T}$ teńlemelerinen

$$\delta Q = dU + pdv = TdS - \delta Q' \quad (\text{IV.25})$$

(IV.25) teńlemeden ishki energiya

$$dU = TdS - pdV - \delta Q^I \quad (IV.26)$$

hám V hám $S = const$ da

$$dU_{S,V} = -\delta Q^I \leq 0 \quad (IV.27)$$

yaǵnıy kompensaciyanı baǵan ıssılıq ishki energiyanıń kemeyiwine teń.

(IV.27) teńleme klassikalıq termodinamikada processdiń óz-ózinen barıwınıń hámde onıń teńsalmaqlıq emesliginiń ólshewide boladı.

Entalpiyanıń $H = U + pV$ kórinisin differenciallap, dU ornına onıń (IV.26) daǵı mánisin qoysaq

$$dH = TdS + Vdp - \delta Q^I \quad (IV.28)$$

$$dH_{S,p} = -\delta Q^I \leq 0 \quad (IV.29),$$

yaǵnıy kompensaciyanı baǵan ıssılıq shám $p = const$ da entalpiyanıń kemeyiwine teń.

Gibbs hám Gelmgols energiyaları ushın

$$dG_{T,p} = -\delta Q^I \leq 0 \quad (IV.30)$$

$$dF_{T,V} = -\delta Q^I \leq 0 \quad (IV.31)$$

(IV.30) hám (IV.31) teńlemeler ximiyalıq reaksiyada komponentlerdiń beyimliliǵı bahalawǵa imkan beredi:

$$-W_{max} \leq \Delta G; \quad -W_{max} \leq \Delta F; \quad (IV.32)$$

Maksimal jumıs bolsa, ximiyalıq beyimlilikniń ólshewi boladı.

Ximiyalıq ózgeriwshi, ximiyalıq beyimlilik hám termodinamikanıń birinshi nızamı

1922 jılda De Donde ximiyalıq beyimlilik (A) nı Klauziusdıń kompensaciyanı baǵan ıssılıǵı arqalı tómen deǵıshe ańlatdı:

$$\delta Q^I = Ad\xi \geq 0 \quad (IV.33)$$

bul jerde: $d\xi = dn_i / \nu_i$ ge teń; ξ – ximiyalıq ózgeriwshi bolıp, onıń ózgeriwid ξ reaksiyanıń «tolıq» barıwın kórsetedi; dn_i – reaksiya dawamında zat mollar sanınıń ózgeriwi; ν_i – stexiometrik koefficiyent. Eger $\Delta\xi = 1$ bolsa, “reakciya bir júris qıldı” delinedi. (IV.33) múnasebett De Donde teńsizligi delinedi. Usı múnasebet ximiyalıq beyimlilikniń klassikalıq táriypinen onshalıq qarq qılmaıdı. Mısalı, $dG_{T,p} =$

$$-\delta Q^I \leq 0 \text{ hám } \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T} = \mu_i \text{ lerdin:}$$

$$A = W = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = - \sum \nu_i \mu_i \quad (IV.34)$$

Klassikalıq termodinamikada (Vant-Goff, Gelmgols) ximiyalıq beyimlilikniń ólshewi sıpatında maksimal paydalı jumısdı ($T, P = const$) qabil qılǵan, bul bolsa $\Delta\xi = 1$ ge, yaǵnıy reaksiyanıń 1 “júrisine” tuwrı keledi.

Buljumis- $\Delta G_{T,P}$ ğa teń. De Donde boyınsha beyimlilik klassikalıq beyimlilikden tap haqıyqıy tezlik ortasha tezlikden parq qılǵanı sıyaqlı parqlanadı: De Donde boyınsha beyimlilik klassikalıqğa qaraǵanda anıǵıraq boladı.

8. Ashıq sistemalar ushın termodinamikanıń birinshi nızamı

Sırtqı ortalıq penen energiya hámzat almasıwı múmkin bolǵan ashıq sistemalardı kóripshıǵamız.

Termodinamikanıń birinshi nızamı jabıq sistema ushın $dU = \delta Q - pdV$ bolsa, ashıq sistemalar ushın

$$dU = dF - pdV \quad (IV.35)$$

boladı. $d\Phi$ – energiya aǵımı (entalpiya aǵımı). Ashıq sistema ushın pdV real jumısqatuwrı kelmesligi múmkin, sebebi sistemanıń kólemi konvekciya esabınanda ózgeriwi múmkin.

Entalpiyanıń tolıq ózgeriwi ushın (IV.35) niń ornına

$$dH = dF + Vdp \quad (IV.36)$$

dep jazıwımız múmkin. $H = f(T, p, n_i)$ dep, dH niń tolıq differencialın jazamız hám termodinamikanıń birinshi nızamı tómendegi korinisi aladı:

$$dF = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, n_i} - V \right] dP - \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_i \quad (IV.37)$$

(IV.37) teńlemeniniń oń tárepindegi aqırǵı had sistema entalpiyasınıń zatlar muǵdarınıń ózgeriwi menen baylanıshlıǵın kórsetedi. i -zat ushın parcial molyar entalpiya

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \equiv h_i \quad (IV.38)$$

belgisin kiritemiz hám dn_i di 2 bólekke bólemiz: $d_{int}n_i$ hám $d_e n_i$. Energiyanıń tolıq aǵımı dF di termo aǵım hám konvekcion-diffuzion ($k.d.$) aǵımǵa bólemiz:

$$dF_{termo} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, n_i} - V \right] dP + \sum_i h_i d_{int}n_i \quad (IV.39)$$

hám

$$dF_{k.d.} = \sum_i h_i d_e n_i \quad (IV.40)$$

(IV.40) teńlik zat penen sırttan keltirilgen entalpiyanı ańlatadı.

Óz-ózin en baratuǵın processler

XX ásir diń ortalarına kelip, óz-ózin en júz beretuǵın processler tekǵana biologiyalıq processlerge tán bolıwı, olar anaǵurlım ápiwayıraq kóriniste bolsada, «janlı bolmaǵan» ximiyalıq reaksiyalarda yamasa fizikalıq processlerdede júz beriwi múmkin ekenligi aytıp ótildi. Ilim pazlardıń túrli tarawlarda gúzetilgen processlerine tıykarlanıp denelerde málim sharayatlarda, pánniń málim nızamlıq hám postulatlarna baylanıslı bolmaǵan halda teńsalmaqlıq jaǵdayınan jıraq bolǵan

sharayatlarda óz ózin basqarıw qábileti payda bolıwı anıqlandı. Ózin-ózi basqarıw degende túrli bólekshelerdiń (atom hám molekulalarda) birgelikte háreketde qatnasıwları, nátiyjede málim waqıt aralıǵında dissipativ struktura dep atalıwshı qandayda bir hádiyse yamasa processtiń júz beriwi túsiniledi. Bunday struktura sistema teńsalmaqlıq jaǵdayınan jiraqta bolǵan jaǵdaydaǵana júz beredi. Pútkil process teńsalmaqlıq jaǵdayına jaqınlasqan tárepke materiyanıń óz-ózin basqarıw qábileti páseyip baradı hám pútkilley joǵaladı, yaǵnıy barlıq túrdegi bólekshelerdiń kooperativ háreketleniw qábiletleri joǵalıp, dissipativ struktura bóleklenip ketedi. Dissipativ strukturalardıń payda bolıwında teńsalmaqlıq jaǵdayınan uzaqta bolǵan turaqlı bolmaǵan statcionar jaǵdaylardıń bar bolıwı tiykarǵı faktorlardan biri esaplanadı. Bunday statcionar jaǵdaylardıń uzaq waqıt bar bolıwı ushın reakciya ashıq sistemalarda alıp barıladı.

Termodinamika nızamları kózqarasınan dissipativ strukturalardıń payda bolıwı nátiyjesinde entropiyanıń asıwı termodinamikanıń ekinshi nızamına qarsı kelmeydi. Egerde biz qandayda bir janlı organizmniń rawajlanıwı yamasa janlı bolmaǵan sistemada dissipativ strukturalardıń payda bolıwın alsaq, bir-birine jaqın jaylasqan bólekshelerdiń óz-ara baylanıswı nátiyjesinde entropiyanıń azayıwı gúzetiledi. Biraq biz úyrenip atırǵan sistema ajratılǵan sistema ekenligin esapqa alsaq sistemanıń ulıwma entropiyası asadı.

Process júz berip atırǵan sistemada dissipativ strukturalardıń payda bolıwı ushın, yaǵnıy process óz-ózinen júz beriwi ushın tómendegi shártler bolıwı kerek:

1) process sıziqsız bolıwı kerek, yaǵnıy process júz beriwi ushın tásir etip atırǵan kúsh process nátiyjesine proporsional bolmawı;

2) process teńsalmaqlıq emes jaǵdayında bolıwı kerek, yaǵnıy statsionar emes jaǵday teńsalmaqlıq jaǵdayınan jiraqta bolıwı kerek;

3) qaytımlı baylanıslılıq, yaǵnıy processde avtokatalitik basqısh bolıwı ;

4) statcionar jaǵday turaqlı bolmawı;

5) sistemada stoxastik processler, yaǵnıy tosınarlı processler júz beriwi kerek.

Ózin ózi basqarıw processin ápiwayılaw kóriniste túsiniw ushın Benar mashqalasın kórip shıǵamız. Egerde maydanı úlkenirek bolǵan ıdıs ishindegi suyıqlıqtıń gorizonttal júze qabatına itibar bergen halda ıdıs astınan ásten isitsaq, suyıqlıqtıń astıńǵı bólegi temperaturası joqarı bólegi temperaturasınan joqarılaw boladı, nátiyjede, áyne temperatura ayırmashılıǵına baylanıslı túrde suyıqlıqtaǵı háreket túri túrlishe boladı. Temperaturalar ayırmashılıǵı salıstırmalı kishi bolǵanda konvektiv emes ıssılıq ótkiziwsheńlik tártibi júz beredi, suyıqlıqta makroskopik aǵım bolmaydı, temperatura bolsa vertikal jónelis boyınsha sıziqsıyaqlı túrde azayıp baradı. Temperatura ayırmashılıǵı málim dárejede úlkenirek bolǵanda suyıqlıqta málim formaǵa iye bolǵan strukturalardıń

konvekciyası júz beredi jáne bul háreket salıstırmalı tártipli boladı. Úyrenilip atırǵan suyıqlıqtıń túrine baylanıslı túrde payda bolıp atırǵan sırtqı kórinislerdiń kórinisi ǵaltek tárizli yamasa joqarıdan qaraǵanda pal hárre uyasın esletedi. Temperatura joqarıraq bolǵanda aǵım turbulent aǵımǵa ótedi.

Processlerdiń ózin-ózi basqarıwına lazer nurınıń payda bolıwın keltiriwimiz múmkin. Bul nurdıń payda bolıw mexanizmi quramalı bolǵanlıǵı sebepli onı ápiwayı kóriniste túsindiremiz. Egerde atom yamasa molekulalardan ibarat qandayda bir sistemaǵa sırttan az muǵdarda energiya jiberilse, misalı nur kóriniste, sistemada ózgerisler júz beriwı múmkin, biraq berilip atırǵan sistemada teńsalmaqlıq emes jaǵday júz berip, belgili sharayatta nur tolqınları kogerentlesedi, yaǵnıy waqıt birliginde bir birine muwapıq (bir birin toldırıwshań) jaǵdayǵa ótedi, nátiyjede nur tolqınlarınıń ózin-ózi basqarıw hádiyesi júz beredi.

Ózin-ózi basqarıw koncepciyasın biologiyalıq processler misalında júdá ápiwayı kóriniste túsindiriw múmkin. Buǵan tábiyatda haywanlardıń san tárepinen ózgeriwın misal etip keltiriwimiz múmkin. Misalı, átirapı suw menen oralǵan qandayda bir aralda jasap atırǵan jirtqısh - qasqır hám otxor - qoyannıń kóbeyiw procesin alıwımız múmkin. Egerde sol aralda qoyanlardıń sanı qanshellik kóp bolsa qasqırlar ushın azıq dáregi jetkilikli boladı hám olardıń sol sharayatta kóbeyiw múmkinshiligi joqarı boladı. Qasqırlardıń san tárepten asıp barıwı menen olarǵa jem bolıp atırǵan qoyanlardıń sanı azayıp baradı, nátiyjede qasqırlar ushın azıqlanıwdıń azayıwı olardıń sanınıń azayıwına alıp keledi hám qoyanlardıń sanı taǵı ko'beye baslaydı. Taǵı bir misal retinde jirtqısh - balıq (shortan balıq) hám jem-balıq (taban balıq) sistemasın alıwımız múmkin. Egerde jirtqısh balıqtıń sanı kem bolsa, jem balıqtıń sanı kóbeye baslaydı, nátiyjede jirtqısh balıq ushın azıq rezervi kóbeye baslaydı hám olar san tárepinen kóbeyip taǵı jem balıqlardıń sanınıń málim waqıt aralıǵında azayıwına alıp keledi. Eki misalımızdaǵı haywanlardıń sanın bir-birine baylanıslı túrde ózgeriwiniń muǵdarlıq ańlatıwı Lotki-Volterridiń eki sızıqsız differencial teńlemesinen ibarat modelinde keltirilgen.

Túrli evolyuciyalıq processler nátiyjesinde júz beretuǵın biologiyalıq processlerden parqlı túrde júz beretuǵın ózin-ózi basqarıwshı ximiyalıq reakciyalardıń barıwı haqqında keńirek toqtalıp ótemiz. Bunda, tiykarınan, ximiyalıq reakciyalarda baratuǵın fazalıq, waqıt birligi ishindegi keńislikdegi ózgerisler hám strukturalardıń júz beriwı haqqındaǵı ámeliy maǵlıwmatlar menen tanıstırıp shıǵamız.

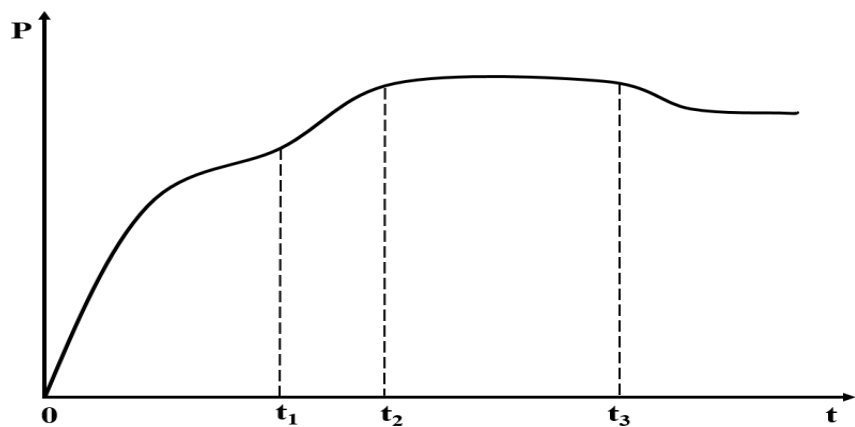
Ximiyalıq reakciyalar waqtında júz beretuǵın ayrıqsha hádiyselerdiń júz beriwı, daslep 1896 jılda geliy ortalıǵında qorǵasın xromatınıń payda bolıwında gúzetilgen. Bunda reakcion aralaspı júzesindedáwirlik ráwishte Lizegang saqiynaları dep atalǵan málim strukturalardıń payda bolıwı belgilengen. Ostwald

xrom metalın xlorid kislotasında eriwi processinde vodorod gaziniń ajralıp shıǵıwı dáwirlik ráwishte júz berip atırǵanlıǵın gúzetken. Qumırsqa kislotasın sulfat kislotası járdeminde degidratlanıw reaksiyasında reaksiya ónimi CO gazınıń ajralıp shıǵıwı waqıtqa baylanıslı túrde túrli tezlikte júz beriwın Morgan aytıp ótken.

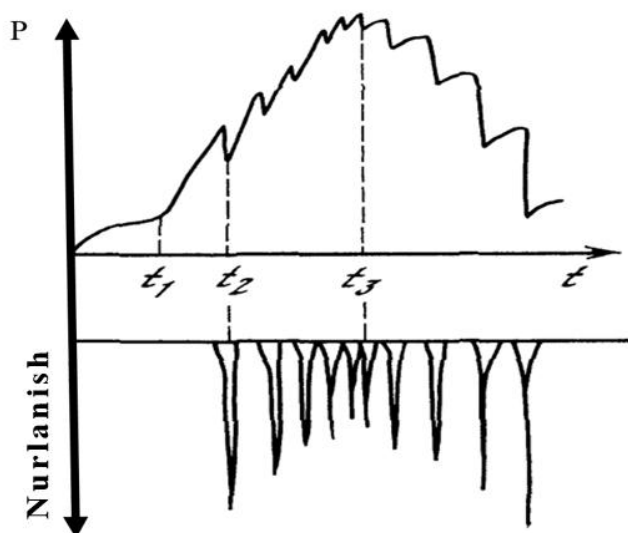
Suyıq fazada tolqınsıyaqlıjaǵdayda júz beretuǵın dátlepki reaksiya *Breya reakciyası* esaplanadı. Bul reaksiyada N_2O_2 hám KIO_3 lardıń óz-ara tásirlesiwı nátiyjesinde baratıǵın oksidleniw-qálpine keliw reaksiyasınıń ónimi - kislorod gazınıń dáwirlik ráwishte ajralıp shıǵıwı gúzetilgen. Suyıq fazada júz beretuǵın hám eń kóp talqılانған reaksiya Belousov - Jabotinskiy reaksiyası bolıp tabıladı. Bul reaksiya haqqında keyinirek toqtalıp ótemiz.

Reley tárepinen 1921 jılda ajratılǵan kólemde fosfor puwınıń janıwı dáwirlik tártipte júz beriwı gúzetilgen. Reaksiyanıń bul sıyaqlı júz beriwın ol reaktor ishine jiberilip atırǵan hawa kislorodınıń aǵımı basqarıp bolmaytuǵın dáwirlikten hám suw puwınıń tásirı nátiyjesinde bolıwı múmkin dep túsindirgen. Biraq alım tárepinen suw puwınıń reaksiyaǵa tásirı haqqında qandayda-bir mexanizm keltirilmegen. Fosfor puwınıń hawada janıwı Terri tárepinen basqasha sharayatta ámelge asırılǵan. Bul usılǵa góre fosfor puwınıń janıwı bóleme temperaturasında hám $3 \cdot 10^{-2}$ mm s.b. basım astında vakuum qurılmasına jalǵanǵan 4 mm diametrli kvars nayında ámelge asırılǵan. Aq fosfor puwı reaktorǵa $0-210^\circ C$ temperaturadaǵı puwlatıwshı tárepinen jiberilgen hám jiberilip atırǵan puwınıń muǵdarı málim monometr járdeminde gúzetip barılǵan hámde bir waqıtta process dawamında xemilyuminessenciya jazıp barılǵan. Tájiriybeniń bas bóleginde ıdıs ishinde qandayda-bir ózgeris júz berip atırǵanlıǵı gúzetilgen, ıdısdaǵı basımınıń ózgeriwı fosfor puwların (P_4) ıdıs diywalına sorbcıyası hám desorbciyası nátiyjesi dep esaplanǵan. Lekinfosfor puwı hám kislorodtıń qanshellik jaqsı qurıtılǵanlıǵına qaramay, málim sharayatlarda fosfordıń janıwı dáwirlik ráwishte júz berip atırǵanlıǵı gúzetilgen.

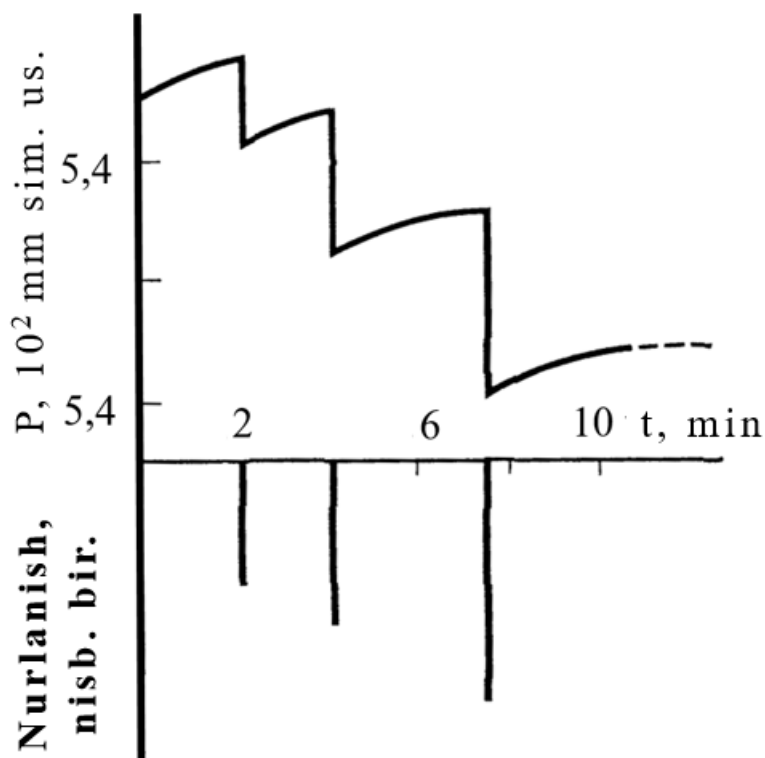
IV. 1-suwretde $210^\circ C$ temperatura hám $3 \cdot 10^{-2}$ mm s.b. basım astında baslanǵısh jaǵdayda t_1 waqıtta fosfor puwınıń teńsalmaqlıq jaǵdayına sáykes keletuǵın tájiriybe dawamındaǵı basımınıń ózgeriwı kórsetilgen. $t_1 - t_2$ waqıt aralıǵında reaktorǵa birdey tezlikte kislorod jiberilgen. Birinshi janıw waqıtı t_2 ge kelgende basım stabillasadı hám stacionar janıw júz beredi (stacionar xemilyuminessenciya). Kislorod beriw toqtatılǵannan keyin (t_3) reaksiya derlik toqtaydı.



IV.1-súwret. Reakcion ıdıda fosfor puwınıń baslanǵısh basımı $3 \cdot 10^{-2}$ mm s.b. bolǵanda basımınıń ózgeriwi.



IV.2-súwret. Reakcion ıdıda baslanǵısh basım $2 \cdot 10^{-2}$ mm s.b. bolǵanda fosfor puwınıń oksidleniw processinde basımınıń hám xemilyuminessenciyanıń ózgeriwi.



IV.3-súwret. Reakcion ıdıs dabaslanğısh basım $2 \cdot 10^{-2}$ mms.b. bolğanda fosfor puwınıń dáwirlik rawish dejanıwı.

Eger reakcion aralaspada P_4 dıń muğdarı kembolsa (P_4 dıń basımı $2 \cdot 10^{-2}$ mms.b. bolğanda), janıw procesi dáwirlik rawishte júzberedi. (IV.2-súwret). Janıw júz bergent₂ - t₃ waqıtı aralıǵında kislorod jiberiw toqtamagan bolsada hesh qanday reakciya júz bermeydi. Kislorod beriw toqtatılıwı menen dáwirlik janıw júzberedi.

Alınǵannátiy jeler densonı aytıw múmkin, janıw processinde qanday da bir komponenttiń muğdarı sheklengen aralaspalardáwirlik rawishte ózgeriwı, júzege kemireksorbcıyalanǵan fosfor muğdarınıń ózgeriwı menen baylanısqa.

Hawa menen benzinaralaspasınıń 100 ml hám 2 litr litur bulent reaktordajanıw procesi úyrenilgendede janıw processinde dáwirlik gúzetilgen (IV.3-súwret). 100 mlli ıdıs dáwirlik otalıw jaǵdayı 390°C temperatura átirapında júz bergen. Bundajanarmaynı tolıq CO_2 hám H_2O geshe kemjanıwı ushın zárúr bolǵan hawa quramındaǵı kislorodtı hawaǵa bolǵan qatnasına nátiwshı α dıń ma`nisi 0,075 niquraǵan. Bul sharayattajanıwdıń dáwirlik chastotası 0,5-0,25 Gs geteń bolıp, aralaspadaǵı janarmaydın muğdarınaderlik baylanıslı bolmaǵan. Kólemi 2/l bolǵan ıdıs dáwirlik óz-ózinen janıw processı 350-450°C temperaturalar aralıǵında 0,5-0,25 Gschastotamenen júz bergen hám temperaturanı asırıp barıwı menen aralaspadaǵı janarmaydın muğdarınabaylanıslı bolmaǵan haldajanıw chastotası asırpaǵan.

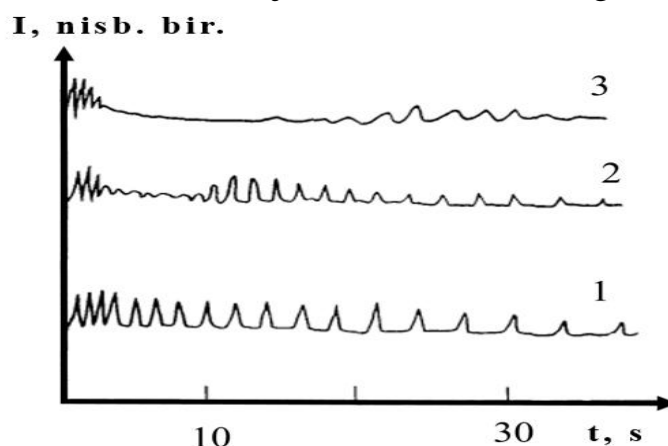
Janıwreaktorortasındaǵı reakciya ónimlerishıǵıpatırǵannayshanıń ishindejúzberip, onıń máńisikishibolǵandajalınhawareńlikórinisindebolıp, onıń mańisiartıwı menenjanıwsarı reńge ótken. Dáwirlikjanıwlararalıǵında janıwprocessiderlik óshediymasajúdá kúshsizjaqtı paydabolıpturadı. Bul dáwirlikjanıwprocessiximiyalıqterbelisdepatalǵan.

COgazinO₂dekatalizatorsızoksidlewreakciyası dawamında janıwdáwirlikráwishdejúzberiwígúzetilgen.

Ámeliyprocessvakuumqurılmasında 550-730°Ctemperaturaaralıǵında ámelgeasırılǵan. Júzberipatırǵanshınjırlı reaksiyanı úziwushın ıdısdıywalları MgOmenenqaplanǵan. Birwaqıttabasım

ózgeriwihámximiyuminessenciyaıntensivligigúzetipbarılǵan (IV.4-súwret).

Málimtemperaturahámbaslanǵıshbasımlarda (11-30 mms.b. hám 560 °Cdan 7-9 mms.b. hám 730 °C ǵashekem) dáwirlikjanıwgúzetilgen. Bazı birjaǵdaylarda 40 ǵashekemizbe-izjanıwjúzbergen. Baslanǵısh basım 14 mm s.b. hám temperatura 560 °C bolǵanda janıw intervalı 2 minutǵa shekem barǵan. Suwretden kórinip turıptı, basım artıwı menen dáwirlik janıw chastotasıda ózgeredi.

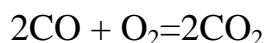


IV.4-súwret. CO hám O₂ gazleriniń stexiometrik aralaspolarınıń 650 °C da hám turli basımlarda janıw ximiyuminessenciyası: P₀= 18,2 (1), 19,1 (2) va 20,2 (3) mm.s.b.

Reakcion ıdısjúzesisıltilimetallarxloridimenenqaplanǵan ıdısdaalıpbarılǵanNCl₃dıń gazfazasındatarmaqlanǵan –shınjırsıyaqlı termikalıqtarqalıwreakciyasındakópmártedáwirlikjanıwjaǵdayı gúzetilgen. NCl₃dıń tarqalıwı bólmetemperaturasındahámulıwmabasımı 10 mm. s.b. basımı átirapındaNCl₃dıń molyarbólegi 0,05 geteń bolǵanNCl₃hámNegazleri aralaspasınanpaydalanılǵan (Negazı suyıltırırwshı wazıypasınatqaradı), reakcion ıdısdıywalları NaCl, KCl, KBryamasaaAg₂SO₄penenqaplanǵan. NCl₃ dıń muǵdarınıń ózgeriwispektrometriyahámximiyuminessenciyausılları arqalı gúzetilgen. Dáwirlikráwishde óz-ózinenjanıw ózineNCl₃dı kóbirekjutıwqásiyetineiyehámdeNCl₂ radikalınıń sóniwimenenjúzberetuǵıntarmaqlanǵanshınjırlı reaksiyanıń

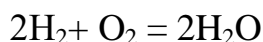
úziwinekemireksebeplibolıwshı NaClmenenqaplangandaen jaqsı nátiyjegúzetilgen. Turaqlı basımdaaralaspadağı NCl_3 diń muǵdarı asıpbarıwı menenterbelislersanı asadı, terbelisdáwiriazayadı, terbelisamplitudası asadı. Alıngannátiyjeler NCl_3 dı duzlarǵasorbciyalanıwqásiyetlerin úyreniwarqalı tastıyıqlanǵan.

Geterogenkatalitikreakciyalardareakciyatezliginavtotebreniwhádiysesibirqat arrekiyalardagúzetilgen. Solardan, COgazinplatinakatalizatorı qatnasıwındağı oksidleniwreaksiyası tereńirek úyrenilgen, vodorodgazınkislorodmenenplatinahámnikelkatalizatorı qatnasındağı, etilenniń platinاقاتnasıwındağı hámbasqabirqatarreakciyalar úyrenilgen.

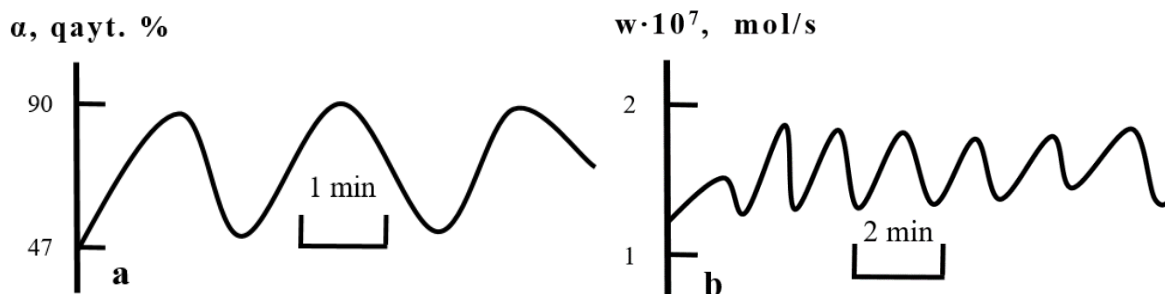


reaksiyası oksidlewshiagentsıpatındaahawadanpaydalanılǵanhaldaaǵıwshań, aylanıpǵıwshań hámgradiyentsizreaktorlardaalıpbarılǵan. ReakciyadawamındaCOniń kólemlikmuǵdarı 4 % diquraǵan. Katalizatorsıpatındatorsıyaqlı yamasafolgahaldadı platinadanpaydalanılǵan. Reaksiya 200-260°Ctemperaturadaalıpbarılǵan. Odanjoqarı temperaturaldareakciyaavtotebreniw túrdejúzbermegen (IV.5-súwret). Avtotebreniwjaǵdayı oksidleniwreakciyasınıń tezligien joqarı bolǵantezlikkejaqınlashǵandajúzberiwigúzetilgen.

Tómendegivodorodtı oksidlewreaksiyası avtotebreniw 180°Ctemperaturadanikelfolgası qatnasıwındaalıpbarılǵan, temperatura $\pm 0,02$ °Canıqlıqtauslapturılǵan.

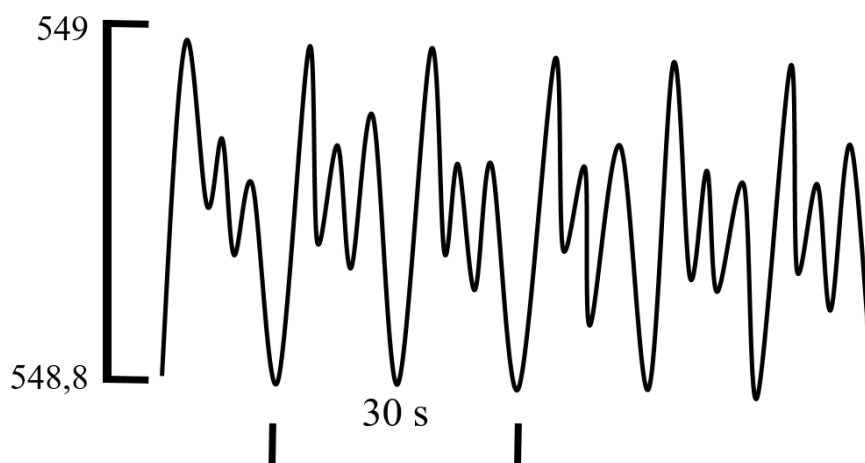


Reaksion aralaspada vodorodtıń muǵdarı artıqsha alıngan, kislorodtıń muǵdarı 1 % kólemlik úlesten aspaǵan. Temperaturanı 350°C ǵa asıwı menen tebreniw amplitudası hám chastotatasınıń asıwı gúzetilgen. Avtotebreniwdiń jüz beriwı katalizator sımniń qarsılıǵı ózgeriwı arqalı anıqlanǵan.



IV.5-súwret. Túrli geterogen sistemalarda avtotebrenbe reakciyalardıń júriwi: a - platina folgasında CO nıń oksidleniw reakciyasında α ózgeriw dárejeli avtotebreniw (239 °C, 1,1 kól.% CO, hawa); b - CO nıń oksidleniw

reakciya tezligin nikel folgasında avtotebreniwi (245 °C, 0,8 kól. % O₂,99 kól.% H₂)



IV.6-súwret. Vodorodtń oksidleniw reakciyası dawamında platina sımınıń qarsılıǵınıń ózgeriwi (2,8 kól.% H₂, 17,5 kól% O₂,79,7 kól.% N₂).

Nikelhámplatinakatalizatorlarınıń

reakciyadawamında tásirlesiw qásiyetleriniń

túrlisheekenligisebepliplatinasımınan paydalanılǵanda (temperatura

135°C dan joqarı) kislorodtń muǵdarı 21,5 kól. %, vodorodtń kólemlik úlesi 0,5 %

den kemirek bolǵanda avtotebreniw júz bergen. Temperatura 160 tan 220°C

ǵashekemasqanda avtotebreniw amplitudasınıń hámtábiyatınıń ózgeriwigúzetilgen,

yaǵniy tebeniw 220 s dan 6 s ǵashekem ózergen. 85-

130°C temperaturada katalizator sıpatında platina folgası isletilingende, sımlı

platinaisletilingenisıyaqlı reakciyatezliginiń avtotebreniw júz bergen (IV.6 -

súwret).

Siklogeksannıń oksidleniw reakciyası seolitkatalizatorınıń (C₆H₁₂ + O₂)

qatnasıwında júz bergendereagentler muǵdarı hám temperaturanıń ózgeriwi 0,5-10

min. aralıǵında dáwirlik ráwishte júz beredi. Bul reakciya biraz quramalı bolıp,

avtotebreniw processinde katalizator júzesinde peroksidler paydabolıwı gúzetilgen.

Ulıwmaalǵanda,

metallkatalizatorları

qatnasıwında júz beretuǵın reakciyalarda temperaturaasıwı

menen avtotebreniw dikusheytiwigúzetilgen.

Solsıyaqlı

tásir artıqshamuǵdardabolǵan komponenttiń muǵdarı asqandajúz beredi.

Suyıq fazada júz beretuǵın avtotebren bereakciyalar hámolaradıń

júzberiw mexanizmleri haqqında toqtalıp

ótemiz.

Bulsıyaqlı

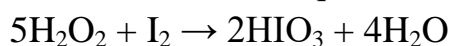
reakciyalarda dáslep kisikislotalı ortalıqtaǵı vodorod peroksidiniń - yodationlı suwlı

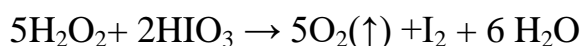
eritpesindegi oksidleniw-qaytarılıw reaksiyası

bolıptabiladı.

Bólmet temperaturasında júz beretuǵın bul reakciyanıń

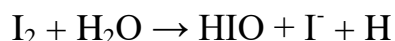
ulıwma processintómende gistexiometrik teńlemeler arqalı ańlatıw múmkin:





Reaksiyanıń dáslepki basqıshında H_2O_2 molekular yodǵa salıstırǵanda óziniń oksidlewshilik qásiyetin, keyingi basqıshda bolsa yodat yonına salıstırǵanda qaytarıwshılıq qásiyetin kórsetedi. Temperatura hám ortalıqtıń kislotalılıǵına baylanıslı jaǵdayda málim aralıqta reakciya dáwirlik ráwishde júz bere baslaydı. Nátiyjede molekulyar kislorodtı avtotebrenbe túrde ajralıp shıǵıwı hám sistemadaǵı bar molekulyar yodtıń muǵdarı dáwirlik ráwishde ózgeriwi gúzetiledi.

Joqarıda kórip ótkenimizdey, bazı fazalarara dáwirlik ráwishde júz beretuǵın ximiyalıq processler, mısalı, metallardıń kislotalarda eriwi dawamında vodorod gazınıń ajırasıwı dáwirlik ráwishde júz beredi hám bul processdi fizikalıq process dewimiz múmkin. Suwlı eritpede $60\text{ }^\circ\text{C}$ da vodorod peroksid hám yodat kislotası ortasındaǵı avtotebrenbe reaksiyanı ximiyalıq tábiyatqa iye process desek boladı, sebebi olar gomogen basqıshlardan ibarat. Bunıń dálili retinde kislorod ajralıp shıǵıwın hám gúzetilip atırǵan avtotebreniwdiń sirt júzesiniń kólemge bolǵan qatnası (S/V) ǵa júdá kem baylanıslılıǵın keltiriwimiz múmkin (sistema júzesin asırıw shıyshe hám basqa inert materiallardan ibarat kóp muǵdardaǵı sharshalar qosıw arqalı erisilgen). Sistema maydanınıń ózgeriwi menen processde júz berip atırǵan bazı ózgerisler inert júzege jutılıp atırǵan molekulyar yodtıń muǵdarınıń asıwı menen baylanıslı bolıwı múmkin, sebebi reaksiyanıń júz beriwinde yod tiykarǵı faktorlardan biri bolıp esaplanadı. Reakcion aralaspǵa artıqsha muǵdarda yod qosılǵanda molekulyar kislorodtıń ajralıp shıǵıwı sezilerli túrde tezlesedi. Kislotalı ortalıqta yodtıń reaksiyaǵa katalitik tásiriniń sebebi tómendegi mexanizmde júz beriwshi gidroliz reaksiyası bolıwı múmkin:



Nátiyjede, kúshli kislotalı ortalıqta payda bolıp atırǵan I^+ (HIO quramındaǵı) hám I^- ionları kataliz processiniń baslawshısı bolıwı múmkin.

Biz joqarıda keltirgen avtotebreniw menen baratuǵın reaksiyalardıń júz beriwini ulıwma halda kórip ótken edik. Házirde bul reaksiyalardıń mexanizmi tereń úyrenilip atır, mısalı, H_2O_2 hám HIO_3 lar ortasında júz beretuǵın Brea reaksiyasın ótken ásiridin ortalarınan baslap tereń úyrenile baslandı. Bul reaksiyanı volyumometrik, spektrofotometrik, kalorimetrik, termometrik, potenciometrik hám analitik usıllar arqalı úyrenip shıǵılıp, tómendegi tiykarǵı juwmaqlarǵa kelingin:

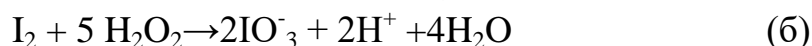
1. Sistema túrli qosımshalar hám shańnan tolıq tazalanǵan jaǵdaylardada reakciya dáwirlik jaǵdayda júz bereberedi.

2. Reaksiyanıń dáwirlik ráwishde júz beriwini ushın reakciya nátiyjesinde payda bolǵan molekulyar yod reaksiyada ajralıp shıǵıp atırǵan kislorod penen birge shıǵıp ketiwini sebep bolıwı múmkin emes.

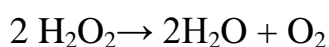
3. Reaksiya natiyjesinde ajralıp shıǵıp atırǵan molekulyar kislorodtıń ulıwma muǵdarı processtıń qabıl qılınpan brutto-stexiometriyasına tolıq sáykes keledi.

4. Process júz beriwi ushın nur arqalı initsirlew kerekli shárt bola almaydı.

Qılınǵan ámeliy jumıslar hám termodinamikalıq bahalawlar processe radikal emes (a) hám radikal (b) basqıshlardıń bar ekenligi haqqındaǵı shamalardı tastıyıqlaǵan:

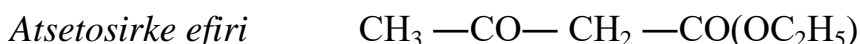
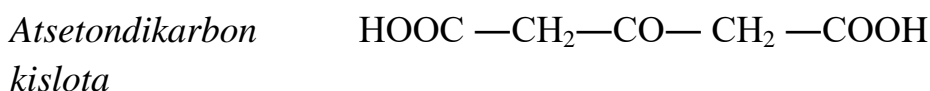


Bul sistemada avtotebrenbe processiniń júz beriwiniń tiykarǵı baslawshısı termodinamikalıq tárepten qolay bolǵan tómendegi reaksiyanıń erkin energiyası bolıwı múmkin:



Házirgi kúnde bul reaksiyanı tereńirek úyreniw tolıq bolmaǵan halda processtıń tiykarǵı nızamlıqların óz ishine alǵan 20 qıylı komponentlerden ibarat basqıshlardan quralǵanlıǵı anıqlanǵan.

Belousov–Jabotinskiy (BJ) reaksiyası. Belousov-Jabotinskiylerdiń birinshi reaksiyalarında katalizator sıpatında ceriy ionınan hám qaytarıwshı sıpatında limon kislotasınan paydalanılǵan. Keyinirek qaytarıwshılar sıpatında tómendegi organikalıq birikpelerden paydalanıw múmkinligi ayılǵan:



Marganecionlarınankatalizatorsıpatında paydalanıw múmkinligi ayılǵan (IY. 1-keste). Reaksiya procesi 16°C da 3 Nlı sulfat kislotasınıń suwlı eritpesi ortalıǵında alıp barılǵan. Qaytarıwshınıń muǵdarı - 0,27 Mdı, KBrO3 muǵdarı 6,7·10⁻²Mdı, katalizator muǵdarı 1·10⁻³Mdı quraǵan. (IY. 7-súwret).

Kópmuǵdardaǵı
ingibirlewqásiyetineiyeekenligianıqlanǵan.

bromidionı

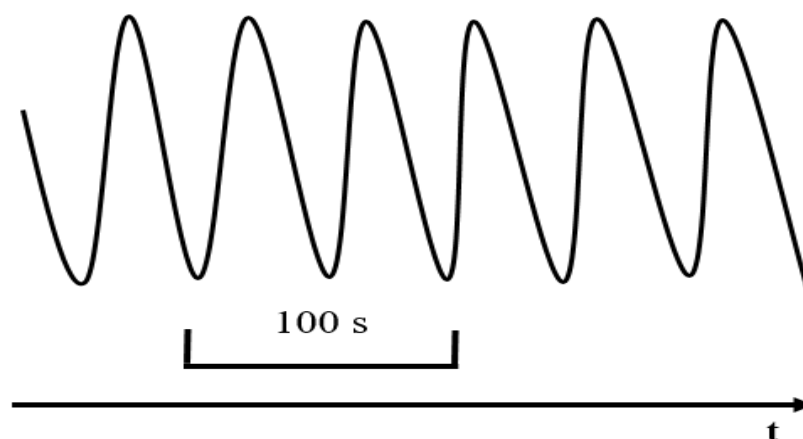
Br reakciyanı

IV.1-keste

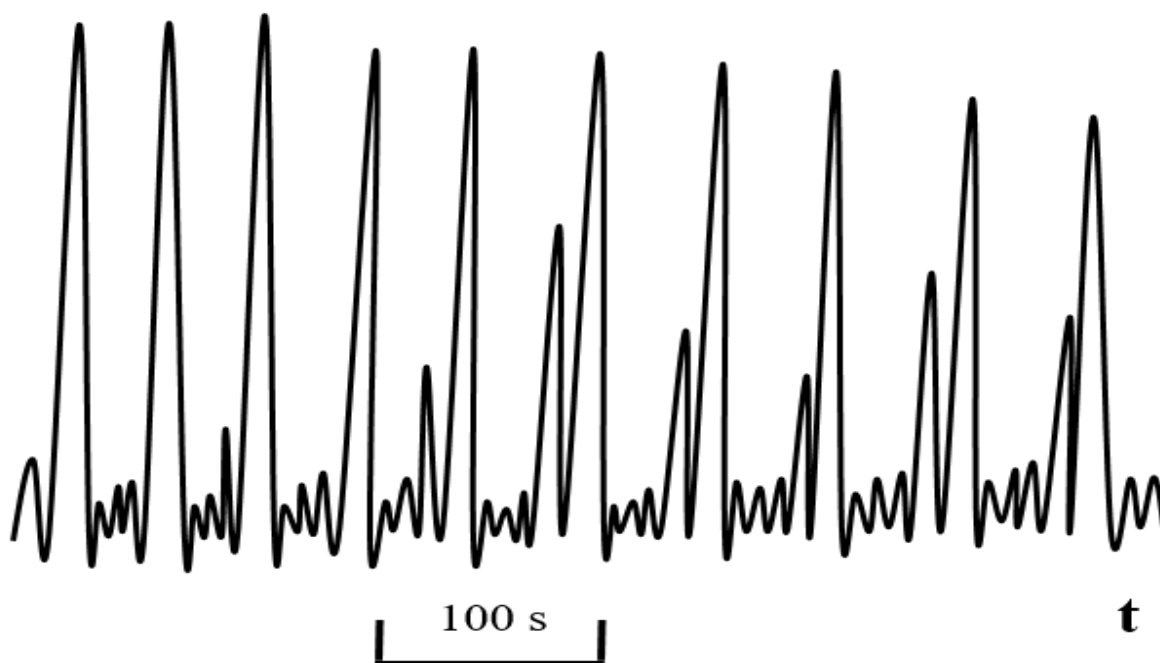
Katalizator Ce⁴⁺ ham Mn ionları qatnasındaǵı reakciya davriyligi

№	Qaytarıwshı	Terbeliw chastotası Gs 10 ⁻²	
		Ce	Mn
1	Malon kislota	1,6	2,2
2	Brommalon kislota	0,9	3,1
3	Atsetondikarbon kislota	6	5
4	Limon kislota	1,2	0,8
5	Alma kislota	1,1	3,3
6	Shavel-sirke kislota	16	9

IV. 1-kestedekeltirilgenaqırǵı ekikislotalardıń
reakciyadawirligetásiribasqasharaqboladı,
Sebebialmakislotadadawirlikterbelisiquramalı ekichastotalıqbolıp, shavel-
sirkekisotasındaterbelisso'nipbarıwtártibindejúzberedi (IV.8-súwret).

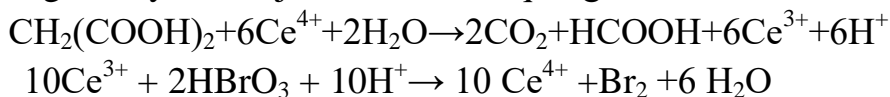


IV.7-súwret. Malon kislotası qatnasında Ce⁴⁺ ionlarınıń muǵdarınıń ózgeriwi menen nur jutılıwınıń tebreniwi.

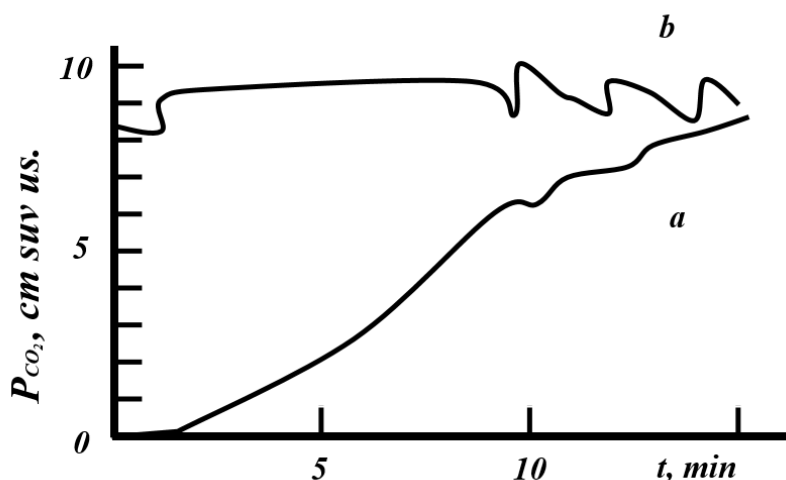


IV.8-súwret. Qaytarıwshı sıpatındaalmakislotası isletilgendeekichastotalı tebrenisdiń júzberiwı.

Breakciyası jabıqsistemadaalıpbarılǵandaavtotebreniwjaǵdayı baslanǵısh ónimlerdiaralastırıwdáwirinenbaslanbay, qandaydabirindukcionwaqıttankeyinjúzberebaslaydı. Degn áynereakciyanıń baslanǵıshprocessindegioksidleniw-qaytarılıwpotencialınhámbirwaqıttaaqırǵı ónim - CO₂ gaziniń ajralıpshıǵıwtezligin úyrenen. IV.9 - súwretdenkóriwmúmkın, [Ce⁴⁺]/ [Ce³⁺] qatnası menenańlatılıwshı redoks - potencialdıń indukciyası, aqırǵı ónimniń úlkentezlikteajralıpshıǵıwınaqaramay, shamamenen ózgermeytuǵınbolıpqalǵan. Alıngannátiyjedenjuwmaqshıǵarıpaytqanda, indukciyadáwirindegikatalizatordıń oksidlengenhámqaytarılǵankórinisleriortasındaǵı teńsalmaqlıqdinamikalıqxaraktergeiyeekenligihámdebrutto-processlertezligibirdeytezliktejúzberiwishamaqılınǵan:



Ámeldereakciyateńlemesindekeltirilgenerkinbrompaydabolıwı anıqlanbaǵan, biraqmalonkislotasınıń brom-hámdibrommalonkislotaları sıyaqlı tuwındıları paydabolǵan.



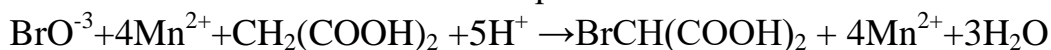
IV.9-súwret. Belousov-Jabotinskiy reaksiyasında bir waqıtta CO₂ gaziniń ajıralıp shıǵıwı hám platina hámde platinashtirilgan elektrodlar arasındaqı potenciallar ayırmashılıǵın waqıtǵa baylanıshlıǵı (25 °C dagı sistema quramı : 0,83 mM Ce⁴⁺, 44 mM HBrO₃, 33 mM malon kislotası, 3 N lı H₂SO₄), a - ajıralıp shıǵıp atırǵan CO₂ gaziniń kólemi; b - potenciallar ayırması.

BJ reaksiyasınıń júriw mexanizmi júdá quramalı ekenligine qaramay, onda júz beriwı múmkin bolǵan dáwirliktiń ximiyalıq mánisin sxematik túrde tómendegishe aytıw múmkin: Reaksiya tiykarınan eki basqıshda - Ce³⁺ niń bromat penen oksidleniwı hám Ce⁴⁺ niń malon kislotası menen qaytarılıwı nátiyjesinde júz beredi.

Joqarıdaǵı reaksiya dawamında payda bolǵan bromid ion Br⁻ baslanǵısh basqıshda Ce³⁺ niń oksidleniw reaksiyası nátiyjesinde payda bolǵan bazı aktiv bóleksheler menen tásirlesip, málim waqıt ishinde sistemadan joǵaladı. Sistema daǵı Br⁻ ionlarınıń muǵdarı oksidleniw-qaytarılıw procesin qaysı baǵıtta barıwın, salıstırmalı, gilti wazıypasın atqaradı. Sistemada Br⁻ ionları kóp bolǵanda avtokatalitik oksidleniw tolıq ingibirlengen boladı. Ce⁴⁺ ionlarınıń muǵdarı malon kislotası tárepinen qaytarılıwı nátiyjesinde eń kem muǵdarǵa shekem azayadı, hámde bunda Ce³⁺ ionlarınıń muǵdarı asıp baradı, Br⁻ ionlarınıń azayıwı taǵıda qaytadan Ce³⁺ ionlarınıń oksidleniwine hám Ce⁴⁺ ionlarınıń keskin kóbeyiwine alıp keledi. Ce⁴⁺ ionlarınıń muǵdarı joqarı shegarasına jetiwi menen Br⁻ ionlarınıń sanı keskin artadı hámde sol tártipte process dawam etedi.

Joqarıdagılardan kelip shıqqan halda, BJ reaksiyasınıń barıw mexanizmin shártli túrde eki tiykarǵı basqıshdan ibarat dep qaraw múmkin:

1) Bir waqıtta brommalon kislatasınıń payda bolıwı menen bromat tásirinde katalizatordıń tez ekzotermikalıq oksidleniwı:



2) Katalizatordıń salıstırmalı aste qaytarılıwı (bromatdıń bromid penen reaksiyasıda usılar qatarına kiredi). Sol sebepli reaksiya kinetikasın bir tárepden

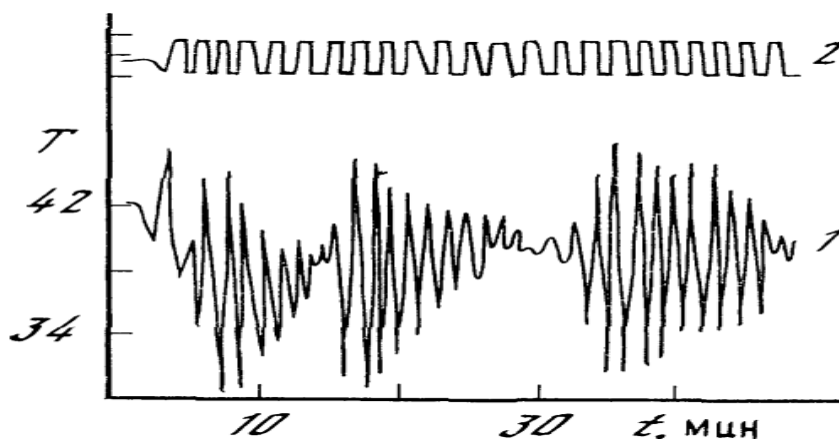
katalizator koncentraciyası boyınsha psevdobirinshi tártipli bir basqışlı reakciya sıpatında qaraw múmkin (sebebi onıń koncentraciyası basqa komponentlerge salıstırǵanda ádewir kishi). Psevdobirinshi tártipli reakciya ushın effektiv reakciya turaqlısı k ni kiritemiz, bunda $k=1/w$; w - sistemadaǵı terbelis chastotası.

Ce^{3+} , Mn^{2+} , Ru^{2+} katalizatorları ushın k ma`nisiń temperaturaǵa baylanıslılıǵı úyrenilgen (15-35°C). Katalizator koncentraciyası $5 \cdot 10^{-4}$ M, H_2SO_4 nıń koncentraciyası 1 M, $KBrO_3$ dıń koncentraciyası 0,1 M dan ibarat bolǵan. Jabıq sistemalarda terbelis chastotası waqıt ótiwi menen biraz ózgeriwi múmkinligin esapqa alıp, k nıń mánisin esaplaw ushın 2- hám 3-terbelisler aralıǵı tańlap alınǵan.

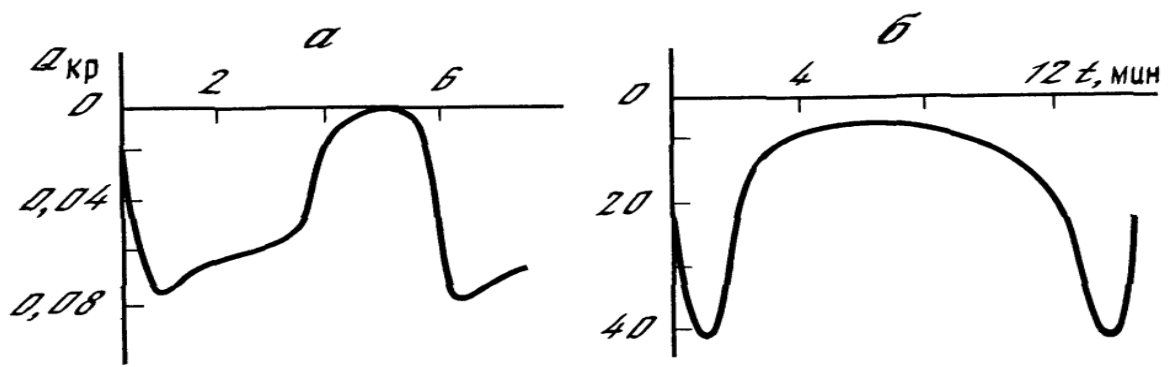
Úyrenilgen úsh túrli katalizator ushın birdey aktivleniw energiyası ma`nisi alınǵan ($E_w = 67,5$ kJ/mol) effektiv aktivleniw entropiyasında birdey nátiyje bergen. Katalizator koncentratsiyası bir tártipke ózgartirilgende ($5 \cdot 10^{-3}$ M) aktivleniw energiyası derlik ózgermegen (69,3 kJ/mol), lekin eksponensial kóbeytiriwshiniń mánisi azayǵan, sol sebepli 25°C da $5 \cdot 10^{-4}$ M koncentraciyalı katalizator ushın $k=5,3 \cdot 10^{-2} s^{-1}$ bolǵan.

Demek, katalizatordıń tábiyatı reakciyanıń makrokinetik nizamlılıqlarına derlik tásir etpeydi eken. Bunıń sebebin Marek túsindirip bergen. Onıń pikirinshe, temperaturadan Arrenius baylanıslılıq reagentleriniń belgili bir koncentraciyalarda hámde temperaturanıń belgili bir intervallarında júz beredi.

Egerde aǵıwshań reaktorǵa reagentlerdi kiritiw procesin aralastırw temperaturasını yamasa koncentraciyanı (mısalı, Ce^{4+} ionın) dáwirlik nizamlarına kóre basqarılsa, reaktorda terbelis júrek urıwındaǵı sıyaqlı bolıwı gúzetiledi (IV. 10 -súwret).



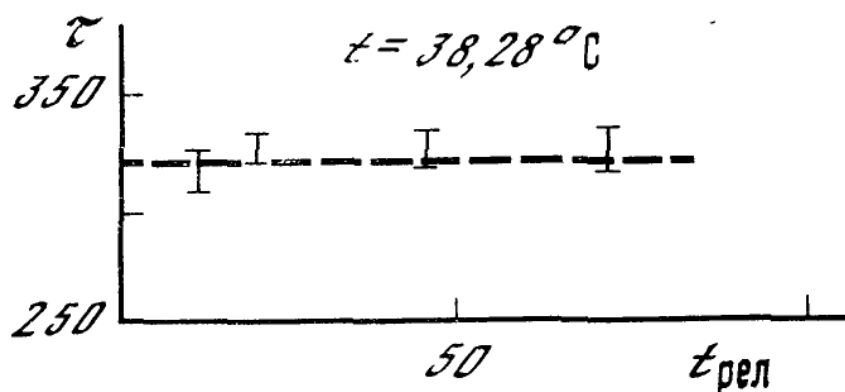
IV.10-súwret. Reaktorǵa jiberilipatırǵan Ce^{4+} ionlarınń dawirliginátiyjesinde (2) tebreniw dáwirliginiń waqıtǵa baylanıslılıǵı (1).



IV.11-súwret. Belousov-Jabotinskiy (a) hám Xafke-Jil (b) reakciyalarınıń termikligi: a - malonkislotası 0,2 M, kaliybromat 0,005 M, H₂SO₄ 1,5 M, Ce³⁺ 0,001 M, kontaktwaqtı 3,8 min; b- H₂O₂ 3M, C₂H₅OH 1,4 M, Fe³⁺ 0,015 M, kontaktwaqtı 13,8 min.

Ximiyalıqsistemada júzberipatırǵan terbelis procesi haqıyqatında da “ximiyalıq” faktorlar tásirinde júzberipatırma yasaqanday dabi termokinetik process nátiyjesinde júzberipatırǵanlıǵınanıqlawushına ǵımda aralastırıw menen baratuǵın reaktordanalınǵan nátiyjelerden paydalanıw múmkin. IV.11- súwretde B J hám Xafke-Jil reakciyalarınıń etilspirtin vodorod peroksidimenen Fe³⁺ qatnasıwında oksidleniwiniń termikligi keltirilgen. Nátiyjelerden kórinipturıptı, ekireakciyada dáwirliktúrde júzberedi, lekin ekinshireakciyanıń termikligi birinshisinene kitártip ke kóbirek. Egerde B J reakciyasınıń kólemde júzberiwinde giterbelis dáwirin reaktordagı termik relaksatciyamenensalıstırǵ andasezilerliparqbaqlanbaydı (IV.12-súwret). Biraq ekinshireakciyada reaktor ıssılıq relaksatciyasi waqtı kritik bahaǵa eriskendeter belistez detoqtaydı. Buldeǵensóz, ekinshireakciyadaǵı avtotebreniwdiń sebebi termokinetik xarakterge iyedepaytıwımız múmkin.

Jabotinskiydiń basqajumıslarında B J reakciyasındaǵı avtoterbelisge UB-nurlanıwdıń tásiiri úyrenilgen. Reakciya 40°C daǵımdaǵı reaktordakı shli aralastırıwarqalı alıpbarılǵan, terbelis potenciometrik usılda ámelge asırılǵan. Reakcion aralaspası quramı Ce(SO₄)₂, KBrO₃, malon, brommalon hám sulfat kislotadan ibarat bolǵan. Nurlanıwdıń tolqın uzınlıǵı $\lambda < 300$ nm bolǵanda UB-nurlanıwdıń sistemaǵa tásiiri sezilerli dárejede bolıp, turaqlı tezlikte bromid ionların jiberip turǵandaǵı sıyaqlı boladı. Jabıq sistemada turaqlı intensivlikdegi UB-nurlanıwdıń tásiiri waqt ótiwi menen kúsheyip baradı. Bunıń tiykarǵı sebebi nur tásirinde bromid (Br⁻) ionlarınıń ajralıp shıǵıwı bolıp, onıń dáreǵi dep brom hám malon kislatalarınıń óz-ara tásiiri nátiyjesinde payda bolatuǵın brommalon kislotası dep kórsetilgen.



IV.12-súwret. BJreakciyasında terebreniwdáwiriniń reaktordı

termikrelaksatciyasınan baylanıslılıǵı. $E_w = 59,5$; 1-ajratılǵan reaktor, malon kislotası 0,4 M, kaliy bromat 0,1 M, 2N H_2SO_4 , $Ce^{4+} 5 \cdot 10^{-4}$ M, $E_a = \pm 10$ kJ/mol.

Smoyes BJ reakciyası ushın quramında qaldıq sıpatında 0,05% átirapında natriy bromid tutqan natriy bromat, qaytarıwshı malon kislotası, sulfid kislotası hám katalizator sıpatında eki valentli temirdi $Fe(o-pfen)_2^{+3}$ quramlı 1,1-fenantrolin (ortofenontrolin) tris-kompleksi qatnasıwındaǵı reakciyasında birinshi ush reagentdiń muǵdarına baylanıslı kólemlı terbelisdiń bolıwın gúzetgen. Reakciya 24, 9°C da tolıq gomogenlikdi saqlaw maqsetinde intensiv aralastırıw arqalı alıp barılǵan. Katalizatordıń muǵdarı $2,27 \cdot 10^{-3}$ mol/l di quraǵan. Alınǵan nátiyjeler tómendegi emperik baylanıslılıq arqalı kórsetilgen:

$$T = \alpha [BrO_3^-]^{-1,6} [H_2SO_4]^{-2,7} [HOOH-CH_2-COOH]^{-0,27}$$

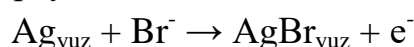
Bunda T-kólemlik terbelis dáwiri; $\alpha = 0,22$ s·(M/l).

Katalizator muǵdarı joqarı bolǵan jaǵdaylarda úyrenilgen T nıń kópshilik mánislerinde reakciyanıń terebrenbe tártibi turaqlı bolmaydı. Sulfat kislotasınıń joqarı koncentraciyasında sistemaniń terbelis reńiniń intensivligi kishi amplitudalardan ibarat hám sinusoidal kóriniske iye, kislotanıń kishi muǵdarlarında terbelis amplitudasi úlken hám relaksacion xarakterge iye bolǵan. Aralastırıw toqtatılǵannan keyin terbelis dawam etedi hám onıń chastotası joqarıdaǵı terbeliske sáykes keledi.

BJ sistemasındaǵı intensiv aralastırıw waqtında waqıt birligi ishinde kólemlik terbelis júz berip turadı, aralastırıw toqtatılsa reakciya dawamında waqıt aralıǵındaǵı túrli keńislikdegi hádiyseler bir, eki hám úsh ólshemli ximiyalıq tolqınlar, háreketdegi spiral kórinistegi ximiyalıq aktiv tolqınlar hámde sol sıyaqlı strukturalardıń payda bolıwı gúzetiledi. Áyne reakciyalarda katalizator sıpatında redoks-potensialı 0,9 dan 1,6 ǵa shekem bolǵan oksidlewshi - qaytarıwshı juplıqtan paydalanıw jaqsı nátiyje beredi. Ulıwma alǵanda waqıtlı-keńislikdegi processdi vizual baqlawda ferroin Fe^{2+} nıń (tris-ortofenantrol kompleksi) katalizatorınan paydalanıw qolaylı bolıp tabıladı. Sebebi, ferroin 546 nm tolqın

uzınlıǵında qızıl -jalın reńdi beredi, onıń oksidlegen túri (Fe^{2+} nıń tris-ortofenantrol kompleksi) bolsa hawareńge iye.

Zaikin hám Jabotinskiyler joqarıda aytıp ótilgen reakciya dawamında eki ólshemli strukturalardıń payda bolıwın birinshi márte Petri chashkasınıń túbindegi eritpeniń juqa qabatında gúzetgen. Dáslep, quramında kaliy bromat, brommalon kislota hám ferroin tutqan sistemada baslanǵısh kólemlik terbelis gúzetilgen. Qızıl (qaytarılǵan) fonda birinshi tolqınlanıw baslanǵannan keyin málim oraylardan hawareńli sheńber sıyaqlı tolqınlar tarqala baslaǵan (oksidlegen jaǵdayı). Tolqınlar tárepinen iyelenbegen eritpe maydanında kólemlik tolqınlanıw dawam etebergen, nátiyjede kólemlik terbelis toqtaǵan. Túrli oraylardan payda bolıp atırǵan tolqın chastotaları túrlishe bolıp, ádetde 1 sm/min dı quraydı, tolqın tarqalıw tezligi 0,01 cm/min ibarat bolǵan. Túrli oraylardan payda bolǵan tolqınlar óz-ara soqlıǵısqanda olar arasında tolqınlanıw chastotası kemirek bolǵan hámde oray tárepke jılısqan. Olar ortasında óz-ara shegara sızıǵı payda bolǵan. Waqıt ótiwi menen yúzeniń derlik barlıq bólegi joqarı chastotaǵa iye tolqın tárepinen qaplanǵan. Reakciya dawamında kerek waqıtta jasalma túrde tolqın payda etiwshi oraylar payda bolıwına sebepshi bromid ionlarınıń (Br^-) artıwına alıp keletuǵın agentler, mısalı, nixrom sımın túsiriw arqalı erisiw múmkin. Sol sıyaqlı agent sıpatında gúmis elektrodan paydalanıw múmkin:



Fiyeld hám Noyesler BJ reakciyasında payda bolatuǵın eki ólshemli tolqınlardıń payda bolıwın 25°C da úyrenip, tolqın tarqalıw tezligi V bir minutda bir neshe millimetrden ibarat ekenligin hámde tolqın tarqalıw tezligi katalizatorlar - malon hám brommalon kislotalarınıń koncentraciyalarına baylanıslı emes ekenligin hámde emperik ráwishde tolqın tarqalıw tezligi konsentraciyaları kóbeymesi $[\text{H}^+][\text{BrO}_3^-]$ ne baylanıslı ekenligin anıqlagan:

$$V = -0,832 + 27,87 [\text{H}^+]^{1/2} [\text{BrO}_3^-]^{1/2}$$

Tolqın tarqalıw tezligi joqarıdagı shamalarǵa tuwrı proporcional baylanıslılıǵı tómendegishe kórsetilgen:

$$V \approx 24,75 [\text{H}^+]^{1/2} [\text{BrO}_3^-]^{1/2}$$

Biraq bul teńleme hámme waqıt tuwrı nátiye bermegen.

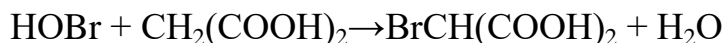
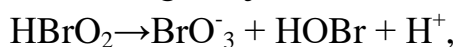
Fiyeld hám Noyeslerdiń basqa jumıslarında gomogen fazada júz beretuǵın háreketleniwshi tolqınlardıń payda bolıw mexanizmi tolıq túsindirilgen. Tolqın payda bolıw tarawı, shama menen bromid ionlarınıń (Br^-) koncentraciyası 10-6 M bolǵan waqıttaǵı qaytarıwshı ortalıqqa tuwrı kelip, bunda HBrO_2 kislotasınıń avtokatalitik kóbeyiwi tiykarǵı process bolıp tabıladı:



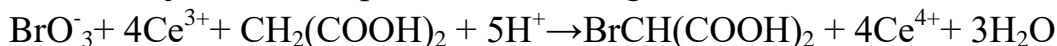
Ulıwmaalǵanda, (III.7) reakciya, tiykarınantómendegiekibasqıshlı reakciyadanıbarat:



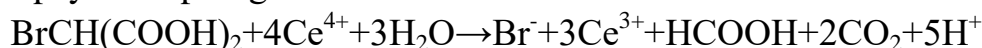
Payda bolgan HBrO₂ tómendegishe jumsaladı:



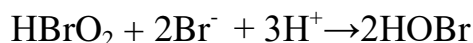
Natijede ulıwma procesdi tómendegishe ańlatıw múmkin:



Tolqınlanıw paydabolıwı menenkópmuǵdardapaydabolǵan katalizatordıń oksidlengen úripaydabolıpatırǵan brommalonkislotası menentásirlesedi:



Áynereaksiyanıń tezligijeterlishejoqarı bolıp, paydabolıpatırǵan Br⁻, HBrO₂niń koncentraciyasın

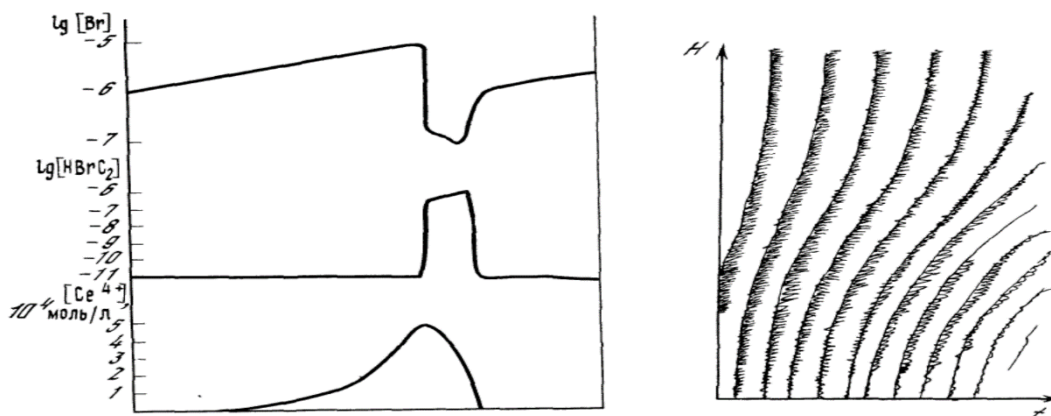
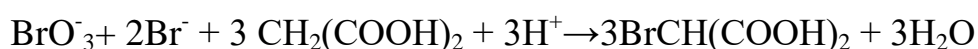


teńleme boyınshakemeytiriwi avtokatalitik procesde paydabolıwınan

úlken irek boladı.

Bir waqıtta Br⁻ ionı BrO⁻

³ionimenen limitlewshibasqıshdareaksiyaǵa kirisiptómendegiteńleme boyınsha ortalı qdanjoǵaladı:



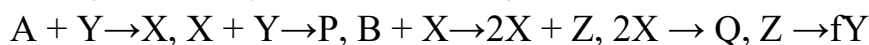
IV.13-súwret. Belousov-Jabotinskiy sistemasında reaksiyanıń tolqınlanıwı dawamında tiykarǵı komponentler koncentraciyasınıń ózgeriwi (tolqın chepden ońǵa qarap ózgeredi).

KopellhámXovordlerBJsistemasındaǵı waqıtaralıǵındaǵı dáwirliktiń májbúriy aralastırılıw bolmaǵanındaǵı ekitiykarǵı túrlerinanalızqılǵan [reagentler-bromat, malonkislotası, ferroin (redoks-indikatorsıpatında), Ce⁴⁺, sulfatkislotası]; a) reaksiyavertikalnaychadaalıpbarılıǵandagorizontalksidlengen bóleklerdiń paydabolıwınhámolardıń vertikaljónelistetarqalıwı; b) reaksiyajuqaqabatlı suyıqlıqtaalıpbarılısakoncentriktolqınlar (“eki ólshemli”) paydabolıwı gúzetilgen (IV.13-súwret). Bulsıyaqlı hádiyselerdiń sebebi, ekinshijaǵdayda,

diffuziyajúzberetuǵın kólemlik reakciya paydabolatúǵın trigertolqınlarınǵın paydabolıwı, birinshijaǵdaydabolsa sistemaboylaptarqalǵantúrlitábiyatqaiyebolǵan ǵárezsizterbelislernátıyjesindejúzberetuǵınpseudoto'lqınlarpaydabolıwı múmkin. Sol sebepli ekinshijaǵdaydatolqınnıń tarqalıwı sistemanıń qasıyetigradiyentine baylanıslı bolmaydı. Birinshijaǵdaydabolsaterbelisdáwirinetásiretiwshibiryamasabirneshegradiyentlerge (mısalı, áynesistemada Ce^{4+} , sulfat kislotayamasatempérature) baylanıslı boladı. Kólemlikterbelischastotasınıń artıwı sistematemperaturasınıń artıwı, koncentraciyaartıwı hám Ce^{4+} ionları muǵdarınıń azayıwı sebeplijúzberiwı ayatılǵan.

Xastinghám Murreyler BJ reakciyasında reagentlerdiń qasıyetleriniń ózgerismexanizminaralaspaaralastırılǵanda Ce^{3+} hám Ce^{4+} ionlarınıń koncentraciyaların waqıt birligiarasında tebeni wı arqalı túsindirgen.

Reaksiya tómen degisxema boyınshatásewı retilgen:



Bunda f – stexiometrik faktor; R hám Q – reaksiya ónimi;



Áyne model ushın kinetik teńlemeler tómen degishe ańlatıladı:

$$\dot{x} = k_1 A y - k_2 x y + k_3 B x - 2k_4 x^2,$$

$$\dot{y} = -k_1 A y - k_2 x y + f k_5 z,$$

$$\dot{z} = k_3 B x - k_5 z$$

bunda $k_1 \approx 1,34 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$, $k_2 \approx 1,6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$, $k_3 \approx 8 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$, $k_4 \approx 4 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$, $A = B = 6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, f hám k_5 óń shamalar.

Áyne sistemanı úyreniw sonı kórsetdi, bul teńlemelerdiń sheshim ólshewsiz sheshimge kelgen jaǵdayda, aqırǵı terbelis amplitudası menen tebenbe qasıyetke iye bolıp, hesh bolmaǵanda bir dáwirlik sheshimge iye bolıwı kerek.

Malon kislotası, bromat ionı, ortofosfat kislotası hám katalizator sıpatında Mn^{2+} den paydalanıp BJ reakciyasına tán tebenbe reaksiya Prasad tárepinen úyrenilgen. Olar terbelis dáwiri waqtınıń temperaturaǵa baylanıslılıǵın tómen degishe keltirdi:

$$t = A \exp(C/T)$$

bunda A va C lar turaqlı shamalar; T - K da keltirilgen temperatura. Terbelis dáwiri tómen degi emperik teńlemege boysınadı:

$$t_K = P \left[\frac{\alpha [MnSO_4] + \beta}{m_0 [HOOC-CH_2-COOH] + C_0} \right] [KBrO_3]^{-1} [H_3PO_4]^{-2,5} \exp(C/T)$$

bunda P , α , β , m_0 , C_0 , C lar ózgermeytuǵın shamalar. Aldın kórip shıǵılǵan BJ reakciyasında katalizator sıpatında Mn^{2+} ionı isletilingende sulfat, nitrat hám ortofosfat kislotalarınan paydalanılǵan.

Ber-Elilar ajratılǵan sistemada BJ reakciyası ushın qılınǵan esaplawlardı ámelde tekserip kórgen. Reaksiyada qatnasıp atırǵan metallardıń katalitik ionları

hám tiykarǵı reagentler - bromat hám malon kislotaları ajralıp shıǵıp atırǵan uglerod eki oksidi, oksidleniw aktivliginiń kemetiwi, indukcion waqıt hám terbelis dáwirleriniń funkciyası sıpatında úyrenilgen. Áyne usıl júz berip atırǵan kópshilik process mexanizmin aldınnan boljaw hám bazıda muǵdarlıq mánislerinde aytıp beriw múmkinligin aytıp ótken.

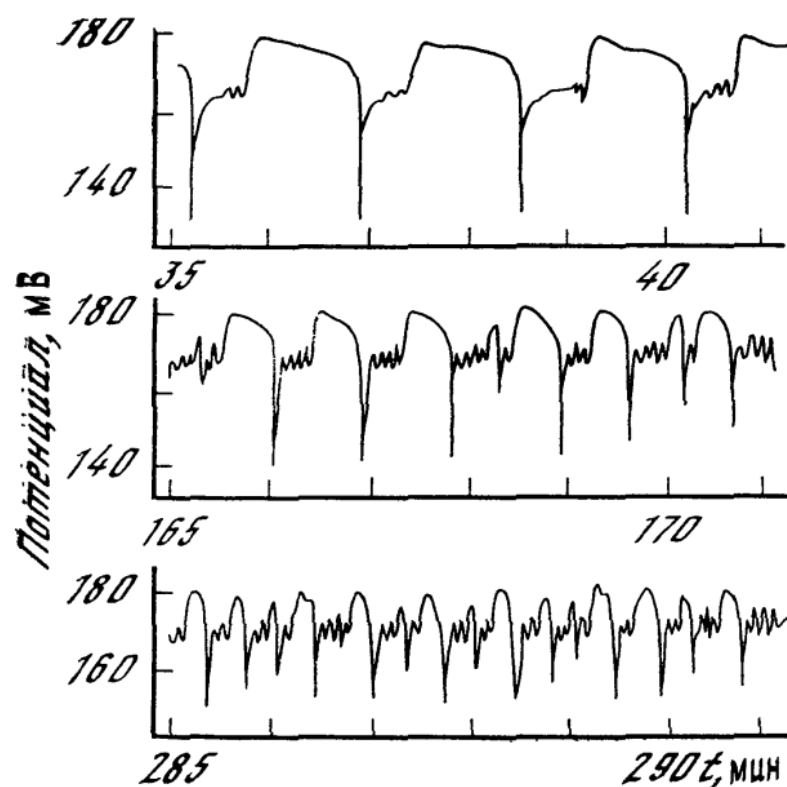
BJ dín dáwirlik ráwishde júz beretuǵın reakciyasın Smoyes malon kislotası, sulfat kislotası, bromat hám júdá kem muǵdardaǵı bromid hám feroin qatnasıwında ámelge asırǵan hám reakciyanıń gomogen terbelis dáwiri reagentlerdín dáslepki koncentraciyasına baylanıslı ekenligin anıqlaǵan:

$$t = C [\text{BrO}_3^-]_0^{-1/6} [\text{H}_2\text{SO}_4]^{-2,7} [\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}]_0^{-0,27}$$

Biraq bul teńleme boyınsha alınǵan nátiyjeler hámme waqıt bir qıylı bolmaǵan. Reakciya dawamında bifurkaciyalanıw hádiyesi, yaǵnıy reakciya stacionar jaǵdaydan tebrenbe jaǵdayǵa ótiw hádiyesi júz bergen. Óytkeni turaqlı bolmaǵan juwmaqlawshı cikl yamasa tolqınlanıwdı ersıyaqlı noqattan túyinsıyaqlı noqatqa ótiwinde bolıwı múmkin.

Joqarıda kórip shıǵılǵan BJ reakciyasına tán bolǵan barlıq ámeliy processlerden kelip shıqqan halda alınǵan barlıq nátiyjelerdi reakciyalar dawamında júz beriwı múmkin bolǵan barlıq quramalılıqlardı esapqa alǵan halda olardı úsh túrli gruppǵa bolıw múmkin.

1. Ádetde BJ reakciyası gomogen sharayatta júz beredi, dep esaplanadı. Biraq reakciya barıwınıń keskin ózgeriwine alıp keliwshi aralastırıw, inert gazler aǵımın reakciya ortalıǵınan ótkeriw sıyaqlılırdı reakciya procesine tásiri reakciyaǵa geterogen faktordín tásiri bolıp atırǵanlıǵınan derek beredi. Mısalı, suwlı ortalıqta $\text{pH} > 2, 5$ bolǵanda barlıq sistema menen teńsalmaqlılıq jaǵdayına ótip úlgermegen Ce dín payda bolıp atırǵan gidrookisidi yamasa sulfatlari bolıwı múmkin.



IV.14-súwret. BJ sistemasındaǵı waqıt aralıǵında nostabil nodavriy terbelisdiń rawajlanıwı (bunda bromselektiv elektrodi potencialı waqıt funkciyası sıpatında alınǵan). Reakciyalıq quram: malonkislotası 0,3 M, bromat 0,14 M, bromid qaldıǵı $3,5 \cdot 10^{-6}$ M, ferroin $1,25 \cdot 10^{-4}$ M, H_2SO_4 0,2 M, temperatura 25 °C, aralastırǵıs tezligi $2,5 \cdot 10^3$ márte/min, reagentlerdi jiberiw waqtı 4 ml/min.

2. Reakciya dawamında tebrenbe process tártibi ózgeriwi ajratılǵan reaktorlarda reagentler koncentraciyaları ózgeriwi menen júz beredi, dep shamalawımız múmkin. Biraq ótkerilgen ámeliyatlar sonı kórsetdi, reagentler muǵdarı turaqlı uslap turılǵandada waqıt birligi ishinde terbelis dáwiriniń turaqlılıǵı saqlanıp qalmaydı eken. Shmits hám basqalar tárepinen BJ reakciyasın “ideal aralastırwshı reaktor” ında 25°C da alıp barılǵan. Sistemadaǵı gomogenlik sharayatı minutına 2500 márte aylanıwshı magnit aralastırǵıchi járdeminde ámelge asırılǵan. Reakciyanıń barıw tártibi reaktorga reagentlerdi 0,1-10 cm³/min tezlikte jiberip turıw aralıǵında úyrenilgen. IV.14-suwretten kórinip turıptı, terbelis xarakterine kóre terbelisler waqıt birligi aralıǵında bir chastotalı terbelisten terbelis dáwirin bir ólshemde ańlatıp bolmaytuǵın quramalı kórinistegi xaotik tártipdegi terbelislerge ótedi.

3. Daslep, organikalıq birikpelerdi dawirlik penen júz beretuǵın BJ reakciyaların kislotalı ortalıqta bromat-ionları menen katalizator sıpatında Ce, Mn hám ferroin sıyaqlı ionlar qatnasıwında alıp barıw tiykarǵı faktor dep esaplanǵan. Biraq kópshilik di- hám polifenol, bir yadrolı aromatik aminler, aminofenollar,

fenolkarbon kislotaları hám olardıń tuwındıları sıyaqlı birikpelerdiń oksidleniw reaksiyalarında metall katalizatorlardan paydalanıw shárt emesligi anıqlanǵan.

Teńsalmaqlıq emes processlerdiń sıziqsız termodinamikası

Biz joqarıda quramalı mexanizmler nátiyjesinde ámelge asatuǵın túrli hádiyseler hám reakciyalardı óz-ózinen júz beriwı hám olarǵa tásir etiwshi hám xátte tásir ete almaytuǵın faktorlar haqqında biraz toqtalıp ótken edik. Tábiyatta júz beretuǵın hár qanday processlerdiń barıw-barmaslıǵı, process baǵdarı, sistemada teńsalmaqlılıq jaǵdayınıń ornatılıwı hámde basqalar klassik termodinamika nızamları arqalı sheshimin tapǵan hám bul nızamlıqlardı úyreniwde waqıt shamalıǵı inabatqa alınbaǵan. Ótken asirimizdiń baslarında quramalı processlerdi óz ishine alǵan ózin-ózi basqarıwshı processlerdi úyreniwde sıziqsıyaqlı bolmaǵan termodinamika nızamlarınan paydalanıw rawajlana basladı. Daslep, teńsalmaqlıq emes processlerdiń sıziqlı termodinamikası (NJCHT) rawajlandı. Túsinik nızamlıqları process teńsalmaqlıq jaǵdayına jaqın bolǵan jaǵdaylarda óz mánisine iye bolǵan. Biraq bizlerdi ámeliy tárepten áhmiyetke iye hám teńsalmaqlıq jaǵdayınan uzaqtaǵı real ximiyalıq process qızıqtıradı.

Materiyanıń óz-ózinen ózgeriwı sistemaniń teńsalmaqlıq jaǵdayınan uzaq bolǵan jaǵdaylarında júz beredi. Sonıń ushında bunday talıqlaw ushın NJCHT ornına teńsalmaqlıq emes processlerdi sıziqsız termodinamikası (NJCHzT) dan paydalanıw usınıs etilgen. Demek, soǵan tiykarlanıp óz-ózinen júz beretuǵın processler ushın sıziqsız differencial teńlemelerden paydalanıw kerekligi aytıp ótilgen. Sonı atap ótiw kerek, materiyanıń óz-ózinen júz beriwın ańlatiwshı sıziqsız differencial teńlemeler, ádetde, sıziqlı termodinamikadan parqlı túrde anıq sheshimge iye bolmaydı. Materiyanıń óz-ózinen júz beriwinde turaqlı túrde ózgeriwı múmkin bolǵan shamalardıń túrli mánislerinde bar bolatuǵın turaqlı (yamasa turaqlı bolmaǵan) stacionar jaǵdaylardıń túri haqqında maǵlıwmatqa iye bolıw úlken áhmiyetke iye esaplanadı. Bunday maǵlıwmatlardı sıziqsıyaqlı teńlemelerdiń analitik sheshimlerine iye bolmaǵan jaǵdayında basqasha usılda - termodinamik hám sıziqsız -dinamikalıq (terbelis teoriyasına hám turaqlılıq teoriyasına tiykarlanǵan jaǵdayda) usıdan paydalanıp sheshiw múmkin.

NJCHzT da ajratılǵan sistemalarda statsionar holatni turg'unligining me'yorı sifatida muvozanat holatidan uzoqda bo'lgan ayni statsionar holat uchun ortiqcha hosil bo'lgan entropiya P hisoblanadi.

NJCHzT de ajratılǵan sistemalarda statcionar jaǵdaydıń turaqlılıǵınıń norması sıpatında teńsalmaqlıq jaǵdayınan uzaqta bolǵan áyne statcionar jaǵday ushın artıqsha payda bolǵan entropiya P esaplanadı. Onıń mánisi Teylor qatarına jayılsa

$$P = P_0 + \delta P + \delta^2 P$$

boladı, bunda

$$\delta_x P = \delta^2 P$$

artıqsha payda bolǵan entropiya kelip shıǵadı.

Artıqsha payda bolǵan entropiyanıń belgisi sistemanı teńsalmaqlıq jaǵdayınan uzaqta bolǵandaǵı stacionar jaǵdaydıń turaqlılıǵın ańlatadı, yaǵnıy $\delta_x P > 0$ bolsa stacionar jaǵday turaqlı boladı, $\delta_x P < 0$ bolǵanda bolsa stacionar jaǵday turaqlı bolmaydı.

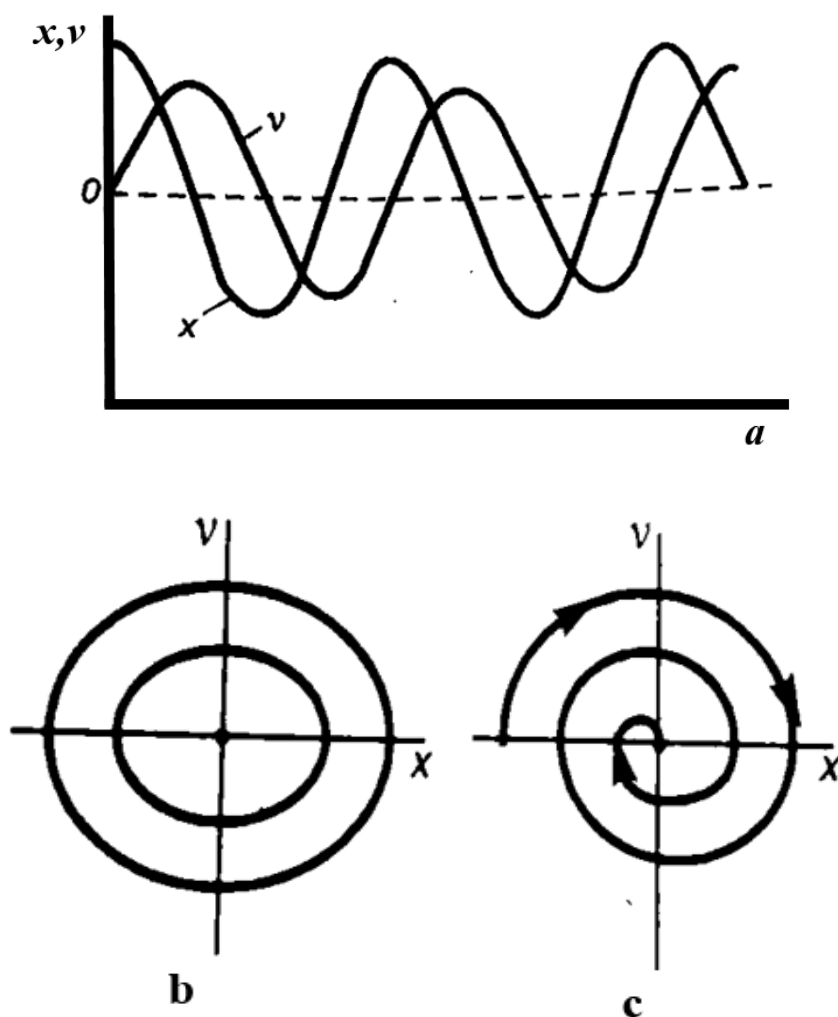
NJChzT dan tısqarı teńsalmaqlıqtan jiraqta bolǵan stacionar jaǵdaydıń turaqlılıǵın Lyapunovdıń turaqlılıq kriteriyası tiykarındaǵı dinamikanıń sızıqsızlıq túsiniǵi arqalı sheshimin tabıw múmkin. Ekinshi túsiniǵe göre, sistemanıń jaǵdayı stacionar jaǵdayǵa salıstırǵanda jılısqan yamasa shetlengen jaǵday túsiniledi. Eger stacionar jaǵday turaqlı bolsa waqıt ótiwi menen shetlesiw azayıp baradı hám aqırında sistema óziniń tiykarǵı stacionar jaǵdayına erisedi. Stacionar jaǵday turaqlı bolmasa waqıt ótiwi menen shetlesiw kúsheyedi hám sistema jańa turaqlı stacionar jaǵdayǵa ótedi. Bunday jaǵdaydan shetlesiwler kúshlirek bolǵanda, bazıda tebrenbe, anıǵıraǵı avtotebrenbe jaǵdayınada ótiwi múmkin.

Biz aldınǵı bólimimizde BJ reakciyası tiykarında baratuǵın bir qatar reakciyalardıń shamalap júz beriwi múmkin bolǵan modeli ústinde toqtalıp ótken edik. Áyne modelge göre reakciya mexanizmi reakciya dawamında túrli koncentraciyaǵa iye bolǵan eki aralıq ónimlerdiń payda bolıwına baylanıslı bolıp, ekinshi tártipli erkinlik dárejesine iye bolıwı múmkin dep shamalanǵan. Erkinlik dárejesi ekige teń sistemanı waqıt aralıǵında stacionar jaǵdaydan shetlesiwın waqıt (ordinata oǵı) hám eki aralıq zatlar koncentraciyaları arqalı kórsetilgen úsh ólshemli koordinatalardan paydalanıp noqatlar arqalı kórsetilgen sızılma kórinisinde kóz aldımızǵa keltiriwimiz múmkin. Egerde olar waqıt aralıǵında ózgerse, jaǵdaydı ańlatıwshı noqat úsh ólshemli keńislikte málim trayektoriyanı sızadı. Áyne trayektoriyanı túsiniwdi ańsatlastırıw ushın onı eki zattıń koncentraciyası arqalı kórsetilgen júzedegi eki ólshemli koordinatalar arqalı ańlatıw múmkin. Júzedegi bul sıyaqlı sızılma *keńislikdegi diagramma*, júzedegi kólemlik proyekciyası bolsa - *keńislikdegi sawleleniw* dep ataladı.

Stacionar jaǵdaydan, yaǵnıy teńsalmaqlıq jaǵdayınan uzaqtaǵı hám ChzDT sisteması arqalı ańlatılıwshı sistema menen keńislikdegi kórinisi ortasında belgili dárejede óz-ara uqsaslıq bar eken. Bazi shamalardı esapqa almaǵan halda, úlken bolmaǵan shetleniwler ushın eki ChzDTni erkinlik dárejesi ekige teń jaǵdaylarda Teylor qatarına jayıw múmkin. Nátiyjede qozǵalıwdı ańlatıwshı standart jaǵdaylarda ańsat sheshimge iye eki differencial teńleme payda boladı.

Waqıt ishinde qozǵalıw xarakteriniń ózgeriwi menen erkinlik dárejesi ekige teń bolǵan sistemanıń keńislikdegi suwreti ortasındaǵı uqsaslıqtı túsindiriw ushın ideal mayatnikdi kórip shıǵamız. Sonı atap ótiwimiz kerek, mayatniktiń islewi fizikalıq kózqarastan materiyanıń ózin-ózi basqarıwǵa hesh qanday baylanısı joq,

hámde mayatnik aǵıwın “qozǵalıw” terminine salıstırıwda qurı salıstırıw maqsetinde isletiledi.



IV.15-súwret. Ideal mayatnik mısasında erkinlik dárejesi eki - x va v bolǵan (avtotebreniw) sistemada waqıt aralıǵında qozǵalıwlarıń (a) hám keńislikdegi sáwleleniwiniń kórinisi (parallel sikl, ellips) (b); mayatnikdi sóniwshen terbeliwine tán spiral kórinisindegi keńislikdegi sáwleleniwiniń (c) harakterleri ortasındaǵı ózara baylanıshlıqlardı túsindiriw.

IV.15-suwretten kórinip turıptı, kórip shıǵılıp atırǵan mayatnik mısalıımızda sistemaniń keńislikdegi sáwleleniwı K hám $K\omega$ yarım óqlı ellips kórinisinde boladı (IV.15-súwret, b). Terbelis amplitudasınıń túrli mánisi ushın ($2K$) túrli ólshemdegi ellipsler payda boladı. Sinergetikada jabıq sırtqı kórinisler (sheńber, ellips hám basqa.) kórinisindegi keńislikdegi kórinisler shegaralıq cikl (predelniy) dep ataladı. Ellips áyne garmonik terbeliske tán bolǵan shegaralıq cikldi ańlatadı.

Teńsalmaqlıq jaǵdayınan uzaqtaǵı stacionar jaǵdaydıń turaqlılıǵın ańlatıwda termodinamikalıq usıldan (NJCHzT) yamasa Lyapunovdıń normalarına tiykarlanǵan sızıqsız -dinamikalıq usıldan paydalanıladı. Bul usıl termodinamikalıq usılǵa salıstırǵanda ápiwayıraǵ hám túsiniqlirek bolǵanlıǵı

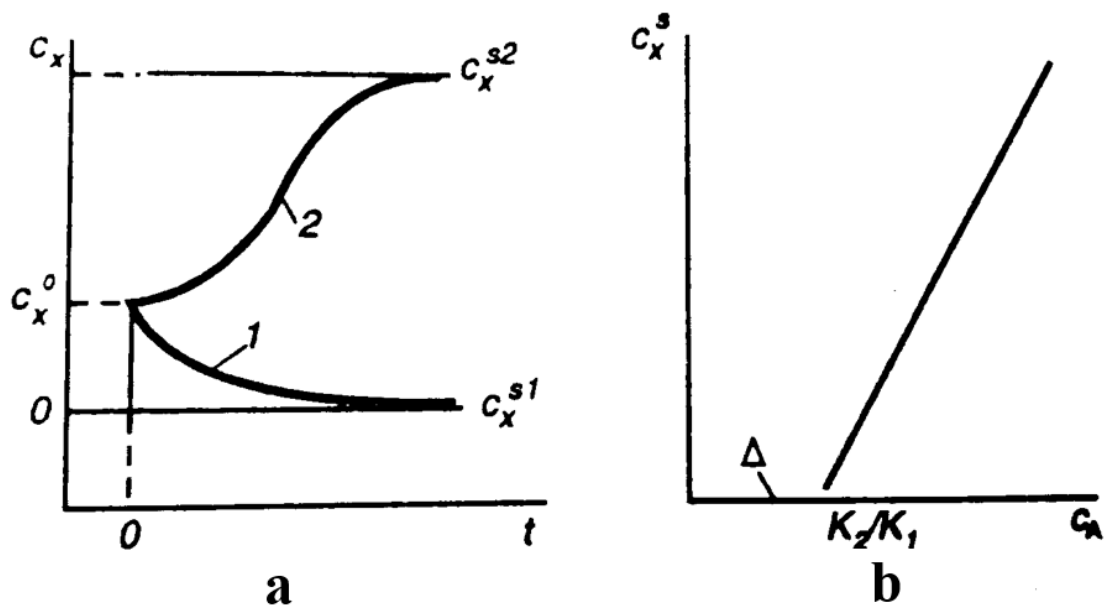
sebepli stacionar jaǵdaylardıń turaqlılıǵın úyreniwde áynen usı usıldan paydalanıladı.

Sinergetikalıq processlerdi úyreniwde matematikalıq túsinike iye processlerdiń júz beriwinde olardıń háreket túrleriniń ózgeriwshen shamalarǵa baylanıslı túrde ózgeriwın, yaǵnıy real sistemanıń háreketleniw xarakteri ózgeriwın ańlatiwshı bifurkaciya túsiniǵı úlken áhmiyetke iye. Bul túsiniq shanışqı (vilka) mánisin ańlatadı, tolıǵıraq aytǵanda bifurkaciyalanıw nizamlıqların biliw málim fizikalıq-ximiyalıq processlerdi úyreniwdi jeńillestiredi, áyne bifurkaciyalanıw júz bergende jańa formadaǵı háreket túrleri shamaların aldınnan boljaw imkaniyatın beredi. Processlerdiń jaǵdayların ańlatiwshı differential teńlemelerdi sheshiwde sızıqsız sistemanıń ulıwmalıq jaǵdayı hám turaqlı stacionar jaǵdaylar sanı hámde olardıń júz beriwin waqıtqa baylanıslılıq xarakterin biliw kerek boladı.

Stacionar jaǵday teńsalmaqlıq jaǵdayına jaqın bolǵanda bul jaǵdaydı ańlatiwshı sızıqlı differential teńleme bir turaqlı sheshimge iye boladı, yaǵnıy real sistema bir stacionar jaǵdayǵa iye boladı. Stacionar jaǵday teńsalmaqlıq jaǵdayınan shetlesken sayın process sızıqsız differential teńleme (ChzDT) arqalı ańlatıladı. Differential teńlemelerde turaqlı koefficiyentler yamasa parametrler boladı. Eger ChzDT teńlemedegi qandayda bir shama mánisiniń asıp barıwına göre hám basqa shamalardıń turaqlılıǵında sheshilse, ápiwayı sharayatta teńleme sheshimi bir qıylı boladı. Bul jaǵdayda tek tegis iymek sızıq arqalı kórsetilgen, mısalı, stacionar jaǵdaydan shetlesiwdiń waqıtqa baylanıslılıǵı sıyaqlı muǵdarlıq kórsetkishler ózgeriwın kóriw múmkin. Bul sıyaqlı shetlesiwler dáslepki waqıt aralıǵında yamasa sırtan tásir etetuǵın qandayda bir kúsh nátiyjesinde júz beriwi múmkin. Biraq belgili sharayatda bazı ChzDT da ózgeriwshen shamalar tásirinde júz beretuǵın kritik shamalar, anıqıraq etip aytqanda bifurkaciyalanıw noqatına jetkende sheshimniń tarmaqlanıwı júz berip, sheshim keskin jaǵdayda sıpat jaǵınan basqa kóriniske iye bolıp qaladı.

Shamalıqlar mánisleri kiritik jaǵdaydan tómen bolǵan jaǵdaylarda sistema turaqlı stacionar jaǵdayda boladı, kritik jaǵdaydan joqarı jaǵdaylarda bolsa turaqlı bolmaǵan jaǵdaylarda boladı. Shamalardı kritik jaǵday jaqınında azǵana ózgeriwi sistemanıń jaǵdayınıń keskin ózgeriwine, yaǵnıy ChzDT sheshiminiń ózgeriwine sebep boladı.

Joqarıda aytıp otilgenlerden kórinip turıptı (IV.16-súwret, a hám b), aqırǵı teńliklerdiń sheshimine göre SA kishi muǵdarǵa ózgergende bifurkaciyalanıw noqatında keskin ózgeris júz beredi. $cA = k_2/k_1$ bolǵanda eki baylanıslılıq sıpat jaǵınan bir-birinen túpten parıq qıladı. Bifurkaciyalanıw noqatında cx diń waqıtqa baylanıslılıǵı tarmaqlana baslaydı, bir sistema eki jol menen baradı.



IV.16-súwret. (II.11) ximiyalıq reaksiyada bifurkaciyanıw: a - c_A nıń eki koncentraciyasına tuwrı keletuǵın grafik; 1 - $c_A < k_2/k_1$; 2 - $c_A > k_2/k_1$; b - $c_A = k_2/k_1$ bolǵandagı bifurkaciyanıw ($c_x - t$ waqıt aralıǵında aralıq X zattıń koncentraciyası), c_x^{s1} hám c_x^{s2} lar aralıq X zattınıń eki stacionar koncentraciyası.

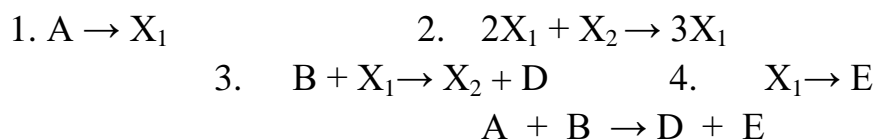
Sonı atıp ótiwimiz kerek, áynemısalımızda ózin-ózibasqarıw jaǵdayı joq. Bul mısaldı keltiriwden maqset áyneximiyalıq reaksiyanı aytıp ótiwde ChzDT dan paydalanıw múmkinligin kórsetiwden ibarat edi.

Kóbinese bifurkaciyanıw noqatınan keyin ózin-ózibasqarıw júz beredi.

Bifurkaciyanıw teńsalmaqlıq jaǵdayınan uzaq tabolǵan stacionar jaǵdaylardı ChzDT sheshim arqalı anıqlawda ózgeriw sheń shamalardıń baslanǵısh mánislerin anıqlaw úlken áhmiyetke iye. ChzDT sistemasındaǵı teńlemeler dianıqlawdantiykarǵı wazıypa sistemaháreketin anıqlawshı turǵınemesnoqattı anıqlawdan ibarat.

Yuqorida qilingan muhokamalarnı, dastlabta 'kid labo'tganimizdek, BJ ning tebranma kimyoviy reaksiyası sosidako'ribchiqamiz. Shuni aytıp ótish lozimki, BJ ning tebranma reaksiyasining bosqichlarini sodir bo'lish mexanizmi chuqur o'rganilgan emas. Ammo bu reaksiyaning asosiy mohiyatini reaksiya davomida tebranish hodisasining sodir bo'lishini to'rtta oraliq, bryusselyator modeli deb atalgan bosqichlar modeli orqali tushintirish mumkin:

Sonı aytıp ótiwimiz kerek, BJ dıń tebranbe reaksiyasınıń basqışlarınıń júz beriw mexanizmi tereń úyrenilgen emes. Biraq bul reaksiyanıń tiykarǵı mánisin reaksiya dawamında terbelis hádiyesiniń júz beriwın tórt aralıq, bryusselyator modeli dep atalgan basqışlar modeli arqalı túsindiriw múmkin:

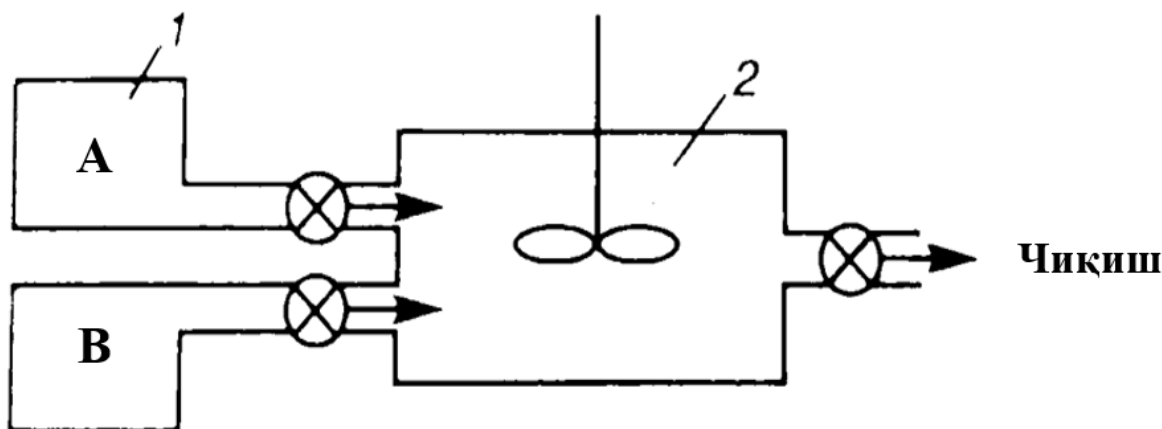


Bunda A hám B - dáslepki zatlar; D hám E - reakciya ónimleri; X_1 hám X_2 - aralıq ónimler. Reakciya date bren be processtıń óz-ózinen júzberiw elementleriniń júzegekeliwushin, reakciyanıń hesh bolmaǵandabir basqıshı avtokatalitikalıq bolıwı shárt. Biz kóripshıǵı patırǵan modelde 2- basqısh avtokatalitikalıq túrde júzberedi.

Reakciya dawamında teń salmaqlıq jaǵday manuzaqdaǵı stacionar jaǵdaydı saqlawushında slepkizatlarkoncentraciyasın turaqlı túrde uslap turıw kerek. Bul degensóz bryusselyator modeline kórerek reakciya ashıqsistemada turaqlı túrde aralastırıp turıl tuǵın reaktorda alıp barıladı (IV.17-súwret). Júzberipatırǵan reakciya basqıshlarınıń barlıǵı birtárepleme barat uǵın reakciya bolıp, tómendegishártlergesáykeskeliw kerek:

- 1) barlıq reakciya tezlik turaqlılıarı bir-birinen kempariqlanıwı kerek;
- 2) stacionar jaǵday teń salmaqlıq jaǵday man jetkiliklidárejede uzaq tabılıwı kerek.

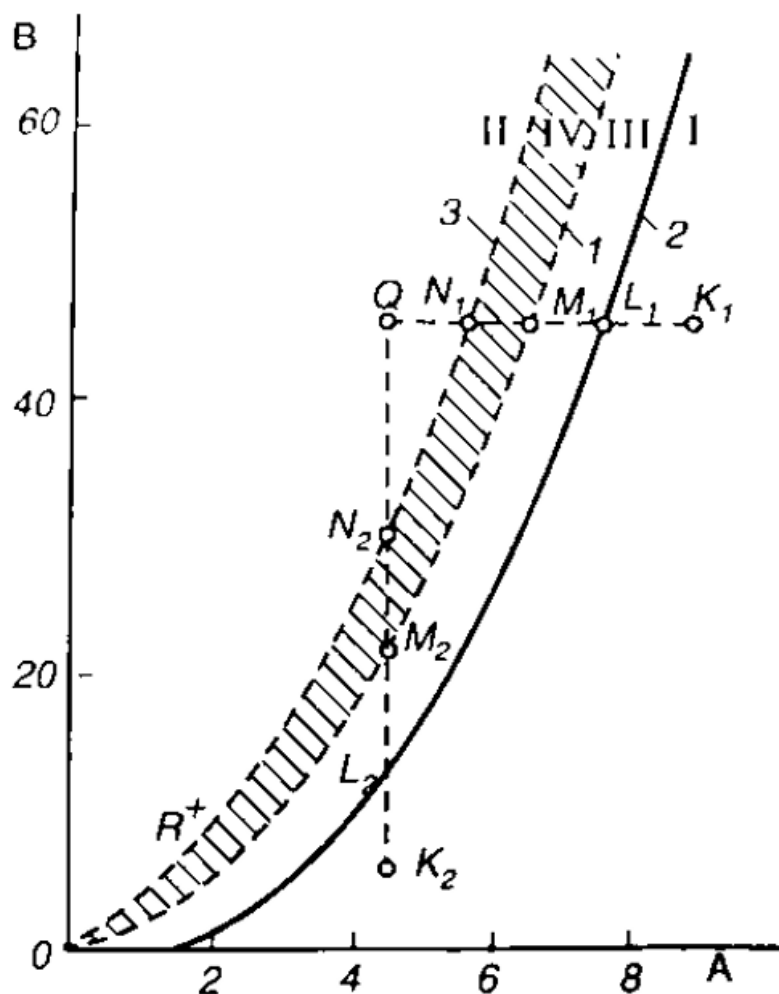
Sistemada stacionar jaǵday júzbermegenshearalıq zatlarkoncentraciyaları ózgeriwshenshamalar sıpatında boladı. Demek, stacionar jaǵday júzbergennen keyin áyneshamalar, dáslepki zatlar funkciyası bolǵanlıǵı sebepli, ózgermesshamalarǵa aylanadı. Dáslepki zatlarkoncentraciyaların turaqlı uslap turıwushin reagentler rezervuardan málim tezlik tetınımsız jiberipturıladı.



IV.17-súwret. B-J reakciyasın ashıq sistemada alıp barıw (bryusselyator modeli).

Bryusselyator ushın usınıs etilgen xarakteristikalıq teńlemelerden biriniń sheshimin tabıw A hám B dáslepki zatlardıń turaqlı saqlap turılǵan koncentraciyalarına baylanıslı eken. A hám B zatlarınıń koncentraciyalarına baylanıslı halda A - B koordinataları boyınsha alınǵan sızılma maydanı tórt tarawǵa bólinedi (IV.18-súwret). 1-uzuqlı qıysıq (onıń teńlemesi $B = A^2 + 1$) sistemanı turaqlı hám turaqlı emes stacionar jaǵdaylarda boladı; 2- qıysıq [uning teńlemesi $B = (A - 1)^2$] turaqlı túyin (I) hám fokus (III) tarawların bir birinen ajratıp turadı; 3- qıysıq (onıń teńlemesi $B = (A + 1)^2$) turaqlı emes túyin (II) hám fokus (II) tarawların ajratıp turadı.

IV.18-suwretdegi QK_1 gorizontal sızıq, egerde dáslepki B zatınıń koncentraciyasın turaqlılıǵında oy pikirimizde tásewir qılınıp atırǵan bryusselyator modelindegi berilgen AB dáslepki zat koncentraciyası asırılsa N_1, M_1, L_1 noqatlarında izbe-iz turaqlı emes túyinler jaǵdayınan turaqlı emes fokus jaǵdayına ótedi. Soǵan uqساس OK_2 tuwrı sızıǵı C_A nıń turaqlı ma`nisi hám C_B nıń kemeyip barıwshı mánislerinde sistemanıń keńislikdegi kórinisi N_2, M_2, L_2 noqatlarda joqarıdaǵı tártipte ózgeredi.



IV.18-rasm. Bryusselyator modelinde dáslepki A hám B zatlarınıń berilgen turaqlı koncentraciyalarında stacionar jaǵdaydıń túrli kórinisine tuwrı keletuǵın tarawları: I-turaqlı túyin; II- turaqlı emes túyin; III-turaqlı fokus; II- turaqlı emes fokus.

Bryuselyator modelinen sonı kóriw múmkin, II jaǵdayda ǵana (II júze) BJ reakciyası ushın turaqlı tebrenbe jaǵdaydı kóriwimiz múmkin.

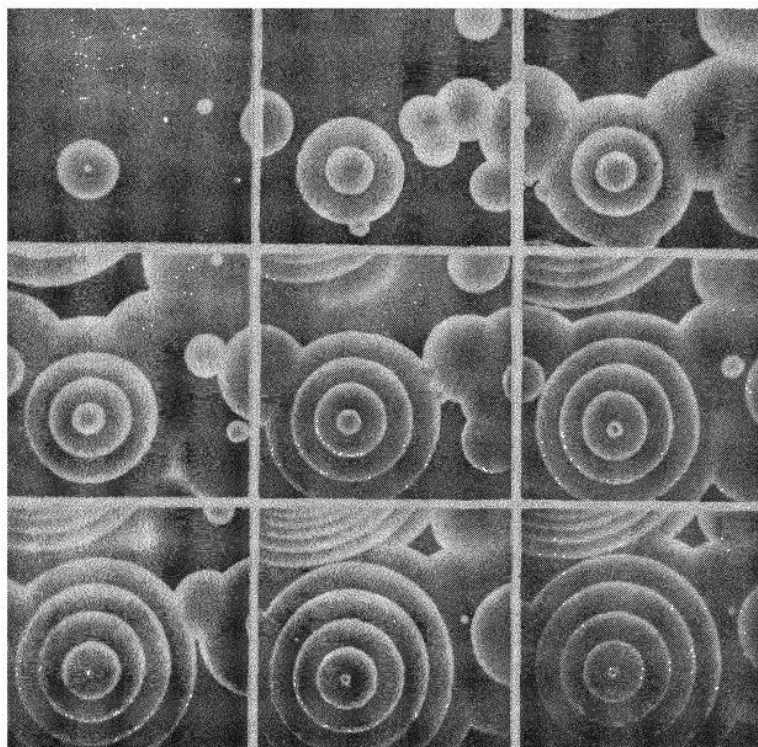
Biz joqarıda avtoterbelis jaǵdaylarında qandayda bir dárejede toqtalıp óttik. Bul máseleni taǵıda aydınlastırıw maqsetinde avtoterbelisdiń bir túri bolǵan avtotolqınlanıw rejimi haqqında biraz toqtalıp ótemiz.

BJ reakciyasındaǵı avtotolqınlanıw keńislikdegi waqıt birligi ishinde júz beretuǵın ózin-ózi basqarıwshı processlerge ayqın mısál bola aladı. Bul sıyaqlı

processlerdiń barıw jaǵdayları túrlishe bolıwı menen birge, olardıń turaqlılıǵı hám payda bolıp atırǵan strukturalardıń qaytarıwshılıǵı qızıq jaǵday esaplanadı.

Túrli túrdegi avtotolqınlanıwlardıń quramalı biologiyalıq sistemalardıń iskerligindegi áhmiyeti júdá úlken. Mısalı, tınıshsızlanıwdıń nerv talshıqları hámde neyron tarmaqları boylap tarqalıwı, júrek bulshıq etleriniń qısqarıw mexanizmi, mayda qan tamırlarda qan aǵıw procesiniń júz beriwi, ishki kletkalar háreketshenligi hám basqalar. Sonıń menen birge áyne hádiyseni biz joqarıda toqtalıp ótken geterogen kataliz reakciyalarında, ıssılıq payda etiwshi elementler járdeminde qaynaw processinde hám qattı haldaǵı fizikalıq ortalıqlarda gúzetilgen.

Jeke tolqın jaǵdayınıń ózgeriwi, jeke tez háreketleniwshi impulsar, tez háreketleniwshi impulsardıń dáwirlik izbe - izligi, jetekshi oraylar, spiralsıyaqlı tolqınlar hám burama sheńberler avtotolqınlanıw rejiminiń tiykarǵı túrleri bolıp tabıladı.

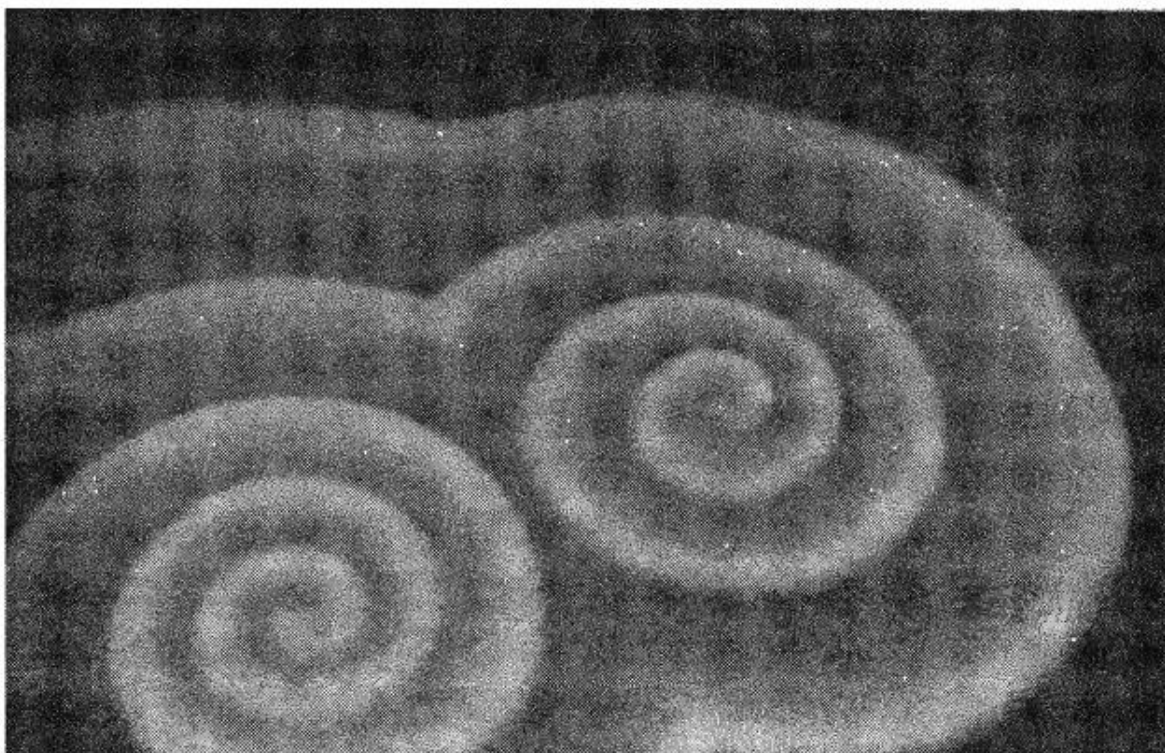


IV.19-súwret. B reakciyası ortalıǵında júz beretuǵın jetekshioray (kadrlar ortasındaǵı interval – 30 s).

Tolqın jaǵdayınıń ózgeriwine misale tipstacionar júze janıwınalıwımız múmkin. Tolqın jaǵdayınıń ózgeriwine tez háreketleniwshi impulsdıń ayırmashılıǵı ortalıqtıń jaǵdayı odanaldın hám odan keyin bir qıylı boladı. Bul jaǵdayda dáwirlik tási retiwshiderekler tez háreketleniwshi impulsardıń izbe-izligin támiyinlep beredi. Avtotolqınlanıwdıń lokaldáregi - jetekshiorayla esaplanadı (IV.19-súwret).

Tegistolqın shegarasınıń (frontınıń) úzilisinátiyjesinde IV.20-súwretde súwretlengen buralıwshań spiralkórinisindegi tolqınlar payda boladı. Spiralkórinistegi tolqınlardıń ayrıqshatáreplerisonnanı barat, olardıń

dúzilislerihámaylanıwchastotaları anıqjaǵdaydaortalıqshamalarınabaylanıslı bolıp, baslanǵıshsharayatǵabaylanıslı emes.



IV.20-súwret. BJ reaksiyası ortalıǵındaǵı spiral tolqınlar.

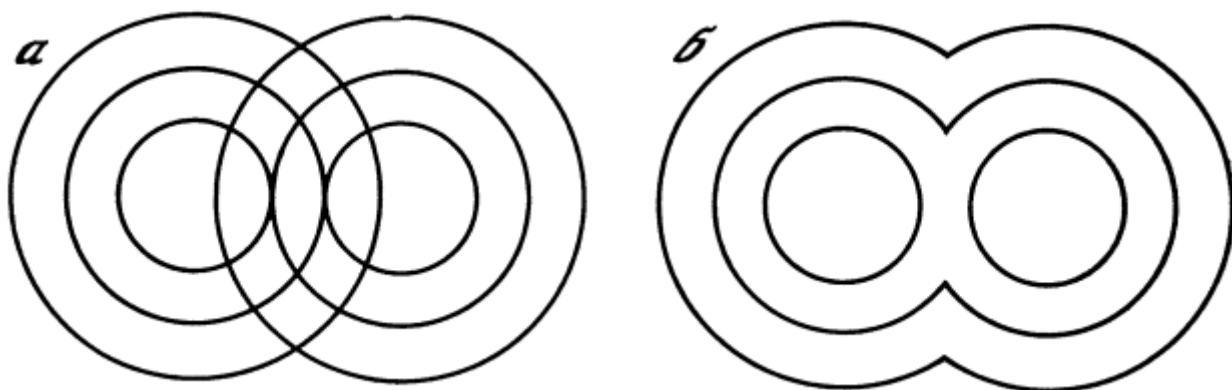
Úsh ólshemli ortalıqta spiral tolqınlanıw oǵı buralıp dáslepki ushı menen baylanıswı hám buralıwshań sheńber payda etiwı múmkin.

Qozǵalıwshań ortalıqtaǵı tolqınlar tupten sızıqlı tolqınlardan, soliton túrindegi sheshimlerden parıq qıladı. Eger ortalıq sızıqlı teńleme arqalı ańlatılsa, onda tarqalıp atırǵan tolqın ushın superjaǵday Principi tuwrı keledi: eki tolqın bir-biri menen soqlıǵısqanda olardıń amplitudalarınıń ápiwayı iykemlesiwi hám interferenciya hádiyesi júz beredi. Sızıqsıyaqlı bolmaǵan ortalıq ushın superjaǵday Principi buzıladı - tolqınlar óz-ara tásirlese baslaydı.

Lekin o‘zaro ta’sirlanish turi turlicha bo‘lishi mumkin. Izlanishlar davomida yakkalashgan to‘lqınlar (solitonlarning) o‘chmaydigan va tashqaridan energiya berilmagan o‘zgarmas nochiziqsimon muhitda o‘rganilgan. Ikki solitonlarning o‘zaro to‘qnashishi natijasida superholat pritsipi bajarilmaydi, lekin to‘qnashuvdan so‘ng to‘lqınlar dastlabki holatlariga qaytadilar va dastlaki yo‘nalish bo‘yicha dastlabki tezlik bilan harakat qilaveradilar. Bundan farqli ravishda, ikki yassi to‘lqınlarnı qo‘zg‘olgan nomuvozanat muhitda bir-birlarını to‘liq so‘ndirish holati (anniglyatsiya) sodir bo‘ladi. IV.21-rasmda o‘zaro taqqoslash maqsalida chiziqli muhitdagi (interferensiya) va qo‘zg‘olgan sistemadagi (anniglyatsiya) ikki manba’dan chiqqan to‘lqınlarning o‘zaro ta’sirlanish sxemasi berilgan.

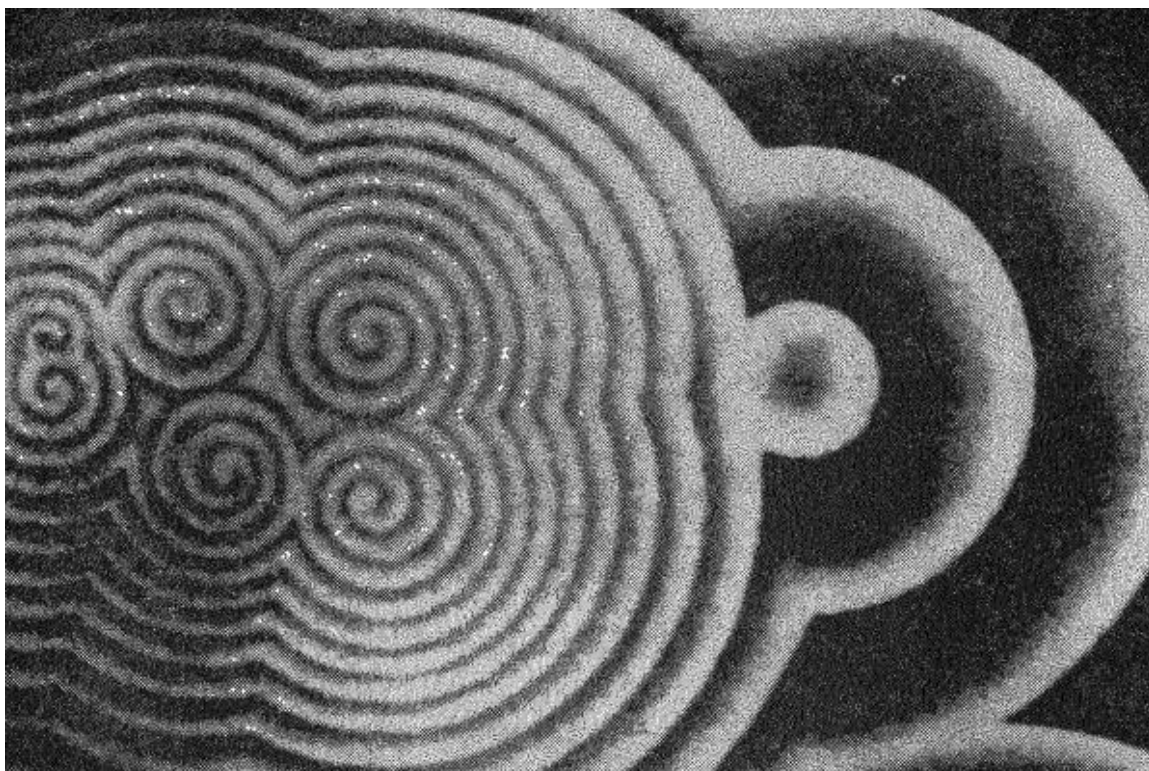
Biraq bunday tásirlesiw túri túrlishe bolıwı múmkin. Izleniwler dawamında jeke jaǵdaydaǵı tolqınlar (solitonlardıń) óshpeytuǵın hám sırtan energiya

berilmegen ózgermes sızıqsıyaqlı emes ortalıqta úyrenilgen. Eki solitonlardıń óz-ara dúgisiwi nátiyjesinde superjaǵday pricipi atqarılmaydı, lekin dúgisiwden keyin tolqınlar dáslepki jaǵdaylarına qaytadı hám dastlaki jónelis boyınsha dáslepki tezlik penen háreket qilaberedi. Bunnan parqlı túrde, eki tegis tolqınlardı qozǵalǵan teńsalmaqlıq emes ortalıqta bir-birin tolıq sóndiriw jaǵdayı (anniglyaciya) júz beredi. IV.21-suwretde óz-ara salıstırıwlaw maqsetinde sızıqlı ortalıqtaǵı (interferenciya) hám qozǵalǵan sistemadaǵı (anniglyaciya) eki derekden shıqqan tolqınlardıń óz-ara tásirlesiw sxeması berilgen.



IV.21-súwret. Sızıqlı teńlemeler (a) hám qozǵalǵan ortalıq (b) arqalı ańlatılǵan eki derekden shıǵıp atırǵan tolqınlar kórinisi.

Anniglyaciya - tolqınlar soqlıǵısındaǵı sinxronlanıw, yaǵnıy tez dáwirlik tártipte payda bolıp atırǵan avtotolqınlardı kishi chastotalı dereklerde jawıp ketiwi bolıp tabıladı. IV.22-suwretde qanday qılıp reverberatorlar BJ reakciyası ortalıǵında basqarıwshı oraylardı joǵaltıp atırǵanlıǵınıń sızılması keltirilgen. IV.22-suwretde bolsa áyne BJ reakciyası dawamında payda bolatuǵın anniglyaciya procesiniń foto -suwreti keltirilgen.



IV.22-súwret. Reverberatorlar tárepinen baslawshı oraylardıń

11. Fraktallar

Ádetde, turmısımındaǵı strukturalarǵa ápiwayı kóz benen qarasaq olardıń tábiyatdaǵı dúzilisi sızıqsıyaqlı, sheńber, konussıyaqlı, kóp qırlı struktura, júze, kvadrat júze hám olardıń kombinaciyasınan ibarat ápiwayı formalardan ibarat. Biraq tábiyatdaǵı sistemalar sonday quramalı hám tártipsiz olardı ámeldegi usıllar arqalı modellew múmkin emes. Mısalı, qanday qılıp taw dizbeklerin yamasa terek tamirlarınıń dúzilis modelin dúziw yamasa ósimlik hám janlı organizmlerdi quraytuǵın konfiguraciýalar túrlerin túsindiriw, organizmde qan aylanıw sistemasın jáne onı deneniń hár bir tochkasına jetip barıw sistemasın túsindiriw qanday quramalı process ekenligin kóz aldımızǵa keltiriwimiz múmkin.

Áyne mashqalalardi sheshiwde fraktallar hám matematikalıq tártipsizlik túsiniyelerinen paydalanıw múmkin. Biz joqarıda belgilegen geometriyalıq sırtqı formalardıń júzesi hám kólemlerin ápiwayı 1,2,3...pútin sanlar arqalı ańlatıw múmkin. Biraq tábiyatdaǵı bazı bir qıylı sistemaǵa iye bolmaǵan quramalı strukturalardı bólshek sanlar arqalı kórsetilgen ólshemler, yaǵnıy fraktallar arqalı ańlatıw múmkin. Fraktal sózi latin tilinen alınǵan bolıp (fractus) –jarılǵan degen mánisti ańlatadı.

Fraktal ólshewi arqalı normallastırılǵan qasiyetti ańlatıw ushın “fraktal yamasa fraktal obyekt” sıyaqlı ibaralardan paydalanıladı. Fraktal dep qandayda bir dárejede “bir-birine uqsalıǵa iye bolǵan strukturalarǵa aytıladı. Fraktallardıń bir-birine uqsaslıǵı túrli dárejede júz beriwı múmkin, yaǵnıy óz-ara uqsawlıq dárejesi bir birinen úlken-kishiligi menen parıq qılıwı múmkin (yamasa g'aroyib atraktor

stacionar emes processlerde belgili waqıt aralıǵında óz jaǵdayın ózgeritiwi múmkin).

Ádetde tábiyatda ushıraytuǵın fraktallarǵa polimer molekulları hám klasterlerdiń dúzilisi, geweksıyaqlı denelerdiń dúzilisi, fazadaǵı juldızlardıń jaylasıwı, bultlar forması, qırǵaqlar dúzilisi, adam hám haywanlar qantamırlarınıń dúzilisi hám basqalar mısál bola aladı. Usılar menen birge fraktallıq qásiyetlerine teńsalmaqlıq emes keńislikdegi ótiwlerde kiredi, mısalı, zatlardı puw fazadan kristallanıw yamasa metallardı eritpelerden dendritler kórinisinde elektroximiyalıq ajıratıw, geweksıyaqlı ortalıqta suyıqlıqlardıń háreketi, suyıqlıqlardı áyne ortalıqtan basqa suyıqlıq járdeminde qısıp shıǵarıw, aerosol hám gidrozollardıń agregatlanıwı, metallardıń shiriwi hám taǵı basqalar kiredi.

Bir qıylı dúziliske iye bolmaǵan sistemalarda hám tártipsiz ortalıqda iyiliwsheń tolqınıń tarqalıwın málim geometrikalıq forma arqalı túsindirip bolmaydı, lekin bul jaǵdaydı fraktallar túsiniǵi arqalı ańlatıw múmkin. Kristall pájereden ibarat ápiwayı sistemalarda iyiliwsheń tolqınıń tarqalıwı fotonlar sıpatında kórilse, fraktal ortalıqda onıń ólshewi sıpatında fraktonlar túsiniǵi kiritilgen.

Fraktal ólshem birligi fraktaldı muǵdarlıq jaqtan xarakterleytuǵın zárúr shama esaplanadı. Fraktaldı ańlatıwshı basqa qásiyetleri menen bir qatarda fraktal ólshem birligin biliw málim ámeliyatlardı orınlamasdan esaplawlar arqalı fraktal haqqında maǵlıwmat alıw múmkin boladı.

Teńsalmaqlıq emes processler termodinamikası túsiniǵilerin ózlestirilgenlik dárejesin tekseriw ushın sorawlar

1. Teńsalmaqlıq processler qanday klasslarǵa bólinedi?
2. Kompensasiyalanmagan ıssılıq degende neni túsinesiz ?
3. Teńsalmaqlıq processler termodinamikası qanday postulatlarǵa tiykarlangan?
4. Entropiyanıń payda bolıw tezligi túsiniǵiniń mánisi qanday?
5. Aǵım degende neni túsinesizushunasiz?
6. Ulıwmalasqan kúshlerdiń mánisi qanday?
7. Onzagerdiń ózaralıq múnasebetleri túsindirín.
8. Kompensasiyalanmagan ıssıqlık termodinamik funksiyalar bilan qanday baylanısqan?
9. Ximiyalıqozgeriwsh degende nene túsinesiz?
10. Teńsalmaqlıq emes termodinamikada ximiyalıq mayıllık ne?
11. Ashq sistemalar ushın termodinamikanıń birinshi nızamın jazıń.
12. Kinetik koeffisiyentlerdiń simmetriklik prinsipin túsindirín.
13. Aǵımniń háreketlendiriwshı kúshi ne?
14. Aǵım menen ulıwmalastırılǵan kúsh arasında qanday baylanıslıq bar?

15. Onzager teoriyasınıń tiykargı túsinikleri qanday?
 16. Taemaqlı teńsalmaqlıqlar degende neni túsesiz?
 17. Energiya oǵımı, termo hám konveksion-diffuzion oǵmlar túsiniklerin belgilep beriw.
 18. Energiya dissipasiyasi, dissipativ potensial hám aǵım funksiyasi túsinikleri.

Eritiwshi	$T_{\text{muzlaw}}, ^\circ\text{C}$	K_m	Eritiwshi	$T_{\text{muzlaw}}, ^\circ\text{C}$	K_m
Anilin	-6	5,87	Piridin	-42	4,97
Benzol	5,5	5,1	p-Ksilol	13,2	4,3
Suv	0	1,86	p-Toluidin	43	5,2
1,4-Dioksan	12	4,7	Sirke kislota	16,65	3,9
Kamfora	178,4	39,7	Fenol	41	7,3
Chumoli kislota	8,4	2,77	Tetraxlormetan	-23	2,98
Naftalin	80,1	6,9	Ciklogeksan	6,5	20,2
nitrobenzol	5,7	6,9	Sulfat kislota	10,5	6,17

Ayırım eritiwshilerdiń ebullioskopik turaqlı muǵdarları

Eritiwshi	$T_{\text{qaynash}}, ^\circ\text{C}$	K_q	Eritiwshi	$T_{\text{qaynash}}, ^\circ\text{C}$	K_q
Anilin	184,4	3,69	Sirke kislota	118,4	3,1
Atseton	56	1,5	Fenol	181,2	3,6
Benzol	80,2	2,57	Xloroform	61,2	3,88
Suv	100,0	0,516	Tetraxlormetan	76,7	5,3
Metilatsetat	57,0	2,06	Etilatsetat	77,2	2,79
Metanol	64,7	0,84	Piridin	115,4	2,69
Nitrobenzol	210,9	5,27	Etanol	78,3	1,11
Uglerod disulfid	46,3	2,29	Dietil efir	34,5	2,0

3-tablica

Kristallgidrat payda etiwshi ba'zi duzlardıń 18°C dagi eriw jıllılıqları

Birikpeler	1 mol duz : suwdıń mollar sanı	$\Delta H, \text{kJ/mol}$
BaCl_2	400	-8,66
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	400	+18,49
CuSO_4	800	-66,53
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	800	+11,72
MgSO_4	400	-84,94
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	400	+16,11
Na_2SO_3	800	-11,30
$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	800	+46,86

Na_2HPO_4	400	- 23,64
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	400	+ 95,14
ZnSO_4	400	- 77,57
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	400	+ 17,70

4-tablica

Hár qıylı bufer eritpelerdiń vodород kórsetkishleri

Konsentraciýalar qatnası	Bufer aralaspalar		
	Atsetatlı	Fosfatlı	Ammoniyli
9 : 1	3,72	5,91	10,28
8 : 2	4,05	6,24	9,95
7 : 3	4,27	6,47	9,73
6 : 4	4,45	6,64	9,55
5 : 5	4,63	6,81	9,37
4 : 6	4,80	6,98	9,20
3 : 7	4,99	7,17	9,01
2 : 8	5,23	7,38	8,77
1 : 9	5,57	7,73	8,43

5-tablica

25 °C da hár xıylı elektrolitlerniń aktivlilik koefficientleri

Elektrolit	Eritpeniń molyar konsentraciýası, mol/l				
	0,01 M	0,1 M	1,0 M	2,0 M	3,0 M
AgNO_3	0,90	0,72	0,40	0,28	0,23
BaCl_2	0,72	0,49	0,39	–	–
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0,71	0,48	0,35	0,35	0,37
CdCl_2	0,53	0,22	0,06	–	–
CuSO_4	0,40	0,16	0,05	–	–
HCl	0,90	0,80	0,81	1,02	1,32
HNO_3	0,91	0,79	0,73	0,79	0,91
H_2SO_4	0,54	0,27	0,13	0,12	0,14
KCl	0,90	0,78	0,61	0,58	0,57
KOH	0,90	0,80	0,76	–	–
MgSO_4	0,40	0,18	0,06	0,06	0,06
NH_4Cl	0,88	0,74	0,57	–	–
NaCl	0,92	0,80	0,65	0,66	0,70
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0,69	0,37	0,11	–	–
ZnCl_2	0,71	0,50	0,33	–	–
ZnSO_4	0,39	0,15	0,05	0,04	0,04

6-tablica

Kaliy xlorid suvli eritpesiniñ salıstırma elektr ótkiziwsheñligi

t, °C	KCl eritpesiniñ salıstırma elektr ótkiziwsheñligi, χ , Sm/m			
	1 N	0,1 N	0,02 N	0,01 N
0	6,541	0,716	0,1522	0,0776
8	7,954	0,889	0,190	0,0970
10	8,320	0,934	0,1966	0,1019
12	8,689	0,979	0,209	0,107
16	9,441	1,072	0,229	0,1173
18	9,830	1,120	0,2399	0,1224
20	10,207	1,167	0,250	0,1278
24	10,984	1,264	0,271	0,1385
25	11,180	1,289	0,2768	0,1412

7-tablica

18 °C da ionlar háreketsheñligi

Ion	$l_K, \text{Sm} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{ekv}^{-1}$	Ion	$l_K, \text{Sm} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{ekv}^{-1}$
H ⁺	31,5	½ Ni ²⁺	4,05
Li ⁺	3,26	⅓ Fe ³⁺	6,10
Na ⁺	4,26	⅓ Al ³⁺	4,00
K ⁺	6,37	⅓ Cr ³⁺	4,50
Rb ⁺	6,63	OH ⁻	17,4
Cs ⁺	6,68	F ⁻	4,76
NH ₄ ⁺	6,36	Cl ⁻	6,63
Ag ⁺	5,32	Br ⁻	6,82
Tl ⁺	6,48	I ⁻	6,68
½ Cu ²⁺	4,53	ClO ₃ ⁻	5,58
½ Mg ²⁺	4,46	BrO ₃ ⁻	4,90
½ Ca ²⁺	5,04	IO ₃ ⁻	3,48
½ Sr ²⁺	5,06	ClO ₄ ⁻	5,91
½ Ba ²⁺	5,44	HCOO ⁻	4,70
½ Zn ²⁺	4,50	CH ₃ COO ⁻	3,50
½ Cd ²⁺	4,51	½ C ₂ O ₄ ²⁻	6,22
½ Pb ²⁺	6,10	½ CO ₃ ²⁻	6,00
½ Fe ²⁺	4,50	½ CrO ₄ ²⁻	7,20
½ Mn ²⁺	4,45	½ SO ₄ ²⁻	6,87
½ Co ²⁺	4,50		

8-tablica

25 °C degi normal elektrod potentsialları

Elektrod processleri	E°, V	Elektrod processleri	E°, V
----------------------	-------	----------------------	-------

$\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$	- 3,02	$\text{Ca} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 2,84
$\text{Rb} \rightarrow \text{Rb}^+ + \text{e}^-$	- 2,98	$\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$	- 2,713
$\text{K} \rightarrow \text{K}^+ + \text{e}^-$	- 2,92	$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 2,38
$\text{Ba} \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 2,92	$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	- 1,66
$\text{Sr} \rightarrow \text{Sr}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 2,89	$\text{Mn} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 1,05
$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0,763	$\text{Bi} \rightarrow \text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^-$	+ 0,23
$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^-$	- 0,71	$\text{As} \rightarrow \text{As}^{3+} + 3\text{e}^-$	+ 0,30
$\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S} + 2\text{e}^-$	- 0,51	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	+ 0,34
$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0,441	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{e}^-$	+ 0,52
$\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0,402	$\text{I}_2(\text{q}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	+ 0,536
$\text{Tl} \rightarrow \text{Tl}^+ + \text{e}^-$	- 0,335	$2\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^-$	+ 0,798
$\text{Co} \rightarrow \text{Co}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0,27	$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	+ 0,799
$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0,23	$\text{Pd} \rightarrow \text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^-$	+ 0,83
$\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0,14	$\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^-$	+ 0,854
$\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0,126	$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	+ 1,066
$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^-$	- 0,036	$\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^-$	+ 1,20
$\frac{1}{2} \text{H}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{e}^-$	+ 0,000	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+ 1,358
$\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 4\text{e}^-$	+ 0,050	$\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{3+} + 3\text{e}^-$	+ 1,42
$\text{Sb} \rightarrow \text{Sb}^{3+} + 3\text{e}^-$	+ 0,20	$\text{Au} \rightarrow \text{Au}^+ + \text{e}^-$	+ 1,70
		$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	+ 2,85

9-tablica

Kalomel elektrod potentsiallari

t, °C	KCl eritpelerdiń elektrod potentsiallari, mV			t, °C	KCl eritpelerdiń elektrod potentsiallari, mV		
	0,1 N	1 N	Toyingan		0,1 N	1 N	Toyingan
10	337,4	286,4	253,6	18	336,9	284,5	248,3
11	337,3	286,2	252,9	19	336,9	284,2	247,7
12	337,3	285,9	252,3	20	336,8	284,0	247,1
13	337,2	285,7	251,6	21	336,7	283,8	246,4
14	337,2	285,4	251,0	22	336,7	283,5	245,8
15	337,1	285,2	250,3	23	336,6	283,3	245,1
16	337,0	285,0	249,7	24	336,6	283,0	244,5
17	337,0	284,7	249,0	25	336,5	282,8	243,8

GLOSSARIY

TERMIN	ÓZBEK TILINDE AYTÍLÍWÍ	INGLIZ TILINDE AYTÍLÍWÍ
--------	------------------------	-------------------------

Absolyut tempeartura	Bul, selciy shkalası boyınsha nolden 273.16 ⁰ tómen bolǵan hám absolyut nol dep atalıwshı gradustan baslap esaplanatuǵın temperetura	This is a temperature below 273.160 degrees Celsius, which is calculated from the zero zero, and the absolute zero
Adsorbciya	Zat bóleksheleriniń (molekula, atom, ionlardıń) ekinshi zat júzesinde jutılıw procesi.	The process of absorbing particles (molecules, atoms, ions) into the surface of the second substance.
Agregat jaǵday	Zatlar ádettegi gaz, suyuq hám qattı jaǵdayda boladı, bulardı zatlardıń agregat jaǵdayı delinedi.	Substances are usually gas, liquid, and solid, which is called aggregate state of matter.
Agregaciya	Joqarı dispers bólekshelerdi óz ara biriktirip, qiyriq bóleksheler payda etiliwine ayıladı	highly dispersed particles that are bonded together to form
Addetiv qásiyetler	Qanday da bir sistema, zat yaki eritpeniń ayırım qásiyetleri olardıń quramlıq qásiyetlerinen ibarat bolıwı	The presence of a particular system, substance, or solution with some of its constituent properties.
Gomogen sistema	Bir fazadan ibarat sistemalarǵa ayıladı	single phase systems
Geterogen sistema	Túrli fizik hám ximiyalıq qásiyetlerge iye túrli fazalardan ibarat sistema.	system of different phases with different physical and chemical properties.
Gidratlar	Kóp ǵana zatlar	When most substances

	erigende olardıń molekulları eritiwshi molekullar menen birigedi, bul payda bolǵan birikpeler solvatlar delinedi, egerde eritiwshi suw bolsa gidratlar delinedi. Bazı gidratlar jeterli dárejede biytárep bolıp olar eritpeden tısqarı payda boladı, olardı kristallogidratlar dep ataladı, mısalı, $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	are dissolved, their molecules are combined with solvent molecules, the compounds that are formed are called solvates, and if solvent water is called hydrates. Some hydrates are stable enough to form outside the solution, which are called crystalloglycites, such as $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Gidratlanıw ıssılıǵı	suw molekullarında erigen zat molekulları menen óz-ara baylanısw procesinde ajıralıp shıǵatuǵın ıssılıqqa ayıladı	the heat released by the interaction of water molecules with dissolved molecules
Janıw ıssılıǵı	bir gram (yakı 1 gramm molekula) tolıq janganda ajıralıp shıǵatuǵın ıssılıq	one gram (or 1 gram of molecule) of heat that is completely dissolved in the combustion.
Diffuzion potencial	Eki eritpeni ajıratıp turatuǵın maydan arqalı ionlar diffuziya nátiyjesinde payda bolatuǵın potencial	potential due to ion diffusion through the surface separating the two solutions
Yarım jemiriliw dáwiri	Radiaktiv elementtiń dáslep alınǵan muǵdarınıń yarımı jemirilgenshe ketken waqtı, máselen ϑ dıń yarımı jemiriliw dáwiri $4.6 \cdot 10^9$ jıl.	the half-life of the radioactive element at the beginning of its decay, for example, the half-life of y is $4.6 \cdot 10^9$ years
Izomorfizm	Ximiyalıq tábiyatları tárepinen bir-birine jaqın bolǵan zatlardı bir qıylı kóriniste kristallar payda etiwge	It is said that they have the same form of crystals as substances that are close to each other in their chemical

	aytıladı	properties.
Izoterma	Procestıń ózgermes temperaturada qanday nızamlıq penen barıwın kórsetiwshi matematik hám geometrik kórinisi	mathematical and geomeric expression of how the process proceeds at constant temperature
Ishki energiya	Zattı payda qılğan atom hám molekulalar xarakteriniń energiya shegarası.	energy reserve of movement of atoms and molecules that comprise matter.
Ionlar háreketshéńligi	Ionlar eritpedegi háreket tezligin kórsetedi	indicates the velocity of the ions dissolved in the
Íssılıq sıyımlılıǵı	A) salıstırma ıssılıq sıyımı bul 1g zat tempereturanı 1 ⁰ C qa kóteriw ushın sarıplanatuǵın ıssılıq B) molyar ıssılıq sıyımı, bul 1 mol zat tempereturasın 1 ⁰ C qa kóteriw ushın sarıplanatuǵın ıssılıq	a) Specific heat capacity, which is the heat used to raise the b) Molar heat capacity, which is the heat used to raise the fashion temperature of 1 mole to 10 C
Kataliz	Ximiyalıq reakciya tezligin ayırım zatlar yaǵnıy katalizatorlar qatnasında ózgertiw procesi.	The process of changing the rate of a chemical reaction with the presence of certain substances, catalysts.
Krioskopik turaqlılıq	1000 g eritiwshide 1 mol zat erigen eritpeniń taza eritiwshiniń muzlaw (qatıw) temperaturasına salıstırǵanda tómenlewin kórsetiwshi úlkenlik. Bul úlkenlik túrli eritiwshiler ushın túrlishe boladı	Size, indicating a decrease in the dissolved solvent per 1000 g of solvent freezing (freezing) temperature. This size varies for different solvents.
Jumıs	Bir sistemadan ekinshi sistemaǵa energiya beriwdiń bir túri bolıp,	is another type of energy transfer from one system to another,

	<p>bunda jumıs orınlap atırǵan sistemanıń ishki energiyası kemeyedi, tásir ettirip atırǵan sistemanıń energiyası bolsa orınlangan jumısqa mas ráwishte artadı. Jumıs hám ıssılıq óz-ara ekvivalent esaplanadı. Issılıqtıń ólshew birligi kaloriya hám jumıstıń ólshew birligi Djoul dep qabıl qılınǵan</p>	<p>where the internal energy of the system in which it operates is reduced, and the energy of the affected system increases accordingly. Work and heat are mutually equivalent. The unit of measure of heat is the calorie and the unit of measure is considered to be joule</p>
Basım	<p>birlik sırt júzesine tásir qılıwshı kúsh bolıp, túrli birliklerde kórsetiledi: Paskal n/n^2 bar hám mm. Bunda turaqlı sistema basımınıń atmosfera basımı menen parqı emes, bálki absalyut basım kóretiledi</p>	<p>unit is the force acting on the surface and expressed in various units: Pascal, n / m^2, bar and mm sim.ust. It always shows absolute pressure, not the difference of system pressure with atmospheric pressure</p>
Sintez	<p>Bul predmettiń belgili tarepleri, belgileri qásiyetleri hám taǵı basqalardı qıyalda birlestiriw, obiektiń dúziliwi onıń barlıq tarmaqları, qatnasları, rawajlanıwı hám iskerligine baylanıstırıp túsiniw jetiw esaplanadı</p>	
Ekspert	<p>kásiplik bilim hám qatnasları úyrenilip atırǵan máselede baǵdarlardı belgilep alıw imkanın beretuǵın shaxs, ol bar bolǵan mashqalaǵa jańadan qarawǵa úyretip, tiykarǵı materialdı</p>	

	beredi, materialdın belgisiz bolǵan dereklerin kórsetip beredi.	
Tájiriybe eksperiment	juwmaq hám jaǵdaylardın teoriyalıq tiykarın tekseriw maqsetinde jasalma jaǵdaydı júzege keltiriw jolı menen tájiriybe ótkeriw metodı	
Qarar qabıl etiw	tábiyiy pánlerde tiykarǵı jónelislerden biri ayırım variantlardan eń jaqsısın saylaw, jıynalǵan bilimlerdi qollaw konkret ámeliy máselelerdi sheshiw ushın tayın model, usıl kórinis formalardan paydalanıw esaplanadı.	
Qarar qabıl etiw texnologiyası	Axborot dizimlerinde qarar qabıl etiw haqqındaǵı kórsetilgen tiykarlangan axborot texnologiyası.	
Qarar qabıl etiw áhmiyeti	Alternativ qararlar toplamınan kerekli bólegin tańlaw yaki olardı tártipke salıw.	

VI. ADEBIYATLAR

I. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining shigarmalari

1. Mirziyoev Sh.M. Buyuk kelajagimizni mard va olijanob xalqimiz bilan birga quramiz. – T.: “O'zbekiston”, 2017. – 488 b.
2. Mirziyoev Sh.M. Milliy taraqqiyot yo'limizni qat'iyat bilan davom ettirib, yangi bosqichga ko'taramiz. 1-jild. – T.: “O'zbekiston”, 2017. – 592 b.
3. Mirziyoev Sh.M. Xalqimizning roziligi bizning faoliyatimizga berilgan eng oliy bahodir. 2-jild. T.: “O'zbekiston”, 2018. – 507 b.
4. Mirziyoev Sh.M. Niyati ulug' xalqning ishi ham ulug', hayoti yorug' va kelajagi farovon bo'ladi. 3-jild.– T.: “O'zbekiston”, 2019. – 400 b.
5. Mirziyoev Sh.M. Milliy tiklanishdan – milliy yuksalish sari. 4-jild.– T.: “O'zbekiston”, 2020. – 400 b.

II. Normativ-huquqiy hujjetlar

6. O'zbekiston Respublikasining Konstitutsiyasi. – T.: O'zbekiston, 2018.
7. O'zbekiston Respublikasining «Vijdon erkinligi va diniy tashkilotlar to'g'risida»gi Qonunining yangi tahriri. T.: Adolat, 1998.
8. O'zbekiston Respublikasining 2020 yil 23 sentyabrda qabul qilingan “Ta'lim to'g'risida”gi O'RQ-637-sonli Qonuni.
9. O'zbekiston Respublikasining “Korrupsiyaga qarshi kurashish to'g'risida”gi Qonuni.
10. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2015 yil 12 iyunъ “Oliy ta'lim muasasalarining rahbar va pedagog kadrlarini qayta tayyorlash va malakasini oshirish tizimini yanada takomillashtirish chora-tadbirlari to'g'risida”gi PF-4732-sonli Farmoni.
11. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2017 yil 7 fevralъ “O'zbekiston Respublikasini yanada rivojlantirish bo'yicha Harakatlar strategiyasi to'g'risida”gi 4947-sonli Farmoni.
12. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2017 yil 20 aprelъ "Oliy ta'lim tizimini yanada rivojlantirish chora-tadbirlari to'g'risida”gi PQ-2909-sonli Qarori.
13. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2017 yil 27 iyulъ “Oliy ma'lumotli mutaxassislar tayyorlash sifatini oshirishda iqtisodiyot sohalari va tarmoqlarining

ishtirokini yanada kengaytirish chora-tadbirlari to'g'risida”gi PQ- 3151-sonli Qarori.

14. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2018 yil 21 sentyabr “2019-2021 yillarda O'zbekiston Respublikasini innovatsion rivojlantirish strategiyasini tasdiqlash to'g'risida”gi PF-5544-sonli Farmoni.

15. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2019 yil 27 may “O'zbekiston Respublikasida korrupsiyaga qarshi kurashish tizimini yanada takomillashtirish chora- tadbirlari to'g'risida”gi PF-5729-son Farmoni.

16. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2019 yil 17 iyun “2019-2023 yillarda Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston Milliy universitetida talab yuqoribo'lgan malakali kadrlar tayyorlash tizimini tubdan takomillashtirish va ilmiy salohiyatini rivojlantiri chora-tadbirlari to'g'risida”gi PQ-4358-sonli Qarori.

17. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2019 yil 27 avgust “Oliy ta'lim muassasalari rahbar va pedagog kadrlarining uzluksiz malakasini oshirish tizimini joriy etish to'g'risida”gi PF-5789-sonli Farmoni.

18. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2019 yil 8 oktyabr “O'zbekiston Respublikasi oliy ta'lim tizimini 2030 yilgacha rivojlantirish kontseptsiyasini tasdiqlash to'g'risida”gi PF-5847-sonli Farmoni.

19. O'zbekiston Respublikasi Vazirlar Mahkamasining 2019 yil 23 sentyabr “Oliy ta'lim muassasalari rahbar va pedagog kadrlarining malakasini oshirish tizimini yanada takomillashtirish bo'yicha qo'shimcha chora-tadbirlar to'g'risida”gi 797- sonli Qarori

20. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2019 yil 4 sentyabrdagi “Diniy-ma'rifiy soha faoliyatini takomillashtirish bo'yicha qo'shimcha chora-tadbirlar to'g'risida”gi 4436-sonli Qarori

III. ARNAWLI ADEBIYATLAR

1. Akbarov H.I., Tillayev R.S., Sagdullayev B.U. Fizikaviy kimyo. Darslik. Toshkent: “Universitet”, 2014, 431 bet.

2. Akbarov H.I., Sagdullayev B.U., Xoliqov A.J. Fizikaviy kimyo. Darslik. Toshkent:“Universitet”, 2019, 540 bet.

3. Akbarov H.I. Fizik kimyodan amaliy mashg'ulotlar. Toshkent: O'zR OO'MTV, 1991.

4. Akbarov H.I., Tillayev R.S. Fizik kimyodan amaliy mashg'ulotlar. Toshkent: “O'zbekiston”, 1999 (K.B.Mishchenko tahriridagi 4-nashrning tarjimasini).

5. Akbarov H.I., Xoliqov A.J. Fizikaviy kimyo mutaxassisligi magistrantlari uchun elektrokimyodan uslubiy qo'llanma. Toshkent: O'zMU, 2005.

1. Akbarov H.I. Fizikaviy kimyo kursidan uslubiy qo'llanma. Toshkent: O'zMU, 2006.

2. Akbarov H.I. Fizikaviy kimyo bo'yicha seminar mashg'ulotlaridan uslubiy qo'llanma. Toshkent: O'zMU, 2018.

3. Akbarov H.I., Yarkulov A.Yu., Azimov L.A., Mamatov J.Q. Fizikaviy kimyo fanidan laboratoriya mashg'ulotlari. Toshkent: O'zMU, 2019.

4. Akbarov H.I., Kattaev N.T., Azimov L.A. Elektrokimyoviy usullar. Toshkent: O'zMU, 2019.

5. Akbarov H.I., Kattaev N.T. Fizikaviy kimyo bo'yicha seminar mashg'ulotlaridan uslubiy qo'llanma (2-qism). Toshkent: O'zMU, 2020.

12. Bayramov V. M. Osnovi ximicheskoy kinetiki i kataliza. M.: "Akademiya", 2003.

13. Gyerashimov Ya.I. Fizicheskaya ximiya. T.1 i 2. M.: «Gosximizdat», 1963.

14. Daniels F., Olbyerti R. Fizicheskaya ximiya. M.: «Mir», 1978.

15. Yeryemin Ye. N. Osnovi ximicheskoy termodinamiki. M.: Visshaya shkola, 1978.

16. Zaxaryevskiy M.S. Kinetika i kataliz. «Leningrad», 1963.

17. Kobayasi N. Vvedenie v nanotexnologiyu. M.: «BINOM». Lab. znaniy, 2005.

18. Krasnov K.S. Fizicheskaya ximiya. M.: «Visshaya shkola». 2001.

19. Krichyevskiy I.R. Ponyatiya i osnovi termodinamiki. M.: «Ximiya», 1970.

20. Krilov O.V. Geterogenniy kataliz. M: «Akademkniga», 2004.

21. Panchyankov G.M., Lyebiyedyev V.P. Ximicheskaya kinetika i kataliz. M.: «Ximiya», 1985.

22. Poltorak O.M. Termodinamika v fizicheskoy ximii. M.: «Visshaya shkola», 1991.

23. Pul C.H., Ouens F. Mir materialov i texnologiy. Nanotexnologii. M.: «Texnosfera», 2004.

24. Salyem R.R. Fizicheskaya ximiya: Nachala teoreticheskoy elektroximii. M.: «Akademiya». 2010.

25. Suzdalyev I.P. Nanotexnologiya: fiziko-ximiya nanoklasterov, nanostruktur i nanomaterialov. M.: «Kom. Kniga», 2006.

26. Tovbin M. V. Fizicheskaya ximiya. Kiev: «Visshaya shkola», 1975.

27. Uaytsayds Dj., Eyglyer D., Andryes R. i dr. Nanotexnologiya v blijayshem desyatiletii. Prognoz napravleniya issledovaniy. M.: «Mir», 2002.

28. Usmonov H.U., Rustamov H.R., Rahimov H.R. Fizikaviy kimyo. Toshkent: O'qituvchi, 1974.

29. Emmanuel N.M., Knorrrye D.G. Kurs ximicheskoy kinetiki. M.: «Visshaya shkola», 1974.

30. Polak L.S., Mixaylov A.S. – Samoorganizatsiya v neravnovesnix fiziko-ximicheskix sistemax, M. izd. "Nauka", 1983.

31. Kronover R.M. – Fraktali i kaos v dinamicheskix sistemax. Osnovi teorii., M. Postmarket, 2000.

32. Stromberg A.G., Sechenko D.P. – Fizicheskaya ximiya, M. Vis.shkola, 2001.