



QQDU JANINDAĞI AYMAQLIQ ORAY

2021

OQÍW METODIKALÍQ KOMPLEKS

FİZİKALIQ XIMYANIŃ ZAMANAGÓY
MASHQALALARI

Sharipova A | f.i.k., docent

**ÓZBEKSTAN RESPUBLIKASI JOQARI HÁM ORTA ARNAWLI
ÓZBEKİSTAN RESPUBLİKASI JOQARI HÁM ORTA ARNAWLI
BILIMLENDIRIW MINİSTİRLİĞİ**

**JOQARI BILIMLENDIRIW SİSTEMASI PEDAGOG HÁM BASSHI
KADRLARDI QAYTA TAYARLAW HÁM OLARDIŃ QÁNIGELİGIN
JETİLISTİRİWDI SHÓLKEMLESTIRIW BAS İLİMIY METODİKALIQ
ORAYI**

**QARAQALPAQ MÁMLEKETLIK UNIVERSİTETİ JANINDAĞI
PEDAGOG KADRLARDI QAYTA TAYARLAW HÁM OLARDIŃ
QÁNIGELİGIN JETİLISTİRİW AYMAQLIQ ORAYI**

“ FİZİKALIQ XIMYANIŃ ZAMANAGÓY MASHQALALARI ”

moduli boyinsha

O Q I W – M E T O D I K A L I Q K O M P L E K S

Qánigeligin jetilistiriw kursı baǵdaru: Ximiya jo’nelisi ushın

Tıńlawshılar kontingenti: Joqarı oqıw orınlarınıń professor-oqıtılıwshıları

Nókis – 2021

Oqıw-metodikalıq kompleks Joqarı hám orta arnawlı bilimlendiriw ministirliginiń 2020 jıl “7”-dekabrdagi 648-sanlı buyrıǵı menen tastıyıqlanǵan úlgili oqıw reje hám bağdarlama tiykarında islep shıǵılǵan.

Dúziwshi:

SHaripova Ayshagul Ibraimovna - Berdaq atındaǵı Qaraqalpaq mámleket universiteti fizikalıq hám kolloid ximiya kafedrası başlıǵı, ximiya pánleri kandidati, dotsent

Pikir bildiriwshi:

Turemuratov Sharibay Naurizbaevich - Ózbekstan Respublikası Pánler Akademiyası Qaraqalpaqstan bólimi Qaraqalpaq tabiyǵiy pánler ilimiý-izertlew institutı Bas Ilimiý xatkeri ximiya pánleri doktorı

Oqıw-metodikalıq kompleks Berdaq atındaǵı Qaraqalpaq mámleketlik universiteti Ilimiý-metodikalıq keńesinde usınıs etilgen (2020 jıl “30”-dekabr 5-sanlı protokol).

MAZMUNI

I.	ISSHI OQIW BAG'DARLAMA	4
II.	MODULDI OQITIWDA PAYDALANATUG'IN INTERAKTIV TA'LIM METODLARI	10
III.	TEORIYALIQ SABAQ MATERIALLARI	13
IV.	AMELIY SABAQ MATERIALLARI	103
V.	KEYSLER BANKI	108
VI.	GLOSSARIY	111
VII.	ADEBIYATLAR DIZIMI	114
VIII.	SIN-PIKIRLER	117

I. ISSHI OQIW BAG'DARLAMA Kirisiw

Usı baǵdarlama rawajlanǵan shet el mámlekетlerdiń joqarı bilimlendirıw tarawında erisen jetiskenlikleri hámde toplaǵan tájiriybeleri tiykarında “ Ximiya” páninen qayta tayarlaw hám bilimlerdi jetilistiriw baylanısdarı ushın tayarlanǵan úlgili oqıw reje a hámde dástur mazmuninan kelip shıqqan halda dúzilgen bolıp, ol zamanagóy talaplar tiykarında qayta tayarlaw hám bilimlerdi jetilistiriw processleriniń mazmunın jetilistiriw hámde joqarı tálım mekemeleri pedagog kadrlarınıń kásiplik tájiriybelerin úzliksız asırıp bariwdı maqset etedi.

Jámiyet rawajlaniwı tek ǵana mámlekет ekonomikalıq potencialınıń joqarılıǵı menen emes, bálki bul potencial hár bir insanniń jetilisiwi hám birgelikte rawajlaniwına qanshellilik baǵdarlandırılǵanlıǵı, innovatsiyalardı ámelde qollanıw menen de ólshenedi. Sonday eken, tálım sisteması natiyjeliligin asırıw, pedagoglardı zamanagóy bilim hámde ámeliy kónlikpe hám ilmiy tájiriybeler menen qurallandırıw, sırt el aldińǵı tájiriybelerin úyreniw hám tálım ámeliyatına nátiyjeni ámelde qollanıw búgingi kúnniń aktual wazıypası bolıp tabıladı.

Házirgi kúnde hár bir basshi xızmetker hám professor - oqıtıwshılar Ximiyaniń zamanagóy jetiskenlikleri menen tanısqan boliwi hám olardı teoriyalıq hám ámeliy qollanıp biliwi kerek.

Bul baǵdarlamada fizikalıq, kolloid hám polimerler ximiyasınıń zamanagóy zárür iskerlik tarawılarındaǵı jetiskenlikleri aytılǵan. Búgingi kúnde joqarı tálım mekemelerinde ilmiy islerdi eń zamanagóy dárejede aparıw, tálım alıwshılardı da aqırǵı tabıslar sheńberinde uyretip bariw aktual wazıypalardan esaplanadı.

Moduldiń maqseti hám wazıypaları

“Fizikalıq ximiyaniń Zamanagóy mashqalaları” moduliniń maqseti: pedagog kadrlardı qayta tayarlaw hám qánigeligin jetilistiriw kursınıń tınlawshıların analiz, analizdı ótkiziw basqıshları, Zamanagóy fizikalıq ximiyaniń mashqalaları hám onı pedagogikalıqalıq iskerlikte qollaw texnologiyası, qarar hám onıń túrleri, qarardı tayarlaw basqıshları, qararlardıń maqseti haqqındaǵı bilimleri jetilistiriwden ibarat. Bul jaǵday óz náwbetinde tınlawshılardıń usı máselege baǵıshlanǵan respublikamız hám sırt el ilimi oraylarda qolǵa kiritilgen tabıslar, zamanagóy ilmiy jónelisler, izertlew modelları menen tanıstırıw hámde olardı óz qánigeligenen kelip shıqqan halda ámeliy qollaw tuwralı bilim hám kónikpelerge iye bolıwın talap etedi.

Moduldiń wazıypaları:

“Fizikalıq ximiyaniń zamanagóy mashqalaları” moduliniń maqseti hám wazıypaları :

pedagog kadrlardı qayta tayarlaw hám qánigeligin jetilistiriw kursınıń tínlawshılarǵa qarar variantların tayarlawushın sistemalı analiz ótkiziwdiń maqset hám wazıypaları, onı ámelge asırıwda qollanılatuǵın usıllar haqqında anıq bilimlerdi payda etiw;

- pedagog kadrlardı qayta tayarlawhám qánigeligin jetilistiriwkursınıń tínlawshılarǵa sistema hám onın turleri, Zamanagóy fizikalıq ximiyanıń maqseti hám qollanılatuǵın metodlar haqqında anıq informatsiya berip, ótkiziw usılların modelleri menen tanıstırıw;

- pedagog kadrlardı qayta tayarlawhám qánigeligin jetilistiriwkursınıń tínlawshılarǵa alınatuǵın nátiyjelerdi tálım-tárbiya protsessinde qollawtexnologiyaların kórsetiw;

- pedagog kadrlardı qayta tayarlawhám qánigeligin jetilistiriwkursınıń tínlawshılarǵa qarar hám onıń turleri, qarardı tayarlawda informatsiya hám basqa faktorlardıń tásiri, informatsiyani jámlewhám saralawda qollanılatuǵın metodlar haqqında anıq maǵlıwmat beriw;

- pedagog kadrlardı qayta tayarlawhám qánigeligin jetilistiriwkursınıń tínlawshılarǵa pedagogikalıqalıq mashqalanı payda bolıwı, pedagog hám bilimlendirıw mekemesin máplerin inabatqa alınıwı haqqında maǵlıwmat beriw.

Modul boyınsha tínlawshılardıń bilimi, kónlikpesi, ilmiy tájriybesi hám kompetensiýalarına qoyılatuǵın talaplar

“Zamanagóy fizikalıq ximiya” modulın ózlestiriw processinde ámelge asırılatuǵın máseleler tómendegishe:

Tínlawshı :

- ximiya tarawı boyınsha Respublikada ilimiy-izertlew jumısların rawajlandırıwdıń tiykarǵı baylanısdarları hám olardıń mánisi;

-jańa innovciyalıq hám pedagogikalıq texnologiyalardı hám olardıń xalıq aralıq salıstırıw analizi;

-ximiya tarawına tiyisli jańa teoriyalıq kóz-qaraslar hám konsepsiyalardı, ilimiy nátiyjeler, ilimiy ádebiyatlar yamasa ilimiy-izertlew joybarların analiz etiwi;

-ximiya tarawına tiyisli ámeliy hám teoriyalıq máselelerin sheshiw, jańa texnologiyalardı hám baǵdarlamalar paketlerin qollawı ;

-ótkerilip atırǵan ilimiy-izertlew rejeleri teması boyınsha modeller, algoritmler, metodlardı izertlewi hám islep shıǵıwı ;

-ilimiy-texnikalıq esabatlar dúziw, izertlewler teması boyınsha ilimiy túsındırıwlerdi islep shıǵıw, referat hám bibliografiyalardı dúziw haqqında bilimlerge ıye bolıwı;

Tínlawshı :

- oqıw pánlerin oqıtıw metodikasın tolıq úyreniw;

-ximiya hám ximiyalıq texnologiya tarawında informaciya texnologiyaları járdeminde ózbetinshe türde jańa bilim hám ámeliy kónlikpelerdi iyelewi hámde olardan ámeliy paydalana alıw qábiletine iye bolıwı;

-jańa ideyalardı jaratıw hám ilimiý-izertlew jumısların ózbetinshe aparıw qábiletine hámde ilimiý jámáátte islewi;

-óziniń intellektuallıq hám mádeniyatlıq dárejesin jetilistiriw qábiletine iye bolıwı hám óziniń ruwxıy hám fizikalıq rawajlanıwına jetisiwi;

-zamanagóy informaciya hám pedagogikalıq texnologiyalardan paydalanıp, traditsiyaǵa tán bolmaǵan oqıw shınıǵıwlарın ótkeriw kónlikpe hám ilmiy tájriybelerin iyelewi;

Tıńlawshı:

-ximiya tarawında kásiplik jumıs alıp bariw ushın zárúr bolǵan bilim, kónlikpe, ilmiy tájriybe hám jeke sıpatlarǵa iye bolıw;

-ilimiý-izertlewde innovciyalıq iskerlik;

-islep shıǵarıwda iskerlik;

-baylanısqı kirisiw hám ózbetinshe iskerlikti shólkemlestiriw maydanınan kompetensiyalardı iyelewi kerek.

Moduldı shólkemlestiriw hám ótkeriw boyınsha usınıslar

“Fizikalıq ximiyaniń zamanagóy mashqalalari” modulu lekciya hám ámeliy shınıǵıwlar formasında alıp barıladi.

Kurstı oqıtıw processinde tálimniń zamanagóy usılları, informacion-texnologiyaların qollanılıwı názerde tutılǵan:

- lekciya sabaqlarında zamanagóy kompyuter texnologiyaları járdeminde prezentaciya hám elektron-didaktik texnologiyalardan paydalanıw;

- ótkıziletugın ámeliy shınıǵıwlarda texnikalıq qurallardan, ekspress-sorawlar, test sorawları, intellektual hújim, gruppalı pikirlew, kishi gruppalar menen islew hám basqa interaktiv tálim usılların qollaw názerde tutıladı.

Moduldıń oqıw rejedegi basqa modullar menen baylanıslılığı

“Fizikalıq ximiyaniń zamanagóy mashqalalari” modulu oqıw rejedegi birinshi blok hám qánigelik pánleriniń barlıq tarawları menen ajıralmas baylanısqan halda pedagoglardiń ulıwma tayarlıq dárejesin asırıwǵa xızmet etedi.

Moduldıń joqarı tálimdegi orı

Moduldı ózlestiriw arqalı tıńlawshılar tálim procesin shólkemlestiriwde texnologiyalıq usıł tiykarların hám bul boyınsha eń aldıńǵı tájiriybelerdi úyrenedi, olardı analiz etiw, ámelde qollaw hám bahalawǵa tiyisli kásiplik kompetentlikke iye boladı.

Modul boyinsha saatlar bólistiriwi

№	Modul temalari	Tińlawshınıń oqıw júklemesi, saat			
		Hámmesi	Auditoriya oqıw júklemesi		
			Jami	Leksiya	sonnan Ámeliy shnígw
1.	Fizikalıq ximiyaniń zamanagóy túsinikleri hám tiykarǵı nızamları. Izertlewlerde zamanagóy fizik ximiyalıq usıllar. Termodinamika nızamlarına baylanıslı máseleler islew.	6	6	2	4
2.	Ximiyalıq termodinamika. Termodinamik potensiallar, xarakteristik funksiyalar hám olar ortasındaǵı qatnaslar. Ximiyalıq potensial. Termodinamika nızamları túrli fizik-ximiyalıq protsesslerge qollanıw. Fazalıq teńsarmaqlıq. Gibbs energiyası hám ximiyalıq potensial temasında máseleler tarqatıp alıw.	8	8	2	6
3.	Eritpeler termodinamikası. Elektroximiyalıq protsessler termodinamikası. Ximiyalıq kinetika hám kataliz mashqalaları. Statistik termodinamika. Teńsarmaqlıqta bolmaǵan protsessler termodinamikası.	6	6	2	4
	Jami	20	20	6	14

LEKSIYA MAZMUNI

Fizikalıq ximiyaniń zamanagóy mashqalaları.

1-tema : Fizikalıq ximiyaniń zamanagóy túsinikleri hám tiykarǵı nızamları. Izertlewlerde zamanagóy fizik ximiyalıq usıllar.

reje:

1. 1. Fizikalıq ximiyaniń zamanagóy túsinikleri.,
1. 2. Fizikalıq ximiyaniń tiykarǵı nızamları
1. 3. Izertlewlerde zamanagóy fizik ximiyalıq usıllar

2-tema: Ximiyalıq termodinamika. Termodinamik potensiallar, xarakteristik funksiyalar hám olar ortasındağı qatnaslar. Ximiyalıq potensial. Termodinamika nızamları túrli fizik-ximiyalıq protsesslerge qollanıw. Fazalıq teńsarmaqlıq.
reje:

1. Gibbs hám Gelmgols energiyalari
2. Xarakteristik funksiyalar
3. Ximiyalıq potensial
4. Parsial molyar shamalar. Gibbs-Dyugem teńlemesi
5. Fazalıq teńsarmaqlıq.

3-tema: Eritpeler termodinamikası. Elektroximiyalıq protsessler termodinamikası. Ximiyalıq kinetika hám kataliz mashqalaları. Statistik termodinamika. Teńsarmaqlıqta bolmaǵan protsessler termodinamikası.
Reje:

1. Eritpelerdiń termodinamikalıq kóz-qarastan taypalanıwı
2. Elektroximiyalıq protsessler termodinamikası.
3. Ximiyalıq kinetika hám kataliz mashqalaları.
4. Statistik termodinamika.

AMELIY SHINIG'IWLAR MAZMUNI

1-ámeliy sabaq:

Termodinamika nızamlarına baylanıslı máseleler islew.

Ishki energiya hám termodinamikanıń birinshi nızamı, entalpiya, qaytımılı hám qaytımsız processler ushın termodinamikanıń ekinshi nızamı, túrli processlerde entropiyaniń ózgeriwi, termodinamikanıń úshinshi nızamı boyınsha máseleler islew arqalı ótilgen temalardı bekkemlew.

2-ámeliy sabaq:

Gibbs energiyası hám ximiyalıq potensial temasında máseleler tarqatıp alıw.

Gibbs hám Gelmgols energiyaleri, xarakteristik funksiyalar, ximiyalıq potensial, parsial molyar shamalar, Gibbs-Dyugem teńlemesi hám ushiwshańlıq temalarında túrli máseleler islewdi úyreniw hám analiz qılıw arqalı buǵan baylanıslı bilim hám ilmiy tájriybeleri bekkem ózlestiriw.

3-ámeliy sabaq:

Statistik termodinamika. Teńsarmaqlıqta bolmaǵan protsessler termodinamikası.

Statistik termodinamika, Bolman teńlemesi, statistik tábiyat, termodinamikanıń 2-shi nızamı, termodinamik funksiyalar, jaǵdaylar, boyınsha

jiyindilar, sıziqlı termodinamika, ilgeileme, terbelme háreketler.metall ionı, eritpe, potensal ayırması,elektrolit, elektrod, zaryad, shkala, konsentratsion element, kinetika, tezlik, turi hám keri reaksiya, massalar tásir nızamı, tezlik konstanta, faktorlar, kinetik teńleme

Oqıtıl formaları

Usı moduldı oqıtıl processinde tálimdiń zamanagóy metodları, pedagogikalıq texnologiyalar hám informacion-kommunikaciya texnologiyaları qollanılıwı názerde tutılǵan :

lekciya sabaqlarında zamanagóy kompyuter texnologiyaları járdeminde prezentatsion hám interaktiv pedagogikalıq (Intellektual hujim, Venn diagramması, konseptual keste) usıl hám texnologiyalardan paydalanylادı ;

ótkeriletugın ámeliy shınıǵıwlarda texnikalıq qurallardan, grafik organayzerlardan, keyslardan paydalaniw, gruppalı pikirlew, kishi gruppalar menen islew, blits-sorawlardan hám basqa interaktiv tálim usılların qollaw názerde tutılaǵı.

BAHALAW KRITERIYASI

№	Oqıtıl -tapsırma túrları	Maksimal ball 2,5	Bahalaw kriteriyası		
			" úlgılı" 2,2-2,5	" jaqsi" 1,8-2,1	" orta" 1,4-1,7
1.	Test-sınaq tapsırmaların orınlaw	0,5	0,4-0,5	0,34-0,44	0,28-0,3
2.	Oqıtıl -reje jumısların orınlaw	1	0,9-1	0,73-0,83	0,56-0,7
3.	Ózbetinshe jumıs tapsırmaların orınlaw	1	0,9-1	0,73-0,83	0,56-0,7

II. MODULDI OQITIWDA PAYDALANATUG'IN INTERAKTIV TA'LIM METODLARI

Keys-stadi” metodi

«Keys-stadi» - anglican sóz bolıp, («case» - anıq jaǵday, hádiyse, «stadi» - úyreniw, analiz qılıw) anıq jaǵdaylardı úyreniw, analiz qılıw tiykarında oqıtıwdı ámelge asırıwǵa qaratılǵan metod esaplanadı. Usı metod daslep 1921 jıl Garvard universitetinde ámeliy jaǵdaylardan ekonomikalıq basqarıw pánlerin úyreniwde paydalaniw tártibinde qollanılǵan. Keysda ashıq informaciyalardan yamasa anıq waqıya -hádiyseden analiz ushin paydalaniw múmkın. Keys háreketleri tómendegilerdi óz ishine aladı : Kim (Who), Qashan (When), Qayda (Where), Ne ushin (Why), Qanday (How), Ne nátijeye (What).

«Keys metod»ın ámelge asırıw basqışhları

Jumis basqışhları	Iskerlik forması hám mazmuni
1-basqışh: Keys hám onıń informaciya támiynatı menen tanıstırıw	Jeke tártiptegi audio-vizual jumis keys penen tanısıw (tekstli, audio yamasa media formada); xabardı ulıwmalastırıw xabar analizi; mashqalalardı anıqlaw
2-basqışh: Keysti anıqlastırıw hám oqıw tapsırmazı belgilew	individual hám gruppada islew; mashqalalardıń aktuallıq ierarxiyasın anıqlaw; tiykarǵı mashqalalı jaǵdaydı belgilew;
3-basqışh: Keysdegi tiykarǵı mashqalanı analiz etiw arqalı oqıw tapsırmasınıń sheshimin izlew, sheshiw jolların islep shıǵıw	individual hám gruppada islew; paydalı sheshim jolların islep shıǵıw ; har bir sheshimniń múmkinshilikleri hám tosqınlıqların analiz qılıw; paydalı sheshimlerdi tańlaw;
4-basqışh: Keys sheshimin qáliplestiriw hám tiykarlaw, prezentaciya.	Jeke hám gruppada islew; Paydalı variantlardi ámelde qollaw; imkoniyatların tiykarlaw; Ameliy reje prezentaciyasın tayarlaw; juwmaq hám jaǵday sheshiminiń ámeliy aspektlarini kórsetip beriw

Keysti islew basqışları hám tapsırmalar:

- Kestegi mashqalanı keltirip shıǵargan tiykarǵı sebeplerdi belgileń (jeke hám kishi gruppada)
- Mobil ilovani iske túsıriw ushın islenetuǵın jumıslardıń izbeliǵin belgileń (juplıqlar isleytuǵın jumıs)

«Assesment» metodi

Metodtıń maqseti: usı metod tálım alıwshılardıń bilim dárejesin bahalaw, baqlaw, ózlestiriw kórsetkishi hám ámeliy kónlikpelerin tekseriwge qaratılǵan. Usı texnika arqalı tálım alıwshılardıń biliw iskerligi túrli jónelisler (test, ámeliy kónlikpeler, mashqalalı jaǵdaylar shınıǵıwı, salıstırıw analiz, simptomlardı anıqlaw) boyınsha diagnoz etiledi hám bahalanadı.

Metodtı ámelge asırıw tártibi:

«Assesment» lerden lekciya sabaqlarında studentlerdiń yamasa qatnasıwshıslardıń ámeldegi bilim dárejesin úyreniwde, jańa maǵlıwmatlardı bayanlawda, seminar, ámeliy shınıǵıwlarda bolsa tema yamasa maǵlıwmatlardı ózlestiriw dárejesin bahalaw, sonıń menen birge, óz-ózin bahalaw maqsetinde individual formada paydalaniw usınıs etiledi. Sondayaq, oqıtıwshınıń dóretiwshilik qatnası hámde oqıw maqsetlerinen kelip shıǵıp, assesmentke qosımsıha tapsırmalardı kiritiw mümkin.

Assesment metodına tiyisli testler

Termodinamika 1-nızamınıń integral kórinisi	$\delta Q = dU + \delta W$	$Q = \Delta U + W^*$	$\delta Q = dU + pdV$	$\delta Q = hdp + C_p dT$
Termik koefficiyentler degen ne?	h, l	T, Q	α, β, γ^*	α, β, Q
Kalorik koefficiyentler degen ne?	C_v, C_p, χ	l, h, C_v	h, C_v, C_p	$l, h, C_v, C_p, \chi, \lambda^*$
Ideal gaz jaǵday teńlemesiniń differensial kórinisi	$(\partial V/\partial p)T$	$(\partial V/\partial p)T(\partial p/\partial T)_v$	$(\partial V/\partial p)T(\partial p/\partial T)_v(\partial T/\partial V)_p = -I^*$	$(\partial p/\partial T)_v(\partial T/\partial V)_p$
Termodinamika 1-nızamın kalorik koefficiyentler	$\delta Q = hdp + C_p dT;$	$\delta Q = hdp + C_p dT;$ $\delta Q = ldV +$	$\delta Q = ldV + S_v dT$	$\delta Q = dU + \delta W$

arqalı ańlatpası		$S_v dT^*$		
Termik keńeyiw koefficyenti	$(\partial V/\partial T)_p \cdot I/V_0^*$	$(\partial Q/\partial V)T$	$(\partial U/\partial V)T$	$-(\partial V/\partial p)T$
<i>Basimní artiw koefficyenti</i>	$-(\partial V/\partial p)T \cdot I/V_0^*$	$(\partial r/\partial T)_v \cdot I/p_0^*$	$(\partial Q/\partial V)T$	$(\partial U/\partial V)T$
Izotermik qısılıw koefficyenti	$(\partial U/\partial V)T$	$(\partial Q/\partial V)T$	$-(\partial V/\partial p)T \cdot I/V_0^*$	$(\partial V/\partial T)_p$
Denení izotermik keńeyiw issılığı	$(\partial Q/\partial V)T^*$	$S_v dT$	$C_p dT$	$(\partial r/\partial T)_v$
Ishki basım túsiniği	$(\partial V/\partial T)_p$	$(\partial U/\partial V)T^*$	$(\partial Q/\partial V)T$	$-(\partial V/\partial p)T$

«Túsinikler analizi» metodi

Metodtın maqseti: usı metod studentler yamasa qatnasiwshıslardı tema boyınsa tayansh túsiniklerdi ózlestiriw dárejesin aniqlaw, óz bilimlerin ózbetinshe túrde tekseriw, bahalaw, sonıń menen birge, jańa tema boyınsa dáslepki bilimler dárejesin diagnoz qılıw maqsetinde qollanıladı.

Metodtı ámelge asırıw tártibi:

- qatnasiwshılar shınıǵıw qaǵıydaları menen tanıstırıldı ;
- oqıwshılarǵa temaǵa yamasa bapqa tiyisli bolǵan sózler, túsinikler atı túsirilgen tarqatpalar beriledi (individual yamasa gruppalı tártipte);
- oqiwshılarǵa usı túsinikler qanday mánis ańlatıwı, qashan, qanday jaǵdaylarda qollanılıwı haqqında jazba maǵlıwmat beredi;
- belgilengen waqıt tawsılǵannan keyin, oqıtıwshı berilgen túsiniklerdiń tuwrı hám tolıq aniqlamasın oqıp esittiredi yamasa slayd arqalı kórsetip beredi;
- har bir qatnasiwshı berilgen tuwrı juwaplar menen óziniń jeke pilirin salıstırıdı, parqların aniqlaydı hám óz bilim dárejesin tekserip, bahalaydı.

Mısal: glossariyda keltirilgen túsiniklerdi analiz qılıw tiykarında fundamental bilimdi iyelew, temanı tuwrı túsinip barıw hám máselelerdiń sheshiminiń gnoselogik túbir arqalı, túsinikti analiz arqalı qálipestiriw.

III. LEKCIYA MATERIALLARI

1-TEMA. Fizikalıq ximiyaniń zamanagóy túsinikleri hám tiykarǵı nızamları.

REJE:

1. 1. Fizikalıq ximiyaniń zamanagóy túsinikleri.,
1. 2. Fizikalıq ximiyaniń tiykarǵı nızamları
1. 3. Izertlewlerde zamanagóy fizik ximiyalıq usıllar

Tayansh sózler: issılıq, temperatura, jumıs, ishki energiya, issılıq siyumlılığı, termodinamik sistema, klassik termodinamika, ximiyalıq termodinamika, statistikalıq termodinamika, teń salmaqlı emes processler termodinamikası, matematikalıq apparat, termodinamika nızamları, Karateodori Principi, Karno sikli, entropiya, entalpiya, Nernst teoreması, Plank postulati. fizik ximiyalıq usıllar

1.1. Fizikalıq ximiyaniń zamanagóy túsinikleri

«Fizikalıq ximiya» ximiyalıq mashqalalardi sheshiwde termodinamik usıllardı qollaw menen baylanıshlı türde XX ásırdań basında pán retinde payda bolǵan.

Temperaturanı túsiniw deregi-ıssılıqtı «seziw» bolıp tabıladı. Íssılıqtı «seziw» arqalı anıqlaw adamdı aldap qoyıwı mümkin, degen pikirler nadurıs ekenligin tómendegi tájiriyyeden biliwimiz mümkin. Bir qolımızdı ıssi suwlı, ekinshisin suwıq suwlı ıdisqa salayıq , keyininen eki qolımızdı ıssi hám suwıq suw aralastırıp jiberilgen ıdisqa tiqayliksalayıq. Birinshi qolımız ushın suw suwıq bolıp túyilse, ekinshisi ushın ıssi bolıp túyiledi. Bul tájiriyye haqqında pikir júrgizgen ullı A. Eynshteyn ıssılıq sezimlerimizdiń isenimsizligi haqqındaǵı pikirdi aytqan. Biraq, tájiriyyeniń nadurıs qoyılǵanlıǵın sonday úlken alım da názerge almaǵan eken. Úsh ıdisdaǵı suw menen ótkerilgen tájiriyyede eki qolımızda, álbette, túrlishe ıssılıq sezimleri boladı. Lekin temperaturanı ólshev yamasa ol haqqında oylaw ushın tájiriyybeni bunday ótkeriw ulıwma nadurıs bolıp tabıladı. Usı tájiriyybediń qátesi nede? Temperaturanı termometr járdeminde ólshegenimizde de termometr degi suyuqlıq háreketten toqtaǵanǵa shekem kútiwimiz shárt. Sonda eki termometr de úshinshi ıdisdaǵı suwdiń temperaturasın birdey kórsetedi. Termometrde temperaturanı ólshep atırǵanımızda qollawımız zárür bolǵan tártipti qolımız arqalı tájiriyye ótkerip atırǵanımızdada qollanıw shárt esaplanadi.

Birinshi termometrdi Italiyalıq alım G. Galiley jaratqan bolıp, onı termoskop dep ataǵan hám ol jaǵdayda termometrik zat retinde hawa alıńǵan. Termometrik shkala ele oylap tabılmaǵanı sebepli, bir temperaturanı ekinshisine salıstırıw

usılınan paydalanylğan. Keyin G. Galiley shákirtleri menen birge házirgi termometrlerge uqsas termometrdi jarattı hám termometrik shkala dúziw ushın eki turaqlı noqatlardı: tómen noqat retinde qordıń hám joqarı noqat retinde haywanlar denesiniń temperaturaların usınıs etdi. Farengreyt tárepinen kiritilgen termometrde (1714) tómen noqat retinde muz, duz hám nashatrdın aralaspası alıńgan hám bul temperatura jasalma túrde erisiw múnkin bolǵan eń tómen temperatura, dep esaplanǵan hám nol retinde qabil etilgen. Joqarı turaqlı noqat retinde adam denesiniń temperaturası alıńgan bolıp, onı Farengreyt 12 dep belgiledi. Eki turaqlı noqatlar aralığı 12 teń bólímlege bólingen hám tap sonday teń bólímler turaqlı noqatlardıń eki tárepine de belgilengen. Keyinirek, hár bir gradustıń ma`nisin qolaylı qılıw maqsetinde, bul sanlar 8 ge kóbeytirildi. Sonnan keyin, jańa shkala boyıńsha suwdıń qatiw temperaturası 32°F ga (0°C), qaynaw temperaturası bolsa, 212°F ga (100°C) teń boldı : $1\text{ F} = 5/9\text{ C}$ hám Farengreytdan Celsiyge ótiw $\text{C} = 5/9(\text{F}-32)$ munasábet arqalı ámelge asırıladı.

Júdá zárúrli juwmaqlarǵa alıp kelgen izertlewlerdi 1817- jılda Dyulong hám Pti ámelge asırıǵan. Olar termometrik zat retinde hawa, sınap, temir, mıs hám shıyshelardi qollap, termometrik zattıń kólemi júzden bir bólekke asıwın [usı zat suyiqlanıp atırǵan muz benen (hámme zatlar ushın 0°) hám atmosfera basımı astındıǵı qaynap atırǵan suw menen (hámme zatlar ushın 100°) termik teń salmaqlılıqqa kelgen sharayatlarda], termometrik shkalanıń bir gradusı menen salıstırıǵan. Túrli termometrik zatlar salıńgan termometrler qanday da sistema menen termik teń salmaqlılıq sharayatında birdey jaǵdaydıń ózinde túrli temperaturalardı kórsetdi. Sonday eken, termometrik shkalanı dúziwdiń Principi birdey bolǵan táǵdirde de temperaturalıń san ma`niyi termometrik zatqa baylanıslı.Tek gaz termometrleriniń kórsetiwi gazdıń tábiyǵiyatına derlik baylanıslı emes.

Házirgi termometrlerdiń kóphılıgide termometrik suyiqliq retinde sınap isletiledi. Shkala normal basımdaǵı suwdıń qatiw hám qaynaw temperaturaları boyıńsha belgilenedi. Farengeytiń zamanagóy termometrlerinde adam denesiniń temperaturası (awızda ólshengende) 96° ti emes, bálki $98,6^{\circ}$ ti kórsetedi. Ilimiy izertlewlerde isletilip atırǵan zamanagóy termometr shved alımı Celsiy (1742) tárepinen jaratılǵan. Bul jaǵdayda turaqlı noqatlar retinde 1 *atm.* basım astındıǵı suwdıń qatiw (0°) hám qaynaw (100°) temperaturaları alıńgan. Sol sebepli eski xalıq aralıq shkala -Celsiy shkalası júz graduslı shkala dep ataladı. Házirgi künde ekinshi temperaturalar shkalası da ámeliyatda qollanıladı : 1954- jılda usınıs etilgen temperaturalardıń absolyut termodinamik shkalası boyıńsha tiykarǵı reper (tayansh) noqat retinde suwdıń úshlemshi noqatı alıńgan hám ol anıq $273,160^{\circ}\text{K}$ ǵa teń dep belgilengen. Sonday etip, zamanagóy temperatura shkalası bir turaqlı noqatqa tiykarlangan (ekinshi noqat absolyut nol bolıp tabıladı). Bir ǵana reper

noqatqa tiykarlanǵan temperatura shkalasınıń Principial abzallıǵın birinshi bolıp Tomson (Kelvin) 1854- jılda aytqan jáne bul pikirdiń tuwrılıǵı tek 100 jıldan keyin ǵana tán alıngan. Usınıń sebebinen, temperaturalardıń absolyut termodinamik shkalası Kelvin shkalası dep ataladı. Celsiy shkalasınıń 0°C gradusı Kelvin boyınsa anıq $273,15\text{ K}$ ga sáykes keledi. Kelvin shkalasınıń hár bir gradusı absolyut noldtn suwdıń úshlemshi noqatına shekem bolǵan temperaturalar intervalınıń $1/273,15$ bólegin quraydı. Eń jańa izertlewlerdiń kórsetiwishe, temperaturalardıń absolyut termodinamik shkalası boyınsa suwdıń normal qaynaw temperaturası $373,148\text{ K}$ ga, Celsiy shkalasınıń nol noqati menen suwdıń normal qaynaw temperaturası arasındaǵı interval bolsa, anıq 100 K ǵa emes, bálki $99,998\text{ K}$ ǵa teń. Termodinamikanıń ekinshi nızamı tiykarında keltirip shıgarılǵan termodinamik shkala hám ideal gazdıń temperaturalar shkalası bir-biri menen sáykes keliwin kórsetip beriw mümkin. Sonday eken, ideal gazzlardıń qásiyetlerine baylanıstırımaǵan halda, olar tiykarındaǵı temperatura shkalasınan paydalaniw mümkin.

Házir qollanılıp atırǵan termometrlerdi sazlaw standart gaz termometrleri járdeminde ámelge asırıladı, sebebi vodorod hám geliy gazları keń temperaturalar aralığında ideal gaz nızamlarına boysınadısd. Bul eki temperaturalar shkalası bir-birinen ózbetinshe türde anıqlanǵan bolıp, 1 atm basım astındaǵı muzdıń suyuqlanıw hám suwdıń qaynaw temperaturaları aralığında Kelvin shkalasındaǵı TK menen Celsiy shkalasındaǵı $t^{\circ}\text{C}$ arasındaǵı baylanıslılıq $T=273,15+t$ teńleme arqalı úlken anıqlıqta kórsetiledi. Bul teńleme Sharl hám Gey-Lyussak nızamınıń $V=V_0(1+bt)$ teńlemesine ekvivalent bolıp tabıladı (bul teńlemede $b=1/273$). Termometrik zat retinde ideal gazzardı qollap, termometrik shkalanı dúziw mümkinshiliǵı bolǵanlıǵınıń áhmiyeti kútá úlken bolıp tabıladı. Negizi ideal gazzlardıń nızamlarınan absolyut nol temperaturanıń bar ekenligi haqqındaǵı túsinik payda bolǵan, bul bolsa absolyut temperatura haqqındaǵı túsinikiń kiritiliwine alıp kelgen. Gey-Lyussak gazzlardıń termik keńeyiw nızamın ashıp atırǵanda temperaturanı ólshewde Celsiy shkalalı sınap termometrinen paydalangan. Joqarı temperaturalarda sınap hám gaz termometrleriniń kórsetkishleri arasındaǵı parq artıp, Gey-Lyussak nızamı barǵan sayın shamalıq bolıp baradı.

Termometriń jaratılıwı termik teń salmaqlılıq haqqındaǵı nızamnıń jańalıq ashılıwına alıp keldi. Termik teń salmaqlılıq haqqındaǵı nızam termodinamikanıń nolinshi nızamı bolıp tabıladı. Temperaturanı termometrler járdeminde ólshew bul nızamnıń qollanıwına bir mísal bolıp tabıladı.

Termometrik parametr retinde temperaturaǵa baylanıslı bolǵan hár qanday fizikalıq shama alınbaydı. Onıń ushın saylanǵan funksiya úzliksiz, alıngan nátiyjeler qayta tákirarlanıwshı hám ólshew ushın qolaylı bolıwı kerek. Bunday funksiyalar retinde turaqlı basım daǵı deneniń kólemi, turaqlı kólem degi deneniń

basımı, elektr ótkezgishlik, termoelektr jurgiziwshi kúsh siyaqlı parametrlər alınadı. Turaqlı temperaturanıń etalonı, yaǵniy reper noqatlar retinde fazalıq ótiw temperaturalarınan paydalanyladi. Temperaturalardıń hár qanday empirik shkalasın dúziw ushın tómendegi shártlerden paydalanyladi : gradustıń ólshemi eki reper temperatura noqatlari arasındań parqtıń ma`nisi boyinsha alınadı ; empirik shkalalarda nol temperaturanıń jaǵdayı májbúriy bolıp tabıladi; bul temperaturalar intervalında termometrik funksiya sıziqlı dep qabil etiledi. Biraq termometrik funksiyalardıń kóbisi sıziqlı emes, sonıń sebebinen teoriyalıq termodinamikada temperaturalardıń empirik shkalası qollanılmaydi.

1954 jılda qabil etilgen termodinamik shkala házirgi basqıshta temperaturalardıń absolyut shkalasına eń anıq jaqınlasıw bolıp tabıladi. Reper temperaturaları san mánisleriniń bunday ózgeriwshenliginiń aldın alıw ushın reper noqatlardan birewiniń ma`nisin turaqlı dep qabıllawǵa qarar etildi. Bunday noqat retinde suwdıń úshlemshi noqatı temperaturasınan paydalanylidi. Gaz termometri menen islew anıqlığı artıp barıwına qaray basqa barlıq reper noqatlari temperaturalarınıń san bahaları úzliksız ózgertirilip atır. 1968 jılda temperaturalardıń etalon noqatlari retinde vodorodtıń úshlemshi noqatınan baslap altınıń suyiqlanıw temperaturasına shekem bolǵan aralıqtı óz ishine alıwshı on eki basqa reper noqatlarınınan paydalaniw usınıs etilgen.

Temperaturanı fizikalıq shama retinde anıqlaw túrli processler ushın ıssılıq hám issiliqtı anıqlaw menen baylanıslı. Zattiń túrli fazalıq jaǵdaylardań individual ózgesheliklerin jaǵday teńlemesi dep atalıwshı $p(V,T)$ funksiyaniń kórinisi belgileydi. Házirgi kunde júdá kóp túrli kórinistegi jaǵday teńlemeleri qollanıladı.

Termodinamik sistema materiallıq bolmıstıń haqıqıy yamasa qıyalıy shegara sirt penen ajıratılǵan makroskopik bólegi bolıp tabıladi. Termodinamika júdá kóp bólekshelerden ibarat bolǵan sistemalardı úyrenedi. Bólek molekulalar, atomlar yamasa elementar bólekshelere salıstırǵanda termodinamikanı qollap bolmaydı. Eger sistemaniń sırtqı ortalıq penen hesh qanday óz-ara tásirleniwi bolmasa, bunday sistema izolyasiyalangan (sırtqı ortalıqtan ajıratılǵan) dep ataladı. Eger shegaradan zat almasınıwı bayqalsa, ol jaǵdayda sistema ashıq boladı, keri jaǵdayda, yaǵniy hesh qanday zat shegara arqalı ótpese , ol jaǵdayda jabıq sistema dep ataladı. Izolyasiyalangan sistemadan ayriqsha türde jabıq sistema sırtqı ortalıq penen enerjiya almaslawı mümkin.

Eger sistema barlıq noqatlarda bir jınslı bolsa, ol gomogen dep ataladı, keri jaǵdayda fazalar haqqında sóz júritiledi. Bir neshe fazalardan dúzilgen sistema geterogen dep ataladı. Sistemaniń basqa bólimlerinen sirt shegarası menen ajıratılǵan gomogen sistemaniń bir jınslı gomogen material bólimlerdiń kompleksine faza dep ataladı. Sistemaniń xarakteristikalaytuǵın fizikalıq hám ximiyalıq ózgesheliklerdiń kompleksi sistemaniń jaǵdayı bolıp tabıladi.

Termodinamik sistema jaǵdaydılın termodinamik parametrleri (T , P , V , C , U , S hám basqalar) menen xarakterlenedi. Termodinamikanıń tiykarǵı nızamların túsiniw hám aytıwdı támiyinleytuǵın ulıwma belgilerine qaray termodinamik parametrlər klasslarǵa birlestirilgen. San mánisleri jaǵınan turaqlı ximiyalıq quramlı sistemaniń massasına proporsional bolǵan termodinamik parametrlər ekstensiv parametrlər dep ataladı. Ekstensiv parametrlerge kólem (V), massa (m), elektr zaryadınıń muǵdarı (Z), ishki energiya (U), entropiya (S) hám basqalar misal boladı. San mánisleri jaǵınan sistemaniń massasına baylanıslı bolmaǵan parametrlər intensiv parametrlər dep ataladı. Intensiv parametrlerge basım, temperatura, elektr zaryadınıń potensialı, salıstırma ekstensiv shamalar (zattıń birlik muǵdarı ushın alıńǵan) hámde barlıq ulıwmalasqan kúshler kireti. Ulıwmalasqan kúshler hám ulıwmalasqan koordinatalar da termodinamik parametrlər bolıp, mexanik kúsh (yamasa basım), elektr potensialı, ximiyalıq potensial hám basqalar ulıwmalasqan kúshlerge hám geometriyalıq koordinata, kólem, zaryad, belgili komponenttiń massası ulıwmalasqan koordinatalarǵa kireti. Termodinamik parametrlərdiń hátte birewiniń ózgeriwi menen baylanıslı bolǵan sistemadaǵı hár qanday ózgeris termodinamik process dep ataladı. Eger parametrdiń ózgeriwi tek baslangısh hám aqırǵı jaǵdaylaraǵa baylanıslı bolıp, processtiń jolına baylanıslı bolmasa, bunday parametr jaǵday funksiyası dep ataladı.

Temperatura -termometriyada aniqlanatuǵın obiekt, onı tikkeley ólshep bolmaydı, tek ıssılaw yamasa suwıqlaw dene haqqında túsiniq payda qılıw mümkin. Temperatura sistema bóleksheleriniń ortasha kinetik energiyası bolıp, deneniń qanshelli ısitılǵanlıǵın ólshemi bolıp tabıladı. Ol temperaturaǵa baylanıslı bolǵan basqa fizikalıq parametrlərdiń san mánisleri boyınsha aniqlanadı, bul bolsa, joqarıda aytıp ótkenimizdey, empirik temperatura shkalaların dúziwdiń tiykarı etip alıńǵan bolıp tabıladı.

Íssılıq-zattıń temperaturası, massası hám tábiyǵiyatına baylanıslı bolǵan shama bolıp, ayrim bóleksheniń kinetik energiyasın belgileydi. Sistemaǵa ıssılıq berilgende, molekulalardıń ortasha kinetik energiyası artıwı esabına, sistemaniń temperaturası artadı. Demek ıssılıq energiya beriwdiń bir turi bolıp tabıladı. Sistemaǵa berilgen ıssılıq barlıq waqıtta da temperaturanı asırmayıdı. Misalı, muz suyıqlanıp atırǵanda yamasa suw qaynap atırǵanda sistemaǵa ıssılıq beriw temperaturanı ózgertpeydi hám process turaqlı temperaturada baradı, bunda sistemadaǵı molekulalardıń ortasha kinetik energiyası ózgermeydi tek potensial energiyası artadı. Bul ıssılıq muzdiń kristall torın buziwǵa yamasa suwdı puwlandırıwǵa sarplanadı (eski ádebiyatlarda «jasırın ıssılıq»dep atalǵan).

Jumıs-bir sistemadan ekinshi sistemaǵa energiya beriwdiń bir túri bolıp, bunda jumıs atqarılıp atırǵan sistemaniń ishki energiyası azayadı, tásir qılıníp atırǵan sistemaniń energiyası bolsa, orınlangan jumısqa sáykes türde artadı. Jumıs

hám ıssılıq óz-ara ekvivalent bolıp tabiladı. Íssılıqtıń ólshem birligi kaloriya hám jumistiń ólshem birligi joul dep qabil etilgen. 1 kal. = 4, 1875 J teń bolıp, ıssılıqtıń mexanik ekvivalenti dep ataladı.

Ishki energiya - dene barlıq bóleksheleriniń bir-biri menen óz-ara tásirlesiw potensial energiyası hám ayrım bóleksheler háreketiniń kinetik energiyaları jiyindisınan qúralǵan, yaǵniy molekulalardıń aldingá hám aylanba háreketi energiyası, molekuları quraǵan atom hám atomlar gruppalarınıń ishki molekulyar tebrenbe háreketi energiyası, atomlardagı elektronlardıń aylanıw energiyası, atom yadrolarınidaǵı energiya, molekulalar aralıq óz-ara tásirlesiw energiyası hám mikrobólekshlerge tiyisli bolǵan basqa túrdegi energiyalardan ibarat esaplanadı. Ishki energiya sistema energiyasınıń ulıwma rezervi bolıp, onıń quramına tolıq, bir pútkin sistemanıń kinetik energiyası hám onıń jaǵdayınıń potensial energiyası kirmaydi. Deneniń ishki energiyasınıń absolyut ma'nisi belgili emes, onı tuwrıdan-tuwrı ólshew de mümkin emes. Sistema energiyasın bir pútinliginshe tikkeley ólsheytuǵın hesh qanday usıllar joq. Biraq ximiyalıq termodinamikanı ximiyalıq hádiyse úyreniwge qollawda sistema bir jaǵdaydan ekinshisine otip atırǵandaǵı ishki energiyaniń ózgeriwin biliw jetkilikli bolıp tabıladi. Jumıs yamasa hár qanday kórinistegi energiya intensivlik hám ekstensivlik faktorlarındıń kóbeymesi retinde kórsetiledi.

Íssılıq sıyımlılığı -sistemanıń temperaturasın bir gradusqa kóteriw ushın talap etilgen ıssılıq muǵdari bolıp, ol sistemaǵa berilgen ıssılıqtıń temperatura ózgeriwi qatnasına teń. Íssılıq sıyımlılığı túsiniginiń kiritiliwi termodinamika tariyxında eń úlken tabıslardan biri bolǵan.

Termodinamik sistema qanday da baslangısh jaǵdaydan shıǵıp, bir qatar ózgerislerge ushıraǵannan keyin taǵı aldingı jaǵdayına qaytatuǵın process aylanba yamasa siklı process dep ataladı. Bunday processte hár qanday jaǵday parametrleriniń ózgeriwi nolge teń bolıp tabıladi. Prosesstiń bariwı sharayatlarına qaray izobarik, izotermik, izoxorik, adiabatik processler bir-birinen pariq etedi, olarda sáykes túrde basım, temperatura, kólem yamasa entropiyalar ózgermeytuǵın boladı. Adiabatik sharayatta sistema sırtqı ortalıq penen ıssılıq almaspaǵanlığı sebepli, termodinamikanıń ekinshi nızaminan entropiyaniń ózgermeytuǵın bolıwı kelip shıǵadı.

Átirap ortalıqta hesh qanday ózgerislersiz sistemanıń baslangısh jaǵdayǵa qayıtw mümkinshiligin beretuǵın process qayıtmı (teń salmaqlılıq) process dep ataladı. Ózgeshelikleri (temperatura, basım, quram, elektr potensiali) waqıt ótiwi menen óz-ózinen ózgermeytuǵın hám bólek fazalardıń barlıq noqatlarında birdey mániske iye bolǵan sistemanıń jaǵdayları qayıtmı processler termodinamikasında kórip shıǵıladı. Sistemanıń bunday jaǵdayları teń salmaqlılıq jaǵdaylar dep ataladı. Teń salmaqlılıq processte sistema teń salmaqlılıq jaǵdaylardıń úzliksiz

qatarınnan ótedi hám kvazistatik process dep te ataladı.

Temperatura, basım hám fazalardıń ishki quramı teń bólistirilmegen hám waqıt ótiwi menen ózgeriwshen bolǵan jaǵdaylar teń salmaqlı emes jaǵdaylar dep ataladı. Olar qaytimsız (teń salmaqlı emes) processler termodinamikasında kórip shıǵıladı hám oǵan termodinamikanıń tiykarǵı nızamlarınan tısqarı bir qatar qosımsısha postulatlar kiritiledi. Prosesstiń termodinamik tärepten qaytimlı yamasa qaytimsızligin ximiyalıq reaksiyalardıń qaytimlığı yamasa qaytimsızlıq túsinikleri menen aljastırmaw kerek. Ximiyada bul atamalar tuwrı hám keri baǵdarlarda bariwı mümkin bolǵan hár qanday reaksiyalarǵa qollanılıwı mümkin bolıp, bunda sistemaniń baslangısh jaǵdayına qayıtip keliwinde qorshaǵan ortalıqtaǵı ózgerisler itibarǵa alınbaydı.

I.2. Fizikalıq ximiyaniń tiykarǵı nızamları

Termodinamikanıń birinshi nızamı. Ishki energiya, jumıs hám ıssılıq arasında óz-ara baylanıslılıq termodinamikanıń birinshi nızamı tiykarında ornatıldı. Termodinamikanıń birinshi nızamı insaniyattıń kóp ásirlık tájiriyyesinen kelip shıqqan postulat bolıp tabıladı. Termodinamikanıń birinshi nızamınıń bir neshe tariypleri bolıp, olar óz-ara ekvivalent hám bir-birinen kelip shıǵadı. Eger olardan birin baslangısh dep alsaq, basqaları onıń juwmaǵı retinde payda boladı.

Termodinamikanıń birinshi nızamı energiyaniń saqlanıw nızamı menen tikkeley baylanısqan: hár qanday izolyasiyalangan sistemada energiya rezervi turaqlı bolıp tabıladı. Bul tariypten energiyaniń túrli kórinisleri bir-birine qatań ekvivalent muǵdarlarda ótiwi kelip shıǵadı. Termodinamikanıń birinshi nızamın tómendegishe tariyplew de mümkin: energiya sarplamay turıp, jumıs atqara alatuǵın mashina jasap bolmaydı. Texnika rawajlanıwınıń baslangısh dáwirinde energiya sarplamay turıp, paydalı jumıs beretuǵın mashinanı jaratiw ideyası payda bolǵan edi. Házır bunday mashina birinshi tur máńgi dvigatel, yaǵníy «perpetuum mobile» dep ataladı. Termodinamikanıń ekinshi nızamın aytılıp atırǵanda basqa bir fantastik mashina -ekinshi tur máńgi dvigateldi de jaratıp bolmawi haqqında toqtap ótemiz.

Ximiyalıq termodinamika ushin júda zárúrli bolǵan tariyplerden biri ishki energiya arqalı túsındırıledi : ishki energiya jaǵday funksiyası bolıp, onıń ózgeriwi processtiń jolina baylanıslı bolmaydı, sistemaniń baslangısh hám aqırğı jaǵdaylarına baylanıslı boladı. Sistema ishki energiyasınıń ózgeriwi DU átirap ortalıq penen ıssılıq Q hám jumıs W almasıwı esabınan júz beriwi mümkin. Eger sistema alǵan ıssılıqtı hámistema atqarǵan jumıstı oń desek, ol jaǵdayda termodinamikanıń birinshi nızamınan sistemaniń sırttan alǵan ıssılıǵı ishki energiyaniń ózgeriwine hámistema atqarǵan jumısqı sarplanadı. Termodinamika birinshi nızamın matematikalıq kóz qarastan integral kóriniste

$$U + W \quad (1)$$

$$\text{diferensial kóriniste } dQ = dU + dW \quad (2)$$

hám tek sırtqı basımǵa qarsı keńeyiw jumısı atqarılıp atırǵan jeke jaǵday ushın

$$dQ = dU + pdV \quad (3)$$

kórinislerde analitik ańlatıw múmkin. (2) hám (3) teńlemelerde dU sistema ishki energiyasınıń tolıq differensialı bolıp tabıladı, tolıq differensialdiń ózgeshelikleri bolsa, jaǵday funksiyasınıń ózgesheliklerine sáykes keledi, bunda funksiyaniń ózgeriwi tek baslangısh hám aqırǵı shártlerge baylanıslılıǵın hám processtiń jolına baylanıslı emesligin aytıp ótemiz. Ishki energiyadan ayrmashılıǵı, ıssılıq hám jumıs jaǵday funksiyaları emes, olar processtiń jolına baylanıslı, biraq olardıń ayırmashılıǵı processtiń jolına baylanıslı emes ekenligi joqarıdaǵı teńlemelerden kelip shıǵadı.

Jaǵday teńlemeleri hám termik koefficientler. Sistemanıń jaǵday teńlemelerin tabıw fizikalıq ximiyaniń tiykarǵı wazıypalarınan biri. Jaǵday teńlemesi sistemanıń termodinamik teńlemeleri jáne onıń fazaları menen bekkem baylanısqan. Biraq onı anıq kóriniste termodinamikanıń tiykarǵı teńlemelerinen shıǵarıp bolmaydı. Jaǵday teńlemesi tájiriybe jolı menen yamasa statistikalıq fizika usıllarında bólek molekulalardıń dúzilisi hám ózgesheliklerin ańlatıwshı shamalar arqalı keltirip shıǵarıldı. Eń ápiwayı jaǵday teńlemeleri tómen basımlardaǵı gazlar ushın shıǵarılgan : Klapeyron-Mendeleyev, Van-der-Vaals, Bertlo hám basqa teńlemeler. Waqıt ótiwi menen massası hám quramı turaqlı jáne bir jınslı eń ápiwayı sistemanıń jaǵdayın anıqlaw ushın ush ózbetinshe ózgeriwshiden ekewin biliw jetkilikli bolıp tabıladı. Quramalılaw sistemalarda ózbetinshe ózgeriwshilerge kansentrasiya, elektr zaryadı, elektrostatik potensial, magnit maydanınıń kúshleniwi hám basqalar kiriwi múmkin.

Eń ápiwayı sistemanıń p, V, T ózgeriwshilerin baylanıstırıp turıwshı jaǵday teńlemesiniń bar ekenlige tiykarlanıp, jaǵday parametrleriniń jeke ózgeshelikleri arasındaǵı baylanıstı tabamız. Jaǵday teńlemesiniń ulıwma kórinisi tómendegishe

$$f(p, V, T) = 0 \quad (4)$$

Bul teńlemeń kólemge salıstırıp islesek:

$$V = f_1(p, T) \quad (5)$$

Eki ózgeriwshiniń tolıq differensialin tabamız :

$$dV = (\partial V / \partial p)_T dp + (\partial V / \partial T)_p dT \quad (6)$$

V=const shártin kiritemiz ($dV = 0$):

$$(\partial V / \partial p)_T dp + (\partial V / \partial T)_p dT = 0 \quad (7)$$

(7) ni dT ga bólemiz:

$$(\partial V / \partial p)_T \cdot (\partial p / \partial T)_V + (\partial V / \partial T)_p = 0 \quad (8)$$

(8) di tómendegi kóriniske keltiremiz:

$$(\partial V / \partial p)_p \cdot (\partial p / \partial T)_V = -(\partial V / \partial T)_p \quad (9)$$

(9) dıń eki tárepin $(\partial T / \partial V)_p$ ǵa kóbeytemiz hám tómendegi formulani keltirip

shıǵaramız:

$$(\partial V/\partial p)_T (\partial p/\partial T)_V (\partial T/\partial V)_P = -1 \quad (10)$$

(10) teńleme ulıwmalıq qásiyetlerge iye. Tap sonday ańlatpalar óz-ara funksional baylanısqan qálegen ush ózgeriwshige alınıwı mümkin. (10) teńleme ideal gaz jaǵday teńlemesiniń differensial kórinisi bolıp, oǵan kiretuǵın jeke tuwındılar fazalardıń belgili zárúrli ózgeshelikleri menen baylanısqan. Mısalı, deneniń termik keńeyiw koefficienti α jeke tuwındılar menen tómendegishe baylanısqan :

$$\alpha \equiv (\partial V/\partial T)_P \cdot 1/V_0 \quad (11)$$

bul jerde V_0 -standart T_0 temperaturadaǵı (ádette 0°C) fazanıń kólemi.

Basımnıń artıwı γ (yamasa gazdıń elastiklik koefficienti) hám izotermik qısılıw β koefficientleri menen jeke tuwındılar ortasında tómendegishe baylanıslılıq bar:

$$\beta \equiv (\partial r/\partial T)_V \cdot 1/p_0 \quad (12)$$

$$\gamma \equiv -(\partial V/\partial p)_P \cdot 1/V'_0 \quad (13)$$

bul jerde: p_0 -standart basım (ádetde 1 atm);

V'_0 -berilgen temperatura hám p_0 bolǵandaǵı deneniń kólemi.

(11-13) teńlemelerden (10) teńlemege jeke tuwındılardıń mánislerin qoysaq, α , β hám γ termik koefficientler arasındaǵı óz-ara baylanıslıqtı keltirip shıǵaramız :

$$\beta p_0 \gamma V'_0 / \alpha V_0 = 1 \quad (14)$$

V_0 hám V'_0 shamalar qattı dene hám suyıqlıqlar ushın ápiwayı temperaturalarda jaqın, sonıń sebebinen olardı qısqartıw mümkin hám $p_0=1$ de

$$\beta \gamma / \alpha = 1 \quad (15)$$

qatnas kelip shıǵadı. (15) teńleme termik koefficientler arasındaǵı qatnasti kórsetedi hám olardıń ekewi tájiriybede tabılsa (ádetde α hám β), úshinshisin bul teńlemeden esaplaşa boladı.

Termik koefficientlerdi biliw ideal gaz nızamların hám absolyut temperaturanıń kelip shıǵıwin túsinıwge járdem beredi. Mısalı, termik keńeyiw koefficientin jaǵday teńlemesinen hám Sharl-Gey-Lyussaktıń nızamı $V=V_0(1+\alpha t)$ teńlemesinen aniqlaw birdey nátiyjege alıp keledi.

Entalpiya. Tek keńeyiw jumısı atqarılatuǵın processler ushın $V=\text{constda}$ integrallasaq, $Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U \quad (16)$

$p=\text{constda}$ (3) ti integrallap, ózgertiw kiritsek,

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) \text{ yaki } Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \quad (17)$$

Qawıs ishindegi ańlatpanı H menen belgilesak,

$$H = U + pV \quad (18)$$

Bul funksiya entalpiya dep ataladı, onı kóbinese ıssılıq saqlawshi dep te ataydı. Biraq bul termin nadurıs túsinik keltirip shıǵarıwı mümkin, sebebi absolyut nolde de $H_0 > 0$, biraq ıssılıq jutilmaydı hám shıǵarılmaydı. Entalpiya, ishki

energiya sıyaqlı, jaǵday funksiyası bolıp tabıladı (sebebi pV da jaǵday funksiyası). (17) hám (18) larden:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (19)$$

Solay etip, izobar processtiń ıssılığı sistema entalpiyasınıń ózgeriwine teń. Íssılıqtıń júdá kishi ózgerisleri ushın (izoxor hám izobar processler ushın)

$$\delta Q_V = dU \quad \text{hám} \quad \delta Q_p = dH \quad (20)$$

(16) hám (19) teńlemelerden izoxor hám izobar processlerde processtiń ıssılığı jaǵday funksiyası ózgesheligine iye bolıp qaladı, yaǵníy ol processtiń jolına baylanıslı bolmastan, sistemaniń baslangısh hám aqırğı jaǵdaylarına baylanıslı boladı. H funksiyasınıń tolıq differensialin tabıw ushın (16) teńlemeni differensiallaymız:

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad (21)$$

$$dH = \delta Q + Vdp = hdp + C_p dT + Vdp = (h + V)dP + C_p dT \quad (22)$$

Eger basım ózgermeytuǵın bolsa, funksiyaniń tolıq differensiali tómendegige teń boladı : $dH = C_p dT \quad (23)$

Entalpiyaniń ózgeriwin kóp jaǵdaylarda ańsat ólshw mümkin, sol sebepli bul funksiya termodinamik izertlewlerde keń qollanıladı. Termodinamikanıń teńlemelerinen paydalanıp, entalpiyaniń absolyut ma`nisin esaplap bolmaydı, sebebi ol óz ishinde ishki energiyaniń absolyut ma`nisin tutadı.

Termodinamika fizikalıq, texnikalıq hám ximiyalıq termodinamikalarǵa bólinedi. Termodinamika ıssılıq penen jumisti óz-ara ótiw hádiyselerin ańlatatuǵın makroskopik teoriya bolıp tabıladı. Makroskopik sistema energiyasınıń ózgeriwi ıssılıq yamasa jumıs kórinisinde aniqlanadı. Aldın ıssılıq hám jumıs bir-birinen ózbetinshe túrde kórip shıǵılatúǵın edi. Tek XIX ásirdiń ortalarında ǵana makroskopik sistemada ishki energiyaniń qanday da fizikalıq shama retinde ámelde ornatıwǵa erisildi. Onıń ushın bolsa, aldın belgisiz bolǵan tábiyǵıyat nizami -termodinamikanıń birinshi nizamın ashıw talap etildi. Keyinirek basqa ólshep bolmaytuǵın shamalardan (entropiya, ximiyalıq potensial) paydalaniw zárürshiligi payda boldı. Bunday ólshep bolmaytuǵın shamalardıń termodinamikanıń matematikalıq apparatında keń qollanılıwı termodinamika pániniń ayriqsha tárepi bolıp, onı úyreniwdi júdá qıyınlastıradı. Biraq, hár bir ólshep bolmaytuǵın shama termodinamikada ólshenetuǵın shamalardıń funksiyaları retinde anıq belgilengen hám termodinamikanıń barlıq juwmaqların tájiriyyede tekseriw mümkin. Sistema ózgesheliklerin ańlatıw ushın arnawlı termodinamik ózgeriwhilerden yamasa termodinamik parametrlerden paydalanyladi. Olar járdeminde ıssılıq hám jumistiń óz-ara ótiwleri menen baylanıslı bolǵan hádiyseler fizikalıq shamalar arqalı ańlatıladı. Bulardıń hámmesi makroskopik shamalar bolıp, molekulalardıń úlken toparınıń ózgesheliklerin

ańlatadı. Bul shamalardıń hámmeſin tikkeley ólshep bolmaydı.

Ximiyalıq termodinamikanıń waziypası termodinamika nızamların ximiyalıq hám fizikalıq-ximiyalıq hádiyelere qollawdan ibarat. Ximiyalıq termodinamika, óz gezeginde, klassik (fenomenologik) termodinamika, teń salmaqlıq processlerdiń termodinamikası, statistikalıq termodinamika bólmlerinen ibarat. Termoximya hám ximiyalıq teń salmaqlılıqlarda ximiyalıq termodinamika táliymatınıń tiykarǵı bólmleri bolıp tabıldır. Fenomenologik termodinamikada termodinamikanıń teoriyalıq tiykarları bayanlainadi hámde olardı fizikalıq mashqalalardi sheshiwde qollaw mümkinshilikleri kórip shıǵıladı. Statistikalıq termodinamika da negizi statistikalıq fizikaniń bir bólegi bolıp, spektroximyalıq maǵlıwmatlar járdeminde túrli zatlardıń tiykarǵı termodinamik funksiyaların esaplaw usılları islep shıǵılǵanlıǵı sebepli, ximiyalıq termodinamika ushın áhmiyetli bolıp tabıldır. Ol statistikalıq mexanika nızamlarına tiykarlangan bolıp, statistikalıq usıllar járdeminde rawajlanadı. Teń salmaqlı emes processlerdiń termodinamikası relyativistik termodinamikadan da jaslaw pán, lekin házirden aq ámeliy áhmiyetke iye bolıp atır. Qaytımsız processlerdiń ulıwma termodinamikası házirge shekem jaratılmaǵan, biraq ayırım tasıw hádiyeleri ushın barlıq sorawlarǵa júdá isenimli juwaplar alınganlıǵı qaytımsız processlerdiń zamanagóy sızıqlı termodinamikasın islep shıǵıw mümkinshiligin berdi. Qaytımsız sızıqlı processler termodinamikası klassik termodinamika menen sızıqlı nızamlardıń umumlasıwı bolıp tabıldır.

Termodinamika páni temperatura, ıssılıq hám ıssılıq penen jumistiń bir-birine aylanıwı haqqındaǵı pán bolıp tabıldır: «termo»-ıssılıq, «dinamis»-kúsh, jumis. Keyinirek «dinamis» sózinde tek «kúsh» túsinigi saqlanıp qalǵan hám sol sebepli termodinamika sózi menen onıń mazmunı arasında qarama-qarsılıq payda bolǵan. «Termodinamika» terminin birinshi bolıp 1854-jılı Tomson usınıs etken. «Dinamika» sóziniń isletiliwi teń salmaqlı emes jaǵdaylardı kóz aldımızǵa keltiredi, biraq bunda termodinamika menen pútkilley tanıs bolmaǵan adamǵana shalǵıwı mümkin. Páne «termodinamika»niń ornına «termostatika» terminin kirgiziw usınısları da bolǵan, lekin bul usınıslar qabil etilmesten qalıp ketti. Bul jerde «dinamika» sózi háreketdegi sistemalardı úyreniwdi bildirmeydi, bálki process nátiyjesinde sistema bir teń salmaqlılıq jaǵdaydan ekinhisine ótkende onı termodinamik parametrleriniń ózgeriwin, túrli processlerde orınlangan jumis, ıssılıq hám ishki energiyaniń ózgeriwin, yaǵníy sistemadaǵı enerjiya balansıń kórsetedi. Bunnan tısqarı, termodinamika processtiń baǵdarın, bariw - barmaslıǵında da kórsetip beredi.

Qaytımlı hám qaytımsız processler ushın termodinamikanıń ekinshi nızamı

Qaytımlı processler ushın entropiyaniń ıssılıqqa bayanıslılıǵıń kórip shıǵamız. Termodinamikanıń 1-nızamınan: $\delta Q_{\text{qaytımlı}} = dU + \delta W_{\text{qaytımlı}}$ (24)

Eger tek sırtqı basımǵa qarsı mexanik jumıs atqarılısa, $\delta W_{qaytimli} = pdV$ (25)

1 mol ideal gaz ushın $\delta Q_{qaytimli} = C_V dT + pdV$ (26)

Bul jerde δQ -tolıq differensial emes. Ideal gaz ushın C_V kólemge baylanıslı bolmaǵanı ushın $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = 0$ ideal gaz jaǵday teńlemesi $pV=RT$ dan $p=RT/V$

hám $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V}$. Bul ańlatpa da nolge teń bolǵanda tolıq differensiallıq shártı orınlana edi. Demek, $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T \neq \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ (27)

Soniń ushın δQ qaytimli tolıq differensial emes^{1*}.

1 mol ideal gaz ushın $\delta Q_{qaytimli} = C_V dT + \frac{RT}{V} dV$ (28) kóriniske keledi.

$$\frac{\delta Q_{kaúmap}}{T} = C_V d \ln T + R d \ln V \quad (29)$$

Kelip shıǵadı, bul jerde $\delta Q_{qaytimli} / T$ - keltirilgen ıssılıq. (29) teńlemeden

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial \ln V} \right)_T = \left(\frac{\partial R}{\partial \ln T} \right)_V = 0 \quad (30)$$

Ekenligi kórinip turıptı. Solay etip, keltirilgen ıssılıq $\delta Q_{qaytimli} / T$ ideal gaz ushın jaǵday funksiyası, yaǵníy entropiyaniń tolıq differensialı bolıp tabıladı

$$dS = \frac{\delta Q_{kaúmap}}{T} \quad (31)$$

Eger matematikalıq kóz qarastan termodinamikanıń birinshi nızamı ishki energiya jaǵday funksiyası ekenligi haqqındaǵı juwmaqqa alıp kelse, termodinamikanıń ekinshi nızamı entropiyaniń jaǵday funksiyası ekenligin kórsetedi. Sonı atap ótiw kerek, termodinamikanıń birinshi nızamınıń matematikalıq ańlatpası qaytimlı hám qaytimsız processler ushın birdey qollanılatuǵın bolsa, (31) teńleme tek qaytimlı processler ushın qollanıladı. Bul juwmaq qaytimlı siklli processte orınlangan jumıs maksimal ekenliginen kelip shıǵadı. (31) teńleme «absolyut temperatura» túsiniǵiniń de anıq mazmunın kórsetiw mümkinshiligin beredi. δQ shama tolıq differensial emes, dC bolsa, termodinamikanıń ekinshi nızamına qaray, sistemanıń bir mánisli jaǵday funksiyasınıń tolıq differensialı bolıp tabıladı. Sol múnasábet penen, $1/T$ shama integrallaytuǵın kóbeyiwshi bolıp, temperaturalardıń termodinamik shkalasın anıqlap beredi. Termodinamikanıń ekinshi nızamı temperaturanıń eń tómen shegarası $T=0$ hám bul temperaturada paydalı jumıs koefficyenti $\eta=1$ ekenligin de anıqlaydı.

Entropiya ekstensiv shama bolıp, sistemadaǵı zattıń muǵdarına baylanıslı. Eger (31) teńlemeňi $\delta Q_{qaytimli} = TdS$ kórinisinde jazatuǵın bolsaq, entropiyaniń ekstensivlik ózgesheligi jánede aydınlaw boladı. δQ qaytimlı energiya ólshemi ne iye bolǵanlıǵı sebepli, TdS da energiya ólshemi ne iye boladı. Biraq hár qanday energiya intensivlik hám ekstensivlik faktorlarıdınıń kóbeymesine teń boladı. Bul jerde T intensivlik faktori bolsa, dS ekstensivlik faktori boladı.

(31) teńleme tek ideal gazlar ushın emes, bálki barlıq zatlarga tiyisli bolıp tabıladı. Soniń ushın, bul teńleme hár qanday sistemalarǵa tiyisli bolıp, qaytimlı processler ushın termodinamikanıń 2-nızamınıń matematikalıq ańlatpası bolıp tabıladı. Qaytimlı processler ushın $\delta Q_{qaytimli} = 0$, sol sebepli

$$dS=0 \text{ hám } \delta S=0$$

(32) Bul bolsa teń salmaqlılıq jaǵdayda entropiya maksimal ekenligin ańlatadı (tek qaytimlı processler barıwı múmkin bolǵanda).

Eger qaytimlı process sistema jaǵdayınıń shegaralı ózgeriwinde baratırǵan

$$\text{bolsa, ol jaǵdayda } \Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q_{qaytimli}}{T} \quad (33)$$

Eger process izotermik bolsa,

$$dS = \frac{\delta Q_{qaytimli}}{T} \text{ hám } T\Delta S = Q_{qaytimli} \quad (34)$$

Aylanba processerde, hár qanday jaǵday funksiyası sıyaqlı, entropiyaniń ózgeriwi de nolge teń:

$$\oint dS = 0 \quad (35) \quad \oint \frac{\delta Q_{qaytimli}}{T} = 0 \quad (36)$$

Qaytimlı processler ushın termodinamikanıń 2-nızamın entropiyaniń bar ekenligi hám saqlanıp qalıwı haqqındaǵı nızam dep aytıw múmkin. Qaytimlı processerde izolyasiyalanǵan sistemalarda (36) teńlemege qaray entropiya turaqlı bolıp qaladı. Eger qaytimlı process izolyasiyalanbaǵan sistemada barsa, sistemanıń entropiyası ózgeriwi múmkin, ol jaǵdayda átirap - ortalıqtıń entropiyası da ózgeredi, bunda qaytimlı processte qatnasıp atırǵan barlıq denelerdiń entropiyalarınıń jiyındısı ózgermeydi.

Entropiyaniń tártipsizlik ólshemi depte ataydı: zat qanshellilik tártipsiz bolsa, onıń entropiyası sonsha joqarı boladı.

Qaytimsız processler ushın termodinamika ekinshi nızamınıń matematikalıq ańlatpasın shıǵaramız. Birinshi jaǵdaydan ekinshi sistemaǵa qaytimsız hám qaytimlı processler arqalı ótsin. Termodinamikanıń 1-nızamına tiykarlanıp, qaytimsız hám qaytimlı processler ushın

$$\delta Q_{qaytimsız} = dU + \delta W_{qaytimsız} \quad (37)$$

$$\delta Q_{qaytimli} = dU + \delta W_{qaytimli} \quad (38)$$

kórinistegi teńlemelerdi jazsatuǵın bolsaq hám aylanba process ushın (37) den (38) di ayırıp taslasaq: $\delta Q_{qaytimsız} - \delta Q_{qaytimlı} = \delta W_{qaytimsız} - \delta W_{qaytimlı}$ (39) ańlatpanı alamız. Bul ańlatpa 0 ga teń, úlken yamasa kishi bolıwı múmkin. Eger eki process (tuwrı hám keri) qaytimlı bolsa, (39) teńleme nolge teń boladı, sebebi qaytimlı processti tuwrı hám keri baǵdarlarda ótkerilgende sistemaniń ózinde de, qorshaǵan - ortalıqta da hesh qanday ózgerisler bolmaydı.

Eger (39) teńlemeń eki tárepi nolden úlken bolsa, aylanba processtiń birden-bir nátiyjesi qorshaǵan -ortalıqtan ıssılıqtıń jutılıwı hám sistema tárepinen ekvivalent muǵdarda jumıs atqarılıwı boladı, yaǵníy ıssılıqtıń jumısqa tolıq ótiwi gúzetiledi, bul bolsa termodinamikaniń 2-nızamına qarsı bolıp tabıladı (Tomson). Eger (39) teńlemede eki tárep nolden kishi bolsa, bul jaǵdayda termodinamikaniń 2-nızamına qarsı bolmaydı, sebebi birden-bir nátiyje jumistiń ıssılıqqqa tolıq ótiwi boladı. Solay etip, 2-nızamnıń tikkeley nátiyjesi hám processlerdiń qaytimsızlıgın belgileyetuǵın 2 teńsizlik tómendegiler bolıp tabıladı:

$$\delta Q_{qaytimsız} < \delta Q_{qaytimlı} \quad \text{yaki} \quad Q_{qaytimsız} < Q_{qaytimlı} \quad (40)$$

$$\delta W_{qaytimsız} < \delta W_{qaytimlı} \quad \text{yaki} \quad W_{qaytimsız} < W_{qaytimlı} \quad (41)$$

(41) den hár qanday qaytimsız processlerdiń jumısı barlıq waqt qaytimlı processtiń jumisinnan kishi bolıp tabıladı (sistemanıń birdey baslangısh hám aqırğı jaǵdayları ushın). Sonıń ushın qaytimlı processlerdegi jumistiń maksimal dep ataydı : $\delta W_{qaytimlı} = \delta W_{\max}$ hám $W_{qaytimlı} = W_{\max}$ (42)

Orınlangan jumıs maksimumnan qanshellili kishi bolsa, process sonsha qaytimsız boladı. Jumıs atqarılmastán júz beretuǵın processler tolıq qaytimsız dep ataladı.

Qaytimsız processte berilip atırǵan ıssılıq penen entropiyaniń ózgeriwi arasındaǵı qatanstı tabamız. Qaytimsız processtegi ıssılıq qaytimlı processtegiden

$$\text{kishi bolıp tabıladı. } dS > \frac{\delta Q_{qaytimsız}}{T} \quad \text{yaki} \quad TdS > \delta Q_{qaytimsız} \quad (43)$$

$$\text{yamasa } \Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q_{qaytimsız}}{T} \quad (44)$$

Qaytimsız, óz-ózinen baratuǵın processler ushın izolyasiyalangan sistemada $\delta Q_{qaytimsız} = 0$, $dS > 0$ hám $\delta S > 0$ (45)

Bul teńsizliklerdiń mánisi sonnan ibarat, teń salmaqlı emes jaǵdaydaǵı izolyasiyalangan sistemalarda barlıq qaytimsız processler entropiyaniń artıwı menen baradı. Izolyasiyalangan sistemalarda $\delta S < 0$ bolǵan processlerdiń bariwı múmkin emes. Izolyasiyalangan sistemalarda qorshaǵan - ortalıq entropiyasınıń artıwı esabına $\delta S < 0$ bolǵan processler de bariwı múmkin.

Izotermik qaytimsız processlerde ($T=\text{const}$ de T ni integral astınnan shıǵarıw

$$\text{múmkin): } dS > \frac{\delta Q_{qaytimsiz}}{T} \quad \text{hám} \quad T\Delta S > Q_{qaytimsiz} \quad (46)$$

Qaytimsız processlerdi tutatuǵın aylanba processler ushın

$$\oint \frac{\delta Q_{qaytimsiz}}{T} < 0 \quad (47)$$

(43)-(47) teńsizlikler qaytimsız processler ushın termodinamika ekinshi nızamınıń aňlatpası bolıp tabıladi. Qaytimsız processler ushın termodinamikanıń ekinshi nızamı entropiyanıń bar ekenligi hám artıp bariwı nızamı bolıp tabıladi.

Qaytımlı hám qaytimsız processler ushın

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}; \quad TdS \geq \delta Q \quad (48)$$

dep ulıwmalastırıwımız múmkin.

Izolyasiyalangan sistemalar ushın $\delta Q=0$ bolǵanı ushın

$$dS \geq 0; \quad \Delta S \geq 0 \quad (49)$$

termodinamikanıń birinshi hám ekinshi nızamlarınıń ulıwmalasqan teńlemesin alamız :

$$TdS \geq dU + \delta W \quad (50)$$

Sistemada qaytimsız (sheksiz kishi) process barsa, onıń entropiyası dS , birinshiden, átirap ortalıqtan ıssılıq penen belgili muǵdardaǵı entropiya beriliwi (dS_e) esabına, ekinshiden, qaytimsız processte sistema ishinde belgili muǵdarda entropiya dS_i júz beriwi esabına ózgeredi. Payda bolǵan entropiya muǵdarı process qaytimsızliginiń ólshemi bolıp tabıladi:

$$dS = -dS_e + dS_i \quad (51)$$

qaytımlı processte $dS_i=0$ boladı.

Entropiya processlerdiń bariw-barmasligi hám baǵdarınıń hámde izolyasiyalangan yamasa adiabatik-izolyasiyalangan sistemalarda termodinamik teń salmaqlılıq jaǵdayınıń ólshemi bolıp tabıladi. Eger izolyasiyalangan sistemada óz-ózinен baratuǵın qaytimsız process ótip atırǵan bolsa, $dS>0$ hám $\Delta S>0$ teńsizliklerden entropiyanıń artıwı kelip shıǵadı. Bul shártler izolyasiyalangan sistemada processtiń ámelge asırılıwınıń shárti bolıp tabıladi. Entropiya azayatuǵın $dS<0$ processlerdi izolyasiyalangan sistemalarda ámelge asırıp bolmaydı. Izolyasiyalangan sistemalardaǵı processlerde entropiya artıp bariwı menen bir waqtiniń ózinde sistema teń salmaqlılıq jaǵdayına jaqınlasadı. Sistema teń salmaqlılıqqa eriskende barlıq processler toqtaydı hám entropiya maksimal boladı. Solay etip, izolyasiyalangan sistemaniń teń salmaqlılıq jaǵdayı maksimal entropiya jaǵdayı bolıp tabıladi.

«Izolyasiyalangan sistema» túsiniginiń tariypinen $\delta Q=0$ hám $\delta W=0$ ekenligi

hám $\delta Q=dU+\delta W$; $\delta W=pdV$ ańlatpalardan eki teńleme kelip shıǵadı :

$$dU=0 \quad \text{hám} \quad dV=0 \quad (52)$$

demek izolyasiyalanǵan sistemada processler $U=\text{constda}$ baradı. Izolyasiyalanǵan sistemadaǵı teń salmaqlılıq sharayatın $dS \geq 0$ hám $\Delta S \geq 0$ ańlatpalarǵa qaray, matematikalıq kózqarastan, ózgermeytuǵın energiya hám kólemdegi entropiya -

$$(dS)_{U,V}=0; \quad (d^2S)_{U,V}<0. \quad (53)$$

niń maksimumı shártı kórinisinde jazıw múmkin.

Túrli processlerde entropiyaniń ózgeriwi. Túrli processlerdegi entropiyaniń ózgerislerin esaplaw ushın, onı sistemanıń basqa parametrleri menen baylanısılıwın tabıw zárür. Termodinamikaniń ekinshi nızamı teńlemesine muwapiq process issılıǵı $\delta Q=TdS$. Buni termodinamikaniń 1-nızamı teńlemesine qoysaq, $TdS=dU+pdV$ yamasa $dU=TdS-pdV$ (54)

Tap sonday $H=U+pV$ teńlemenı differensiallassaq hám $\delta Q=dU+pdV$ ekenligin esapqa alsoq, $dH=dU+pdV+Vdp=\delta Q+Vdp$ teńleme payda boladı yamasa $\delta Q=TdS$ ekenliginen $dH=TdS+Vdp$ (55)

(54) hám (55) teńlemelerden hesh qanday boljawlarsız bir qatar juwmaqlar alıw múmkin. Entropiyani sistemanıń basqa parametrleri menen (p,V,T) baylanıstırıwshı ańlatpalar menen tanısamız. Ózgeriwshiler retinde S,V,T lardi qabil etemiz: $\phi(S, V, T) = 0$ (sheńber boyınsha 3 jeke tuwındılardıń kóbeymesi barlıq waqıt minus birge teń):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S = -1 \quad (56)$$

(53) teńlemeden S penen V arasındaǵı baylanıstı tabamız. (53) ke qaray,

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad \text{hám} \quad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad (57)$$

Alıngan juwmaqlardı keri teńlep:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \cdot \partial V} \right) = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad (58)$$

Bunnan :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S = + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V \quad (59), \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \text{ ma`nisin qoyıp :}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V = -1 \quad (60), \text{ yamasa} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (61)$$

(61) teńleme ($T=\text{constda}$) sistemanıń izotermik keńeyiwinde entropiyaniń artıwın esaplawǵa múmkinshilik beredi:

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \quad (62)$$

Ideal gaz ushın $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{V} \right) = \frac{R}{V}$, sonıń ushın $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{R}{V}$,

bunnan $\Delta S = R \ln V + S_0$ (63)

bul jerde S_0 -integrallaw turaqlısı, onı termodinamikanıń eki nızamı tiykarında aniqlap bolmaydı. 3-nızam kerek!!!

Ideal gazdıń izotermik keńeyiwinde entropiyaniń artıwıń

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (64)$$

teńlemeden keltirip shıǵarıw múmkin. Eger $C_V = \text{const}$ bolsa (64) teńleme ornına

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (65)$$

dep jazıw múmkin. Ideal gaz ushın $C_V = C_p - R$ hám $\frac{T_1 V_2}{T_2 V_1} = \frac{P_1}{P_2}$ ekenligin esapqa alıp, (65) teńlemenı tómendegi kóriniste jazıw múmkin:

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (66)$$

Izotermik processda $T_2 = T_1 = \text{const}$ hám $\ln \frac{T_2}{T_1} = 0$ ekenligin esapqa alsoq bul

teńlemelerden ideal gazdıń izotermik keńeyiwinde entropiyaniń artıwı

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (67)$$

ekenligi kelip shıǵadı. Izoxor processda $V_2 = V_1 = \text{const}$ hám $\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2}{P_1}$ hám (67) den

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} = nC_V \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (68)$$

di alamız. Izobar process ushın $P_2 = P_1 = \text{const}$ hám $\frac{T_2}{T_1} = \frac{V_2}{V_1}$ hámde (68) den

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} = nC_p \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (69)$$

teńlemenı alamız. Eki ideal gazlardıń óz-ara diffuziyasi ushın (yaǵníy ideal gazlar eritpesiniń payda boliw procesi ushın) entropiyaniń ózgeriwin kórip shıǵamız.

Diffuziya qaytımsız process bolıp tabıladı. Ondağı entropiyanıń ózgeriwin esaplaw ushın hár bir gazdiń baslangısh V_1 yamasa V_2 kólemnen aqırğı ($V_1 + V_2$) kólemge shekem qaytımlı izotermik keńeyiwindegi entropiya ózgerislerin esaplaw kerek. Bunda (69) teńlemeden tómendegilerdi alamız :

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}; \quad \Delta S_2 = n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}; \quad (70)$$

hám

$$\Delta S_{um} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = R \left(n_1 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) \quad (71)$$

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{V_1}{V_1 + V_2} \quad \text{hám} \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{V_2}{V_1 + V_2} \quad (72)$$

ekenligin esapqa alıp: $\Delta S = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$ (73)

$$(73) \text{ teńlemeden: } \Delta S = S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (74)$$

(74) teńlemeden kólem artıwı menen entropiyanıń barlıq waqıt artıwı kórinip turıptı, sebebi $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V > 0$.

Qálegen zat qatnasıwındaǵı izotermik process ($T=const$) ushın, mísali, fazalıq ótiw ushın $\Delta S = \frac{Q_{qaytimli}}{T}$ teńlemeden

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{f.ótiw}}{T} \quad (75)$$

bul jerde: $\Delta H_{f.ótiw}$ - fazalıq ótiw absolyut ıssılıǵı ; T -fazalıq ótiw absolyut temperaturası. Ózgermeytuǵın kólemde yamasa ózgermeytuǵın basımda baratuǵın qaytımlı process ushın ulıwma halda :

$$\Delta S = \frac{\Delta U}{T} (V = const) \quad \text{hám} \quad \Delta S = \frac{\Delta H}{T} (p = const) \quad (76)$$

Tap joqarıdaǵı sıyaqlı $\varphi(S, p, T) = 0$ teńlemeden S menen p arasındaǵı baylanıstı tabamız :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S = -1 \quad (77), \text{ Biraq } dH = TdS + Vdp \text{ teńlemeden}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T; \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V \quad (78), \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S \cdot \partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (79)$$

$$\text{Bunnan } \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p \quad (80)$$

$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S$ tiń ma`nisin (81) teńlemege qoyıp, ΔS lerdi qısqartıp jibersek,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (82), \quad \Delta S = - \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dp \quad (83)$$

(83) teńlemeden kórinip turıptı , basım artqanda entropiya barlıq waqt kemeyedi, sebebi $- \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p < 0$.

Jeke halda ideal gaz ushın sol sebepli , $S = S_o - R \ln \frac{p_2}{p_1}$ (84)

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (85)$$

S penen T arasındaǵı qatnasti tabıw ushın, yaǵníy $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$ hám $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$ tuwındıların esaplaw ushın, $\delta Q_V = dU_V = C_V dT$ va $\delta Q_P = dH_P = C_P dT$ qatnaslardan paydalanamız :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T} \quad \text{hám} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_P}{T} \quad (86)$$

(86) teńlemelerdi integrallap, izoxor (yamasa izobar) processlerde entropiyaniń artıwın keltirip shıǵaramız:

$$\Delta S = \int_{T_2}^{T_1} \frac{C_V}{T} dT \quad (\text{V=const}) \quad \text{hám} \quad \Delta S = \int_{T_2}^{T_1} \frac{C_P}{T} dT \quad (\text{p=const}) \quad (87)$$

Ideal gaz ushın C_V hám C_P temperaturaǵa baylanıslı emes, ol jaǵdayda

$$\text{V=const ta: } \Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{hám} \quad S = C_V \ln T + \text{const} \quad (88)$$

$$\text{p=const ta: } \Delta S = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{hám} \quad S = C_P \ln T + \text{const} \quad (89)$$

Termodinamikanıń úshinshi nızamı. Termodinamikanıń úshinshi nızamınıń matematikalıq ańlatpası tómendegishe:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right) = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right) = 0 \quad (90)$$

$$\text{Eger } \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad (91)$$

$$\text{ekenligin názerde tutsaq, } \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S \quad (92)$$

$$\text{ekenliginen hám Nernst nízamínan } \lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0 \quad (93)$$

juwmaq kelip shıǵadı.

Bizge belgili, termodinamikaniń birinshi hám ekinshi nízamlarınıń differensial teńlemelerinen termodinamik funksiyalardıń tek ǵana qanday ózgeriwin esaplaw mümkin, biraq olardıń absolyut mánislerin esaplap bolmaydı. Termodinamik teńlemelerdi integrallaw nátiyjesinde payda bolatúǵın integrallaw turaqlısın termodinamikaniń eki nízamı tiykarında anıqlap bolmaydı. Sol sebepli termodinamika nízamlarına qosımsısha shegaralıq shárt qoyıw zárúriyatı payda bolǵan. Termodinamik teńlemelerdi integrallaw turaqlısın esaplaw jolin Nernst óziniń ıssılıq teoremasida usınıs etken.

Nernst gipotezasiniń júdá zárúrli juwmaǵı, joqarıda aytıp ótkenimizdey, $\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dW^*}{dT}\right) = 0$ ekenligi bolıp tabıldır. $\frac{dW^*}{dT} = \Delta S$ bolǵanı ushın boladı, sonday eken, $T=0$ de kondensatsiyalangan sistemalardaǵı barlıq processler entropiyaniń ózgeriwisiz baradı. Nernstiń bul juwmaǵı 1912-jılda Plank tárepinen rawajlandırıldı. Plank boyınsha, tek ΔS emes, bálki hár qanday zattıń kondensatsiyalangan jaǵdaydaǵı entropiyası $T=0$ de nolge teń. Plank óziniń postulatın tómendegishe tariypledı: individual kristall zattıń ideal qattı dene kórinisindegi entropiyası absolyut nolde nolge teń bolıp tabıldır. Plank postulatınıń matematikalıq kórinisi tómendegishe:

$$T=0 \text{ da } S_0=0; \quad \lim_{T \rightarrow 0} |S| \rightarrow 0 \quad (94)$$

Bul postulat zatlardıń absolyut entropiyaların qálegen temperaturada esaplawǵa mümkinshilik berdi.

Nernstiń ıssılıq teoreması, yaǵníy termodinamikaniń úshinshi nízamın Plank postulatınıń jemisi (yamasa Plank postulatınan kelip shıǵatuǵın juwmaq) dep qaraw mümkin. Sonday eken, Plank postulati Nernst teoremasına qaraǵanda keńlew termodinamik ulıwmalastırıw bolıp tabıldır. Plankniń bul shaması (postulati) tájiriybede tastıyıqlanadi hám statistikalıq kóz qarastan tiykarlanadı. Haqıyqattan da absolyut nolda ideal kristall tordıń túyinlerinde bólekshelerdiń jaylasıwı bir ǵana tártipte bolıwı mümkin, sonday eken, bunday jaǵdaydıń termodinamik itimallığı 1 ge teń. Sonıń ushın Bolsmanga qaray, sistemaniń entropiyası nolge teń. Statistikaliq termodinamikaniń postulatlarının termodinamikaniń ekinshi nízamı juwmaq bolıp shıǵadı. Statistikaliq termodinamikaniń tiykarǵı

$$S = k \ln W \quad (95) \quad \text{teńlemesi}$$

termodinamikanıń ekinshi nızamınıń tiykarǵı funksiyası - entropiyanı (S) statistikalıq termodinamikanıń tiykarǵı birligi -termodinamik itimallıq (W) penen Bolsman turaqlısı (k) arqalı baylanıstırıp turadı.

Ideal kristall zat ushın $T=0$ de termodinamik itimallıq $W_0=1$, sebebi absolyut nolde ideal kristall molekulalardıń tek bir ǵana bólistiriliwi arqalı ámelge asırılıwı mümkin. Sonday eken, statistikalıq termodinamikanıń tiykarǵı teńlemesi absolyut nolde $S_0=0$ ekenligin kórsetedi.

Plank postulati túrlı zatlar entropiyalarınıń absolyut mánisin esaplawǵa mümkinshilik beredi.

$(\frac{\partial S}{\partial T})_p = \frac{C_p}{T}$ teńlemeni integrallap, entropiyanıń temperaturaǵa baylanıslılıǵı ushın

$$S = S_0 + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (95)$$

di alamız, biraq, Plank boyınsha kristall zatlar ushın $S_0=0$, sol sebepli olardıń absolyut entropiyasınıń ma`nisi

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (96)$$

ǵa teń boladı hám bunnan $\lim_{T \rightarrow 0} \frac{C_p}{T} \rightarrow 0$ ekenligi kelip shıǵadı. Eger bul shárt atqarılmasa $T=0$ de (97) teńlemede integral astındaǵı ańlatpa sheksizlikke umtiladi. Plank postulati boyınsha bolsa, $T \rightarrow 0$ de entropiya da nolge umtılıwı shárt. Sonday eken, $T=0$ de $S_p=0$ bolar edi, buniń bolıwı mümkin emes, sonday eken, hesh qanday processler temperaturanı absolyut nolge shekem páseyte almaydı. Bul absolyut nolge erise almaslıq princiپ bolıp, bul princip tómendegi menen baylanıslı : barlıq zatlardıń ıssılıq sıyımlılıqları absolyut nolge jaqınlasmada sheksiz kishi bolıp qaladı, sol sebepli belgili sandaǵı operatsiyalar járdeminde temperaturanı absolyut nolge shekem kemeytip bolmaydı. Házirgi waqıtta 0,00001 K átirapındaǵı temperaturaǵa erisilgen.

1. 3. Izertlewlerde zamanagóy fizik ximiyalıq usıllar

Házirgi dáwirde xalıq xojalığında, sanaatta, meditsinada qollanılatuǵın ximiyalıq zatlardıń kóp türlligi, olardıń sapasına qoyılatuǵın talaplardıń jùdá qataň belgilenileniwi analitikalıq ximiyaniń aldına ǵulken wazıypalar qoyadı hám bul pánnıń kúshli rawajlanıwına alıp keldi. Hár türli zatlardı analizlew ushın ásirese fizikalıq hám fizika-ximiyalıq izertlew usılları ayriqsha áhmiyetke iye bolıp esaplanadı. Fizikalıq hám fizika-ximiyalıq izertlew usıllarında analitikalıq signaldı elektron ásbaplar járdeminde baqlaw, jazıp alıw imkaniyatı bolǵanlıqtan bul usıllar járdeminde ilimiý izertlewlerde hám óndiriste, texnologiyalıq protsesslerde

zatlardıň sapası avtomat (üziliksiz) türde tekserip turıladı.

Fizikalıq hám fizika ximiyalyq analiz usıllarınıň türleri jùdá kóp, olardı tiykarınan tómendegishe bólip qaraw mùmkin:

1. Spektral (optikalıq) analiz usılları
2. Elektroximiyalyq analiz usılları
3. Xromatografiyalıq analiz usılları
4. Termikalıq analiz usılları
5. Radiometriyalıq analiz usılları
6. Radiofizikalıq usıllar Elektron paramagnit rezonans (EPR). YAdro magnit rezonansı YAMR hám proton magnit rezonans (PMR)
7. Mass spektroskopiyalyq analiz usılları.

Qollanılatuǵın tarawlari

- Ximiya-texnologiyalyq protsesslerdiň optimal jüriwi hám shıǵarılatuǵın ónimniň sapası kanaaatlındırıralı dárejede bolıwı ushın protsesstiň hár-bir basqıshın analitikalıq qadaǵalap turiw
- Ximiya hám ximiyalyq texnologiya tarawında ilimiy jumıslar ótkeriwde alıńǵan payda bolǵan zatlardıň quramın, düzilisin anıqlaw, aralaspalardıň reaksiya ónimleriniň tazalıǵıń tekserip kóriw
- Minerallar silikatlar paydalı qazılma baylıqlar, metallar organikalıq hám organikalıq emes zatlardıň analizi.
- Qorshaǵan ortalıq, atmosfera, gidrosfera litosfera analizi.
- Azıq awqatlıq zatlardıň sapasın, standart hám sanitariyalıq talaplarǵa juwap beriwin tekseriwde

Ximiya, fizika, radioelektronika, atom energetikası informatsiyalyq texnologiyalardıň rawajlanıwı joqarı tazalıqtaǵı materiallardı qollanıdı talap etedi. Mısalı ayırm zatlardı islep shıǵarıwda $10^{-5} - 10^{-8}\%$ qosımtalardıň bolıwı ayırm metall, yarım ótkizgish, polimer yamasa basqa materiallar jaramsız dep esaplanadı. Mısalı radioelektronikada qollanılatuǵın yarım ótkizgishlerde $10^{-7}\%$ ten kóp qosımtalar bolmawı kerek.

Analiz usıllarınıň sezgirligi

Titrimetriya	$10^{-1}\%$
Gravimetriya	$10^{-2}\%$
Fotokolorimetriya	$10^{-2} - 10^{-5}\%$
Elektroximiyalyq analiz	$10^{-4} - 10^{-7}\%$
Fluorometriya	$10^{-5} - 10^{-7}\%$
Radioximiyalyq analiz, mass spektroskopiyä	$10^{-8} - 10^{-9}\%$
Neytron aktivatsiyalyq analiz	$10^{-8} - 10^{-9}\%$

Fizika ximiyalıq analiz usıllarında qollanatuǵın tiykarǵı tüsünikler

1. Analitikalıq signal

- Qandayda bir zattı anıqlaw ushın, sol zattıñ ózine tán bolǵan bir qásiyetin anıqlaymız yamasa ólsheymiz. Bul ólshenetüǵın shama analitikalıq signal dep ataladı. Analitikalıq signal ushın qoyılatuǵın shártler: Olar zattıñ sıpatın yamasa onıñ muǵdarın ólshew ushın jaramlı bolıw kerek. Mısalı zattıñ konsentratsiyasın anıqlaw zárür bolsa analitikalıq signal menen zat konsentratsiyası arasında turı sızıqlı baylanıs bolıw kerek. Hár bir usıldıñ ózine tán ózgesheligi bolǵanlıǵı sebepli, zatlardıñ analizinde analitikalıq signaldıñ türleri kóp.
- Fotometriyada – nur intensivligi.
- Spektrofotometriyada – tolqın uzınlığı hám optikalıq tiǵızlıq
- YAMR, PMR – ximiyalıq jılıjıw
- Potensiometriyada – elektrod potensial.
- Konduktometriyada – elektr ótkizgishlik.
- Voltamperometriyada – $E_{1/2}$ hám tok kùshi.
- Mass spektroskopiyada –massa-fragmentler massası.
- Rentgenstrukturalıq analizde – rentgen nurları difraksiyası.
- Termikalıq analizde – temperatura hám massa azayıwı.

2. Fizika ximiyalıq izertlewlerde qollanılatuǵın usıllar.

1. Tuwrıdan turı ólshew.
2. Standart qosımtalar
3. Graduirovkalaw grafigi.
4. Kırızılıgeni – anıqlanǵanı.

Analizdiñ optikalıq usılları

Emission spektral analiz tekseriliwshi zat puwlarınıñ emission spektorların (nur taratıw yamasa nurlarıw srektorların) ýyreniwge tiykarlangan. Bul usıł zattıñ element quramın zat quramina qanday elementler kirgenligin anıqlawǵa imkan beredi.

Jalın spektrofotometriyası yamasa jalın fotometriyası emission spektral analizdiñ bir türü bolıp, tekserilip atırǵan zat elementleriniñ hálısizrek qozǵatıw tásirande payda bolıwshı emision spektorların tekseriliwine tiykarlangan.

Atom-absorbsion spektrofotometriyalıq analiz usılı jalın gazlerinde metall ionlarınıñ erkin atomlarına sol elementke tán tolqın uzınlıǵındağı jarıqlıq energiyasın jutıwǵa tiykarlangan.

Fotokolorimetriyalıq usıł anıqlanıp atırǵanda zat tárepinen nurdın jutılıwı ótkeriliwi yamasa jayılıwın anıqlawǵa tiykarlangan.

Geypara reňsiz yamasa reňli ionlardı basqa ionlarǵa yamasa organikalıq birikpe menen óz-ara tásirlengende reňli biripeler payda bolıwına tiykarlangan.

Analizdiň lyuminessent yamasa fluressent usılı zattıň ultrafiolet nurlar menen nurlantırılǵanda olardan tarqallıwshı kóriniwshi nurlarıň intensivligin aniqlaw (fluoresensiya) mùmkin.

Turbudimetriyalı reñsiz qattı bóleksheleri tárepinen jutlılwshı nurdıň intensivlige ólshewge tiykarlanǵan.

Muǵdarlıq analizdiň turbidimetrikalıq usılları kolorimetrikalıq usılınan jùdá jaqın turadı. Bul usıl kolorimetrikalıq usılınan sonı menen birge ajralınadı, olarda qıyın eriytuǵın birikpeler payda bolatuǵın reaksiyalardan paydalınıladı, bunda eritpeniň «ilaylanıw» intensivligin tiyisli standart eritpesinin «ilaylanıwı» menen salıstırıp kórip, aniqlanıp atırǵan elementtiň muǵdari aniqlanadı.

Turbidimetrikalıq aniqlawlarda eritpeden ótiwshı jariqlıq tekseriledi, yaǵníy eritpeden ótken jariqlıq intensivliginiň eritpege qattı fazanıň belgili bóleksheleri barlıǵınan kemeyiwi kùzetiledi. Bul usıldan ayraqsha nefelometrikalıq aniqlawlarda eritpeniň jariqlıq aǵımına perpendikulyar jóneliste qaraladı. Sonday etip, bul hálde faza bóleksheleri tásirinde tarqalǵan jariqlıq intensivligi kùzetiledi. Güzetiw usılına qarap, kolorimetriyanı vizual kolorimetriya hám fotokolorimetriya degen eki bólime bólinedi.

Vizual kolorimetriyada alınatuǵın nátiyjeler aniqlığı málim dárejede eritpe reñinedegi awzına ayırmashiǵın da bayqap alıw mùmkin. Kózdiň sharshaǵanlıǵın da analiz nátiyjesiniň aniqlığına ûlken tásir kórsetedi hám qátege alıp keliwi mùmkin.

Fotokolorimetrikalıq analiz metodı, vizual kolorimetriyaǵa qaraǵanda, ob'ektivraq usıl, sonıň ushın bul usıl anıq nátiyjeler bere aladı. Fotokolorimetriyanı vizual kolorimetriyaǵa eñ muhim artıqmashılıǵı bul metod analitikalıq kóziniň sharshawdan azat qılıp, onıň jumısın jeńillestiredi.

1.Spektrokopiya

- Elektromagnit tolqın düzilisi.
- Úziliksiz hám diskret spektr.
- Spektroskopiyada qollanılatuǵın elektromagnit tolqınlar.
- Optikalıq tıǵızlıq.Zatlardıň nur jutıwı.
- Lambert-Buger-Ber nızamı hám onnan shetlew.
- Nur deregi.
- Monoxromatorlar.
- Detektorlar.
- Kolorimetrlər.
- Fotometrlər hám spektrofotometrlər.
- Jutlıw spektrleri

Hár türli fiz-ximiyalıq analiz usıllarında qollanılatuǵın elektromagnit tolqınlar hám

olardıň ólshem birlikleri haqqında qısqasha maǵlıwmatlar 1-kestede kórsetilgen.
1- keste.

	Izertlenetuǵın spektr	Jiyilik, Gs.	Tolqın uzınlığı,	Nur tábiyatı	Usılda qollanatuǵın ólshem birlikleri
1	YAdro gamma rezonansı	10^{18} - 10^{21}	3 nm	Gamma nurlar	mm/s
2	Rentgen nurları	10^{17} - 10^{18}	3 nm – 30 nm	Rentgen nurları	eV
3	Fotoelektronlar	10^{14} - 10^{16}	3 nm – 700 nm	Ultrafiolet, rentgen, kórinetuǵın nurlar	eV
4	Elektronniň ótiwleri	10^{14} - 10^{16}	3 nm – 700 nm		Nm
5	Molekuladaǵı terbelisler	10^{12} - 10^{14}	3 mkm – 3 mm	IK nurlar	Sm^{-1}
6	Molekuladaniň aylanısı	10^{10} - 10^{12}	0,03mm - 3sm	Mikrotolqınlar	MGs
7	EPR	10^9 - 10^{11}	3sm	Radiotolqınlar	MGs
8	YAMR	10^7 - 10^8	5m	Radiotolqınlar	MGs
9	YAKR	10^6 - 10^9	30 – 300 m	Radiotolqınlar	MGs

Zatlardıň nur shıǵarıw spektri payda boliwı. Zatlardıň atomları hám molekulalarınıň belgili bir sheklengen energetikalıq qáddileri boladı. Bul energetikalıq qáddilerdiň en tómengisi tiykarǵı jaǵday bolıp esaplanadı. Eger zatlarǵa sırttan qızdırıw, elektr razryadı, nurlandırıw nátiyjesinde energiya berilse onda bundaǵı molekulalar berilgen energiyayı qabillap alıp qozǵan jaǵdayǵa ótedi.

$$M + h\nu = M^*$$

Qozǵan jaǵdaydaǵı molekulalar jùdá az waqt jasaydı hám ózinen artıqmash energiyayı bólip shıǵarıp qaytadan tiykarǵı jaǵdayǵa qaytip keledi. Bólinip shıqqan energiya elektromagnit tolqın türinde shıǵadı. Bul jerdegi molekulalardıň energetikalıq qáddileri bir birinen az parq etetuǵın bolsa onda olandan shıǵıp atırǵan nur türindegı energiya da bir birine tuwra keledi, bólinip shıǵıp atırǵan nur diskret spektrge iye boladı.

$$M^* = M + h\nu$$

Diskret spektr gaz tárizli jaǵdaydaǵı zatlardan payda boladı. Gaz jaǵdayda Atom hám molekulalardıň barlıǵı keñislikte bir tegis bólistirilgen, sonlıqtan bul atomlarda, molekulalarda elektronlardıň energetikalıq ótiwleri bir-birinen sáykes

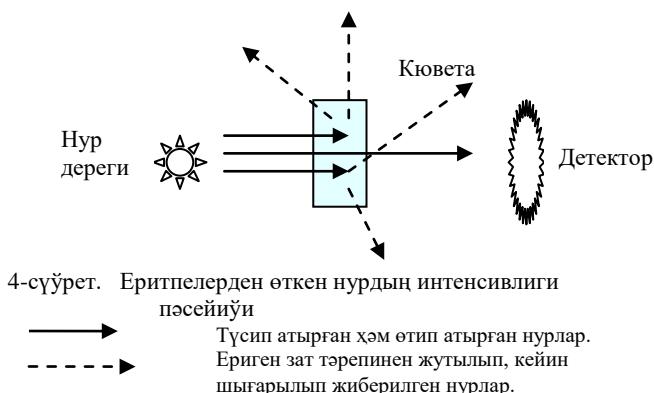
keledi.

Ùziliksiz spektr suyiq hám qattı zatlardan shıǵadı. Qattı hám suyiq jaǵdaydaǵı zatlardıň molekulaları hár türli jaǵdayda ornalasqan. Olardıň sırtqı betindegi, ortasındaǵı, aralıq atom hám molekulalardıň energetikalıq qáddileri bir birinen parq etedi. sonlıqtan bul atomlarda energetikalıq qáddilerdiň ózgeriw energiyası hár türli energiyaǵa iye fotonlarǵa sáykes keledi.

Zatlardı nur jutıw spektrleri. Belgili bir oblasttaǵı nurdı, mísalı ushın 200 nm den baslap 700 nm ge shekemgi nurlardı monoxromator arqalı ótkerilip onıň tolqın uzınlıqların (λ) absissa kósherine, sáykes türde, usı tolqın uzınlığında aniqlanan nur jutılıw mánisin (molyar jutıw koeffitsienti ε) ordinata kósherine jaylastırıp grafik sızsaq, payda bolǵan iymek sızıq zattıň UF spektri dei ataladı. Demek UF spektrde $\lambda - \varepsilon$ kórsetiledi. Sáykes türde zattıň basqa spektrleri de alınadı, IK spektrde (tolqın sanı – nur jutıw), YAMR, PMR, EPR spektrlerde (ximiyalıq jıljıw – signalı intensivligi), Mass-spektrde (Fragmentler massası – signal intensivligi).

Zatlardıň nur jutıwı

Eger zatlardıň molekulasına energiya berilgende ol belgili muǵdarda energiya jutıp qozǵan jaǵdayǵa ótedi. Bunı eritpeden ótken jaqtılıq nurınıň intensivligi páseyiwi türinde bayqaw mùmkin. Biraq molekulalar bul nurlardı ùziliksiz türde juta bermeydi. Al azǵana waqittan soñ bul nur bólinit shıǵadı, biraq bólinit atırǵan nurdıň baǵıtı qálegen tárepke qaray baǵdarlanıwı mùmkin bolǵanlıǵı sebepli detektorǵa kelip tüsken nurdıň intensivligi azayadı. Bul prinsiplerden paydalanyıp bir qansha fotoelektrokolorimetр ásbapları soǵılǵan mísalı FEK, KFK h.t.b.



Fotoelektrokolorimetrlerde nur deregi retinde tiykarnan volframmm lampalar qollanılıdı. Lampadan shıǵatúǵın nurlardı monoxromator retinde paydalantuǵın svetofiltrlerden ótkeredi.

Spektrofotometrlerde bolsa monoxromator retinde shiyshe, kvars yaki bolmasa natriy xlорidinen islengen prizmalar, sanday aq difraksiyalıq reshetskalar qollanadı. Bul monoxromatorlardıň svetofiltrlerden artıqmashlıǵı nur dereginen

shıǵatuǵın keň diapazondaǵı nurlardıň ishinen kishi oblasttı ajıratıwında bolıp esaplanadı (**1- suwret**).

Kolorimetrler

Kolor – reñ, metr - ólshem mánislerin bildiredi. Kolorimetrlerde zatlardıň konsentratsiyasın olardıň eritpeleriniň reñine qaray otırıp aniqlaydı. Bul jerde detektor adam kózi al adam miyi detektor hám kayta islewshi ûskene retinde paydalanyladi. Biraq kóz benen bir birine jaqın bolǵan reñlerdi ajıratiw qıyın, sonlıqtan konsentratsiyayı aniqlaw ushin berilgen zattıň standart eritpeleri paydalanyladi hám bul eritpeler reñine salıstırıa otırıp aniqlanatuǵın zattıň konsentratsiyasın ólsheymiz. Ápiwayı vizual kolorimetrlər oqıw protsessinde hám ayırım ápiwayı analizlerde bügingi kunge shekem qollanıp kelmekte misalı ushin ósimlik mayalarınıň dáslepki shıqqan fraksiyalarınıň ishindegi pataslıqlardı aniqlaw ushin paxta mayın shıǵarıwshı zavodlarda «Svetomer» markalı kolorimetrlər qollanılıdı.

Ultrafiolet spektroskopiya

- Lambert – Buger – Ber nızamı
- Fotokolorimetriya
- Lambert – Buger – Ber nızamınan shetlew.
- Molyar jutıw koeffitsienti.
- Graduirovkalaw grafigi.

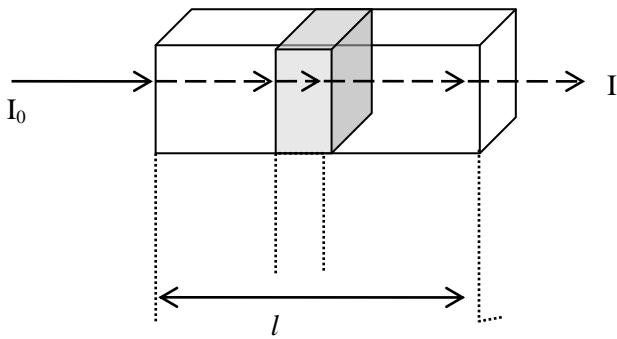
Absorbsiyalıq analizde muǵdarlıq xarakteristikası kórsetetuǵın nızamlıq spektrdiň barlıq oblastları ushin orınlı boladı. Belgili qalınlıqtaǵı nur jutıwshı ortalıqtan ótip atırǵan nurdıň intensivliginiň kemeyiwi Lambert – Buger – Ber nızamı menen tómendegishe aniqlanadı.

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

Bul jerde A optikalıq tiǵızlıq, I, I_0 – nur intensivligi, ε – molyar jutıw koeffitsienti.

Lambert – Buger – Ber nızamı bir neshshe nur jutıwshı komponentleri bar eritpe ushin da orınlı boladı (SHártı bul komponentler óz ara táśir etisip ketpeytuǵın bolsa). Ulıwma optikalıq tiǵızlıq eritpe ishindegi komponentlerdiň barlığınıň optikalıq tiǵızlıqları jiyindisine teñ boladı.

$$\mathbf{A}_{\text{ulıwma}} = \mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_2 + \mathbf{A}_3 + \dots \quad \mathbf{A}_n = \varepsilon_1 lc_1 + \varepsilon_2 lc_2 + \varepsilon_3 lc_3 + \dots + \varepsilon_n lc_n$$



2-сүйрет. Концентрациясы c моль/л болған нур жутыўшы зат еритпесинде l қалыңлықтағы қабатта дәслепки интенсивликтиң I_0 кемейиў.

Lambert – Buger – Ber нұзами boyынша nur jutılıwın 2-sùwretten tüsindirip ótetüгін bolsaq, eritpeni bir neshshe dx qalınlıqtaǵı бólimlerge ajiratıp alamız. Hár bir ajiratılған бólim мисалı ushın jaqtılıq nurın 10 ese kemeytetüгін bolsın. Sonda dáslepki nur intensivligine I_0 salıstırǵanda - birinshi бólimnen ótkende 10 ese kem nur ótedi, ekinshi бólimnen ótkende 100 ese kem ótedi, 3 - бólimnen ótkende 1000 ese kem nur ótedi hám t.b. bunnan eritpe qalınlıqına baylanıslı nur jutılıw arasında logarifmlik qatnas bar ekenin kóremiz. Tap usı taqilette eritpe salıngan ıdистиң uzınlığı l diň ornına erigen nur jutıwshı zat konsentratsiyasın paydalansaq kotsentratsiya menen optikalıq тігізлік arasında logarifmlik qatnas bolatuǵınlıǵın kóremiz.

Fotoelektrokolorimetriyada birdey ólshemdegi eki kyuvetalarǵa eritpe hám eritkish salınadı, bul ekewiniň optikalıq тігізлігі ólshenip olardıň ayırması aniqlanadı bul ayırma erigen zattıň konsentratsiyyasına baylanıslı boladı. Demek bul usıl járdeminde muǵdarlıq analiz ótkerip erigen zattıň konsentratsiyasın aniqlaw mümkin.

Lambert – Buger – Ber нұзамынан shetlew. Optikalıq тігізліqtı ólshew usılı tómendegi jaǵdaylarda natuwri nátiyjeler beriwi mümkin.

1. Bul нұзам suylıtırlған eritpelerde anıq orınlanadı. Eritpe konsentratsiyası artıwı menen jaqtılıqtı sindırıw koeffitsienti n ózgeredi. 0,01M den joqarı konsentratsiyalarda erigen zat molekulaları bir birine jùdá jaqın jaylasqan boladı, bul da óz gezeginde Ber нұзамынан shetlewge alıp keledi.
2. Ximiyalıq tásirler. Eritpede erigen zatlardıň molekulaları eritkish penen tásir etisip basqa bir zat molekulaların yaki ionların payda etiwi mümkin. Payda bolǵan zatlardıň nur jutıwı basqa oblastta bolıw itimallıǵı bar bolǵanlıqtan LBB нұзамынан shetlewge ushiraydı.
3. Instrumentler qáteligi. Optikalıq тігізліqtı ùyreniw ushın paydalananatuǵın úskенelerde anıq monoxromatik nur alıw qıyınǵa tüsedi. Tiykargı ólshep

atırǵannan basqa tolqın uzınlıqtaǵı nurlar eritpeniň basqa komponentleri menen tásir etiskenlikten aqırǵı nátiyjege tásir etedi.

Spektrofotometriya.

- Molekulalarda elektronlarınıň energetikalıq qáddi.
- Xromoforlar.
- Spektroskopiya usıllarında spektrlerdiň türleri hám olardı sıziwdaǵı belgilewler.
- UF spektr.
- Spektrofotometrdiň düzilisi.

Molekulalar hám atomlardıň energetikalıq qáddileri belgili bir diskret mánislerde bolǵanlıqtan zatlar arqalı nur ótkende nurdıň barlıǵı birden jutila bermesten, molekulalardıň energetikalıq ótiw energiyasına teñ muǵdardaǵı energiyaǵa iye fotonlar ǵana jutiladı. Bul qubılıs spektrofotometriya usıllarında anıq kórinedi.

Spektrofotometriyada izertlenetuǵın zat arqalı elektromagnit spektrdiň tolqın uzınlıqları boyınsha hár bir bóliminde jutılıp atırǵan nur intensivligi ólshenedi. Bunda tolqın uzınlığı hám nur jutılıw arasındaǵı baylanıstı kórsetetuǵın grafik – alınadı Elektromagnit tolqın keň diapazondı óz ishine alatuǵınlığı sebepli, bul oblastlar bólip üyreniledi (ms: UF spektr, IK spektr).

Ultrafiolet spektrofotometriyada – ultrafiolet hám kórinetuǵın oblast nurlarınıň izertlenetuǵın zat tárepinen jutılıwin üyrenedi.

Paydalaniwǵa qolaylı bolıw ushın spektrofotometriyada absissa kósherine tolqın uzınlıqları, ordinata kósherine optikalıq tiǵızlıq qoyıladı. Bunnan basqa

Spektroskopiya	ózgeriwshi parametr	Anıqlanatuǵın shama, (Analitikalıq signal)
IK– spektroskopiyada	tolqın sanı	– nur ótkiziw shaması, %,
KR–spektroskopiyada	toqın sanı	– shashıraǵan nur intensivligi, %
UF– spektroskopiyada	tolqın uzınlığı	– molyar jutıw koeffitsienti, ε
YAMR spektroskopiyada	ximiyalıq jıljıw	– radiotolqın jutılıwı , δ

Jaqtılıq nuri prizmadan yamasa difraksiyalıq reshetskadan ótkende tolqın uzınlıqlarına sáykes türde tarqalıp spektr payda etedi. Endi bul spektrde jaylasqan nurlardı bir shetinen baslap ekinshi tárepine shekem anıqlanatuǵın zat arqalı ótkizsek hám bul ózgeris waqıtında zattan ótip atırǵan nur jutılıwin ólshep barsaq, onda nurdıň tolqın uzınlıǵına sáykes türde jaqtılıq jutılıw iymekligin alamız.

Spektrofotometriya járdeminde zatlardıň qaysı oblasttagı qaysı tolqın uzınlıǵına sáykes keletuǵın nurlardı kóbirek yaki azıraq jutıp atırǵanın anıqlaw imkaniyatına iye bolamız. Joqarıda aytıp ótkenimizdey atom hám molekulalar tek

ǵana belgili bir diskret energetikalıq qáddilerge ekenligin esapqa alsaq onda bul usıl járdeminde alıńǵan maǵlıwmatlar zattıň sapalıq qásiyetlerin aniqlap beretuǵınlıǵın kóremiz. Zatlardıň molekulalarınıň energetikalıq qáddileri bir biriniň qásiyetlerin tákirarlamaýtuǵın bolǵanlıqtan hár türli zatlardıň spektrofotometriyalıq analizin alıw ushın zárır bolǵan spektr oblastı isletiledi. Mısalı organikalıq birikpelerdiň sıpat analizi ushın infraqızıl spektroskopiya, al organikalıq emes zatlar hám kompleks birikpelerdi analizlew ushın ultrafiolet spektroskopiya qollanıladı.

Molekulalarda elektronlardıň baylanıstırıwshı orbitallardan bosastırıwshı orbitallarǵa ótiwi energiyası shama menen ultrafiolet nurlardıň fotonı energiyasına teň boladı. Derlik barlıq organikalıq zatlar 120 – 1800 nm átirapındaǵı tolqın uzınlıqtaǵı nurlardı jutadı.

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ ótiwi ushın kóbirek energiya kerek bolatuǵın bolsa $\pi \rightarrow \pi^*$ ótiwi ushın azıraq energiya kerek boladı.

200 nm den 800 nm ge shekemgi oblastta tańlap nur jutatuǵın atomlar gruppaların xromoforlar dep ataydı. Bular tiykarınan S=S , (R – C=O), C=O, hám aromat gruppalar bolıp esaplanadı.

Zatlardıň ultrafiolet spektrin üyreniw ushın vodorodlı lampa qollanıladı, bul lampa kvars ıdıs ishine eki elektrod tüsirilgen hám tómen basımda vodorod gazı toltırılgan lampa bolıp, bunda elektr dugası payda boladı, shıǵatuǵın nurdıň uzınlığı 190 – 360 nm átirapında boladı.

Kvars prizmadan ótken UF nurdan monoxromatik nur ajıratıp alınadı. Bul nur aniqlanatuǵın zat eritpesinen ótkerilip onıň optikalıq tıǵızlığı ólshenedi. Berilgen zattıň optikalıq tıǵızlığınıň jiberilip atırǵan tolqın uzınlığına baylanısın kórsetetuǵın iymek sızıq UF spektr (8 – sùwret) dep ataladı.

Mısalı ushın geksanda erigen siklopentadien ushın 240 nm de molyar jutıw koeffitsienti 3400 ge teň boladı.

Infracızıl spektroskopiya

- Molekulardıň ulıwma energiyası, energetikalıq ótiwleri.
- Infracızıl nurdıň energiyası tolqın uzınlığı tolqın sanı.
- IK spektr haqqında ulıwma tüsünik.
- IK spektrofotometrlerdiň düzilisi.
- Molekuladıň terbelisleri, aylanısı.
- Ayırım funksional gruppalardıň terbelis energiyaları.

Organikalıq birikpelerde uglerod yamasa basqa getero atomlar menen vodorod, kislород, azot hám taǵı basqa atomlar baylanısqanda bul baylanıslardıň terbelis energiyaları infraqızıl oblasttaǵı elektromagnit nurlarǵa tuwra keledi. Bul ximiyalıq baylanıslardıň terbelis energiyalarına tuwra keletuǵın elektromagnit

tolqınlar mánisi aniqlanǵan hám spravochniklerde berilgen boladı. Organikalıq birikpelerdi IK spektr járdeminde analizlegende bundaǵı qaysı tolqın uzınlığında nur jutılıw bar ekenligi aniqlanıp buniń qaysı baylanısqı tiyisli ekenligi aniqlanıdı.

IK-spektroskopiya usılı menen zatlardı analizlew tártibi tómendegishe:

Arnawlı elektrlik ûskeneler hám mexanizmler járdeminde infraqızıl oblasttaǵı nurlar monoxromatordan ótip detektorǵa barıp tüsedi. Ózi jazıp turiwshı qurılmazıň «X» kósheri boylap IK-tolqın sanı 400 den 4000 sm^{-1} aralıǵında bólistirilgen, demek, tolqın sanı artıp barıwı menen «X» mánisi de artıp baradı. Monoxromatordan shıqqan belgili tolqın sanındaǵı nurdıń intensivligi detektor járdeminde ólshenip ol ózi jazıwshı qurılmazıň «U» kósherine beriledi. Eger monoxromator menen detektordıń arasına izertlenetuǵın zattı jaylastırsaq, onda zattıń molekulasındaǵı valent terbelisleri esabınan IK-spektrdiń ayırım bólimlerinde nurlarıń jutılıp atırǵanın seziw mùmkin. Diagamma qaǵazında «X» kósheri boylap tolqın sanı hám «U» kósheri boylap nurdıń ótiwi (protsentlerde) jazılǵan grafik ùyrenilip atırǵan zattıń IK spektri dep ataladı. IK spektrde hár bir zattıń molekulasındaǵı ximiyalıq baylanıslarǵa, ózine tán bolǵan

Solay etip IK spektr tolıq ùyrenilgen soñ zattaǵı barlıq ximiyalıq baylanıslar haqqında maǵlıwmat alamız.

erbelislerdiń jiyılıgi v mexanika kursınan tómendegishe aniqlanatuǵınlığı belgili

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{F}{m_r}} \quad \text{bul jerde } m_r \text{ keltirilgen massa } m_r = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

Molekulalardıń eki atomı arasındaǵı terbelis energiyası tolqın uzınlığı 1 – 15 mkm bolǵan infraqızıl nurlarǵa sáykes keledi (tolqın sanı boyınscha 400 – 4000 sm^{-1} , tolqın sanı – hár bir hár bir sm aralıqqa tuwra keletuǵın tolqınlardı sanı). Demek molekulalardıń terbelis jiyilikleri energiyasına sáykes keletuǵın usı jiyiliktegi nurlar molekulalardıń terbelisi nátiyjesinde jutiladi. Molekulalardıń bul qásiyeti IK spektroskopiyaga tiykar boladı.

Joqarıdaǵı sùwrette aylanıs hám terbelis energiyalarınıń qáddileri kórsetilgen. Aylanıs energiyaları qáddi bir birine jaqın jaylasqan, al terbelis energiyaları bolsa bir birinen birqansha parq etedi. Bul energiya parqı infraqızıl nurlarıń fotonları energiyalarına sáykes keledi. Demek molekulalardıń terbelmeli háreketlerin joqarı qáddige ótkeriw ushin infraqızıl nurlar ótkende jutılıw spektrlerin (IK spektr) bayqaymız, al joqarı qáddidegi terbelisler tómen qáddige ótkende nurdıń kombinatsiyalı shashırawı (KR-spektroskopiya) bolıp ótedi.

Tiykarǵı gruppalardıń terbelisleri.

C-H. Toyıngńan, toyınbagan hám atsiklik uglevodorodlarda valent terbelisler 2800-3000 sm^{-1} átirapında payda boladı. Valent terbelisler simmetrik hám

antisimmetrik boladı. Deformatsiyalıq terbelisler
Tutas hám dien sistemalar $1500 - 1650 \text{ sm}^{-1}$

C-X. $780 - 490 \text{ sm}^{-1}$

C – Cl $550-850 \text{ sm}^{-1}$

C – Br $515 - 690 \text{ sm}^{-1}$

C – I $500-600 \text{ sm}^{-1}$

C – F $730 - 1350 \text{ sm}^{-1}$

O-H $3200-3600 \text{ sm}^{-1}$

Birlemshi OH 3640 sm^{-1}

Ekilemshi OH 3630 sm^{-1}

Ùshlemshi OH 3620 sm^{-1}

Fenolda OH 3610 sm^{-1}

Polimererde OH $3400 - 3200 \text{ sm}^{-1}$

Elektron paramagnit rezonansı (EPR) hám yadro magnit rezonansı (YAMR)

- Magnit momenti, magnit kvant sanı.
- Molekula, atomlarda magnitlik qásiyetlerdiň payda bolıwı.
- Magnit maydanına jaylasqan yadronıň energiyaları.
- YAdrolarda magnitlik rezonans qubılısı payda bolıwı.
- YAMR signalları, signaldıň intensivligi hám sanı.
- YAMR spektrografınıň düzilisi.
- Protonlardıň ekranlanıwı.
- Ximiyalıq jılıjıw hám onıň belgileniwi.
- YAMR de ishki standart, oğan qoyılatuǵın talaplar.
- YAMR, PMR spektrler.

YAdro magnit rezonansı 1946 jılda AQSH ta Persel hám Blox, Angliyada Rollin aniqlaǵan. YAMR usılın organikalıq zatlardıň düzilisin ùyreniwge paydalanganlığı ushın Persel hám Blox Nobel sıylığın alǵan. YAMR usılında «magnitli atom yadroların» ùyrenedi. Ms: vodorod atomı yadorosı – proton. YAMR usılında da basqa spektroskopiya usillarına usap Bor qatnasi qollanıladı.

$$\Delta E = h\nu \quad \Delta E = E_1 - E_2$$

Energiyanıň E_1 hám E_2 bolıp bóniniwi yadronıň óz kósheri átirapında aylanıwı sebebinen kelip shıǵadı. YAdrodaǵı proton, neytronlardıň bul qásiyeti olardıň spinı dep ataladı.

Eger bul zatlarǵa joqarı terbelisli elektromagnit impulsin bersek, onda yadrolardıň dipolların burıw mùmkin. YAdro dipollarınıň ózine tán qásiyetlerinen biri bul elektromagnit impuls toqtaǵan soñ dáslepki jaǵdayǵa birden qayıtip aylanıp kelmeydi, al magnit maydanında aylanıp kele baslaydı. Bul aylanıp keliw tezligi menen joqarı terbelisli elektromagnit impulsı jiyiliği sáykes kelgende yadrolardıň

magnit rezonansı (YAMR) hádiyеси bayqaladı. YAMR hádiyесин sezgir elektrlik ásbaplar járdeminde baqlaw mùmkin. Rezonans signalı tekserilip atırǵan zattıñ quramındaǵı rezonans berip atırǵan atomlar (yadrolar) sanına praporsional boladı.

YAdronıñ magnitlik qásiyeti háreket muǵdarı menen belgilenip, ol spinge iye kvant mexanikası kursınan spinler yarım yamasa pùtin mániske iye boltuǵınlıǵı málim. Spin kvant sanın J menen belgilesek hám yadrodaǵı spinge iye bólekshelerdi, esapqa alsaq, onda yadronıñ energetikalıq jaǵdayalarınıñ sanı $(2J+1)$ ge teñ boladı.

Eger $J=0$ bolsa, onda magnit momenti de nolge teñ boladı, eger nolge teñ bolmasa onda bárhama magnit maydanı vektorına parellel boladı. Magnit momenti mánisin μ menen belgilesek, onda ólshenetüǵın magnit momentleri mánisi $m \cdot \mu \cdot J$ jaǵdayda belgilenedi bunda m – magnit kvant sanı.

Háreket muǵdarı momenti hám magnit momenti vektorları parellel bolǵanlıǵı ushın yadronıñ magnit momenti qásiyeti μ menen belgilep tómendegishe qatnas jazıladı.

$\mu = \gamma (J \cdot \hbar)$.., γ - giromagnit qatnasi., μ magnit momenti., J spin kvant sanı., \hbar – Plank turaqlısı γ niň ólshem birligi gauss⁻¹ · sek⁻¹. YAdronıñ magnit momentin basqasha usıl menen de kórsetiw mùmkin. Protonnıñ magnit momenti (spini $\frac{1}{2}$ boyınsa alınsa, onıñ magnit magnetoni $\frac{e\hbar}{2m_p C}$ e – proton zaryadı; m_p – massası ; C – jaqtılıq tezligi.

YAdronıñ haqıqıy yadro momenti spini J ge teñ bolsa, onı yadro magnetoni arqalı tómendegishe belgileymiz.

$$\mu = g \frac{e\hbar}{2m_p C}$$

Belgili bir yadro spinleriniñ tolıq kórinisin, tártip nomeri Z hám yadro zaryadı Z járdeminde kórsetiw mùmkin.

Spin kvant sanı nolge teñ bolsa bunday atom yadroları magnit rezonans spektrin bermeydi misali ($S_6^{12} O_8^{16}$). Kóphilik organikalıq birikpeler tek óana S, N hám O elementlerinen ibarat bolǵanlıqtan, olardı tek óana vodorod atomı yadrosı (proton) spektri járdeminde ùyrenedi, sonlıqtan bul usıldı proton magnit rezonansı (PMR) dep ataydı. Spin sanı 1 hám birden kóp bolǵan jaǵdaylar ushın yadro magnit rezonansınan basqa elektr kvadroupol momentlerge de iye boladı. bulardıñ qásiyetlerin yadro kvadroupol rezonansı (YAKR) járdeminde ùyreniw mùmkin misali (2H , ^{14}N , ^{35}Cl , ^{79}Br).

Elektron paramagnit rezonansi

EPR 1944 jılı E.G.Zavotinskiy tárepinen ashıldı. Erkin elektronı magnit maydanına jaylastırǵanda onıñ spini $\frac{1}{2}$ yamasa $-1/2$ mánistileriniñ birin qabil

etedi. Bul magnit maydanına jaylastırılğan elektronıň energiyası joqarı yamasa tómen bolıwı mümkin ekenligin bildiredi.

$$E_1 \quad C=-1/2., \quad E_2 \quad C=1/2$$

Eger elektron bunday qáddilerge iye bolatuǵın bolsa onda bul eki qáddige ótiw ushın tómendegi shamadaǵı energiya kerek boladı

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

Bul energiyanı esaplaw ushın magnit momentin hám magnit maydanın esapqa alǵan halda kórip ótetuǵın bolsaq, onda

$$\Delta E = g_s \mu_V H$$

Atom yamasa molekulada juplanbaǵan elektron bolsa bul joqarında keltirilgen eki mánistiň birin qabil etedi. Bunda elektronniň spinin $+ \frac{1}{2}$ mánisinen $-\frac{1}{2}$ ótiw imkaniyatına iye. Biraq bul ózgeris ushın jeterli muǵdarda energiya talap etiledi. Bul energiya analizlenetuǵın zatqa 400 den 900 Mgs qa shekemgi anıq ózgermes jiyiliktegi elektromagnit tolqın türinde beriledi. Biraq bul energiyadan azǵana parq etetuǵın basqa energetikalıq ótiwlerdi esapqa alıw ushın magnit maydanı kernewligin áste aqırın kóbeytip bariw mümkin. Juplanbaǵan elektron molekulada yamasa atomda qanday energiya menen baylanışqanına baylanıslı tek ǵana ózine tán magnit maydanı mánisinde ǵana rezonans beredi (rezonans waqtında elektronniň spini bir tárepten einsi tárepke qayta qayta ózgerip otırıdı. Bul ózgeris waqtında elektromagnit nurları jutiladı). Rezonans beririlgen oblastta nur jutılıwı detektor járdeminde jazıp barıladı.

Elektronniň bir energetikalıq qáddiden ekinshisine ótiwi ushın jutilatuǵın yamasa shıǵarilatuǵın energiya ΔE ge teñ. ΔE orına elektromagnit tolqın energiyasın qoysaq onda

$h\nu = g_s \mu_V N$ teñlemesine iye bolamız, bul EPR ushın ulıwma teñleme bolıp esaplanadı.

Házirgi waqtta keňnen qollanıp jürgen EPR usılı ózgermes jiyiliktegi radiotolqın berilip turǵanda magnit maydanınıň kernewin áste aqırın ózgerte otırıp elektronniň rezonansın anıqlawǵa tiykarlańgan.

EPR ásbaplarında magnit maydanı kernewligi 3200 ersted bolǵanda (bir ersted = $(1000/4\pi)A/m^2$)

EPR ótkeriletuǵın radiotolqın átirapında rezonans beretuǵın elektronlardıň spin momentleri $\frac{1}{2}$ den parq etse, onda EPR signalında birneshshe energetikalıq qáddilerdiň rezonansları bayqaladı.

Bul EPRdiň názik (Tonkaya struktura EPR)quramı dep ataladı.

Elektroximiyalıq analiz usılları

Elektroximiyalıq analiz usıllarınıň türleri, qollanıwı.

Zatlardıň tábiyatın hám muǵdarın anıqlawda ush türli jaǵdayǵa bólip qaraydı. 1.Ximiyalıq., 2.Fiziklıq., 3.Fizika ximiyalıq.

Bulardıň fizikalıq hám fizika ximiyalıq usılların inertumental analiz usılları dep ataydı. Bul usıllarda zattıň muğdari yamsa tábiyatı áspablar járdeminde aniqlanadı. Fizika – ximiyalıq analiz usılları basqlarınan joqarı sezgirligi, selektivligi , aniqlığı , ekspressivligi hám avtamatlastırıwǵa qolaylıqı menen ajıralıp turadı.

Elektroximiyalıq analiz usıllarında zatlardı aniqlaw izertlenetuǵın ortalıktıň ishinde yamasa fazalar shegarasında strukturaniň konsentratsiyasıň yamasa quramınıň ózgeriwi menen baylanıslı bolıp ótetüǵın elektroximiyalıq tábiyatqa iye bolgan qublıslarǵa tiykarlańǵan.

G.V.YUnin elektroximiyalıq usıllarda tómendegishe bólip qarayıdı.

1) Elektrod potensial; 2) Elektroximiyalıq tarqalıw potensiyalı; 3) Dielektr ótkizgishlik; 4) Elektrik siñirgishlik; 5) Magnit siñirgishlik; shamaları ólshenetuǵın usıllar.

T.V.Koznovskiy tárepinen elektroximiyalıq usıllar elektroliz bolıp ótetüǵın hám ótpeytuǵın usıllar dep ekige bólip qarayıdı.

B.A.Lopotin tárepinen bul usıl beske bólinedi. 1) Potensiometriyalıq; 2).Voltaperometriyalıq;3).Kulonometriyalıq;4)Konuktometriyalıq; 5)Dielektrometriyalıq.

Házirgi waqtta keňnen qollanıp kiyatırǵan elektroximiyalıq analiz usılları tómendegishe bólip qaraw mùmkin

1.Potensiometriya.,2.Kulonometriya,3. elektrogravimetriya.,4.Konuktometriya
5.Amperometriya, ham voltamperometriya

Potensiometriyalıq analiz usıllarında elektroximiyalıq aktiv zattıň qandayda bir elektrodlarda payda etken potensialı tiykarında analiz ótkeriledi.

Kulonometriyalıq, elektrogravimetriyalıq analizlerge Faradey nızamı boyınsha zatlardıň elektrooksidleniwi barısındaǵı elektr muğdarın aniqlaw tiykar boladı.

Konuktometriyada tiykarınan eritpelerdegi elektr ótkizgishlikti aniqlaw boyınsha analizlerler ótkeriledi.

Amperometriya hám voltamperometriya usıllarında izertlenetuǵın zat arqalı ótiwshi tok kùshi, onıň elektrodqa berilgen potensialǵa baylanısı üyreniledi.

Elektroximiyalıq usıllardı titrlew menen birge alıp barıw nátiyjesinde potensiometriyalıq titrlew, konuktometriyalıq titrlew, joqarı terbelisli titrlew, amperometriyalıq titrlew usılları payda boldı.

Potensiometriya

- Elektrodlar, anod, katod.
- Elektrod potensialdıň payda bolıwı.
- Nernst teňlemesi.

- Indikator elektrodlar
- Ionelektiv elektrodlar.
- Salıstırıw elektrodi.
- Potensiometriyalıq titrlew iymek sızığı.

Mass spektroskopiya

- Molekulalardıň ionlanıwı. Elektronlar tásirinde, ximiyalıq, fotonlar tásirinde ionlanıw.
- Ionlardıň magnit hám elektr maydanında häreketi, zaryad-massa qatnasına baylanıslı bólisteriliw.
- Mass spektrograftıň düzilisi.
- Massa fragmentler.
- Mass- spektroskopqa ulgini kirgiziw usılları.

Termikalıq analiz usılları

Bizlerge belgili kóphilik tábiyyiy zatlar, sanaat, qurılıs ónimleri h.t.b. zatlar quramalı düziliske iye. Bul materiallardıň quramındaǵı ximiyalıq hám fizikalıq jol menen birikken bir qansha zatlar boladı. Bul materiallardı qızdırıw nátiyjesinde tarqatıw, dissotsiatsiyalaw, degidratatsiyalaw h.t.b. ózgerislerge ushıratıw mümkin. Zatlardıň temperaturaǵa baylanıslı bolıp ótetüǵın fizikalıq hám ximiyalıq ózgerislerin ýyreniw termikalıq analiz usılları járdeminde ýyreniledi. Hár bir material onı qurawshı birikpelerdiň ximiyalıq düzilisine, kristallar türine baylanıslı türde ózine tán termikalıq ıdıraw qásiyetine iye.

Termikalıq analiz islegende zattı bir tegis turaqlı tezlik penen kızdırıp baradı, zattıň temperaturası belgili intervalda (mısalı 20 – 1000°C aralığında) áste-aqırınlıq penen qızıw dawam etedi. Al qandayda bir reaksiya jùrip baslasa onda zattıň temperaturasında az muğdarda bolsa ózgeris bayqaladı. Bul ózgerisler tekseriletuǵın zattıň usı temperaturada bolıp ótetüǵın fizika-ximiyalıq ózgerisleri (endotermikalıq yamasa ekzotermikalıq effektler) tásirinen boladı.

Endotermikalıq effekt:

- 1) Zattıň termikalıq buzılıwı, gaz bólip shıǵıw, degidratatsiya, dekarbonizatsiya, h.t.b.;
- 2) Gaz bólüp shıqpay-aq zattıň termikalıq buzılıwı;
- 3) Polimorf ózgerisler;
- 4) Inkongurent, kongurent eriw;
- 5) Qaynaw, puwlaniw sublimatsiya;
- 6) Zattıň qaytarılıwı

Ekzotermikalıq effect. 1) Oksidleniw., 2) Amorf zatlardıň kristallanıwı., 3) Polimorf ózgerisler.,

Differensial termikalıq analiz_. Termografiya usıllarınıň eñ sezgirlerinen biri

differensiyaal termikalıq analiz (DTA) bolıp onıň járdeminde ximiyalıq ozgerislerden degidratatsiyalaniw, dissotsiatsiyalaniw, kaytarılıw, oksidleniw, fizikalıq ózgerislerden – qaynaw polimorf ótiwler, kristallanıw hám t.b. ùyreniledi.

Bul reaksiyalar hám fizikalıq ózgerisler energiya jutıw yamasa shıǵarıw, zat massasınıň yaki razmeriniň ózgeriwi menen bolıp ótedi.

Energiya ajıralıp yamasa jutılıwı DTA da qızdırıw yamasa suwıtıw iymek sıziqları boyınsha tekseriledi.

1887 jılı fransuz ilimpaz Le-SHatele ılaylardı hám izvestnyaktı izertlew barısında jokarı temperaturanı ólshew ushin termoparani qollandi. Bunda zat temperaturası menen qızdırıw waqıtı grafigi ùyrenilgen. Biraq ul usıldıñ sezgirligi jùdá kem edi. 1899 jıl Roberte Osten differensial termoparalardı paydalanańdı.

Termoparaniň düzilisi. Keň intervallardağı temperaturalarda ápiwayı termometrlerdi paydalaniw mùmkin emes, sonlıqtan arnawlı termoparalar qollanıladı. Termoparada – eki türli metal yaki yarım ótkizgishlerdiň birikken jerinde qızdırıw natiyjesinde EQK payda boladı, bunı sezgir galvanometr járdeminde ólshew mùmkin. Temperaturanıň artıp bariwı menen EQKte artıp baradı. Aldın ala sazlanıp kalibrovkalanǵan termoparalardan galvanometr yaki quramalı elektron ıskenege signal berilgende onı temperatura shkalasında kórsetiw imkaniyatı jaratılǵan.

1904 jılı fransuz ilimpazı Soloden hám Le-SHateleler birge etalon menen tekseriletuǵın ülginiň temperaturası parqı (ayırmanı) hám ülginiň temperaturası arasında baylanıstı tekseretuǵın uskene islep shıǵadı.

1904 jılı N.S.Kurnakov kızdırıw iymekligin avtomat turde jazatuǵın pirometr islep shıǵadı.

Termikalıq analizde qollanılatuǵın ásbapları

Zatlardıň temperatura artıp bariwı menen termikalıq analizi hám massa ózgerisin aniqlaytuǵın ásbap derivatograf dep ataladı. Pauli-Erdey (Vengriya) derivatografında zatlardı kompleks tekseriw ámelge asırıladı. Bul derivatografiň düzilisi tómendegishe.

Temperaturası qataň qadaǵalanıp turıw imkaniyatına iye elektrlik pechtiň ishine eki tigel ornatılǵan. Bul tigellerdiň birewi jùdá sezgir tárezige jaylastırılǵan. Derivatografta temperaturanı ózgertiw barısında üziliksiz türde zattıň massasın jazıp turıw imkaniyatı bar. Sonıň menen birge pechtiň ishine ornatılǵan eki tigeldiň birewine etalon salınadı, al ekinshi – massanı ólsheytuǵımına tekseriletuǵın zat salınadı. Eki tigeldiň ishine sezgir termoparalar jaylastırılǵan. Bunday düzilistegi derivatograf járdeminde bir waqıttıň ózinde zattıň bir neshshe türli parametrin ólshew imkaniyatı bar. Olar 1 – temperatura ózgerisi. 2 – massa ózgerisi 3 – temperaturanıň differensial türde ózgerisi.

Kompleks tekseriwde temperaturanıň ózgeris tezligi komnata temperaturasınan

1000^0S qa shekem tezligi minutına $0,5-20^0\text{S}$ shamasında tañlap alınadı. Termogravimetriya járdeminde – tekseriletuğın zattıñ sapalıq hám muğdarlıq DTA nátiyjeleri alındı. Etalon hám tekseriletuğın zat salınatuğın tigeller – inert materialdan islengen bolıwı tiyis. Bunday düzilistegi ásbaplar járdeminde bir waqıttıñ ózinde 1 – temperatura ózgerisi. 2 – massa ózgerisi 3 – temperaturanıñ differensial türde ózgerisi kórsetilgen grafikler – derivatogramma dep ataladı.

Derivatograflarda temperatura artıwı menen bolıp ótetüğin ózgerislerdi tekseriw ushın tómendegishe düzilistegi termoparalar qollanıladı

600^0C qa shekem Xromel-Komel

1000^0C qa shekem Xromel-Alyumel

1300^0C qa shekem Platina-platina iridiyli

1600^0C qa shekem Pt Rh(30% Rh)-Pt(Rh6%) termoparaları qollanıldı.

Differensial termopara. Ayırım izertlewler waqtında zattıñ termikalıq ózgeriske ushıraytuğın temperaturasın biliw jeterli emes, al belgili bir temperatura átirapında dáslepki hám aqırğı temperaturalar ózgerisin anıq baqlaw kerek boladı. Termikalıq analizde temperatura ózgerisin anıqlaw ushın etalon hám tekseriletuğın zattıñ temperaturaları ólshenedi hám olardıñ ayırması differensial termik analiz nátiyjesi bolıp esaplanadı. DTAdı ótkeriwge qolaylıq jaratiw maqsetinde bir-birine qarama-karsı tárepı menen jalǵanıp izbe-iz tutasıtırılǵan birdey eki termoparadan turatuğın shınjır differensial termopara xızmetin atqaradı.

Bul eki termoparaniñ birewi etalonǵa ekinshisi tekseriletuğın zatqa túsirilgen. Olardıñ temperaturası birdey bolsa ondaǵı payda bolǵan EQK birin-biri kompensatsiyalaydı, eger biri-birinen parq etetuğın bolsa onda bul ayırma galvonometrde korinedi.

Derivatograf járdeminde temperaturanı áste-aqırınlıq penen kóterip baramız, bunda zattıñ fazalıq analizi ùyreniledi, ekzotermik hám endotermik effektler anıqlanadı.

Xromatografiya hám onıñ türleri

- Adsorbsiya hám desorbsiya hádiyseleri.
- Statsionar faza.
- Háreketsheň faza.
- Bólistiriliw konstantası.
- Xromatografiyalıq kolonkaniñ düzilisi.
- Xromatografiyanıñ türleri.

Xromatografiya – bul zatlardı bir birinen ajıratıp alıw usıllarınıñ biri bul bolıp esaplanadı, xromatografiyada tek ǵana zatlar ajıralıp qoymastan olardıñ ayırıma muğdarlıq hám sapalıq qásiyetlerin analizlewge mùmkinshilik beredi.

Xromatografiyalıq analiz tómendegishe bir neshshe türge bólinedi:

Metod türü	Háreketsheň faza	Statsionar faza	Statsionar fazanıň uslap qalıw usılı
Gaz – suyıqlıq xromatografiyası	Gaz	Suyıqlıq	Por siyaqlıqattı zat jüzesinde yamasa kapillyardıň ishki diywalında uslap qalınadı
Gaz – qattı zat xromatografiyası	Gaz	qattızat	Qabatlanǵan qattı zat jüzesinde uslap qalınadı
Qaǵaz hromatografiyası	Suyıqlıq	Suyıqlıq	Qaǵazdıň ishindеги myda quwıslıqlarǵa suyıqlıqtıň uslap qalınıwı
Juqa qabatlı xromatografiya	Suyıqlıq	Suyıqlıq	Jùdá jaqsı maydalangan qattı zat shiyshe plastinka ûstine jaylastırılǵan; suyıqlıq onıň jüzesine adsorbsiyalaniwı mùmkin
Gel xromatografiyası	Suyıqlıq	Suyıqlıq yamasa qattı zat	Qattı polimerdiň gewekshelerinde uslap qalınadı
Ion almasıw xromatografiyası	Suyıqlıq	Qattı zat	Maydalangan ion-almasıwshı smola kolonkada jaylasqan onıň qabatlarında uslap qalınadı

Qadaǵalaw ushın sorawlar:

1. Qızdırıwda temperatura ózgerisiniň ápiwayı hám diffensial formada jazılıwı
2. Termikalıq analiz ótkeriw tártibi.
3. Differensial termik analizdiň tiykarǵı prinsipin endotermik hám ekzotermik reaksiyalar
4. Endotermik hám ekzotermik effektlerdi payda etiwshi fiziko-ximiyalyq protsessler
5. Termoparalardıň düzilisi.
6. Derivatograftıň düzilisi.
7. Ximiyalyq termodinamika nenı úyrenedi?
8. Termodinamikanıń 1-shi nızamınıń táriplerin keltiriń?
9. Ishki energiya degen ne?
10. Termodinamika I-shi nızamınıń matematik kórinisi, onıń integral, differensial hámde jeke kórinisi jazıń?
11. Kalorik koeffitsentler degen ne?
12. Kalorik koeffitsentler ne ushın qollanıladı?

13. Kalorik koeffitsentlerdiń mánislerin túsindiriń
14. Joul nızamı degen ne?.
15. Puasson teńlemeleriniń mánisin túsindiriń?
16. Entalpiya degen ne?.
17. Gess nızamı hám onnan kelip shıǵatuǵın juwmaqlardı táripleń?.
18. Termoximiya nenı úyrenedi?
19. Hasıl bolıw hám janıw jıllılığı degen ne? .
20. Jıllılıq sıyımlığınıń temperaturaǵa baylanısın túsindiriń?
21. Kirxgof teńlemesi jazıń hám túsindiriń?
22. Qaytimsız process entropiyasınıń ózgeriwi menen ıssılıq arasındaǵı matematikalıq ańlatpanı jazıń.
23. Termodinamikanıń birinshi nızamına qaray ıssılıq processtiń funksiyası, Gess nızamı bolsa ximiyalıq reaksiyanıń ıssılıq effekti processtiń jolına baylanıslı emes, deydi. Bul qarama-qarsılıqtı túsindiriń.

Tema boyınsha testler:

1. Fizik alıq ximiya páni nenı úyrenedi?
 - A. Ximiyalıq sistemalardıń jaǵdayın úyrenedi
 - V. Ximiyalıq qubılıslardıń jaǵdayin izertleydi
 - S. Ximiyalıq sistemalardı fizika nızamları tiykarında úyreniwshi pán
 - *D. Ximiyalıq protsesslerdi fizika nızamları tiykarında úyreniwshi pán
2. Fizikalık ximiya pániniń rawajlanıwına úles qosqan Ózbekstanlı alımlardı kórsetiń?
 - A. Gibbs, Gelgols, Faradey
 - V. Lomonosov, M.V., Pozner.
 - S. Usmanov X.U., Asqarov G., .
 - D. Usmanov X.R., Axmedov K.S., Rustamov X.R
3. Materiyaniń háreket ólshemi qanday ataladı.
 - A. Energiya., V. Komponent. C. Faza., D. Jıllılıq
4. Quramı, fiikalıq hám ximiyalıq kasietleri birdey, basqa bólimlerinen belgili shegara menen ajıralgan sistemanıń gomogen bolegi ne dep ataladı.
 - A. Energiya., V. Komponent., C. Faza., D. Sistema
5. Sırtqı orta menen jılılıq hám zat almasıw uqıplığına iye sistema qanday sistema.
 - A. Ashıq., V. Jabıq., C. Izolyasiyalanǵan., D. Gomogen
6. Termodinamikanıń 1-shi nızamınıń differensial kórinisi qanday?
 - A. $\delta Q = dU + dA$., V. $\partial Q = dU + \delta A$., C. $\delta Q = dU + \partial A$., D. $\delta Q = dU + \delta A$
7. Kalorik koeffitsent degen ne?

A.Fizikalıq mánisi boyınsha izotermik protsesstegi jıllılıq sıyımlığınıń analogı bolıp, termodinamik esaplawlarda qollanıladı

V.Izobarik protsesstegi jıllılıkq sıyımlığı bolıp, termodinamik esaplawlarda qollanıladı

C. Fizikalıq mánisi boyınsha izoxorik protsesstegi jıllılıq sıyımlığınıń analogı bolıp, termodinamik esaplawlarda qollanıladı

D. Izotermik protsesstegi jıllılıq sıyımlığınıń analogı bolıp, termodinamik esaplawlarda qollanıladı

8. Keńeyiw jıllılığı degen ne?

A. Turaqlı temperaturada sistemaǵa berilgen jıllılıq

V.Turaqlı basımda sistemaǵa berilgen jıllılıqtıń kólesge qatnasına

C.Turaqlı temperaturada sistemaǵa berilgen jıllılıqtıń kólemge qatnası

D. Turaqlı temperaturada sistemaǵa berilgen jıllılıqtıń kólemge qatnası

9. Ishki basım degen ne?

A. Turaqlı temperaturada ishki energiyaniń basımǵa qatnası

V. Turaqlı basımda molekulalardıń birigiwi

C.Molekulalardıń óz-ara tásirlesiwin kórsetedi

D.Turaqlı temperaturada ishki energiyaniń kólemge qatnası

10. Quramı, hámme fizikalıq hám ximiyalıq kásiyetleri menen ajıralatugın sistemadan ajıratıp alganda uzaq jasaytuǵın sistemanı dúziwshi zat ne dep ataladı.

A. Komponent., V. Energiya.,C. Faza., D. Sistema

2 - TEMA. TERMODINAMIK POTESİALLAR REJE:

1. Gibbs hám Gelmgols energiyaları
2. Xarakteristik funksiyalar
3. Ximiyalıq potensial
4. Parsial molyar shamalar. Gibbs-Dyugem teńlemesi
5. Fazalıq teńsalmaqlıq.

Tayansh sózler: Gibbs energiyası, Gelmgols energiyası, maksimal paydalı jumis, ishki energiya, entalpiya, entropiya, xarakteristik funksiyalar, ximiyalıq potensial, parsial molyar shamalar, Gibbs-Dyugem teńlemesi, ushiwshańlıq, Dyugem Margulis teńlemesi.

2. 1. Gibbs hám Gelmgols energiyaleri

Izolyasiyalanǵan sistemalarda óz-ózinen baratuǵın processlerdiń baylanısların hám teń salmaqlılıq shártlerin termodinamikanıń ekinshi nızamı tiykarında entropiyaniń maksimal ma`nisi boyınsha aldınan biliw mûmkin. Biraq ámeliyatta izolyasiyalanbaǵan sistemalardan kóbirek paydalanalıdı. Bunday sistemalardaǵı teń salmaqlılıqtı esaplaw ushin termodinamikaǵa bir qatar jańa jaǵday funksiyaları kiritilgen.

Ximiyalıq texnologiya daǵı kóplegen processler ashıq apparatlarda alıp barılǵanda ózgermeytuǵın basım hám temperaturada, eger jabıq apparatlarda alıp barilsa (mısılı, avtoklavda), ózgermeytuǵın kólem hám temperaturada júz beredi. Bunda processtiń baǵdarın hám sistemada teń salmaqlılıq jaǵdayın $p=\text{const}$ hám $T=\text{const}$ Gibbs energiyası arqalı, $V=\text{const}$ hám $T=\text{const}$ Gelmgols energiyası boyınsha belgilenedi. Óytkeni izolyasiyalanbaǵan sistemalarda entropiyani teń salmaqlılıqtıń hám process baǵdarınıń kriteriyası retinde isletiwdiń qolaysızlığı bolıp tabıldırı, sebebi izolyasiyalanbaǵan sistemalardı kórip shıǵıw úlken qıyıńshılıqları tuwdırıdı. Biraq, entropiya járdeminde basqa funksiyalardı, yaǵníy Gibbs hám Gelmgols energiyalerin esaplaw mûmkin, olar bolsa teń salmaqlılıqtıń hám process baǵdarınıń kriteriyaları bolıp tabıldırı. Kóp ádebiyatlarda Gibbs energiyası G hám Gelmgols energiyası F hárıpleri arqalı belgilenedi hám túrlishe atlar menen ataladı : erkin energiya, azat energiya, ózgermeytuǵın basımdaǵı energiya yamasa erkin entalpiya, izobar-izotermik potensial $G=f(p, T)$ hám ózgermeytuǵın kólem degi energiya, erkin ishki energiya, izoxor-izotermik potensial $F=f(V, T)$ yamasa termodinamik potensiallar dep ataladı. Olardıń hám basqa termodinamik potensiallardıń mánisin analiz etemiz.

Hár qanday termodinamik sistemada barıwı mûmkin bolǵan processlerdiń maksimal paydalı jumısı nolge teń bolǵanda ózgermeytuǵın júzege keledi. Bizge belgili, processtiń ulıwma jumısı δW paydalı isten $\delta W'$ hám mexanik keńeyiw jumısından pdV ibarat esaplanadı:

$$\delta W = \delta W' + pdV \quad (1)$$

qaytımılı processte paydalı jumıs eń úlken mániske iye:

$$\delta W_{\max} = \delta W'_{\max} + pdV \quad (2)$$

Ulıwma jaǵdayda maksimal paydalı jumıs processtiń qanday ótkeriliwine baylanıslı, ol tolıq differensial emes. Ayırım sharayatlarda qaytımılı processtiń maksimal paydalı jumısı jolǵa baylanıslı bolmastan, tek sistemanıń baslangısh hám aqırǵı jaǵdayına baylanıslı, yaǵníy maksimal paydalı jumıs processte belgili jaǵday funksiyasınıń azayıwına teń. Ayırması maksimal paydalı jumısqa teń bolǵan bunday jaǵday funksiyaların termodinamik potensiallar dep ataladı. Bul funksiyalardıń kórinisi processlerdi ámelge asırıw sharayatlarına baylanıslı.

Termodinamikanıń birinshi hám ekinshi nizamlarınan :

$$\delta Q = TdS = dU + \delta W_{\max} = dU + \delta W'_{\max} + pdV \quad (3)$$

$$\delta W'_{\max} = TdS - dU - pdV \quad (4)$$

V hám S=constda:

$$\delta W'_{\max} = -dU; \quad W'_{\max} = -\Delta U \quad (5)$$

yaǵníy ishki energiya izoxor-izoentropiya termodinamik potensial bolıp tabıladı. Bul sharayatlarda $\delta W'_{\max} > 0; \quad dU < 0$ (6)

bolǵan processler óz-ózinen baradı. Haqıyqı teń salmaqlılıq

$$U = \min, dU = 0, d^2U > 0 \quad (7)$$

de qarar tabadı.

p hám S=const de (4) den: $W'_{\max} = TdS - dU - pdV$

$$\delta W'_{\max} = -dU - d(pdV) = -d(U + pV) = -dH \quad (8)$$

$$W'_{\max} = -\Delta H \quad (9)$$

yaǵníy entalpiya izobar-izoentropiya termodinamik potensial bolıp tabıladı.

$$\delta W'_{\max} > 0 \quad \text{hám} \quad dH < 0 \quad (10)$$

bolǵan processler óz-ózinen baradı. Teń salmaqlılıq shártı:

$$H = \min \text{ yamasa} \quad dH = 0, d^2H > 0 \quad (11)$$

Kórip shıǵılǵan U hám H funksiyaları ximiyalıq termodinamikada kem qollanıladı, sebebi olar potensial bolıwı ushın talap etilgen sharayatlardı ámelge asırımaydı. Ximiyalıq termodinamika ushın V=const hám T=const yamasa p=const hám T=const bolǵan funksiyalar úlken áhmiyetke iye, sebebi ximiyalıq processler tap sol parametrlerdiń turaqlılıǵında ótkeriledi.

V=const hám T=constta (8) teńleme tómendegi kórinisti aladı :

$$\delta W'_{\max} = -dU + d(TS) = -d(U - TS) = -dF \quad (12)$$

bul jerde

$$F = U - TS \quad (13)$$

jaǵday funksiyası, izoxor-izotermik potensial, sistemaniń erkin energiyası depte

ataladı. Bul ishki energiyanı $U=F+TS$ (13) kórinisinde de ańlatıw múmkinliginen kiritilgen: F-izotermik túrde tolıq jumısqa aylandırıw múmkin bolǵan ishki energiyanıń bir bólegi; TS-baylanısqan energiya, ol jumısqa aylana almaydı. (12) den:

$$dF=dU-TdS-SdT \quad (14)$$

hám termodinamika nızamlarınan $dU=TdS-pdV$ bolǵanı ushın, bul mánisti (14) ga qoyıp kemeytiwlerdi ámelge asırsaq,

$$dF=-SdT-pdV \quad (15)$$

termodinamikanıń fundamental teńlemelerinen birin keltirip shıǵaramız. (12) teńlemeden

$$\Delta F=\Delta U-T\Delta S \quad (16)$$

hám $\delta W'_{\max} = -\Delta F$ ekenligi kelip shıǵadı. $dF<0$ bolǵanda process óz-ózinen baradı hám $F = \min$ mániske eriskende teń salmaqlılıq júzege keledi hám $dF = 0, d^2 F > 0$ boladı.

$P = \text{const}$ hám $T = \text{const}$ de (4) teńleme tómendegi kórinisti aladı :

$$\delta W'_{\max} = -dU+d(TS)-d(pV) = -d(U-TS+pV) = -dG \quad (17)$$

bul jerde

$$G=U-TS+pV \quad (18)$$

jaǵday funksiyası, izobar-izotermik potensial. (18) di differensiallasaq,

$$dG=dU-TdS-SdT+pdV+Vdp \quad (19)$$

hám termodinamika nızamlarınan $dU=TdS-pdV$ mánisti (19) qoyıp kemeytiwlerdi ámelge asırsaq, $dG=-SdT+Vdp$ (20)

termodinamikanıń jáne bir fundamental teńlemesin keltirip shıǵaramız. (18) teńlemede $H=U+pV$ (21)

dep belgilesak, izobar-izotermik potenitsalnıń taǵı bir kórinisin

$$G=H-TS \quad (22)$$

hám onıń ózgeriwi ushın $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$ (23)

teńlemeni alamız. (17) teńlemeden $W'_{\max}=-\Delta G$ ekenligin hám $dG<0$ de process óz-ózinen bariwin juwmaq shıǵarıw múmkin. Sistemanıń teń salmaqlılıq shártı $G=\min$; $dG=0$ hám $d^2 G>0$ ge sáykes keledi.

2.2.Xarakteristik funksiyalar

Barlıq kórip shıǵılǵan termodinamik potensiallar tábiyǵıyǵıy sharayatlarda xarakteristik funksiyalar boladı. Olardıń bunday atalıwına sebep, funksiyaniń ózi yamasa onıń tábiyǵıyǵıy parametrler boyınsha tuwındıları arqalı zattıń barlıq termodinamik ózgesheliklerin ashıq ańlatıw múmkinligi bolıp tabıladı. Lekin xarakteristik funksiyalardı tańlawda onıń qolaylı bolıwına itibar beriw kerek. Mısalı, $U=f(V,S)$ hám $H=f(p,S)$ bolǵanı ushın U hám H lardan xarakteristik funksiya retinde paydalaniw qıyınsılıq tuwdıradı, sebebi entropiyanı tuwrıdan-

tuwrı ólshew mûmkînshilige iye emespezi. Tap sonday entropiyadan da xarakteristik funksiya retinde paydalaniw qolaysız, sebebi $S=f(V,U)$ bolgânı ushın, ishki energiyanı tikkeley aniqlaw mûmkînshiligi joq. Sonıń ushın xarakteristik funksiya retinde kóbinese Gibbs hám Gelmgols energiyalerinan paydalılıdı, sebebi olar aniqlaw ańsat bolgân tâbiygy V,p,T shamalardıń funksiyaları bolıp tabıladı.

$G=f(p, T)$ hám $F=f(V, T)$ funksiyalardı kórip shıǵamız. Bul funksiyalardıń tolıq differensialin jazamız :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp \quad (24)$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV \quad (25)$$

Termodinamikanın birinshi hám ekinshi nızamlarınıń teńlemelerinen qaytımlı processler ushın (sistemada tek sırtqı basım kúshlerine qarsı jumıs atqarılıp atırǵan eń ápiwayı jaǵdayın kórip shıǵamız) joqarıda keltirilgen (15) hám (20) teńlemelerdi (24) hám (25) teńlemeler menen salıstsırsaq:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad (26)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p \quad (27)$$

teńlemelerdi alamız. (26) hám (27) teńlemelerdegi funksiyalar xarakteristik funksiyalar bolıp, olar sistemanıń termodinamik qásiyetlerin ashıq ańlatadı. Mısalı, (26) teńlemelerden:

- ózgermes basımda sistema temperaturası artıwı menen Gibbs energiyası azayıwınıń ólshemi entropiya bolıp tabıladı,
- ózgermes temperaturada sistema basımı artıwı menen Gibbs energiyası artıwınıń ólshemi kólem bolıp tabıladı.

Usigan uqsas (24) teńlemelerden Gelmgols energiyasınıń ózgermeytuǵın kólemde temperaturaǵa yamasa ózgermeytuǵın temperaturada kólemge baylanıslı túrde kemeyiwi entropiya hám basımlar arqalı ashıq túsındırıldı. (26) hám (27) teńlemelerden entropiyaniń kólem hám basım boyınsha tuwındılarım ańsat tabıw mûmkin. Onıń ushın tuwındılardı keri teńlep, (26) $\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ teńlemeden

hám (27) $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ teńlemeden tuwındıldı tabamız, yaǵníy entropiyaniń túrli processlerde ózgeriwin kórip shıgıp atırǵanda keltirip shıgarılǵan teńlemelerdi basqa jol menen aldiq. Termodinamik funksiyalardı baylanıstırıwshı bunday teńlemeler júdá kóp. Olardıń kóbisi N. P. Suvorov tárepinen kestege jiynalǵan, onnan qálegen kórinstegi tuwındını ($Z=\text{const}$) tabıw múmkin. Onıń ushın $Z=\text{const}$ ga tuwrı keliwshı qatardan ∂x ge tuwrı keletugın ańlatpanı qatardan tawıp, basqa qatardan tabılǵan ∂y ga tuwrı kelgen mániske bólinedi. Mısalı, $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$

tuwındı ushın ∂G di $p=\text{const}$ penen kesilisken keteksheni alamız ondaǵı ańlatpanı, yaǵníy $-S$ ti, bólshektiń alımına hám ∂T ni $p=\text{const}$ penen kesilisken keteksheni alıp, ondaǵı ańlatpanı, yaǵníy 1 di, bólshektiń bólime jazamız:

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

keltirip shıgariw múmkin.

(26) hám (27) teńlemelerden ideal gaz ushın G hám F funksiyalardıń $T=\text{const}$ daǵı ańlatpaların tabıw múmkin:

$$dG = Vdp = RT \frac{dp}{p}; \quad G = G_0 + RT \ln p; \quad \Delta G = G_2 - G_1 = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (28)$$

$$dF = -pdV = -\frac{RT}{V} dV; \quad F = F_0 - RT \ln V; \quad \Delta F = F_2 - F_1 = RT \ln \frac{V_1}{V_2} \quad (29)$$

(26) hám (27) teńlemeler ximiyalıq termodinamikaniń bir qatar zárurlı teńlemelerin keltirip shıgariwǵa múmkınhılık beredi. Gibbs yamasa Gelmgols energiyaleriniń ózgeriwi $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (17) hám $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ (23) teńlikler menen ańlatılıwın kórsetken edik. Ol jaǵdayda (26) hám (27) teńlemeler

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S \quad (30) \quad \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V = -\Delta S \quad (31)$$

ekenligi kelip shıgadı. (30) hám (31) teńlemelerdegi mánislerdi sáykes túrde (16) hám (23) teńlemelerge qoysaq,

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad (32),, \quad \Delta F = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V \quad (33)$$

Gibbs-Gelmgols teńlemelerin keltirip shıgaramız. ΔG hám ΔF lar ximiyalıq reaksiyaniń maksimal jumısı mánisin beredi hám reaksiya izotermik hám qayıtmılı alıp barılıwı kerekligini kórsetedi. (32) hám (33) teńlemelerdiń ońidaǵı ekinshi qosılıwshılar qayıtmılı processtiń $Q_{\text{qayıtmılı}} = T\Delta S$ (34) ıssılıq mánisin ańlatadı.

2.3.Ximiyalıq potensial

Joqarida keltirilgen termodinamik potensiallardıń ańlatpaları tek ximiyalıq tárępten individual zatlarga (massa turaqlı bolǵanda, jaǵdayı p, V hám T tiykargı termodinamik parametrlerdiń ma`nisi menen belgileniwshi) yamasa quramı turaqlı bolǵan aralaspalarǵa ǵana qollanılıwı mümkin. Ximiyalıq processler dawamında sistemadaǵı komponentlerdiń buyımlar sanı ózgeredi. Mısalı, gomogen ximiyalıq reaksiyanıń barıwında baslangısh zatlardıń muǵdarı azayadı, reaksiya ónimleriniń muǵdarı bolsa artadı. Fazalıq ótiwlerde komponent bir fazadan ekinshisine ótedi hám birinshi fazada bul komponenttiń muǵdarı azayadı, ekinshi fazada bolsa artadı. Solay etip, sistemadaǵı yamasa fazadaǵı $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$ di komponentlerdiń muǵdarları ózgeriwsheń bolıwı mümkin. Sonıń ushın bunday jaǵdaylarda joqarida kórip shıǵılǵan termodinamik potensiallar tómendegishe kórinisti aladı :

$$U=f(V, S, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i) \quad (35)$$

$$H=f(p, S, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i) \quad (36)$$

$$F=f(V, T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i) \quad (37)$$

$$G=f(p, T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i) \quad (38)$$

bul jerde n_i - i-komponenttiń moller muǵdarı.

Joqorıda aytıp ótkenimizdey, ximiyalıq reaksiyanıń barıwı, sistema quramınıń hár qanday ózgeriwi sıyaqlı, bólek komponentler massalarınıń qayta bólístiriliwi menen baylanıslı. Ulıwma halda bunday bólístiriliw energiyanıń ózgeriwi menen gúzetiledi. Sonıń ushın bunday jaǵdayda ishki energiyanıń ózgeriwi, yaǵníy (34) teńlemedegi termodinamik funksiyaniń tolıq differensial jeke tuwındılar arqalı tómendegishe kórsetiledi :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_1, n_2, \dots, n_i} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_1, n_2, \dots, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial n_1} \right)_{V, S, n_2, \dots, n_i} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_1, n_2, \dots, n_{i-1}} dn_i \quad (39)$$

yamasa

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_1, n_2, \dots, n_i} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_1, n_2, \dots, n_i} dS + \sum \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_1, n_2, \dots, n_{i-1}} dn_i \quad (40)$$

bul jerde birinshi hám ekinshi qosılıwshılar barlıq komponentler gramm-molekulalarıdıń ózgermeytuǵın muǵdarında, $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)$ tuwındı bolsa V, S, hám i-komponentten tısqarı barlıq komponentler molleriniń turaqlı muǵdarında alındı. Bul shama sistemanıń sheksiz úlken muǵdarına V, S hám i-komponentten tısqarı barlıq komponentlerdiń muǵdarı turaqlı bolǵanda sistemaǵa 1 mol i-komponentten qosılǵanda onıń ishki energiyasınıń ózgeriwine sáykes keledi. (40) teńlemedegi ishki energiyadan koordinatalar boyınsha (basqa koordinatalardıń turaqlılıǵında)

alınǵan barlıq jeke tuwındılar ulıwmalasqan kúsh fizikalıq mánisine iye esaplanadı. Soniń ushın ishki energiyanıń i-komponenttiń moller sanı boyınsha basqa koordinatlardıń turaqlılıǵındaǵı jeke tuwındını Gibbs ximiyalıq potensial dep atadı:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V,S,n_1,n_2,\dots,n_{i-1}} \quad (41)$$

Ximiyalıq potensial zat tasılıwı hádiyselerinde ulıwmalasqan kúsh bolıp tabıladı. Bunday tasıp ótiw fazalıq ótiwler hám ximiyalıq reaksiyalarda júz beredi. Usı qatnas penen (40) teńleme tómendegi kórinisti aladı :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n_i} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n_i} dS + \sum_1^i \mu_i dn_i \quad (42)$$

(35)-(37) teńlemelerdegi termodinamik funksiyalardıń tolıq differensialların jeke tuwındılar arqalı kórsetip, ximiyalıq potensialdı (40) kóriniste belgilesak, entalpiya, Gelmgols hám Gibbs energiyaleriniń tolıq differensialları ushın tómendegilerdi alamız :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S,n_i} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p,n_i} dS + \sum_1^i \mu_i dn_i \quad (43)$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,n_i} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,n_i} dT + \sum_1^i \mu_i dn_i \quad (44)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n_i} dT + \sum_1^i \mu_i dn_i \quad (45)$$

$dU=TdS-pdV$ ekenligin esapqa alsaq, sistemada yamasa fazada komponentlerdiń muǵdarı ózgeriwshen bolǵanda

$$dU=TdS-pdV+\sum_1^i \mu_i dn_i \quad (46)$$

Komponentlerdiń muǵdarı ózgeriwshen bolǵan sistemalar ushın basqa termodinamik potensiallar da tap sonday kórinisti aladı :

$$dN=TdS+Vdr+\sum_1^i \mu_i dn_i \quad (47)$$

$$dF=-SdT-pdV+\sum_1^i \mu_i dn_i \quad (48)$$

$$dG=-SdT+Vdr+\sum_1^i \mu_i dn_i \quad (49)$$

(46)- (49) teńlemelerden

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V,S,n_1,n_2,\dots,n_{i-1}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p,S,n_1,n_2,\dots,n_{i-1}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V,T,n_1,n_2,\dots,n_{i-1}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_1,n_2,\dots,n_{i-1}} \quad (50)$$

teńlemeler kelip shıǵadı. Ximiyalıq termodinamikada, tiykarınan, aqırǵı ańlatpadan kóbirek paydalanylادı, sebebi ámelde p hám T turaqlı bolǵan processler kóbirek

ushıratıldı, yaǵníy

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_1,n_2,\dots,n_{i-1}} \quad (51)$$

(51) teńlemede de tap (41) sıyaqlı μ_i -komponenttiń ximiyalıq potensialı bolıp tabıladi.

Ximiyalıq potensial júdá zárúr termodinamik funksiya bolıp, túrli termodinamik sistemalardaǵı teń salmaqlılıqtı úyreniw ushın kiritilgen. (51) ańlatpadan i-komponenttiń ximiyalıq potensialı p , T hám basqa komponentlerdiń massası turaqlı bolǵanda, Gibbs energiyasınıń i-komponenttiń massası boyınsha jeke tuwındı ekenligi kelip shıǵadı. Basqasha aytqanda, i-komponenttiń ximiyalıq potensialı dep, úlken kólemdegi sistemaǵa ózgermeytuǵın basım hám temperaturada bul komponenttiń 1 moli qosılǵanda Gibbs energiyasınıń ózgeriwine aytıladı. «Úlken kólemdagi» sistema túsinigi komponenttiń bir moli qosılǵanda sistemanıń quramı derlik ózgermeytuǵınlıǵıń ańlatadı. Taza zattıń ximiyalıq potensialı bul zat bir moliniń Gibbs energiyasına teń:

$$\mu_i \equiv G_i \quad (52)$$

sebebi zattıń muǵdarı bir molga ózgergende Gibbs energiyası da bir mol zattıń Gibbs energiyasına teń muǵdarda ózgeredi.

Bizge belgili, ximiyalıq sistemalarda ózgermeytuǵın p hám T de óz-ózinen baratuǵın processler barlıq waqt Gibbs energiyasınıń azayıwı tárepine baǵdarlanǵan. Sonday eken, Gibbs energiyası tap elektr potensialı sıyaqlı (elektr aǵımı úlken potensialdan kishisine qaray baǵdarlanǵan) roldi oynaydı. Sonıń ushın μ_i di ximiyalıq potensial dep ataǵan.

Basım hám temperatura ózgermeytuǵın bolǵanda, (45) teńlemedegi birinshi hám ekinshi qosılıwshılar nolge aylanadı, sebebi $dP=0$ hám $dT=0$. Bul halda (45) hám (51) teńlemelerden:

$$dG_{r,T} = \left(\sum \mu_i dn_i \right)_{r,T} \quad (53)$$

Gibbs energiyası processtiń óz-ózinen barıwı hám teń salmaqlılıqtıń jaǵdayı

$$dG_{p,T} \leq 0 \quad (54)$$

bolǵanı ushın, ximiyalıq potensial da teń salmaqlılıqtıń hám process baǵdarınıń kriteryası bola aladı :

$$\left(\sum \mu_i dn_i \right)_{r,T} \leq 0 \quad (55)$$

Teń salmaqlılıqtaǵı sistema ushın $dG=0$ ekenligin esapqa alsaq, (53) den:

$$(\sum \mu_i dn_i)_{r,T}=0 \quad (56)$$

(55) teńleme komponentlerdiń muǵdarı ózgeriwshen bolǵan sistemalar uchun ózgermeytuǵın p hám T larda sistema komponentleriniń ximiyalıq potensiallari arqalı kórsetilgen teń salmaqlılıqtıń ulıwma shártı bolıp tabıldadı.

Soni atap ótiw kerek, μ menen G arasındaǵı qatnasayıraqsha áhmiyetke iye esaplanadı. Tek ǵana (53) teńlemeni, sistemanıń quramı ózgermeytuǵın koefficientte dep, $T=\text{const}$ hám $p=\text{const}$ de integrallaw múmkin:

$$G_{r,T} = (\sum \mu_i n_i)_{r,T} \quad (57)$$

Hesh bir basqa funksiya ushın komponentlerdiń muǵdarı boyınsha bunday integrallawdı ámelge asırıw múmkin emes, sebebi bunda sistemanıń hesh bolmasa bir koordinatasın turaqlı etip ustap turıw kerek, sheksiz kishi sistemadan shegaralıq sistemaǵa ótiwde buniń múmkinshiligi joq : barlıq komponentlerdiń muǵdarın asırıp barıp, ishki energiya ushın $S=\text{const}$ hám $V=\text{const}$ ti, Gelmgols energiyası ushın kólemniń sheksiz kishi $V=\text{const}$ ma`nisin saqlap bolmaydi. Biraq ulıwma qatnislardan paydalanıp esaplaw múmkin.

Basım hám temperatura ózgermeytuǵın bolǵanda, μ_1 diń ma`nisı sistemanıń massası artıp barıwı menen turaqlı bolıp qaladı, yaǵníy ximiyalıq potensial tek sistemanıń quramına baylanıslı bolıp, komponentlerdiń absolyut massalarına baylanıslı emes.

Sonday eken, ximiyalıq potensial ximiyalıq energiyaniń intensivlik faktori bolıp tabıldadı, onıń ma`nisı ximiyalıq processlerdiń baǵdarın kórsetedi. Teń salmaqlılıq sharayatında sistemaǵa kiretuǵın hár bir zattıń ximiyalıq potensiallari sistemanıń barlıq bólümlelerinde, yaǵníy barlıq fazalarında birdey bolıwı kerek.

2.4.Parsial molyar shamalar. Gibbs-Dyugem teńlemesi

Eritpelerdiń teń salmaqlılıqtaǵı ózgesheliklerin olardıń quramı hám komponentlerdiń ózgesheliklerine baylanıslılıǵıń ornatıw ushın parsial molyar shamalardan paydalanıladı.

Eritpediń qanday da ekstensiv termodinamik ózgesheligin (eritpeniń muǵdarına baylanıslı bolǵanın) kórip shıǵamız:

$$G_{um}, F_{um}, H_{um}, S_{um}, V_{um}, C_{um}, \dots$$

Eritiwshi hám erigen zattan ibarat 2 komponentli eritpe ushın onıń X_{um} ekstensiv ózgesheligi erituvshiniń n_1 moller sanınan, erigen zattıń n_2 moller sanınan, basım R hám temperaturadan T baylanıslı : $X_{um}=f(p, T, n_1, n_2)$.

Eritpeniń ekstensiv ózgesheligi X_{um} jaǵday funksiyası ekenligin názerde tutıp, bul ańlatpadan $P=\text{const}$ hám $T=\text{const}$ bolǵanında tolıq differensial alamız :

$$dX_{ym} = \left(\frac{\partial X_{ym}}{\partial n_1} \right)_{p,T,n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial X_{ym}}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1} dn_2 \quad (58)$$

(58) teńlemedegei qawıs ishindəgi ańlatpanı tómendegihe belgilep alamız :

$$\bar{X}_i = \left(\frac{\partial X_{ym}}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} \quad (59)$$

Oı jaǵdayda (58) teńleme ápiwayılaw kórinisti aladı :

$$dX_{ym} = \bar{X}_1 dn_1 + \bar{X}_2 dn_2 \quad (60)$$

bul jerde - parsial molyar shama yamasa eritpe degi i-komponenttiń ózgesheligi bolıp tabıladı.

Eritpe i-komopnentiniń parsial molyar birligi dep, P, T hám basqa komponentlerdiń mol sanı n_i ózgermeytuǵın bolǵanda, eritpege i-komponenttiń sheksiz kishi muǵdarı qosılǵanda eritpe ózgesheliginiń sheksiz kishi ózgeriwine aytıladı.

Yaki basqasha tariyplesek te boladı : eritpe i-komponentiniń parsial molyar birligi dep, eritpeniń úlken muǵdarına, R hám T ózgermeytuǵın bolǵan jaǵdayda, i-komponenttiń 1 moli qosılǵandağı bul ekstensiv ózgeshelikiń ózgeriwine aytıladı.

Eritpeniń úlken muǵdarı alınıwına sebep, i-komponentten 1 mol qosqanda eritpeniń quramı ózgermeytuǵınlığı bolıp tabıladı. Taza zat ushın parsial molyar shama onı 1 moliniń ekstensiv ózgesheligine teń:

$$\bar{X}_i = X_i^0 \quad (61)$$

Eritpeniń termodinamik ózgesheliklerine (G_{ym} , H_{ym} , S_{ym} , ...) i-komponenttiń parsial molyar birligi sáykes keledi: \bar{G}_i -Gibbstiń parsial molyar energiyası ; \bar{H}_i -parsial molyar entalpiya; \bar{S}_i -parsial molyar entropiya ; \bar{V}_i -parsial molyar kólem.

Parsial molyar shamalar ishinde eń áhmiyetlisi Gibbstiń parsial molyar energiyası bolıp \bar{G}_i , ol ximiyalıq potensialǵa aylanadı:

$$\mu_i \equiv \bar{G}_i \text{ yamasa } \left(\frac{\partial G_{ym}}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} = \mu_i \quad (62)$$

Sonday eken, parsial molyar shamalarda barlıq waqıt p hám T turaqlı dep alınıwı kerek. Ximiyalıq potensialda bolsa, túrli funksiyalardıń jeke tuwındıları túrlishe ózgermeytuǵın shamalarda alındı : misali, F ushın V hám T=const; H ushın p hám S=const.

Teń salmaqlılıqtıń basqa kriteriyalarında (F, U, H, S), eritpedegei zattıń

muğdarı ózgeriwi menen, joqarıdaǵı pikirlerdi júrgiziwimiz mûmkin. Bunda funksiyadan komponenttiń moller sanı boyınsha alıńǵan jeke tuwındıda bul komponenttiń ximiyalıq potensialı dep ataladı:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F_{ym}}{\partial n_i} \right)_{V,T,n_j}; \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U_{ym}}{\partial n_i} \right)_{V,S,n_j}; \quad \mu_i = \left(\frac{\partial H_{ym}}{\partial n_i} \right)_{p,S,n_j} \quad (63)$$

Parsial molyar shamalar arasında tap ápiwayı termodinamik shamalar arasındası sıyaqlı qatnaslardiń saqlanıp qalıwı úlken ámeliy áhmiyetke iye esaplanadı.

Mısalı, G=H-TS teńleme degi Gibbs energiyasınan, p, T, hám n_i lar ózgermeytuǵın bolǵanda, n_i boyınsha tuwındı alsaq,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} = \left(\frac{\partial H_{ym}}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} - T \left(\frac{\partial S_{ym}}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} \quad (64)$$

teńleme kelip shıǵadı.

(58) hám (59) teńlemelerdi esapqa alsaq, (64) ornına tómendegishe jazıwımız

$$\mu_i = \bar{H}_i - T \bar{S}_i \quad (65),$$

bul jerde: μ_i - i-komponenttiń ximiyalıq potensialı ; - i-komponenttiń parsial molyar entalpiyasi; \bar{H}_i - i-komponenttiń parsial molyar entropiyası.

Solay etip, parsial molyar shamalar járdeminde eritpelerge ximiyalıq termodinamikanıń barlıq matematikalıq apparatın qollaw mûmkin. Bul bolsa, eritpelerdiń qálegen teń salmaqlılıq ózgesheliklerin termodinamik teńlemeler járdeminde ańlatıwǵa mûmkinshilik beredi: komponenttiń eritpe ústindegi puw basımı, eritpe muzlaw temperaturasınıń tómenlewi hám qaynaw temperaturasınıń artıwı, zatlardiń eriwsheńligi, osmotik basım, zattıń óz-ara aralaspaytuǵın eritiwshıllerde bólistiriliwi hám taǵı basqa.

Eritpe komponentleri parsial molyar shamalarınıń arasındaǵı munasábetlerdi shıǵarıw ushın (59) teńlemenı eritpe quramı ózgermeytuǵın bolǵan jaǵday ushın integrallaymız. Eritpe quramınıń ózgermeytuǵınlığı ushın eritpege eki komponentten kishi úleslerde hám belgili koefficienterde qosıp barıladı. Bunda parsial molyar shamalar ózgermesten qaladı :

$$X_{ym} = \bar{X}_1 n_1 + \bar{X}_2 n_2 \quad (66)$$

(66) teńlemede integrallaw turaqlısı nolge teń, sebebi n₁=0 hám n₂=0 bolǵanda, X_{um}=0 boladı.

Endi (66) teńlemenı n₁, n₂, \bar{X}_1 , \bar{X}_2 , lar ózgeriwshen shamalar dep, differensiallaymız:

$$dX_{\text{um}} = \left(\bar{X}_1 dn_1 + \bar{X}_2 dn_2 \right) + \left(n_1 d\bar{X}_1 + n_2 d\bar{X}_2 \right) \quad (67)$$

(58) hám (67) teńlemelerdi salıstırsaq,

$$n_1 d\bar{X}_1 + n_2 d\bar{X}_2 = 0 \quad (68) \quad \text{ekenligi kelip shıǵadı.}$$

(66) hám (68) teńlemelerdiń eki tárepin (n_1+n_2) ge bólemiz hám $x_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2}$ hám $x_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2}$ (x_1 hám x_2 -eritiwshi hám erigen zatlardıń molyar bólimaları) ekenligin esapqa alıp:

$$X = x_1 \bar{X}_1 + x_2 \bar{X}_2 \quad (69)$$

$$x_1 d\bar{X}_1 + x_2 d\bar{X}_2 = 0 \quad (70)$$

teńlemelerdi keltirip shıǵaramız, bul jerde $X=X_{\text{um}}/ (n_1+n_2)$ 1 mol eritpeniń ózgesheligi.

i ge teń komponentlardan ibarat eritpe ushın jiyındı barlıq komponentler ushın alındı :

$$X = \sum_i x_i \bar{X}_i; \quad \sum_i x_i d\bar{X}_i = 0 \quad (71)$$

(69), (70) hám (71) qatnaslar Gibbs-Dyugem teńlemeleri dep ataladı hám termodinamikanıń fundamental teńlemeleri qatarına kiredi. Olardıń járdeminde ideal eritpeler nızamların tiykarlap beriw mümkin (Raul hám Genri).

(70) teńlemeden bir komponenttiń parsial molyar birligin bilgen halda, 2-komponenttikin esaplaw mümkin:

$$d\bar{X}_2 = -\frac{x_1}{x_2} d\bar{X}_1; \quad \bar{X}_2^{\text{II}} = \bar{X}_2^{\text{I}} - \int_{\bar{X}_1}^{\bar{X}_2} \frac{x_1}{x_2} d\bar{X}_1 \quad (72)$$

Parsial molyar shama retinde ximiyalıq potensial (ol, óz gezeginde, Gibbstiń parsial molyar energiyasına teń edi: 63 teńlemege qarań) alıngan Gibbs-Dyugem teńlemesi ásirese úlken áhmiyet iye:

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad (73)$$

(73) teńleme (70) tıń ózi bolıp tabıladı, sebebi bul jerde $d\mu_i = d\bar{X}_i$.

2.5.Ushıwshańlıq

Jaǵday teńlemesiniń kórinisi quramalılasıp barǵan sayın gazlardıń ximiyalıq potensiali ushın analitik ańlatpalar barǵan sayın quramalasadı hám esap -kitaplardı derlik ámelge asırıp bolmay qaladı. Jigirma jıldan kóbirek dawam etken bunday áwmetsizliklerden keyin, 1901 jıl amerikalıq fizikalıq-ximik G. N. Luis bul

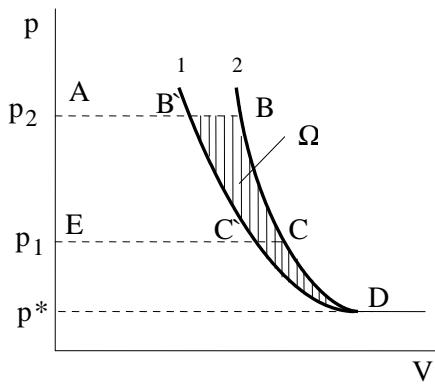
jaǵdaydan shıǵıw jolın taptı. Ol ximiyalıq potensialdıń basımǵa baylanıslılıǵıń analitik emes, bálki grafik járdeminde aniqlawdı usınıs etdi. Bul μ diń ximiyada qollanılıwın júdá ilgeri súrди. Bunday esaplar ushın bul T temperaturada $p(V)$ baylanıslılıq izotermasın tájiriybede aniqlaw jetkilikli bolıp tabıladı. Maksvelldiń qatnasına qaray,

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T,p} = \bar{V} \quad (74)$$

$T=\text{const}$ de $d\mu = \bar{V}dp$. Taza komponent ushın $\bar{V} = V/n$ -molyar kólem,

$$\Delta\mu = \int_{P_1}^{P_2} \bar{V} dp \quad (75)$$

tiń ma`nisı μ diń basımǵa baylanıslılıǵıń aniqlawshı suurette keltirilgen Ω maydan menen kórseritledi.



1.-su'wret. Ushıwshańlıqtı aniqlaw: 1-ideal gazdıń izoterması; 2-real gazdıń izoterması.

ańlatpalardan paydalanylادı, tek bunda basım ornına f ushıwshańlıq kiritiledi

$$G \equiv G(T) + RT \ln f \quad \text{yaki} \quad \mu \equiv \mu^0(T) + RT \ln f \quad (76)$$

bul erda: μ^0 -real gazdıń standart ximiyalıq potensialı ; f -ushıwshańlıq. Solay etip, ushıwshańlıq ideal gazdıń ximiyalıq potensialı ańlatpasına basım ornına kiritilip, real gazdıń ximiyalıq potensialı ma`nisin alatuǵın shama eken. Fugitivlikniń birligi basımtiki siyaqlı bolıp tabıladı. Fugitivliktiń real gazdıń basımına qatnasi gazdıń fugitivlik koefficyenti yamasa aktivlik koefficyenti dep ataladı :

$$\gamma = \frac{f}{p}; \quad \lim_{p \rightarrow 0} f/p = 1 \quad (77)$$

Fugitivlik koefficyenti ólshem birligi bolmaǵan shama bolıp tabıladı. «Koefficyent» atı γ ushın shártli, negizi γ temperatura hám basımǵa baylanıslı bolǵan funksiya bolıp tabıladı. $p \rightarrow 0$ de $\gamma \rightarrow 1$, sebebi bul jaǵdayda barlıq gazlar

ózin ideal gaz sıyaqlı tutadı. Real sistemadan idealǵa ańsat ótiw mümkinligi Lyuis usılıniń zárúrli abzallıqlarınan biri bolıp tabıladı. Lyuis usılı mánisi tárepinen matematikalıq usıl bolıp, ol jaǵdayda gazdín p hám T jaǵday parametrleri menen izobar potensial (ximiyalıq potentsial) arasında jańa aralıq f funksiya kiritiledi.

(76) den izotermik process ushın

$$\Delta G \equiv G_2 - G_1 = RT \ln \frac{f_2}{f_1} \quad \text{yoki} \quad \Delta \mu \equiv \mu_2 - \mu_1 = RT \ln \frac{f_2}{f_1} \quad (78)$$

Solay etip, real gazler qatnasındaǵı processlerde ΔG yamasa $\Delta \mu$ di esaplaw qıyıñshılıqları real gaz uchuwshanliginiń basım hám temperaturaǵa baylanıslılıǵıñ ızlep tabıwǵa ótip ketedi. Bunda ideal gazlar ushın G (yamasa μ) birliginen keltirip shıǵarılǵan hám odan kelip shıǵıp barlıq teńlemeler sırtqı kórinisin saqlap qaladı, tek olarda basımlar orına ushiwshańlıqlar kiredi. (78) teńleme hám (77) gazdín uchuvchanligin esaplawǵa tiykar bolıp xızmet etedi. (76) teńlemenı $T=const$ de basım boyınsha differensiallasaq:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial p} \right)_T \quad (79), \quad \text{yamasa} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad \text{ekenligin esapqa alsaq :}$$

$$d \ln f = \frac{V}{RT} dp \quad (80)$$

(80) di 1- hám 2- jaǵdaylar shegaralarında integrallasaq,

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = \frac{1}{RT} \int_{p_1}^{p_2} V dp \quad (81)$$

Eń anıq usıl (81) teńleme integralın grafik járdeminde anıqlawdan ibarat esaplanadı.

Fazalıq teńsarmaqlıq

I. Tiykarǵı túsinikleri hám táripler

Quramı, ximiyalıq hám fizikalıq qásiyetleri bir qıylı bolǵan hám basqa bólimlerinen sırt júzesi menen shegaralanǵan sistemanıń gomogen bólimi faza delinedi. Bir neshe fazalardan ibarat sistema geterogen delinedi. Suyıq hám qattı fazalar kondensirlengen fazalar dep ataladı. Bir neshe fazalardan ibarat sistemasındaǵı teńsarmaqlıq geterogen yamasa fazalıq teńsarmaqlıq delinedi.

Sistemadan ajıratıp alınıwı mümkin bolǵan hám onnan sırtta óz aldına bar bola alatuǵın zat sistemanıń komponenti yamasa onı qurawshı zatsı delinedi. Misali, natriy xloridtiń suwdaǵı eritpesinde N_2O hám $NaCl$ sistemanı qurawshı zatlari bolıp, Na^+ hám Si^- ionlarınıń hár biri birinen ajiralǵan halda uzaq waqıt bar bola almaǵanı sebebi, komponent bola almayıdı.

Sistemadaǵı hár bir fazaniń ximiyalıq quramın kórsetiw ushın jeterli bolǵan zat túrleriniń eń kishi sanı sistemanıń komponentleri sanı delinedi. Eger fazalar teńsarmaqlıqta turǵan waqıtta ximiyalıq reaksiya júrmese, sistemanıń

komponentleri sanı sol sistemaniń quram bólekleri sanına teń boladı. Mısalı, óz-ara ximiyalıq tásirlesiw bolmaǵan vodorod, geliy hám argonlardan quralǵan gazlar aralaspasında sistemaniń qurawshı zatlardıń sanı górezsiz komponentler sanına, yaǵníy úshke teń. Ximiyalıq reaksiya barıp atırǵan sistemalarda komponentler sanı sistemaniń quram bólekleri sanına teń bolmaydı. Teńsarmaqlıq jaǵdayındaǵı ximiyalıq sistemaniń komponentleri sanın tabıw ushin sistemásındaǵı quram bólekler sanınan berilgen shárayatta sol sistemada barıp atırǵan ximiyalıq reaksiyalar sanın ayırıp taslaw kerek.

Basım, temperatura hám sistemásındaǵı komponentlerdiń konsentratsiyası sistemaniń parametrleri delinedi. Sistemadaǵı fazalardıń sanına hám túrine kesent bermey turıp, málım shegarada ıxtiyarlı ráwishte ózgertiriw mümkin bolǵan górezsiz parametrler sanı sistemaniń erkinlik dárejeleri sanı delinedi. Sistemaniń erkinlik dárejeleri sanı onıń variantlığı delinedi hám sistemalar erkinlik dárejeleri sanına qaray variantsız yamasa invariant ($F=0$), monovariant ($F=1$), bivariant ($F=2$), úshvariant ($F=3$) sıyaqlı taypalarǵa ajıratıldı. Sistemalar fazalar sanına yamasa komponentler sanına qaray taypalanǵandada bir, eki hám úsh fazalı yamasa komponentli taypalar názerde tutıladı. Bir komponentli sistemalarda fazalar bir zattıń túrlı agregat jaǵdaylarının ibarat boladı. Bunday sistemaǵa suw, muz hám puw fazaları óz-ara teńsarmaqlıqta bolǵan bir komponentli sistemaniń mísal qılıwımız mümkin. Túrlı modifikatsiyadaǵı kristallardıń hár biride óz aldańa faza esaplanadı. Mısalı, joqarı basımlarda suw muzdıń altı qıylı modifikatsiyaların hasıl qıladı, kúkirt rombik hám monoklinik kórinislerde kristallanadı, qorǵasinnıń oq hám qońır reńdegi modifikatsiyaları bar, fosfor aq hám fiolet modifikatsiyalarǵa iye.

Sistema jaǵdayınıń hám ondaǵı fazalıq teńsarmaqlıqlardıń sırqı shárayatlarǵa yamasa onıń quramına baylanısın kórsetiwhi baylanıs jaǵday diagramması yamasa fazalıq diagramma delinedi. Bir komponentli sistemalardıń jaǵday diagrammaları sırqı shárayatlardan (temperatura, basım) baylanıslı ráwishte kórsetilse, eki hám úsh komponentli sistemalardaǵı fazalıq teńsarmaqlıqlar temperatura–quram diagrammaları arqalı kórsetiledi.

2. Fazalıq teńsarmaqlıqtıń tiykarǵı nızamı

Zatlardıń bir fazadan ekinhisine óz-ara ótiwi hámde ximiyalıq reaksiyalarda bayqalıwı mümkin bolǵan geterogen sistemalar fazalıq teńsarmaqlıqtıń tiykarǵı nızamı arqalı kórsetiledi, bul bolsa termodinamikanıń ekinshi nızamınıń áhmiyetli qollanıwlarınan biridur. Bul nızam kóbinese Gibbstıń fazalar qaǵıydası dep ataladı.

Fazalar qaǵıydasin keltirip shıǵarıw ushin teńsarmaqlıq jaǵdayındaǵı sistema komponentleri sanın *k* menen, fazalar sanın bolsa *F* menen belgileymiz.

Teńsarmaqlıqtıǵı geterogen sistemaniń barlıq fazalarında temperatura hám

basım bir qıylı hám hár bir komponentlerdiń ximiyalıq potensialları óz-ara teń boladı. Eń ápiwayı jaǵdayda, yaǵníy geterogen sistemaniń hár bir fazasına barlıq komponentler hesh qanday irkinishsiz kiretuǵın jaǵday ushın bul teńsarmaqlıq shártlerin kórsetiwshi teńlemelerdi dúzemiz.

Sistema komponentlerin tómendegi indeksler menen hám fazalardı joqarıdaǵı indeksler menen belgilep, k komponent hám F faza tutqan sistemasındaǵı teńsarmaqlıq ushın tómendegi teńlemelerdi jazıwımız mûmkin:

$$\left. \begin{array}{l} T^I = T^{II} = T^{III} = \dots = T^\phi \\ p^I = p^{II} = p^{III} = \dots = p^\phi \end{array} \right\} \quad (1)$$

hám

$$\left. \begin{array}{l} \mu_1^I = \mu_1^{II} = \mu_1^{III} = \dots = \mu_1^\phi \\ \mu_2^I = \mu_2^{II} = \mu_2^{III} = \dots = \mu_2^\phi \\ \dots \dots \dots \dots \dots \\ \mu_k^I = \mu_k^{II} = \mu_k^{III} = \dots = \mu_k^\phi \end{array} \right\} \quad (2)$$

(1) qatarlar ekvivalent qatarlar boladı, sebebi basım hám temperatura sistemaniń jaǵdayın belgilewshi górezsiz ózgeriwshiler esaplanadı.

(2) qatarlar bolsa ekvivalent qatarlardı bildirmeydi, sebebi bir óana komponenttiń túrli fazalardaǵı ximiyalıq potensialı konsentratsiyalar, temperatura hám basımniń túrli funksiyalari menen kórsetiledi (mísalı, suyuq fazadaǵı komponenttiń ximiyalıq potensialı aktivlik yamasa konsentratsiya menen ifodalansa, gaz fazadaǵı komponenttiń ximiyalıq potensialı basım yamasa fugitivlik menen kórsetiledi). Bul qatarlar tiykarında górezsiz teńlemeler dúziw mûmkin.

Ximiyalıq potensial tek óana temperatura hám basımniń funksiyası emes, bálkim úyrenilip atırǵan fazanı qurawshı barlıq zatlar konsentratsiyalarınıńda funksiyasıdır. Bul funksiyaniń qásiyeti ulıwma holda málım emes, biraq bir fazadan ekinhisine júdáyotganda biror komponent ximiyalıq potensialınıń quram, temperatura hám basımǵa baylanısın kórsetiwshi funksiyaniń kórinisii ózgeredi dep atap ótiwımız mûmkin hám (2) daǵı $\mu_1^I = \mu_1^{II}$; $\mu_1^{II} = \mu_1^{III}$ hám basqa teńliklerdiń hár biri górezsiz teńlemelerdur. Tómendegi keltirilgen esaplawlar (2) teńlikler tiykarında bunday teńlemelerdi dúziw ushın prinsipial imkaniyat bar ekenine tiykarlangan. Bunday teńlemeler sistemasınıń ulıwma qásiyetlerin úyrene otırıp, qálegenshe komponentlerden ibarat bolǵan teńsarmaqlıq jaǵdayındaǵı sistemalar boysınatuǵın ayırım ulıwma nızamlıqların tabıw mûmkin.

(2) teńlikler qatarına tiykarlanıp dúzilgen górezsiz teńlemeler sistemin payda etiwshi teńlemeler sanın hám sol teńlemeler qamtıp alıwshı górezsiz ózgeriwshilerdiń sanın esaplaymız.

(2) teńlikler sistemasınıń hár bir qatarı ($F-1$)ǵárezsiz teńlemeler dúziwge imkan beredi. Bul qatarǵa kiriwshi eki ximiyalıq potensialdınıń teńligini kórsetetuǵın hár qanday basqa teńleme ($F-1$) teńlemelerdiń kombinatsiyasınan alınıwı mümkin, sonıń ushın ol ǵárezsiz teńleme bola almaydı. Teńlikler sistemasındaǵı qatarlar sanı k , sonıń ushın ǵárezsiz teńlemelerdiń ulıwma sanı

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

ǵa teń boladı.

Bul teńlemeler sistemاسına kiriwshi ǵárezsiz ózgeriwshiler temperatura, basım hám komponentlerdiń konsentratsiyalarıdur. Hár bir fazada k komponent bar, biraq temperatura hám basımnıń qálegen mánislerin berip biz barlıq komponentlerdiń konsentratsiyaların qálegenshe tańlay alamız, komponentlerden biriniń konsentratsiyası anıq bir mánisti qabil qılıwı kerek. Óz-ara tásirlespeytuǵın bir neshe gazlardıń aralaspasın kórip shıǵamız. Berilgen temperatura hám berilgen ulıwma basımda, bir gazden basqa, barlıq gazlardıń konsentratsiyaların qálegenshe tańlap alıw mümkin. Aqırıgı gazdıń konsentratsiyası ulıwma basım menen qalǵanbarlıq parsial basımlar jiyindisi arasındaǵı ayirmage teń bolǵan parsial basımgá anıq sáykes kelishi shárt.

Suyıq sistemalardada tap usınday bir komponentten tısqarı barlıq komponentlerdiń konsentratsiyaların qálegenshe tańlaw mümkin, akırğı komponenttiń konsentratsiyası bolsa anıq mániske iye boladı.

Solay etip, hár bir fazadaǵı ǵárezsiz konsentratsiyalardıń sanı ($k-1$) ge teń boladı, barlıq F fazalardaǵı ǵárezsiz konsentratsiyalardıń ulıwma sanı bolsa $F(k-1)$ ni qurayıdı. Tabılǵan konsentratsiyalardıń sanınan tısqarı, basımda temperaturada ǵárezsiz ózgeriwshilerdur. Sonıń ushın (2) teńliklardan alıngan teńlemeler sisteması qamtip alǵan ǵárezsiz ózgeriwshilerdiń ulıwma sanı

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

ge teń boladı.

Eger ǵárezsiz ózgeriwshiler sanı olardı baylanıstırıp turıwshı teńlemeler sanına teń bolsa tómendegini jazıwımız mümkin:

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

Ol jaǵdayda hár bir ǵárezsiz ózgeriwshi qandaydur qatań bir mánisti qabil qıladı hám pútkıl sistema temperatura, basım hám komponentler konsentratsiyalarınıń barlıq fazalardaǵı birden-bir mümkin bolǵan mánislerinde bar bola aladı.

Eger teńlemeler sanı ǵárezsiz ózgeriwshiler sanınan kishi bolsa, olardıń parqı F bul teńlemeler yaması fazalar sanıda qálegen mánislerdi beriw mümkin bolǵan ózgeriwshilerdiń sanın kórsetedi, sebebi teńlemeler sanın fazalar sanı belgileydi:

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

(5) teńleme ózlestirilgennen soń tómendegi

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

kórinisin aladı. 1876 jılı Gibbs tárepinen usınis etilgen bul teńleme fazalar qaǵıydاسın kórsetedi.

Eger sistemaniń bar bolıw shárayatları basım hám temperaturalardan tısqarı jáne qandaydur ózgeriwsheń intensivlik faktorları menen belgilense, mísalı elektr potensialı menen, ol jaǵdayda górezsiz ózgeriwshiler sanı artadı. Eger, kerisinshe, sistemaniń jaǵday parametrlerinen ayırımları turaqlı etip uslap turılsa, onda górezsiz ózgeriwshiler sanı kemeydi. Sonıń ushın ulıwma halda sırqı faktorlardıń sanın n menen belgilep, Gibbstıń fazalar qaǵıydасın tómendegi

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

teńleme menen kórsetiledi.

3. Klapeyron-Klauzius teńlemesi

Taza zattıń eki fazasi teńsarmaqlıqta bolsa, bul T hám r da olardıń ximiyalıq potensialları bir qıylı boladı. Eger ózgermes r da T ni ózgertirilse yamasa ózgermes T da r dı ózgertirilse fazalardan biri joǵaladı. Lekin, bir waqıttıń ózinde T ni da r dı da solay ózgertirsek, onda eki fazanıń ximiyalıq potensialları bir qıylı bolıp qalsa, sistemada dáslepkidey eki faza saqlanıp qaladı. Bunday dp/dT baylanıs ushın teńlemenı Klapeyron keltirip shıǵarǵan. Klauzius bolsa, Klapeyronnıń teńlemesin puwlaniw hám sublimatlanıw ushın ápiwayılastırıw jolın kórsetti, bunda ol puw ideal gaz nızamına boysınadı, dep boljaw etken hám suyuqlıqtıń molyar kólemi V_{suyiq} puwdikinen V_{puw} júdá kishi bolǵanı sebebli onı esapqa almasada boladı, degen pikirden kelip shıqtı.

Qaytımlı protsessler ushın $dG = -SdT + Vdp$ hám $dG_{p,T} = (\sum \mu_i dn_i)_{p,T}$ teńlemelerden 1 mol taza zattıń ($n_i = 1$ da, $dG_i = d\mu_i$) 1- hám 2-fazaları ushın Gibbs energiyası orınına ximiyalıq potensialdı jazıwımız mûmkin:

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

Teńsarmaqlıq jaǵdayda fazalar arasında $d\mu^{(1)} = d\mu^{(2)}$ shárt bajariladi hám (8) teńlemelerdiń oń tárepleride óz-ara teń boladı. Málím ózgertiriwlerden soń teńsarmaqlıqtaǵı fazalar ushın tómendegi

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

teńlemenı alamız, bul jerde $\Delta S = S^{(2)} - S^{(1)}$; $\Delta V = V^{(2)} - V^{(1)}$.

Qaytımlı izotermik protsesslar ushın termodinamikanıń 2-nızamınan $\Delta S = \Delta H_{f,ótiw}/T$, bul jerde $\Delta H_{f,ótiw}$ – fazalıq ótiw jilliliǵı, T – fazalıq ótiw temperaturası. ΔS niń mánisini (9) ge qoysaq,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\phi, \text{ymuu}}}{T \cdot \Delta V} \quad (10)$$

ifodani alamız. Bu teýleme Klapayron teýlemesi delinedi hám fazalar arasındaǵı teýsalmaqlıqtı kórsetiwshi teýlemeneniń anıq kórinisiini kórsetedi. Suyıqlıqtıń molyar kólemi puwdikinen júdá kishi ekenligin ($V_{\text{suyıq}} << V_{\text{puw}}$) esapqa alsaq, (10)

teýlemedegi $\Delta V = V_{\delta yz} - V_{cyl}$ ornına $\Delta V \approx V_{\delta yz}$ dep alsaq hám $V_{\delta yz}$ ornına ideal gaz jaǵday teýlemesindegi RT/p dı qoysaq, tómendegilerdi keltirip shıǵaramız:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\phi, \text{ymuu}}}{TV_{\delta yz}} = \frac{\Delta H_{\delta yz} \cdot p}{RT^2} \quad (11)$$

$$\frac{dp}{p} = d \ln p = \frac{\Delta H_{\delta yz}}{RT^2} dT \quad (12) \quad \text{yamasa} \quad \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{\delta yz}}{RT^2} \quad (13)$$

(13) teýleme Klapayron teýlemesiniń bir kórinisii bolıp, Klapayron-Klauzius teýlemesi delinedi.

(13) teýlemeneni (12) den keltirip shıǵarıwda puwdıń kritik noqattan, yaǵníy gaz jaǵdayınnan uzaqta dep alıngan.

(13) teýlemeden puwlaniw jıllılıǵı ushın tómendegi kórinisti keltirip shıǵaramız:

$$\Delta H_{\delta yz} = RT^2 \frac{d \ln p}{dT} \quad (14)$$

(14) teýlemede Klapayron-Klauzius teýlemesiniń taqrıbiy kórinisidur.

Puwlanıw jıllılıǵınıń T ǵa baylanısı málım bolsa, (12) ni integrallaw mûmkin (bunda $\Delta N_{\text{puwl.}}$ dı const dep alamız):

$$\int d \ln p = \frac{\Delta H_{\delta yz}}{R} \int T^{-2} dT \quad (15)$$

(15) teýlemeneniń oń tárepindegi integral astındaǵı teýleme $\int T^{-2} dT = -\frac{1}{T} + C$ ge teý bolǵanı ushın:

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{\delta yz}}{RT} + C \quad (16)$$

(16) teýlemedegi natural logarifmdi onlıq logarifm kórinisine ótkersek:

$$\lg p = \frac{-\Delta H_{\delta yz}}{2,303 RT} + C \quad (17)$$

bul jerde S hám S' integrallaw turaqlısı.

(17) ni tómendegi kórinisinde jazsaq boladı:

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

bul jerde $A = \frac{\Delta H_{\delta yz.}}{2,303R}$ hám $V = S^{\wedge}$.

(18) teńleme tuwrı sızıq teńlemesidur, demak $\lg r$ niń $1/T$ dan baylanısı sızıqlı boladı.

Temperaturanıń keń aralığında sızıqlı baylanıstan shetleniwler bayqaladı, sebebi ayırım boljawlar (teńlemeni shıgarıp atırǵanda qılınǵan) óz kúshin joǵaltadı. $lg p = f(1/T)$ sızıqlı baylanıstaǵı mýyeshtiń tangensi $tg \alpha = \Delta H_{puwl}/2,303R$ ge hám ordinata kósheri menen kesilisken noqat S^{\wedge} ge teń boladı. Bunnan puwlanıw jıllılıǵı ushın $\Delta H_{puwl} = tg \alpha \cdot 2,303R$ teńlemeni alamız.

Kobinese r_1 den r_2 ge shekem hám T_1 den T_2 ge shekem integrallaǵanda hasıl bolǵan teńlemeden paydalaniw qolaylı. (12) ni integrallaymız:

$$\int_{p_1}^{p_2} d \ln p = \frac{\Delta H_{\delta yz.}}{R} \int_{T_1}^{T_2} T^{-2} dT \quad (19) \quad \ln p_2 - \ln p_1 = \frac{\Delta H_{\delta yz.}}{R} \left[-\frac{1}{T_2} - \left(-\frac{1}{T_1} \right) \right] \quad (20)$$

$$\lg \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\delta yz.}(T_2 - T_1)}{2,303RT_1 \cdot T_2} \quad (21) \quad \Delta H_{\delta yz.} = \frac{2,303R \cdot \lg p_2 / p_1 \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \quad (22)$$

Bul teńleme boyınsha puwlanıw yamasa sublimatlanıw jıllılıǵın esaplawǵa boladı. Molyar puwlanıw jıllılıǵın tabıw ushın (22) teńlemeni zattıń molekulyar massasına bólip jiberiledi:

$$\lambda_{\delta yz.} = \frac{2,303R \lg p_2 / p_1 \cdot T_1 \cdot T_2}{(T_2 - T_1) \cdot M} \quad (23)$$

Klapeyron-Klauzius teńlemesin kondensirlengen sistemalardaǵı fazalıq ótiwlergede qollanıw mýmkin. Suyıqlanıw protsesi ushın (10) teńlemeni tómendegi kórinisinde jazıp alamız:

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

bul jerde: dT/dp – basımnıń bir birlikke ózgeriwinde suyıqlanıw temperaturasınıń ózgeriwi; T – suyıqlanıw temperaturası, K ; $\Delta H_{suyiql.}$ – suyıqlanıw jıllılıǵı; $\Delta V = V_s - V_q$ – qattı jaǵdaydan suyıq jaǵdayǵa ótiw protsesindeki kólem ózgeriwi.

dT/dp tuwindisiniń belgisi suyıqlanıw protsesinde kólem ózgeriwinde belgisine baylanıslı boladı. Eger $V_c > V_q$ hám $\Delta V > 0$ bolsa, $dT/dp > 0$ boladı, yaǵníy suyıqlanıw protsesinde suyıq fazanıń kólemi qattı fazanikinen úlken bolsa basım artıwı menen suyıqlanıw temperaturası Eger $\Delta V < 0$ bolsa basım artıwı menen suyıqlanıw temperaturası páseyedi. Suw, viśmut hám basqa ayırım zatlar óna bunday qásiyetlerge iye boladı.

Kondensirlengen fazalardaǵı óz-ara ótiw temperaturasınıń basımǵa

salıstırǵanda kúshsız baylanısın esapqa alsaq tómendegi

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

teńlemeni jazıwımız mûmkin. Bul teńlemeden suyıqlanıw jillılığı anıqlanadı.

4. Bir komponentli sistemalar ushın fazalar qaǵıydası

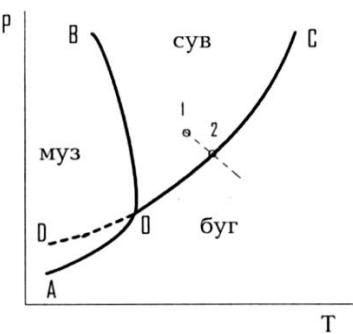
Gibbstiń fazalar qaǵıydası teńlemesin bir komponentli sistemalarǵa qollansaq,

$$F=3-F \quad (26)$$

teńlemeni alamız, sebebi (6) teńlemede $k=1$ bolǵanı ushın (26) teńleme kelip shıǵadı. Eger sistemada 1 faza bolsa, $F=2$ boladı hám sistemanı kórsetiw ushın 2 ǵárezsiz parametrlerdi anıqlaw kerek. Eger sistemada 2 faza bolsa (mísalı, suw menen puw teńsarmaqlıq jaǵdayda), ol jaǵdayda T yamasa r dí anıqlaw kerek, sebebi bul temperatura ushın tek ǵana bir teńsarmaqlıq basımı tuwrı keledi. Eger teńsarmaqlıqta 3 faza bolsa, $F=0$ boladı, yaǵníy 1 komponentli sistemada 3 faza temperatura hám basımnıń tek ǵana bir qatnasında birgelite bola alıwı mûmkin.

Suwdiń jaǵday diagramması. (26) teńlemege muwapiq 1 komponentli sistemada teńsarmaqlıq jaǵdayındaǵı fazalardıń sanı 3 den kóp bolıwı mûmkin emes: bir komponentli sistemalarda fazalar bir zattıń turli agregat jaǵdaylarının ibarat boladı. Eger zat túrli modifikatsiyadaǵı kristallardı bere alsa, joqarıda aytqanımızday, olardıń hár biri óz aldına faza esaplanadı. Hár bir modifikatsiya T hám r larnıń málım intervalında ǵana turaqlıdur. (26) teńlemege muwapiq tek ǵana 1, 2 hám 3 fazalı sistemalarda ǵana bar bolıwı mûmkin.

Sistema jaǵdayınıń hám ondaǵı fazalıq teńsarmaqlıqlardıń sırqı shárayatlarǵa yamasa onıń quramına baylanısın kórsetiwshi baylanıs jaǵday diagramması yamasa fazalıq diagramma delinedi. 1-súwrette ortasha basımlardaǵı suwdiń jaǵday diagramması keltirilgen (1 mPa ága shekem). 3 iymeklik jaǵday diagrammasın puw, suyıqlıq hám muzǵa tuwrı keliwshi maydanlarǵa bólip turıptı. Iymeklikler 2 faza arasındaǵı teńsarmaqlıqqa juwap beredi. OS iymekligi suwdiń toyıngan puw basımınıń temperaturaǵa baylanısın kórsetedi hám puwlaniw iymekligi delinedi; OV iymekligi suwdiń muzlaw temperaturasınıń sırqı basımgá baylanısın kórsetedi hám suyıqlanıw iymekligi delinedi; OA iymekligi sublimatlanıwiymekligi delinedi. O noqat puw, muz hám suwlarnıń bir waqıtta ózara teńsarmaqlıqta bolıw shárayatların kórsetedi.



1-noqatta fazalar sanı bir bolıp, erkinlik dárejeleri sanı $F=3-1=2$ boladı. Buniń mánisi sonda, márım shegaralarda fazalar sanı hám túrin ózgertirmesten turıp, górezsiz ráwıshıte r hám T ni ózgertiriw mümkin. 2-noqatta $F = 1$.

1-súwret. Ortasha basımlardaǵı suwdıń jaǵday diagramması.

Bul temperatura yamasa basımdı ıxtiyarıy ózgertiriw imkaniyatın kórsetedi. Bunda ekinshi ózgeriwshi birinshige sáykes ráwıshıte Klapayron-Klauzius teńlemesine muwapiq ózgeriwi kerek. OS iymekligi puwlaniw protsesi ushın Klapayron-Klauziustıń (13) teńlemesi menen kórsetiledi.

OV iymekligi bolsa suyiqlanıw protsesi ushın (25) teńleme menen kórsetiledi.

OA iymekligi muzdıń sublimatlanıw protsesini kórsetedi hám (13) teńleme menen kórsetiliwi mümkin.

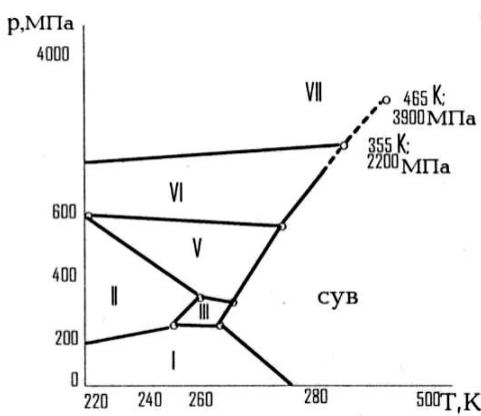
OD iymekligi júdá suwıtilǵan suwdıń ústindegi toyıngan puw basımıdır. Bunday jaǵday turaqlı emes, sebebi júdá suwıtilǵan suw bárhá úlkenireq puw basıminıa iye, yaǵniý úlkenireq ximiyalıq potensialǵa iye (tap sol temperaturadaǵı muzǵa salıstırǵanda). Júdá suwıtilǵan suw puw menen metastabil teńsarmaqlıqta boladı. Bunday suwǵa bir neshe muz kristalların kiritsek, onıń tezlik menen muzlawı júzege keledi.

O noqatta 3 faza teńsarmaqlıqta boladı hám $F=3-3=0$, yaǵniý sistema invariantlı boladı: $r=6,1 \text{ gPa}$ hám $T=273,1576 \text{ K}$ ($0,0076 {}^{\circ}\text{S}$). Atmosfera basımindı (1013 gPa) muz úshlensi noqatqa salıstırǵanda tómenirek temperaturada eriydi. Bul OV sızıǵınıń shepke jılısqanlıǵı hám muzdıń salıstırma massası suwdikinen kishiligi menen túsindiriledi. Sonıń ushın (25) teńlemege muwapiq 1013 gPa da muzdıń suyiqlanıw temperaturası $6,1 \text{ gPa}$ daǵı úshlensi noqattağıdan tómendur. Bunda sistema 2 fazalı (suw hám muz), sebebi $6,1 \text{ gPa}$ dan joqarıraq basımda puw tárizli faza bar bola almaydı.

Eger sistemaǵa úshlensi noqatta jıllılıq bersek, ol muzdı eritiwge sarıplanadı, biraq temperaturada, puw basımidı sistemada 3 faza bar ekenligi ózgermeydi, sebebi $F=0$. Barlıq muz suyiqlanǵında suyıq hám puw fazaları teńsarmaqlıqta qaladı, sistema monovariantlı $F=1$ bolıp qaladı hám ısítıwdı dawam etsek, protsess OS puwlaniw iymekligi boyınsıha baradı. Úshlensi noqatta sistemanı suwıtıw muz hasıl bolıwına alıp keledi hám barlıq suw muzǵa

aylanbağansha temperatura hám puw basımı ózgermes bolıp turadi; suwıtıwdı dawam ettirsek, sistemada 2 faza (muz hám puw) qalǵanda, sistema monovariantlı boladı hám puwdıń kondensatsiyalrıń protsesi *OA* iymekligine muwapiq baradı.

Joqarı basımlarda suwdıń jaǵday diagramması pútkilley basqasha boladı (2-súwret). Birinshiden, puw fazası ulıwma bolmaydı, ekinshiden, muzdıń 6 ta modifikatsiyası I–VII paydo boladı. Dáslep muzdıń jáne bir IV modifikatsiyası barlıǵı boljaw etilgen edi, biraq bul tastıyıqlanbadı. Muz I eń kishi tıǵızlıqqa iye, onıń tıǵızlıǵı suwdikinen kishi, bul Klapeyron-Klauziustıń (25) teńlemesinende kelip shıǵadı, sebebi muz I – suw



2-súwret. Suwdıń joqarı basımlardaǵı (4000 MPa) jaǵday diagramması.

zalar menende, suw menende teńsarmaqlıqta bolıwı mümkin. Muzdıń III–VII modifikatsiyalarınıń tıǵızlıǵı suwdikinen úlkenireq, sonıń ushın olardıń suyiqlanıw iymeklikleri (13) teńleme boyınsha óń qaray jılıjıǵan boladı. Muz VI niń tıǵızlıǵı 273 K da muz I dikinen 1,5 márte úlken.

5. Ekinshi tür fazalıq ótiwler. Erenfest teńlemeleri

Fazalararlıq shegaranıń bolıwı bir fazadan ekinhisine ótiwde barlıq ekstensiv parametrler mánisleriniń sekiriwi sebep boladı. Optik qásiyetleriniń ózgeriwi, birinshi gezekte, fazalar tıǵızlıǵınıń ózgeriwi menen baylanıslı. Bul, fazalar shegarasın kórinip turatuǵın qıladı. Bunday birinshi tür fazalıq ótiwlerde $\Delta G_{f.w.}=0$; $\Delta S_{f.w.}\neq0$; $\Delta V_{f.w.}\neq0$; $\Delta x_{i.f.w.}\neq0$.

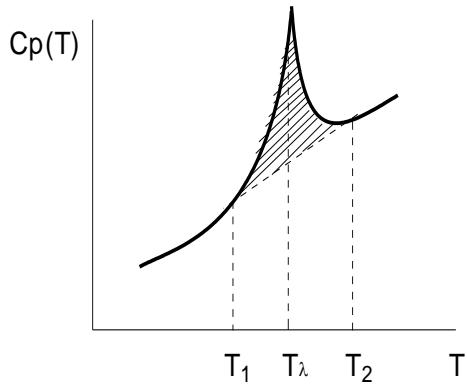
Óz gezeginde, fazalıq ótiw jıllılıǵınıń nolden parıq qılıwı ($Q_{f.w.}=T\Delta S_{f.w.}$) hár bir kondensirlengen fazalar ushın $(dp/dT)_{f.w.}$ tuwındısınıń sekirip ózgeriwi sebep boladı. Bul bolsa suyiqlıqtı júdá suwıtıw imkaniyatın hám metastabil jaǵdaydaǵı zatlardı alıw imkaniyatın beredi. Bunday ótiwler birinshi tür fazalıq ótiwlerboladı.

Kóp waqıt birinshi tür fazalıq ótiwler ózgeriwi sebep bolıwı mümkin, dep esaplanar edi. Biraq, keyin-ala ekstensiv shamalardıń mánisleri úzliksiz ráwishte ózgeriwi ekinshi tür fazalıq ótiwlerde aniqlandı:

$$\Delta G_{f.w.}=0; \quad \Delta S_{f.w.}=0; \quad \Delta V_{f.w.}=0; \quad \Delta x_{i.f.w.}=0 \quad (27)$$

teńsarmaqlıq iymekligi shepke jılısqan, yaǵníy basım artıwı menen onıń suyiqlanıw temperaturası páseyedi. Ápiwayı muz júdá gewek kristall strukturaǵa iye, biraq joqarı basımlarda ol tıǵızıraq kristall modifikatsiyalarǵa ótedi ótedi. Muz II tek óana qattı fazalar menen (I, III, V) teńsarmaqlıqta boladı, qalǵan modifikatsiyalar qattı fa-

Sistema soğan qaramastan málím bir anıq fizikalıq jaǵdaydan basqasına ótedi. Sistemanıń dúzilisidegi hám fizikalıq jaǵdayındaǵı ózgerisler sonshelli úlken bolǵanlıqtan, túrli fazalar haqqında sóz júritiwge boladı. Ekinshi tür fazalıq ótiwlerge tómendegilerdi misal qılıw múnkın: zattiń júdá ótkeriwsheńlik qásiyetine iye bolıp qalıwı; ferramagnit qásiyetleriniń ózgeriwi; suyıq gelyidiń júdá aǵıwshań jaǵdayǵa ótiwi; balqimalardaǵı



3-súwret. 2 –túr fazalıq ótiw sohasida jıllılıq sıyımlığınıń temperaturaǵa baylanısı.

Solay etip, ekinshi tür fazalıq ótiwde entropiya hám kólemniń úzliksiz ózgeriwinde termik keńeyiw $\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$, izotermik qısılıw $\beta \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ koeffitsientleri,

jıllılıq sıyımlığı $C_p \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ sıyaqlı shamalar sekirip ózgeredi: $\Delta \alpha_{f.w.} \neq 0$; $\Delta \beta_{f.w.} \neq 0$; $\Delta S_r \neq 0$. Eń qızıǵı, bul shamalardıń hámmesi birinshi tür fazalıq ótiwlerde sekirip ózgeriwhi shamalardıń birinshi tártipli tuwındıları.

Gibbs energiyasın paydalansaq, barlıq ótiwler ushın $\Delta G = 0$. Biraq, birinshi tur ótiwler ushın Gibbs energiyasınıń birinshi tártipli tuwındıları sekirip ózgeredi:

$$\Delta V = \Delta \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \neq 0 ; \quad \Delta S = -\Delta \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \neq 0 \quad \text{Ekinshi tur ótiwler ushın} \\ ..,$$

$$\Delta \alpha_V = \frac{1}{V} \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \right) \neq 0 \quad (28) \quad \Delta \beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right) \neq 0 \quad (29)$$

sebebi $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$; $-\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$; $\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$; $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -V \Delta \beta$ hám
 $\Delta C_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right) \neq 0 \quad (30)$

sebebi $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$; $-\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = -\frac{C_p}{T}$ boladı. Bunda $\Delta \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = 0$; $\Delta \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = 0$; $\Delta G = 0$

tártipleniw protsesslari (júdá strukturalardıń hasıl bolıwı); segnetoelektriklerdegi ótiwler (kris-tallarda). Kóphshilik hallarda ekinshi tür fazalıq ótiwlerde jıllılıq sıyımlığınıń temperaturaǵa baylanısı (3-súwret) grek háribi λ kórínisiin aladı. Ekinshi tür fazalıq ótiwge T_λ niń anıq mánisi tuwrı keledi (3-súwret).

, yağıny sóz Gibbs energiyasınıń ekinshi tártipli tuwındılarıń sekiriwi haqqında barıp atır, bunda Gibbs energiyası hám onıń T hám P boyınsha birinshi tártipli tuwındıları ózgermes boladı. Ekinshi tür fazalıq ótiwlerdiń táripine muwapıq $\Delta H_{f.w.} = 0$; $\Delta S_{f.w.} = 0$. Soǵan qaramastan aqırǵı jillardı ekinshi tur ótiwler ushın jıllılıq túsinigi ádebiyatlarda payda boldı (3 -siwrettegi shtrixlangan bólim):

$$\Delta H_H^0 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{p, \text{anomali}} dT, \quad \text{bul jerde } \Delta C_{p, \text{anomali}} - \text{tajiriybedegi iymeklik menen punktir}$$

sızıǵı arasındaǵı jıllılıq sıyımlıqlardıń parqı.

Tap usınday shártlı ráwıshete ekinshi tür fazalıq ótiwdıń entropiyası da aniqlanadi: $\Delta S_H^0 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_{p, \text{anomali}}}{T} dT$ Fazalıq ótiwler termodinamikasında fazalardıń teńsälmaqlıq shártlerini kórsetiwshi $r(T)$ baylanısı iymekligin aniqlanıwı talap etiledi. Ekinshi tür fazalıq ótiwler ushın tájiriybede ΔC_p , $\Delta\alpha$, $\Delta\beta$ mánislerni aniqlaw mümkin. Bul maǵlumatlar fazalardıń bar bolıw bólümelerin qanday etip kórsetedı? Bir komponentli sistemalarda birinshi tür ótiwler ushın bunday maǵlumattı Klapeyron-Klauzius teńlemesi beredi. $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\phi.y.} = \frac{\Delta S_{\phi.y.}}{\Delta V_{\phi.y.}}$ (31)

Bul teńleme (10) teńlemedegi $\Delta H_{f.w.}$ orına 2-nızamına muwapıq, $T\Delta S_{f.w.}$ kórinisin qoyıw menen keltirip shıgarılǵan.

Ekinshi tur ótiwlerde bul teńleme aniq emeslikke aylanadı. Bul aniq emeslikti Lopital qaǵıydası boyınsha sheshiw mümkin.

Birinshi bolıp bunday esaplawdı 1933 jılı Erenfest ótkergen. Klapeyron-Klauzius (31) teńlemesindegi bólshektiń alımın hám bólimin temperatura boyınsha differensialasaq, Erenfesttiń birinshi teńlemesin alamız:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\phi.y.} = \frac{\Delta C_p}{T \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} = \frac{1}{TV} \frac{\Delta C_p}{\Delta \alpha} \quad (32) \quad \text{bul jerde: } \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}, \quad \alpha = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

(31) teńlemeni basım boyınsha differensialasaq:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\phi.y.H} = - \frac{\Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\Delta \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{\Delta \alpha}{\Delta \beta} \quad (33), \quad \text{sebebi } \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

(32) hám (33) teńlemelerdi kóbeytip, Erenfesttiń ekinshi teńlemesin alamız:

$$\Delta C_p = -T \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\phi.y.}^2 \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (34)$$

Bul teńlemeler qoyılǵan máseleniń sheshimidur, sebebi eki fazanıń

teńsarmaqlıq shártlerin kórsetedi hám $r(T)$ iymekliktiń differensial teńlemesi tabiladı. Bul jaǵdayda (32) hám (34) teńlemeler bir fazadan ekinshisine ótip atırǵanda ózgerip atırǵan termodinamik qásiyetler járdeminde ekinshi tur $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\phi, \bar{y}}$. ótiwdiń mánisi belgilenedi:

$$(\Delta C_p) \neq 0; \quad \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right) \neq 0; \quad \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) \neq 0.$$

Solay etip, Erenfesttiń teńlemeleri ekinshi tür fazalıq ótiwler ushın tap birinshi tur ótiwlerdegi Klapéyron-Klauzius teńlemeleriniń wazypasın orınlayıdı. Ekinshi tür fazalıq ótiwlerdiń ózine tánlığı S niń sekirip ózgermesliginde, bul bolsa dp/dT da da sekiriw bolmaslıǵına alıp keledi. Sonıń nátiyjesinde $r(T)$ iymeklikleri hár bir faza ushın bir úzliksiz λ kórinisindegi sızıqtı hasıl qıladı. Sonıń ushın ekinshi tür fazalıq ótiwlerde metastabil jaǵdaylar bolmaydı (birinshi túrdegi ótiwlerde bolsa, suyıqlıqtı júdá suwıtıw nátiyjesinde metastabil jaǵday payda bolıwın kórgen edik).

Qadaǵalaw ushın sorawlar:

1. Gibbs energetasınıń ózgermes temperaturada (tek keńeyiw jumısı atqarılısa) basımgá baylanıslılıǵın ańlatiwshı teńlemeńiń differensial kórinisin jazıń. Gelmgols energiyası ózgermes temperaturada kólemge qanday baylanıslı?
2. Óz ózinnen baratuǵın processtiń baǵdarı haqqında entropiya ózgeriwiniń belgisi boyınsha oylaw ushın sistemanıń qaysı parametrlerin ózgermeytuǵın etip turıw kerek?
3. Ximiyalıq potensial ne?
4. Gibbs hám Gelmgols energiyaleriniń ayırmashılıǵı nede?
5. Faza, komponent, komponentler sanı, erkinlik dárejesi, górezsiz parametrler túsinikleri.
6. Fazalar qaǵıydasin jazıń hám onı hár qıylı sistemalarǵa qollanıń.
7. Klapéyron-Klauzius teńlemesin túsındırıń.
8. Suyıqlıqtıń toyıngan puwı dep nege aytıladı?
9. Teńsarmaqlıq jaǵdayında suyıq hám qattı fazalardı tutqan bir komponentli sistemanıń termodinamik erkinlik dárejeleri sanı neshege teń?
10. Bir komponentli sistemanıń jaǵday diagrammasındaǵı úshlenshi noqat degen ne?
11. Fazalıq teńsarmaqlıqtıń ulıwma termodinamik shártı qanday?
12. Qattı dene ústindegi toyıngan puw basımı temperaturaǵa qalay baylanısqan?
13. Berilgen temperaturada suyıqlıqtıń puwlaniw jıllılıǵın grafik járdeminde esaplaw kerek. Grafikten duzdıńda esaplaw formulasın jazıń.
14. Bir komponentli sistemanıń úshlenshi noqatında termodinamik erkinlik

dárejeleriniń sanı neshege teń?

15. Sırqı basım ózgertilgende suyıqlıqtıń qaynaw temperaturası ózgerdi. Puwlanıw jıllılığınıń qaynaw temperaturasına baylanısın qaysı teńleme menen kórsetiw mümkin hám ne ushın?

16. Suwdıń ápiwayı hám joqarı basımlardaǵı jaǵday diagrammaları.

Tema boyınsha testler:

1. Xarakteristik funksiyalar degen ne?

A. ózi yamasa onıń tuwındısı arqalı sistemanıń termodinamik qásiyetlerini kórsetiw mümkin bolǵan termodinamik funksiyalar

V. ózi yamasa onıń koeffitsenti arqalı sistemanıń termodinamik qásiyetlerini kórsetiwshi funksiyalar

C. Termodinamik sistemanı xarakterlewshi barlıq parametrler

D. ózi yamasa onıń differensialı arqalı sistemanıń termodinamik qásiyetlerini kórsetiwshi funksiyalar

2. Xarakteristik funksiyalar sıpatında kóbinese qaysı funksiyalar qollanılıADI?

A. .Gibbs,Gelmgols

V.Gibbs,ximiyalıq potensial

C.Entropiya ,entalpiya

D Ximiyalıq potensial

3. Óz-ózinen baratug'ın protsesstiń bariw hám teńsalmaqlıq kriterisin belgilewshi energiya qaysı?

A. Gibbs energiyası

V. Gelmgols energiyası

C. Ishki energiya

D.Potensial energiya

4. Teppe-teńliktiń hám protsess jónelisiniń kriteriyası qaysı?

A.Gelmgols energiyası

V.Gibbs energiyası

C. Ishki energiya

D.Ximiyalıq potensial

5. Termodinamik funksiyalardı baaylanıstırıwshı teńlemeler jámlengen keste

A. N.P.Suvorov

V.V.Kobozev

C.L.Pisarjevskiy

D.D.Mendeleev

6. Gibbs-Gelmgols teńlemelerindegi ΔG hám ΔF ler neni bildiredi?

A. ximiyalıq reaksiyanıń maksimal jumısınıń mánisın hám reaksiya izotermik hám qayıtmılı alıp barılıwın kórsetedi

- V. ximiyalıq reaksiyanıň maksimal jumısın hám reaksiya qaytımsız alıp barılıwın kórsetedi
- C. ximiyalıq reaksiyanıň maksimal jumısınıň,reaksiya izobarik hám qaytımlı alıp barılıwın kórsetedi
- D.ximiyalıq reaksiyanıň maksimal jumısınıň hám reaksiya shıg‘ımin kórsetedi

7. Gibbstiň ximiyalıq potensialı degen ne?

- A. Ishki energiyanıň *i*-komponenttiň mollar sanı boyınsha basqa koordinatlarınıň turaqlı bolg‘anda alıng‘an jeke tuwındısı
- V. Ishki energiyanıň *i*-komponenttiň mollar sanı boyınsha basım turaqlı bolg‘anda alıng‘an jeke tuwındısı
- C. Ishki energiyanıň *i*-komponenttiň mollar sanı boyınsha kólem turaqlı bolg‘anda alıng‘an jeke tuwındısı
- D. Ishki energiyanıň *i*-komponenttiň mollar sanı boyınsha temperatura turaqlı bolg‘anda alıng‘an jeke tuwındısı

8. Ximiyalıq potensial degen ne?

- A. *i*-komponenttiň ximiyalıq potensialı dep, úlken kólemdegi sistemag‘a p, *T* turaqlı bolg‘anda sol komponenttiň *1 molı* qosılğ‘anda Gibbs energiyasınıň ózgeriwi.
- V. *i*-komponenttiň ximiyalıq potensialı dep, úlken kólemdegi sistemag‘a p, *T* turaqlı bolg‘anda sol komponenttiň *1 molı* qosılğ‘anda Gibbs energiyasınıň ózgerisi.
- C. *i*-komponenttiň ximiyalıq potensialı dep, úlken kólemdegi sistemag‘a p, *T* turaqlı bolg‘anda sol komponenttiň *1 molı* qosılğ‘anda Gibbs energiyasınıň ózgeriwi.
- D. *i*-komponenttiň ximiyalıq potensialı dep, úlken kólemdegi sistemag‘a p, *T* turaqlı bolg‘anda sol komponenttiň *1 molı* qosılğ‘anda Gibbs energiyasınıň ózgeriwi.

9.Basımnıň artıwı entropiyag‘a qalay tásir etedi?

- A. Kemeydi., V.Artadı., C.Ózgermeydi., D Tásir etpeydi

10. Zattıń mikrojag‘dayı qaysı parametrler menen aniqlanadı?

- A. Hár bir bóleksheniň keńisliktegi, massası, jónelisi hám tezligi menen
- V. Hár bir bóleksheniň keńisliktegi, kólemi,massası, hám tezligi menen
- C. Hár bir bóleksheniň keńisliktegi, tıg‘ızlıǵı hám tezligi menen
- D. Hár bir bóleksheniň massası hám tezligi menen

3-tema: Eritpeler termodinamikası.Elektröksimiyalıq protsessler termodinamikası. Ximiyalıq kinetika hám kataliz mashqalaları. Statistik termodinamika. Teńsarmaqlıqtı bolmaǵan protsessler termodinamikası.

Reje:

1. Eritpelerdiń termodinamikalıq kóz-qarastan taypalanıwı
2. Elektroximiyalıq protsessler termodinamikası.
3. Ximiyalıq kinetika hám kataliz mashqalaları.
4. Statistik termodinamika.

Tayanış sózler: statistik termodinamika, Bolman teńlemesi, statistik tábiyat, termodinamikanıń 2-shi nızamı, termodinamik funksiyalar, jaǵdaylar, boyınsha jiyındılar, sızıqlı termodinamika, ilgeileme, terbelme háreketler.

3.1. Eritpelerdiń termodinamikalıq kóz-qarastan taypalanıwı

Eritpeler termodinamikası bóliminde bir jınıslı (gomogen) sistemalardaǵı shıń fizik-ximiyalıq teńsarmaqlıq nızamları kórip shıǵıladı. Bunday sistemalardıń qálegen noqatı bir qıylı fizik-ximiyalıq qásiyetlerge iye boladı. Eritpeler termodinamikalıq teoriyasınıń tiykarǵı máselesi – teńsarmaqlıq qásiyetlerin eritpeniń quramına hám onıń komponentleri qásiyetlerine baylanısın úyreniwden ibarat. Bul teoriya ulıwma halda eritpelerdiń molekulyar strukturasına hám komponentler arasındaǵı molekulyar tásirlerdiń tábiyatına baylanıslı emes.

Termodinamikalıq kóz-qarastan eritpeler ideal, sheksiz suylırlıǵan hám ideal emes (yamasa real) eritpelerge taypalanadı.

Ideal eritpeler. Bir qıylı agregat jaǵdayda alıngan komponentlerdi hár qanday qatnasta aralastırıw nátiyjesinde jıllılıq effekti bayqalmasa hám kólem ózgermese, entropiyaniń ózgeriwi bolsa ideal gazlardı aralastırǵandaǵı entropiyaniń ózgeriwiga teń bolsa, bunday eritpeler ideal delinedi :

$$\Delta H = 0; \Delta V = 0; \Delta S = \Delta S_{id} \quad (1)$$

Ideal eritpelerdiń termodinamikalıq qásiyetleri parcial molyar shamalar arqalı kórsetiledi. *1 mol* eritpe ushın:

$$\Delta H = x_1 \bar{\Delta H}_1 + x_2 \bar{\Delta H}_2 \quad (2)$$

$$\Delta V = x_1 \bar{\Delta V}_1 + x_2 \bar{\Delta V}_2 \quad (3)$$

$$\Delta S_{uo} = x_1 \bar{\Delta S}_{uo.1} + x_2 \bar{\Delta S}_{uo.2} \quad (4)$$

1 mol ideal eritpe hasıl bolıwındaǵı entropiyaniń ózgeriwi

$$\Delta S_{uo} = -x_1 R \ln x_1 - x_2 R \ln x_2 \quad (5) \quad (1-5) \text{ teńlemelerden:}$$

$$\bar{\Delta H}_1 = 0; \bar{\Delta V}_1 = 0; \bar{\Delta S}_{uo.1} = -R \ln x_1 \quad (6)$$

$$\bar{\Delta H}_2 = 0; \bar{\Delta V}_2 = 0; \bar{\Delta S}_{uo.2} = -R \ln x_2 \quad (7)$$

Ideal hár qıylı molekulalardıń óz-ara tásir energiyası bir qıylı molekulalardıń óz-ara tásir energiyasına hám barlıq molekulalardıń kólemi bir-birine teń boladı. Solay etip, ideal eritpelerde óz-ara tásirlesiw bar. (ideal gazlerde óz-ara tásir joq, dep alıńǵan edi).

Eritpeniń fizikalıq qásiyetleri onıń termodinamikalıq qásiyetlerine baylanıslı. Eritpedege barlıq molekulalardıń tásirlesiw energiyaları bir qıylı bolǵanı ushın olardıń fazadaǵı bólístiriliwi bir tegis boladı, sonıń ushın ideal eritpe komponentlerin aralastırǵandaǵı entropiya ózgeriwi ideal gazzlardıń aralasıw entropiyasınan parıq qılmayıdı. Buniń nátiyjesinde suyıq komponentlerden ideal eritpe hasıl bolıwınıń jıllılıq effekti nolge teń boladı. Ideal eritpe hasıl bolıwıda onıń kólemi ózgermeydi, sebebi barlıq komponentler molekulalarınıń kólemi bir qıylı boladı.

Ideal eritpelerdiń qásiyetlerine jaqın bolǵan eritpeler haqıqattanda bar. Olar tábiyatı jaqın bolǵan zatlardan hasıl boladı: izotoplardıń aralaspası, izomerlerdiń aralaspası, organik birikpeler gomologik qatarındaǵı qońsı gomologlarınıń aralaspaları hám basqalar.

Ideal eritpeler komponentiniń ximiyalıq potencialı menen onıń quramı arasındaǵı ápiwayı qatnasti shıgaramız. Eritpe hasıl bolıwında komponent ximiyalıq potencialınıń ózgeriwi ushın

$$\Delta\mu_i = \Delta\bar{H}_1 - T\Delta\bar{S}_i \quad (6) \text{ dep jazıwımız mümkin:}$$

Ideal eritpe ushın (4) hám (5.) teńlemederge muwapiq (6) teńlemeden $d\mu_1 = RTd \ln x_1 = RT \frac{dx_1}{x_1}; \mu_1 = \mu_1^* + RT \ln x_1; \quad (7)$

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{p,T} = \frac{RT}{x_1} \quad (8)., \quad d\mu_2 = RTd \ln x_2 = RT \frac{dx_2}{x_2}; \mu_2 = \mu_2^* + RT \ln x_2; \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right)_{p,T} = \frac{RT}{x_2} \quad (10)$$

bul jerde μ_1^* hám μ_2^* – taza eritiwshi hám taza eritilgen zatlardıń ximiyalıq potencialları.

Eger komponent suyıq zat bolsa, onıń differensial eriw jıllılıǵı ideal eritpede nolge teń. Eger komponent qattı zat bolsa, onıń eriw jıllılıǵı zattiń suyıqlanıw jıllılıǵına teń boladı, sebebi Gess nızamı boyınsha qattı zattiń eritpede eriwin 2 protsess arqalı kórsetiw mümkin: qattı deneniń suyıqlanıwı hám onıń ideal eritpede eriwi. Gaz tárizli zattiń ideal eritpede eriw jıllılıǵı kondensatsiyalaniw jıllılıǵına yamasa puwlanıw jıllılıǵınıń teris mánisine teń boladı.

SHeksiz suyıltırılgan eritpeler. Erigen zattiń konsentratsiyası sheksiz kem bolsa, bunday eritpe sheksiz suyıltırılgan delinedi. Hár qanday sheksiz suyıltırılgan

eritpede eritiwshi ideal eritpeler nızamlarına boysınadı, erigen zat bolsa boysınbaydı. Sol sebepli ideal eritpelerge tiyisli bolğan barlıq teńlemelerdi sheksiz suylırlıǵan eritpelerde eritiwshi ushın qollanıwımız mümkin.

Real eritpeler. Ideal hám sheksiz suylırlıǵan eritpelerdiń termodinamik nızamlıqlarına boysınbaǵan barlıq eritpelerdi real (ideal emes) eritpeler delinedi. Real eritpelerdiń teńs almaqlıq qásiyetleri Lyuis usınıs etken aktivlik usılında aniqlanadı (bul usıl haqqında keyinirek toqtap ótemiz). Real eritpeler ishinde atermal hám regulyar eritpeler óz aldına ajiratıldı. Hasıl bolıw jıllılıǵı nolge teń bolğan real eritpeler atermal eritpeler delinedi, yaǵnıy:

$$\Delta H_{aralasiw} = 0; \Delta V_{aralasiw} = 0; \Delta S_{aralasiw} \neq \Delta S_{id}.$$

Bul ideal eritpelerge tán, sonıń ushın bunday eritpelerge energetik qásiyetleri kóz-qarasınan ideal eritpeler dep qaraw mümkin: Biraq olar molekulalarınıń ólshemleri úlken pariq qılıwshı komponentlerden ibarat hám sol sebepli, molekulyar kólemleri menen kúshli pariqlanadı. Bul taypaǵa bazıbir polimerlerdiń monomerlerdegi (gidratlanǵan) eritpeleri kiredi. Bunday polimerdegi bir zvenoniń monomer menen tásirlesiw energiyası eki monomer molekulalarınıń tásirlesiw energiyalarına jaqın. Sonıń ushın $\Delta H_{aralasiw} = 0$. Biraq entropiya ideallıqtan sezilerli dárejede pariq qılıwı mümkin: $\Delta S_{aralasiw} \neq \Delta S_{id}$. Atermal eritpelerdiń misalında tek ǵana energetik ózgerislerdiń bayqalmaslığı eritpe ideal bolıwı ushın jeterli shárt emesligi kórinip túripti. Bunday sistemalarǵa misal retinde tábiyy kauchuk–benzol, polistirol–n-propilatsetat, poliizobutilen–benzol sistemaların keltiriwimiz mümkin:

Eger ideal emeslik tiykarınan aralasiw jıllılıǵı menen baylanıslı bolsa, bunday eritpe regulyar delinedi : $\Delta H_{aralasiw} \neq 0; \Delta V_{aralasiw} = 0; \Delta S_{aralasiw} = \Delta S_{id}$. Regulyar eritpeler taypası onshelli keń emes, degen pikir bar edi, bul juwmaq ulıwma túsiniklerden de kelip shıǵadı: molekulalardıń óz-ara tásirlesiw energiyasınıń ózgeriwi olardıń keńisliktegi bólistikiliwin ózgertirmewi mümkin emes, bul bolsa entropiyanıń ideallıqtan shetleniwine alıp keledi. Sonıń ushın regulyar eritpelerdiń bolıwı mümkin emes, dep oylaǵan. Biraq tájiriybeler sezilerli $\Delta H \neq 0$ mánislerde hám joqarı temperaturalarda $\Delta S_{id} \approx \Delta S_{real}$ ekenligin kórsetpekte. Gildeprand eritpeniń hasıl bolıwıda $\Delta H \neq 0$ hám $\Delta S = \Delta S_{id}$ bolğan jaǵday, yaǵnıy entropiya tap ideal eritpelerdikindey bolğan jaǵdaydı regulyar eritpe dep ataǵan. Bul teoriyada, eritpelerdiń basqa teoriyaları sıyaqlı, aralasiw kóleminiń ózgeriwi itibarǵa alınbaydı: $\Delta V_{aralasiw} = \Delta V_{id}$.

Aktivlik hám aktivlik koeffitsienti. Ideal emes eritpelerde ideal eritpeler nızamlarının shetleniw aktivlik járdeminde aniqlanadı (Lyuis usılı).

Ideal eritpedegi i -komponent ximiyalıq potencialınıń bul komponentiniń eritpedegi x_i molyar bólímene baylanısı

$$d\mu_i = RT d \ln x_i \quad (11)$$

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i \quad (12)$$

$$\mu_{i,2} = \mu_{i,1} + RT \ln \frac{x_{i,2}}{x_{i,1}} \quad (13)$$

bul jerde μ_i^* – i -komponentiniň ($x_i = 1$) ximiyalıq potencialı, ol temperatura, basım hám zat tábiyatına baylanıslı; $\mu_{i,1}$ – μ_i diň 1 hám 2-jaǵdaylardaǵı mánisleri.

Ideal emes eritpede i -komponentiniň ximiyalıq potencialın esaplaw ushin (11)–(13) teńlemelerde konsentratsiya (molyar bólimi) ornına i -komponentiniň aktivligi qoyıladı:

$$d\mu_i = RT d \ln a_i \quad (14), \quad \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (15)$$

$$\mu_{i,2} = \mu_{i,1} + RT \ln \frac{a_{i,1}}{a_{i,2}} \quad (16)$$

bul jerde μ_i^0 – standart ximiyalıq potencial. Standart jaǵdayda aktivlik 1 ge teń dep qabil qılınadı: $a_i^0 = 1$.

Eritpe i -komponentiniň aktivligi dep, ideal eritpedegi komponent ximiyalıq potencialınıň teńlemesine qoyıp, ideal emes eritpedegi i -komponent ximiyalıq potencialınıň haqıqıy mánisin alıwǵa imkaniyat beriwshi shamaǵa aytıladı.

Aktivlik koeffitsienti eritpedegi komponent aktivligin onıň konsentratsiyasına qatnasıdır:

$$a_x = \gamma_x x; \quad a_m = \gamma_m m; \quad a_c = \gamma_c C,$$

bul jerde: x , m , C – erigen zattıň molyar úlesindegi, molyal yamasa molyar konsentratsiyaları; a_x , a_m , a_c – aktivlikler; γ_x , γ_m , γ_c – aktivlik koeffitsientleri.

3.3. Ushıwshańlıq hám ushıwshańlıq koeffitsienti.Dyugem-Margulis teńlemesi

Ximiyalıq potencialdı (real gazdıň) eki usılda esaplaw mümkin: jaǵday teńlemeleri arqalı hám Lyuis usılında.

Lyuis usılında taza ideal gazdıň ximiyalıq potencialın esaplaw ushin aldińǵı teńlemeler qollanıladı, lekin basım ornına basqa ózgeriwshi-fugitivlik (ushıwshańlıq) qoyıladı:

$$d\mu = RT d \ln f; \quad \mu = \mu^* + RT \ln f \quad (17)$$

bul jerde μ^* – integrallaw turaqlısı. Solay etip, ushıwshańlıq dep, ideal gaz ushin ximiyalıq potencialdıň teńlemesine qoyıp, real gaz ushin ximiyalıq potencialdıň mánisin aniqlaytuǵın shamaǵa aytıladı:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \bar{f} \quad (18)., \quad \text{bul jerde: } \mu^0 – \text{real}$$

gazdılın ximiyalıq potencialı; $\bar{f} = f / f^0$ – real gazdılın salıştırma fugitivligi; $f^0 = p^0$ – standart basımğa teń dep esaplanıwshı real gazdılın standart fugitivligi.

SI sistemlarında $f^0 = p^0 = 0,1013 \text{ MPa}$; f – bul ólshem birliginde kórsetilgen real gazdılın fugitivligi. Eger basım hám fugitivlik atmosferalarda kórsetilse, $f^0 = p^0 = 1 \text{ atm}$ hám $\bar{f} = f (\text{atm})$, yańıy salıştırma fugitivliktiń mánisi onıń absolyut mánisine teń boladı. Real gaz fugitivliginiń f_1 den f_2 ge shekem ózgeriwinde ximiyalıq potencialdılın ózgeriwi

$$\mu_2 - \mu_1 = \Delta\mu = RT \ln(f_2 / f_1) = RT \ln(\bar{f}_2 / \bar{f}_1) \quad (19)$$

Fugitivliktiń real gazdılın basımına qatnasi fugitivlik koeffitsienti delinedi:

$$\gamma = \frac{f}{p} \quad (20)$$

Fugitivlik basımıń ólshemine iye. Fugitivlik koeffitsientiniń ólshem birligi joq.

Real gaz aralaspaları ushın parcial basım ornına parcial fugitivlik túsinigi kiritiledi f_i .

Komponenttiń parcial ushiwshańlıǵı onıń ximiyalıq potencialı menen baylanıslı: teńsarmaqlıqtaǵı fazalarda ximiyalıq potencialarınıń teńliginen komponentlerdiń ushiwshańlıǵı teńligide kelip shıǵadı. Tómendegi

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln f_i \quad (21)$$

teńlemeni differensiallap, alıngan nátiyjeni Gibbs-Dyugemniń $\sum n_i d\mu_i = 0$ teńlemesine qoysaq, P hám $T = \text{const}$ ta komponentlerdiń parcial ushiwshańlıǵınıń eritpe quramına baylanısın tabamız:

$$\sum n_i d\mu_i = RT \sum n_i d \ln f_i = 0 \quad (22)$$

bunnan binar eritpe ushın : $n_1 d \ln f_1 + n_2 d \ln f_2 = 0$ (23)

$$\text{yamasa} \quad d \ln f_1 = -\frac{n_2}{n_1} d \ln f_2 = -\frac{x_2}{x_1} d \ln f_2 \quad (24)$$

Óz-ózinen kórinip turıptı, eger gazzardıń binar eritpesi yamasa binar eritpe ústindegi toyıngan puw ideal bolsa, onda $f_1 = p_1$ hám $f_2 = p_2$ boladı

$$d \ln p_1 = -\frac{x_2}{x_1} d \ln p_2 \quad (25)$$

(24/44) hám (25/45) teńlemeler Gibbs-Dyugem teńlemeleriniń variantlarından biri bolıp, eritpelerdiń termodinamik teoriyasında úlken áhmiyetke iye.

(25) teńlemeni kóbinese Dyugem-Margulis teńlemesi dep ataydı.

Sonıda atap ótiwmız kerek, parcial basım ornına fugitivlikti joqarı basımlarda qollanıwǵa tuwrı keledi, sonda óana ideal gazzardan shetleniwler sezilerli boladı. Túrli gazlar ushın bul shetleniwler túrli basımlarda bayqaladı, lekin

ádette $5\text{--}10 \text{ MPa}$ ($50\text{--}100 \text{ atm}$) átirapında boladı. Kishi basımlarda ($0,5\text{--}1,0 \text{ MPa}$) parcial fugitivlik parcial basımgá derlik teń boladı.

(34) hám (35) teńlemelerge muwapiq eritpe komponentleriniń ximiyalıq potencialı olardıń aktivlikleri menen tómendegishe baylanısqan:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln a_1; \quad d\mu_1 = RTd \ln a_1; \quad \mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2; \quad d\mu_2 = RTd \ln a_2,$$

bul jerde: μ_1^0 hám μ_2^0 – standart ximiyalıq potenciallar.

Eritpe komponentleriniń ximiyalıq potencialın esaplaǵanda, komponentlerdiń óz-ara eriwsheńligine qarap, standart jaǵdaylar tańlanadı:

–sheksiz eriwsheń komponentler ushın taza komponentler alındı: $a_1 = 1$; $a_2 = 1$ hám joqarıdaǵı teńlemelerden $\mu_1 = \mu_1^{0I}$; $\mu_2 = \mu_2^{0II}$, indeks (I) birinshi standart jaǵday degendi bildiredi;

–óz-ara shekli eriytuǵın eritpelerde eritiwshi ushın 1-standart jaǵday alındı (taza eriwshi); erigen zat ushın, bul zattıń konsentratsiyası 1 ge teń bolǵan gipotetik eritpe alındı (sheksiz suylitırılǵan eritpe), bul 2-standart jaǵday delinedi: $a_2 = c = 1$; $\mu_2 = \mu_2^{0II}$.

Raul hám Genri nızamları. Eritpelerdiń toyıńǵan puw basımgá tiyisli muǵdarlıq nızamlıǵın tabıw jolında Raulǵa shekem qılıńǵan háreketler áwmetsiz bolıp shıqtı, sebebi bul maqset ushın elektrolitler eritpesi alınar edi hám dissotsiatsiya sebepli qarańǵılasıp keter edi. Raul bolsa bul maqset ushın organik zatlardıń eritpelerin aldı. Raul eritpelerdiń toyıńǵan puw basımin ólshew ushın Torrichelli naylarınan paydalındı. Bul nayǵa dáslep taza eritiwshi quyıp, onıń toyıńǵan puw basımin (p_1^0), sońınan belgili konsentratsiyali eritpeni quyıp, onıń toyıńǵan puw basımin (p_1) ólshedı.

Rauldiń suylitırılǵan eritpeler menen islegen tájiriybelerinde p_1 hámme waqıt p_1^0 den kishi boldı. 1887jılı Raul tómendegi nızamdı táripledı:

–elektrolit emes zatlardıń suylitırılǵan eritpelerinde eritiwshi puw basıminiń absolyut tómenlewi (ózgermes temperaturada) belgili muǵdardaǵı eriwshide erigen zattıń moller sanına proporsional bolıp, onıń tábiyatına baylanıshı emes. $(p_1^0 - p_1)$ ayırım eritpede eritiwshi puw basımı tómenlewiniń absolyut muǵdarın kórsetedi.

Raul nızamınıń jáne bir táripi tómendegishe:

–eritiwshi puw basıminiń salıstırma tómenlewi erigen zattıń molyar bólímine teń.
$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = x_2 \quad (26)$$

Raul nızamı joqarıda jazılǵan túrde ushiwshań bolmaǵan (yamasa berilgen temperaturada puw basımı taza eritiwshiniń puw basımina qaraǵanda júdá kishi bolǵan) zatlardıń suylitırılǵan eritpelerine ǵana qollanılıwı mümkin, sebebi, eritpe

konsentratsiyası kishi bolǵanda ǵana Raul nızamı tájiriybege sáykes keledi.

(26) formuladan Raul nızamınıń basqa kórinisin shıǵarıw múmkin:

$$p_1^0 - p_1 = p_1^0 x_2; \quad p_1 = p_1^0 - p_1^0 x_2; \quad p_1 = p_1^0 (1 - x_2) \quad \text{va} \quad 1 - x_2 = x_1 \quad \text{bolǵanı ushın:}$$

$$p_1 = p_1^0 x_1 \quad (27)$$

bul jerde x_1 eritiwshiniń molyar bólimi. (27) teńleme tómendegishe táriplenedi:

–eritiwshiniń eritpe ústindegi parcial puw basımı eritiwshi molyar bólimi menen taza eritiwshi puw basımı arasındaǵı kóbeymege teń.

Ideal eritpeler. (27) teńlemeni tómendegishe keltirip shıǵarıw múmkin:

$$d\mu_i = RTd \ln p_i \quad (28)$$

teńlemege komponentlerdiń ximiyalıq potencialları teńlemesin qoysaq, (ideal eritpe ushın): $d\mu_1 = RTd \ln x_1; \quad d\mu_2 = RTd \ln x_2 \quad (29)$

Tómendegini alamız: $d \ln p_i = d \ln x_i \quad (30)$

(30) teńlemeni p_i^0 dan p_i ge shekem $x_i = 1$ den x_i ge shekem integrallasaq:

$$\ln \frac{p_i}{p_i^0} = \ln x_i \quad (31) \text{ Bunnan:}$$

$$p_1 = p_1^0 x_1; \quad p_2 = p_2^0 x_2 \quad (32)$$

bul jerde: p_1^0 – suyıq eritiwshi ústindegi puw basımı; p_2^0 – suyıq, taza erigen zat ústindegi puw basımı. Kórinip turǵanınday, (27) hám (32) teńlemelerbir-birine ekvivalent(ayniyidir). Olar Raul nızamı yamasa Raul teńlemeleri delinedi.

SHeksiz suyıltırılǵan eritpeler. SHeksiz suyıltırılǵan eritpede Raul teńlemesin eriwshige qollansa boladı. Bul teńlemeden ushiwshań bolmaǵan erigen zattıń M_2 molekulyar massasın aniqlaw múmkin, bunıń ushın eritiwshiniń suyıltırılǵan eritpe ústindegi puw basımı belgili bolıwı kerek.

(32) degi $p_1 = p_1^0 x_1$ teńlemeni tómendegishe ózgertemiz:

$$p_1 / p_1^0 = x_1; \quad (1 - p_1) / p_1^0 = 1 - x_1 \quad (33)$$

$$\text{Bunnan: } \frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = 1 - x_1 \quad \text{yamasa} \quad \frac{\Delta p_1}{p_1^0} = x_2 \quad (34)$$

kelip shıǵadı, bul jerde $\frac{\Delta p_1}{p_1^0}$ – eritiwshiniń eritpe ústindegi puw basımınıń

salıstırma tómenlewi; ol erigen zattıń molyar bólime teń edi. $n_1 = \frac{g_1}{M_1}$ hám

$n_2 = \frac{g_2}{M_2}$ ekenligin hám $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1}$ (eritpe sheksiz suyıltırılǵan bolǵanı ushın

$n_2 \rightarrow 0$) esapqa alıp, (35) den erigen zattıń molekulyar massasın aniqlaytuǵıń teńlemenı keltirip shıǵaramız:

$$M_2 = M_1 \frac{g_2}{g_1} \cdot \frac{1}{(\Delta p_1 / p_1^0)} \quad (36)$$

bul jerde M_1 – eritiwshiniń molekulyar massası; g_1 – eritiwshiniń massası; g_2 – erigen zattiń massası. SHeksiz suyltirilǵan eritpede erigen zat ushın Raul nızamın qollanıw mümkin emes.

SHeksiz suyltirilǵan eritpe dep, erigen zattiń konsentratsiyası sheksiz kishi bolǵan eritpege aytıladı: qálegen ideal emes sheksiz suyltirilǵan eritpede eritiwshi ideal eritpeler nızamlarına boysınadı, erigen zat bolsa boysınbaydı. Sonıń ushın sheksiz suyltirilǵan eritpelerde, ideal eritpeler ushın tiyisli bolǵan barlıq teńlemelerdi, eritiwshi ushın qollaw mümkin: Biraq ximiyalıq potencial ushın Gibbs-Dyugem teńlemesinen $x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$ erigen zattiń sheksiz suyltirilǵan eritpe ústindegi parcial puw basımınıń eritpeniń quramına baylanısın keltirip shıǵarıwǵa boladı. Gibbs-Dyugem teńlemesine $d\mu_1 = RT d \ln x_1$ hám $d \ln p_1 = \frac{d\mu_1}{RT}$;

$d \ln p_2 = \frac{d\mu_2}{RT}$ teńlemelerinen $d\mu_1$ hám $d\mu_2$ lerdiń mánislerin qoysaq:

$$x_1 RT d \ln x_1 + x_2 RT d \ln p_2 = 0 \text{ hám } d \ln p_2 = -\frac{x_1}{x_2} d \ln x_1 \quad (37)$$

$x_1 = 1 - x_2$ hám $dx_1 = -dx_2$ ekenligin esapqa alıp, (37) teńleme niń oń tárepin ózgertiremiz:

$$-\frac{x_1}{x_2} d \ln x_1 = -\frac{x_1}{x_2} \frac{dx_1}{x_1} = \frac{dx_1}{x_2} = -\frac{d(1-x_2)}{x_2} = \frac{dx_2}{x_2} = d \ln x_2 \text{ hám tómendegi } d \ln p_2 = d \ln x_2 \quad (38)$$

$$(38) \text{ ni integrallasaq, } \ln p_2 = \ln x_2 + \ln K_2 \quad (39)$$

bul jerde $\ln K_2$ – integrallaw turaqlısı. (40) den:

$$p_2 = K_2 x_2 \quad (41)$$

(41) teńleme Genri nızamı delinedi.

Tema boyınsha sorawlar

1. Eritpeler qanday klasslарǵa bólinedi?
2. Eritpe kontsentratsiyasın áňlatıw usılları.
3. Eritpeler payda bolıwı fizikaliq-ximiyalıq ko'z-qarastan qanday tusintiriledi?
4. Partsial molyar shama ne?
5. Partsial molyar shamalar qanday usıllarda esaplanadı?
6. Gibbs-Dyugem teńlemelerin túsintiriń.
7. L'yuis usılımı túsintiriń.
8. Uchuvchanlik hám uchuvchanlik koeffitsienti túsinkleri.
9. Aktivlik hám aktivlik koeffitsientlari qanday usıllarda aniqlanadı?
10. Raul' nızamı hám odan chetlanishlardıń sebeplerin túsintiriń.

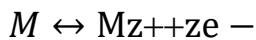
11. Genri nızamı hám ol qanday sistemalarǵa qollanıladı?

12. Gibbs -Konovalov nızamların túsintiriń.

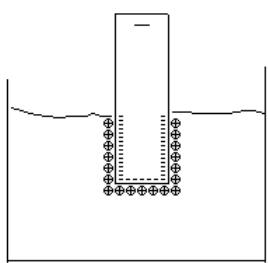
3.2. Elektroximiyalıq protsessler termodinamikası

Tayanış sózler: metall ionı, eritpe, potensal ayırması, elektrolit, elektrod, zaryad, shkala, konsentratsion element

Elektrod potensiallarınıń payda bolıwı. Eger qandayda bir metal, shiyshe sıyaqlı zatlar suwg'a yamasa quramında usı metal ionı bolg'an eritpege, yaki basqa qandayda bir elektrolit eritpesine túsirilse, bul zatlar menen suyıqlıq shegarasında potensiallar ayırması- elektrod potensialı payda boladı. Elektrod potensialı payda bolıwın L.V. Pisarjevskiy tómendegishe túsindiredi. Qandayda birmetal suyıqlıqka túsirilgende bul metal metal ionı (M^{z+}) hám elektronlarg'a (ze^-) dissotsiatsiyalanadı.



Bul protsess endotermik bolıp, ol ionlardıńgidratlanıwı waqtında ajralaug'ın jıllılıq esabınan baradı.



Egerde metal ionınıń metal plastinkadag'ı ximiyalıq potensiali onıń eritpedege potensialınan úlken bolsa, metal plastinkadan metal ionlarınıń bir bólimi eritpege ótedi. Nátiyjede metall plastinka teris zaryadlanadı (sızılmadan kóriw mümkin) hám teris zaryadlang'an metall eritpedege oń zaryadlang'an ionlardı-kationlardı ózine tartadı. Nátiyjeda metall menen eritpe shegarasında qos elektr qabat payda boladı.

Eger ionnı metalldag'ı potensialı eritpedege potensialınan kishi bolsa, metal ion metall plastinkag'a ótedi hám metall oń zaryadlanadi.

Joqarıdag'ı hádiyseler nátiyjesinde metal hám eritpe shegarasında potensiallar ayırması payda boladı. Demek potensiallar ayırması payda bolıwınıń tiykarg'ı shártı-qos elektr qabat payda bolıwı bolıp esaplanadı. Solay etip, elektrod potensial elektrod-eritpe shegarasında ionlar almasıwı nátiyjesinde payda boladı. Bul potensial metaldıń teppe-teńlikpotensialı depte ataladı.

Bul jerde sonıda atap ótiw kerek, ionlardıń eritpe hám metalldag'ı ximiyalıq potensialları teńleskende sistemada teppe-teńlik qarar tabadı.

Payda bolg'an potensial eritpeniń konsentratsiyasına baylanıslı. Bul baylanıstı Nernst ashqanı ushın onıń atı menen ataladı.

$$\pi = \frac{RT}{zF} \ln Ka + \frac{RT}{zF} \ln a_{m^{z+}}$$

Bul jerde eger $a_{m^{z+}} = 1$ bolsa, $\ln a_{m^{z+}} = 0$ boladı hám $\pi = \pi_0$. Demek, π_0 - eritpede

ionniń aktivligi 1ge teń bolg‘anda payda bolatug‘ın potensiallar ayırması. Bul normal (yamasa standart) potensial dep ataladı. Anıq‘iraq aytatug‘ın bolsaq π^0 – vodorod shkalası boyınsha alıng‘an shártli standart elektrod potensialı. Ámeliy esaplawlar ushın usı shártli teppe-teńlikstandart elektrod potensialları qollanıladı. Házirgi waqıtta shártli elektrod potensialların esaplaw ushın vodorod shkalasınan paydalanyladi. Bunda nol sıpatında standart vodorod elektrodi potensialı (bunda vodorodtuń eritpedegi aktivligi 1 ge hám basım $R=0$, 1013mPa teń bolıwı kerek) alıng‘an. Elektrodlardı tómendegishe jazıw qabil etilgen $M^{z+} a_{m^{z+}} / M$

YAg‘nyı sızıqtıń shep tárepine elementtiń oksidlengen forması, yag‘nyı eritpedegi ion hám onıń astına usı ionniń eritpedegi termodinamik aktivligi (yamasa konsentratsiyası) kórsetiledi. Oń tárepine eritpege túsirilgen metall yamasa elementtiń qálpine kelgen forması jazıladı.

Oksidleniw hám qálpine keliw elektrodları. Bir zattıń oksidlengen hám qálpine kelgen formaları bolg‘an eritpege túsirilgen metaldan ibarat sistemag‘a oksidleniw hám qálpine keliw elektrodi dep ataladı. Olar ulıwma kóriniste: O,R/Pt

Bul jerde O-zattıń oksidlengen túri: R-qálpine kelgen túri. Potensial payda etiwshi $O+Ze=R$ Elektrod potensial teńlemesi

$$\pi_{O,R} = \pi_{O,R}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_0}{a_R}$$

bul jerde a_0 hám a_R -sáykes túrde zattıń oksidlengen hám qálpine kelgen formalarınıń aktivlikleri.

Konsentratsion elementler. Bul taypadag‘ı elementlerde eki (polyus) elektrod tábiyata bir qıylı bolıp, tek g‘ana elektrod reaksiyasınıń bir yamasa bir neshe qatnasıwshısınıń aktivlikleri menen parıq qılıdı. Konsentratsion elementler ion (elektrolit) tasıp hám tasımay isleytug‘ın elementlerge bólinedi.

Elektrolit (ion) tasıp isleytug‘ın kotsentratsion elementler

Bir qıylı zattıń túrli konsentratsiyalardag‘ı eritpelerine túsirilgen bir qıylı metall (zat) elektrodlardan ibarat boladı.

Bul taypadag‘ı konsentratsion elementlerge amalgamalı elementlerde misal bola aladı. Pt/Na (amalg.) /NaCl/NaCl/Na (amalg.)/Rt

Joqarıdag‘ı misallardag‘ı eletrodlardıń ekewide elektr musbat bolg‘anlıqtan olar oń zaryadlanadı. Lekin Nernsttiń elektrod potensiali teńlemesine muwapiq (sebebi aktivlikleri hár qıylı) konsentratsiyası (aktivligi) úlkenirek bolg‘an elektrodtıń potensiali úlkenirek (yag‘nyı oń bolg‘an) mániske iye boladı. Bul elektrodlar sim arqalı tutastırılsa, potensiallar teńlesiwge umtılıp, nátiyjede elektronlarg‘a meyilligi kemirek elektrodtan meyilligi kóbirek elektrodqa óte baslaydı, nátiyjede elektr togı payda boladı. Elektrodlardag‘ı bul protsessler eritpelerdiń konsentratsiyası

teňleskenshe dawam etedi. Eritpelerdiń konsentratsiyası teňleskennen soń protsess toqtaydı, yag‘ny elementde elektr júritiwshi kúsh payda bolmaydı.

Bul taypa konsentratsion elementlerdiń EJK tek g‘ana aktivlikleriniń qatnasına baylanıslı boladı. (diffuzion potensial esapqa alınbasa)

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

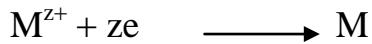
Elektrolit (ion) tasimay isleytug‘ın konsentratsion eritpelerdi tómendegi galvanik element misalında túsin dirip ótemiz. $\text{Pt}(\text{H}_2)/\text{HCl}, \text{AgCl}_{(+)}/\text{Ag}^+$. Bul jerde q-qattı jag‘day (shókpı)

Bul elementte bir polyus vodorod elektrodtan, ekinshi polyus bolsa gúmis xloridiniń toyıng‘an eritpesine túsirilgen gúmis elektrodtan ibarat.

Elektrod túrleri. Elektrodlarda júrip atırg‘an reaksiyalardıń mazmunına qaray elektrodlar túrgea bólinedi.

I-túr elektrodlar. Óziniń ionları bar bolg‘an eritpege túsirilgen metall yamasa metall emesler. Bunday elektrodlardı tómendegi sxematik kóriniste jazıw mûmkin; M^{z+}/M

Og‘an tómendegishe elektrod reaksiyası sáykes keledi



Birinshi tur elektrod potensialın joqarıdag‘ılardan paydalanıp tómendegishe jazıw mûmkin. $\pi_{m^{z+}/m} = \pi_{m^{z+}/m}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{m^{z+}}$

Bul jerde $a_{m^{z+}}$ - eritpedegi metall ionlarınıń aktivligi; misalı, mis elektrodlı (mis duzı eritpesine túsirilgen) keltiriw mûmkin; Cu^{2+}/Cu



Elektrod potensialınıń teňlemesi

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

II – túr elektrodlar. Óziniń qıyın eriwshi duzı menen qaplang‘an metall, usı duzdıń anionın tutqan eriwsheń duzdıń eritpesine túsiriliwinen payda bolg‘an elektrod misal bola aladı. Olardı sxematik kóriniste jazıw mûmkin.



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

Usı reaksiya ushın elektrod potensialın jazsaq

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

$\pi_{\text{A}^{z-}/\text{MA}, \text{M}} = \pi_{\text{A}^{z-}/\text{Ma}, \text{M}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{A}^{z-}}$ bul jerde $a_{m^{z+}}$ anionniń eritpedegi aktivligi.

II-tür elektrodlar salıstırıw elektrodları sıpatındı kóp qollanıladı. Kalomel hám gúmis– xlor elektrodları usınday türdegi elektrodlarg'a kiredi.

Kalomel elektrodi sxematik türde tómendegi sistema kórínisinde boladı.



Elektrod potensialın tómendegishe teńleme arqalı esaplaw múmkin;

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

Kóbinese kaliy xlordıń 0,1M, 1,0M hám toyıng'an eritpeleri qollanıladı. T=298⁰ K de bul elektrodlardıń potensialları sáykes türde 0,337; 0,2801 hám 0,2512 v qa teń boladı.

Tema boyıńsha tekseriw sorawlari

1. Qanday protsessler elektroximiyalyq protsessler dep ataladı?
2. Elektroximiyalyq reaksiya jıllılıǵıń hám elektr júritiwshi kúsh arasındagıń baylanısti xarakterleytug'ın Gibbs-Gelmgols teńlemesin keltiriń hám táripleń.
3. Elektrod potensialınıń payda bolıwın túsındırıp beriń.
4. Elektrod potensialınıń konsentratsiyag'a baylanıslı (Nernst) teńlemesin keltiriń hám táripleń.
- 5.I - tür elektrodları qanday elektrodlar? Mısallar keltiriń
Bul elektrodlardıń sxematik kórínisin, potensial payda etiwshi reaksiyanı hám potensialdı esaplaw múmkin bolg'an teńlemenı jazıń.
- 6.II-tür elektrodlarında potensial payda bolıwın túsındırıń.
- 7.Gaz elektrodlarında potensial payda bolıwın túsındırıń.
- 8.Qanday elektrodlar oksidleniw-qálpine-keliw elektrodları dep ataladı?

3.3. Ximiyalyq kinetika

Tayanısh sózler: kinetika, tezlik, turi hám keri reaksiya, massalar tásır nızamı, tezlik konstanta, faktorlar, kinetik teńleme

3.1. Ximiyalyq kinetikanıń tiykargıń túsinikleri

Ximiyalyq kinetikanıń ózgermes temperaturada reaksiya tezligi menen reaksiyalardıń konsentratsiyası arasındagıń baylanısti tekseretug'ın bólimi rásmyi (formal) kinetika delinedi.

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

Reaksiyag'a kirisip atırg'an zatlar konsentratsiyası waqıt ótiwi menen kemeyip baradı. Buniń nátiyjesinde reaksiyanıń tezligide hár qıylı waqıtta túrlishe boladı. Sonıń ushın haqıqıy tezlik reaksiyag'a kirisiwshi zat mug'darınıń sheksiz kishi waqıt ishinde reaksiyon faza birligida ózgermes sheksiz kishi mug'darına teń boladı. $v = \frac{1}{R} \cdot \frac{dm}{dt}$

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

Eger reaksiya jabıq, gomogen ortalıqta barsa reaksiyon faza orına kólemdi qoyıw mümkin. $(R=V)/? v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dm}{dt}$

Sistema kólemi reaksiya dawamında ózgermese onı differensial astına kirgiziw mümkin hám $S=m/v$ ekenligin esapqa alsaq, tómendegi te lemeni payda etemiz. $V=dc/dt$

Basqa tärepten reaksiyag'a kirisiwshi zatlardıń konsentratsiyası waqıt ótiwi menen kemeyip baradı, reaksiya nátiyjesinde payda bolıp atırg'an zatlardıń konsentratsiyası bolsa, kerisinshe artıp baradı. Reaksiya ushin dáslepki zatlar konsentratsiyasınıń ózgerisi ólshengende dc/dt aldına teris, reaksiya óniminiń konsentratsiyasınıń ózgerisi ólshengende bolsa oń belgi qoyıladı. Y_Ag' niy $V=\pm dc/dt$ boladı. Joqarıdag'ı teńlemege qaytsaq reaksiya geterogen bolsa hám fazalar shegarasında barsa reaksiyon faza orına júze qoyıladı ($R=S$).

Massalar tásiri nızamı reaksiya tezligine reaksiyag'a kirisiwshi zatlar konsentratsiyası tásiriniń matematik kórinisidur.



Reaksiyanıń tezligi masalalar tásiri nızamına muwapiq 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) reaksiyag'a kirisiwshi zatlardıń konsentratsiyaları birga teń bolg'antrag'ı reaksiya tezlididur. Sonıńbazıda onı ushin k ni salıştırma tezlik depte ataydı. Reaksiyalar tezligi bayqalg'an tezlik penen emes, tezlik konstantası menen salıstırıldı. Tezlik konstantasınıń mánisi reaksiyag'a kirisiwshi zatlardıń tábiyatına, temperaturag'a hám katalizatorg'ga baylanıslı bolıp, reaksiyag'a kirisiwshi zatlardıń konsentratsiyasına (yamasa parsial basımg'a) baylanıslı emes.

Ximiyalıq reaksiyalar kinetik klassifikatsiyasi. Kinetik kóz-qarastan ximiyalıq reaksiyalardıń bir qansha toparlarg'a bólıw mümkin, yag'niy belgili reaksiyalar arasında ulıwmalıq barlıq'ın kóremiz. Ximiyalıq reaksiyalardıń kinetik tärepten klassifikatsiyasın birinshi ret Vant-Goff usındı. Bul klassifikatsiyag'a muwapiq ximiyalıq reaksiyalar eki túrli belgisi boyınsha: molekulyarlıq'ı hám tártibi boyınsha klassifikatsiyaları.

Reaksiyalardıń molekulyarlıq'ı bir waqıtta soqlıq'ıspı ximiyalıq reaksiyag'a kirisken molekulalar túriniń sanı menen belgilenedi. Bul tärepten bir molekulalı reaksiyalar bir molekulyar (monomolekulyar), eki molekulyar (bimolekulyar), úsh molekulyar hám usı siyaqlı klasslaryg'a 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 mümkin.

Monomolekulyar reaksiyalardı sxematik türde tómendegishe kórsetiw mümkin.



Bul taypag'a ajıralıw reaksiyaları, molekulalar ishinde atomlarnıń qayta gruppalanıwı, izomerleniw reaksiyaları, radioaktiv tarqalıw mísal bola aladı.

Ulıwma alg'anda monomolekulyar reaksiyalardıń tezligi $V=kC$ ga teń boladı, bul jerde C reaksiyag'a kirisiwshi zattıń konsentratsiyası bolıp, onı waqıt dawamında kemeyiwin esapqa alsoq $V = -\frac{dc}{dt}$; hám teńlemenıń oń táreplerin teńlestirsek

$-\frac{dc}{dt} = kc$; Bunnan $\frac{dc}{C} = kdt$ payda boladı. Onı integrallasaq: $-LnC = kt + A$ bul

jerde A- integrallaw turaqlısı, $t=0$ bolg'anda $A=-LnC_0$; bul jerde

C_0 - alıng'an zattıń dáslepki konsentratsiyası bolıp, C bolsa t waqıttagı konsentratsiyası. A niń mánisin orına qoysaq:

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

Reaksiyag'a kirisiwshi zattıń mug'darın olardıń konsentratsiyası menen emes, bálkim alıng'an moller sanı menen kórsetsek, bir qansha ózgertiriwlerden soń tómendegi teńlemenı payda etiw mümkin:

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

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

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

Reaksiya ushın A hámV zatlardan a hám v mol mug'darlarda alıng'an dep oylayıq. Eger $[A]=[B]=C$, $-\frac{dc}{dt} = kc^2$; $-\frac{dc}{C^2} = kdt$;

Bul teńlemenı 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 $A = \frac{1}{C} = \frac{1}{C_0}$; orına qoysaq, $\frac{1}{C} = kt + \frac{1}{C_0}$, $\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt$;

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

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

Egerde A hám V zatlardıń dáslepki konsentratsiyaları hár qıylı bolsa joqarıdag‘ı teňleme tómendegishe boladı.

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

Úsh molekulyar reaksiyalardıń (ámelde kem ushıraytug‘ın) tezlik konstantası, reaksiyag‘a kirisiwshi zatlardıń konsentratsiyası óz-ara teń bolsa tezlik konstantasın tómendegi teňlemeden aniqlaw mûmkin

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

Quramalı reaksiyalar. Ámeliyatta, joqarı da keltirilgen hám bir basqıshta baratug‘ıń reaksiyalar kem ushıraydı. Kóbinese reaksiyalar izbe-iz yamasa parallel baradı. Bunday reaksiyalarg‘a quramalı reaksiyalar delinedi.

Quramalı reaksiyalardag‘ı ápiwayı reaksiyalar parallel barıp atırg‘an bolsa, bul quramalı reaksiyalardıń ulıwma tezligi ápiwayı reaksiyalar tezlikleriniń algebrik jiyindisine, eger izbe-iz barıp atırg‘an bolsa, eń ásten barıp atırg‘an reaksiya tezlige teń. Bazıbir quramalı reaksiyalardı kórip ótemiz.

Qaytılılı reaksiyalar. Bul túrdegi reaksiyalardı ulıwma túrde tómendegishe kórsetiw mûmkin: $A \leftrightarrow B$. Bunday reaksiyalardıń ulıwma tezligi

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

bul jerde k_1 – tuwrı reaksiyanıń tezlik konstantası, k_2 – keri reaksiyanıń tezlik konstantası. Reaksiya ushın dastlab V kólemde A zatınan a mol hám V zatınan v mol’ alıng‘an dep oylaymız: t waqt ótkennen keyin A zattıń x moli reaksiyag‘a kirissin. Bul waqitta A zattan (a-x) mol qaladı hám V zattıń mug‘darı (v+x) molga teń boladı. Demek A zattıń reaksiyag‘a kirisken tezligi (V kólemde)

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

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

$$k_1 a - k_1 x - k_2 b + k_2 x = k_1 a - k_2 b -$$

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

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

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

$$\text{Reaksiya teppe-teńlikjag'a kelgende: } K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{b + x_\infty}{a + x_\infty}$$

Bul jerde K -teppe-teńlikkostantasi; x_∞ - reaksiyag'a kirisken zattıń teppe-teńlikjag'daydag'ı mug'darı; $(a - x_\infty)$ hám $(v + x_\infty)$ zatlardıń teppe-teńlikwaqtındag'ı konsentratsiyaları. Joqarıdag'ı eki teńlemeden paydalanıp k_1 hám k_2 lardıń mánisin tabıw mümkin.

Tema boyınsha tekseriw sorawlari

1. Formal kinetika degen ne?
2. Reaksiya tezligi degen ne?
3. Ximiyalıq reaksiyalar kinetik klassifikatsiyalarınıń túśindiriń (molekulyarlıq'ı, tártibin).
4. Mono - , bimolekulyar reaksiyalar tezlik konstantalarınıń teńlemelerin keltiriń?
5. Qaytımlı reaksiyalar tezliklerin táripleń.

3.4. Statistik termodinamika elementleri. Sızıqlı termodinamika

Termodinamika funktsiyalarınıń mánisin eki usil menen aniqlaw mu'mkin; termodinamika usili menen, ekinshi usil – statistic termodinamika. Bul usil haqqında qisqasha maǵluwmat beremiz. Statistik termodinamika tiykarında Boltzman teńlemesi jatadı:

$$S = k \ln W$$

Termodinamikanıń tiykarǵı potentsialların kórsetetuǵın parametrler – temperatura hám basım ju'dá kóp sandaǵı bólekshelerdiń qásietlerine baylanisli ráwishte ózgeredi.

Sonday-aq, gazlar basımı da ju'dá kóp sandaǵı molekulalardıń ıdıs diywalina uriliwiimpulsi menen ólshenedi. Bunda u'sh koordinata oǵı boyınsha háreketleniwsı molekulalardıń sani teń, yaǵniy hár qaysı baǵdarda uliwma molekulalardıń 1/3 bólegi hárerketlenedi dep oylanadı. Az sandaǵı molekulaǵa bul tuwri kelmewi mu'mkin.

Termodinamikanıń ekinshi nizamina muwapiq, izolirlengen sistemada barlıq qaytimsız protseslerde entropiya artadı. Ekinshi tärepten, usi sharayatta sistema itimali az jaǵdaydan itimali kóp jaǵdayǵa ótedi. Máselen, gaz molekulalarınıń ıdıs kóleminıń bir shetinde toplanıp turiw itimalliǵı az hádiyse, biraq pu'tkil ıdıs kólemine bir tegis tarqaliwi itimalliǵı kóp hádiyse. Solay etip, qaytimsız protseslerde entropiya artadı hám sistema itimalliǵı az jaǵdaydan itimallıǵı kóp jaǵdayǵa ótedi.

Itimallıq teoriyası tek kóp sandaǵı quram bólekshelerden ibarat sistemalar yaki kóp márte qaytarilatuǵın protsesler ushin qollanılıwi mu'mkin. Usıǵan kóre,

itimalliq penen baylanisqan *temperatura, basim hám entropiyalar statistik tábiyatqa iye*, yañniy kóp sanli bólekshelerden ibarat sistemalarǵa tán.

Termodinamika funktsiyalarınıń mánisin eki usil menen aniqlaw mu'mkin; termodinamika usili menen, ekinshi usil – statistic termodinamika. Bul usil haqqında qisqasha maǵluwmat beremiz.

3.1.Termodinamikanıń II nizamınıń statistik tábiyati.Entropiya hám Itimalliq

Termodinamikanıń tiykargı potentsialların kórsetetuǵın parametrler – temperatura hám basim ju'dá kóp sandaǵı bólekshelerdiń qásiyetlerine baylanisli ráwiske ózgeredi. Máselen, gazlardan ibarat sistemaniń temperaturası molekulalardıń kinetik energiyasına, atap aytqanda, olardıń háreket tezligine baylanisli. Biraq, ayirim molekulalardıń tezligi ju'dá u'lken, ayirmlarınıń tezligi bolsa, kerisinshe, ju'dá kishi boliwi mu'mkin. Biraq baqlanǵan temperatura ju'dá kóp sandaǵı molekulalardıń ortasha tezligi menen ólshenedi. Eger molekulalardıń sani az bolsa, bunda ortasha tezlik óz mánisin joǵaltadı.

Sonday-aq, gazlar basimi da ju'dá kóp sandaǵı molekulalardıń ıdıs diywalina uriliwiimpulsi menen ólshenedi. Bunda u'sh koordinata oǵı boyınsa háreketleniwshi molekulalardıń sani teń, yañniy hár qaysı baǵdarda ulıwma molekulalardıń 1/3 bólegi háerkeṭlenedi dep oylanadı. Az sandaǵı molekulaǵa bul tuwri kelmewi mu'mkin. Eger sistema 3 molekuladan ibarat bolsa, usi molekulalardıń (u'shewiniń) bir tárepke háreketleniw itimalliǵı birqansha u'lken, biraq bir million molekula bolsa, hámme molekulalardıń bir tárepke háreketleniwi itimaldan uzaq boladı. Áne usi bayan etilgenlerge tiykarlangan halda, *temperature hám basim statistik tábiyatqa iye* delinedi, yañniy temperature, basim tu'sinigi tek ju'dá kóp sandaǵı bólekshelerden ibarat sistemalar ushin tán bolip esaplanadı.

Termodinamikanıń ekinshi nizamina muwapiq, izolirlengen sistemada barlıq qaytimsiz protseslerde entropiya artadı. Ekinshi tárepten, usi sharayatta sistema itimali az jaǵdaydan itimali kóp jaǵdayǵa ótedi. Máselen, gaz molekulalarınıń ıdıs kóleminıń bir shetinde toplanıp turiw itimalliǵı az hádiyse, biraq pu'tkil ıdıs kólemine bir tegis tarqaliwi itimalliǵı kóp hádiyse. Solay etip, qaytimsiz protseslerde entropiya artadı hám sistema itimalliǵı az jaǵdaydan itimalliǵı kóp jaǵdayǵa ótedi. Bul u'yleslikten, entropiya menen itimalliq arasında belgili baylanis barlıǵın kóriw mu'mkin, yañniy:

$$bs = \varphi(W) \quad W - \text{itimalliq}$$

Bul baylanistiń anlitik kórinisin Boltzman aniqlaǵan hám bul baylanis izolirlengen sistemada óz-ózinshe baratuǵın protsesler ju'z berip atırǵanda ne ushin entropiya artiwin táriyplep beredi.

Itimalliq teoriyası tek kóp sandaǵı quram bólekshelerden ibarat sistemalar yaki kóp márte qaytarilatuǵın protsesler ushin qollaniliwi mu'mkin. Usıǵan kóre, itimalliq penen baylanisqan *temperatura, basim hám entropiyalar statistik tábiyatqa iye*.

tábiyatqa iye, yaǵniy kóp sanlı bólekshelerden ibarat sistemalarǵa tán. Usıǵan kóre, *termodinamikanıń II nizami da statistic tábiyatqa iye hám onıń qollaniliwi da onıń statistic tábiyati menen shegaralanadı*. Birinshi nizam barlıq jerde hám hárqanday sistemaǵa qollanila beredi, yaǵniy ol universal bolip esaplanadı. *Ekinshi nizam bolsa tek statistic sistemalar ushin qollaniliwi mu'mkin*.

Eger sistema eki bólekshelerden ibarat bolsa, bólekshelerdín entropiyasi S_1, S_2 hám bar boliw itimallıǵı W_1, W_2 bolsa, sistemaniń entropiyasi oni quraǵan bóleksheler entropiyasınıń jiyindisina, itimallıǵı bolsa bóleksheler itimallıǵınıń kóbeymesine teń, yaǵniy:

$$S = S_1 + S_2; \quad W = W_1 \cdot W_2$$

$$S_1 = \varphi(W_1); \quad S_2 = \varphi(W_2); \quad S = \varphi(W) = \varphi(W_1 \cdot W_2)$$

$$\varphi(W) = \varphi(W_1 \cdot W_2) = \ln\varphi(W_1) + \ln\varphi(W_2)$$

bolǵanlıǵınan, bul teńlemedelerdín jiyindisi tómendegishe boladı:

$$S = k \ln W \quad (1)$$

Bul teńleme *Boltsman teńlemesi* delinedi. Bunda:

$$k = \frac{R}{N} = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Dj/grad.} = 3.277 \cdot 10^{-24} \text{ kal/grad}$$

K – Boltsman turaqlisi, R – universal gaz turaqlisi, N – Avagadro sani, W – termodinamik itimallıq.

(1) teńlemedegi W – termodinamik itimallıqtıń mánisin misallar menen tu'sindireyik. Buniń ushin aldin sistemaniń makro jaǵadayı hám mikro jaǵdayı degen tu'sinikler menen tanisamız. *Makro jaǵday degende*, sistemaniń barlıq kishi bólekshelerindegi tiǵızlıq, energiya hám basqa parametrlerdín, yaǵniy anıq birliklerdín sol jaǵdaydaǵı mánislerintu'siniw kerek. *Mikro jaǵday dep*, hár bir molekulanińkeňsliktegi orni hám tezligi anıq yaki derlik anıq berilgen jaǵdayǵa aytiladı. Makro hám mikro jaǵdayaǵa tu'rlishe tu'sinik berilgen. Tómende biz Boltsman táriypine tiykarlanamız.

Termodinamik itimallıq sol makro jaǵdayǵa muwapiq keletuǵın (makro jaǵday ámelge asiwi mu'mkin bolǵan) mikro jaǵdaylar sanına teń. Máselen, nomerlengen 4 shar (1,2,3,4) berilgen bolip, olardıń eki ketekte bólistiriliwin kórip shıǵayıq. Bul bólistiriliw 4 tu'rli boliwi mu'mkin (1-keste).

Demek, 4 shar eki ketekte 5 turli bólistiriliwi mu'mkin, demek, 5 makro jaǵday bar. Endi hár qaysı makro jaǵdaydi kórip shıǵayıq. Hár qaysı makro jaǵday bir neshe tu'rli bólistiriliwde ámelge asiwi mu'mkin. Máselen, 3- hám 4-makro jagǵdaylardı kóreyik (2-keste).

Ketektegi sharlar sani (makro jaǵday)		Mikro jaǵdaylar sani
1-ketekte	2-ketekte	
0	4	1

4	0	1
3	1	4
2	2	6
1	3	4

3-makro jaǵday		4-makro jaǵday	
1-ketekte 3 shar	2-ketekte 2 shar	1-ketekte 2 shar	2-ketekte 2 shar
1,2,3 sanlı sharlar	4-sanlı shar	1,2	3,4
1,2,4	3	1,3	2,4
1,3,4	2	1,4	2,3
2,3,4	1	3,4 2,4 2,3	1,2 1,3 1,4

Demek, 3-makro jaǵdayǵa 4 mikro jaǵday, 4-makro jaǵdayǵa 6 mikro jaǵday muwapiq keledi; atap aytqanda, 3-mikro jaǵday 4 mikro jaǵday nátiyjesinde, 4-makro jaǵdayda bolsa 6 mikro jaǵday nátiyjesinde ámelge asiwi mu'mkin. Kestede hár bir makro jaǵdayǵa tuwri keletuǵın mikro jaǵdaylar sani sol makro jaǵdaylardiń termodinamik itimalliqlar mánisin kórsetedi.

Belgili makro jaǵdayǵa tuwri kelgen mikro jaǵdaylardiń sanin termodinamik itimalliq (W) kórsetedi, W diń mánisi qansha u'lken bolsa, sistemaniń usi jaǵdayi sonsha kóp itimalliqqa iye boladı. Demek, 4-makro jaǵday basqa makro jaǵdaylarǵa salistirǵandakóbirek itimalli jaǵday ekenligin kóremiz. Eger sistemadaǵI molekulalardiń sani N hám $N_1, N_2, N_3\dots$ hár bir ketektegi orin almasatuǵın molekulalardiń sani bolsa, termodinamik itimalliq tómendegi formulaǵa muwapiq esaplanadı:

$$W = \frac{N!}{N_1!N_2!\dots} \quad (2)$$

Máselen, 1-makro jaǵdayda: $W_1 = \frac{4!}{4!0!} = 1$ (sebebi $0!=1$ boladı).

$$W_2 = \frac{4!}{4!0!} = 1; \quad W_3 = \frac{4!}{3!1!} = 4; \quad W_4 = \frac{4!}{2!2!} = 6; \quad W_6 = \frac{4!}{1!3!} = 4$$

Demek, 4-jaǵday eń itimalli jaǵday eken.

Molekulalar keńislikte turǵan orni hám energiya qori menen bir-birinen pariq qiladı. Usıǵan kóre, gazlardıń jaǵdayin táriyplegende, oni keńislikte jaylasıwi menen bir qatarda, olardıń impuls $p=mv$ iye ekenligin, yaǵniy impuls boyınsıa bólístiriliwin da itibarǵa aliw kerek.

Bir atomli gazdiń erkinlik dárejesi sani $n=3$ ge teń. Usıǵan kóre, onıń jaǵdayi 6 oqli koordinatadaǵI orin menen belgilenedi: x, y, z koordinatalardıń keńisliktegi jaylasıwi hám P_x, P_y, P_z koordinatalar impulsin belgileydi. Bul turdegi 6 oqli koordinata *keńisliktegi faza* (fazovoe prostranstvo) dep ataladı. Faza bir qansha

yasheykalarǵa bólingen boladı ($V=d_x, d_y, d_z, dp_x, dp_y, dp_z$). Belgili T, P da (makro jaǵday) molekulalar bul yasheykalar boyınsha bir neshe qiyli tu'rge bólístirliwi mu'mkin (mikro jaǵday).

Itimalliq teoriyasına muwapiq, tu'rli itimalliq penen 5 makro jaǵday bar boliwi mu'mkin; bunnan tek 4 makro jaǵday bolip, basqa jaǵdaylar bar bolmaydi degen juwmaq shiqpaydi. Máselen, eki bólekten ibarat yashik bolip, birewine N_0 (Avagadro sani) teń molekula bolsa, olardıń ortasındaǵI diywaldi alip taslangánda, barlıq molekula qanday bolmasın ıdistiń bir bóleginde qaliwi mu'mkin, biraq bunda itimalliq ju'dá kishi, yaǵniy $1/2N_0$ ǵa teń boladı.

Usıǵan kóre, II nizam absolyut bolmastan, belgili itimalliq penen baylanisqan, II nizam boyınsha “mu'mkin emes” degen sózdi tastiyiqlaw naduris, belgili itimalliq penen olar da ju'z beriwi mu'mkin.

Tema boyınsha sorawlar

1. Makro hám mikrojaǵday túsinikleri.
2. Statistik termodinamikanıń postulatın keltirip shıǵarıń.
3. Termodinamik itimallılıq túsinigi.
4. Bolsman bólístiriliwi.
5. Jaǵdaylar boyınsha jiyındılar túsinigi.
6. Termodinamik shamalardı jaǵdaylar boyınsha jiyındı arqalı kórsetiw múmkinbe?
7. Entropiya hám sistema jaǵdayınıń tártipsizligi arasındaǵı baylanıs qanday?
8. Ideal gazdıń jaǵdaylar boyınsha jiyındısin kórsetiń.

Testler:

1. Suyıqlıqtın puwǵa aylanıwı ushın?
 - A. Suyıqlıqtın puwǵa aylanıwına energiya sarplanadı
 - V. Temperaturanı arttıriw kerek
 - C. Basımdı arttıriw kerek., D. Kólemdi kemeytiw kerek
2. Atermal eritpeler degen ne?
 - A. Atermal eritpeler payda bolıw jıllılıǵı nolge teń bolǵan eritpeler
 - V. Payda bolıw jıllılıǵı úlken bolǵan real eritpeler
 - C. Payda bolıw jıllılıǵı 1 ge teń bolǵan real eritpeler
 - D. Payda bolıw jıllılıǵı kishi bolǵan real eritpeler
3. Raul nızamı qanday eritpelerde qollanıladı ?
 - A.Ushıwshań bolmaǵan zatlardıń suytırılgan eritpelerine
 - V.Konsentracyjalı eritpelerine
 - C. suytırılgan eritpelerine
 - D. binar suytırılgan eritpelerine

4. Suyıqlıqtıń to'yingan puw basımı degen ne?
- A. Suyıqlıqtıń óz puwı menen teń salmaqlıqta turǵandaǵı basımı
 - V. Suyıqlıqtıń teń salmaqlıqtaǵı kolemi
 - C. Qattı fazanıń teń salmaqlıqtaǵı basımı
 - D. Suyıqlıqtıń suyıq faza menen teń salmaqlıǵı basımı
5. Raul nızamı ten'lemesin ko'rsetin?
- A. $P_A^0 - P_A / P_A^0 = Nv.$, V. $P_A - P - P_A = N.$, C. $P + P_A = Nv.$, D. $P_A^0 \cdot P_A = Nv$
6. Eritpelerdiń qurami ne menen xarakterlendi?
- A. Eritpe konsentratsiyası menen., V. Eritpe ko'lemi menen
 - C. Eritpe molyar bolimi menen., D. Eritpe temperatursı.
8. Eritpelar qasietlerin wyreniwdegi teoriyalar qanday?
- A. Arrenius ham Gibbs., V. Arrenius ham Mendeleev
 - S. Vant-Goff., D. Klauzius- Klapeyron
9. Fizik ham ximyaliq teoriyalar parqi nede?.
- A. Birinshi nazariyaga tiykarinan erigan zat eritiwshide tarqalǵan gaz dep qaralsa ximyaliq teoriyada eriw prossesinde eritiwshi ha'm erigen zatlar arasındag'i o'z-ara ximyaliq ta'sirlanishi
 - V. Fizikaliq teoriyada erigen zat inert eritiwshide tarqalg'an gaz deb qaralsa ximyaliq teoriyada eritiwshi ha'm erigen zatlar arasındag'i o'z-ara ximyaliq ta'sirlesiw baradi.
 - S. Fizik teoriyada eritiwshi zat tarqalǵan gaz, ximyaliq teoriyada eritiwshi ha'm erigen zatlar arasındag'i o'z-ara ximyaliq ta'sirlesiw barmaydi
 - D. Fizik teoriyada erigen zat inert eritiwshide tarqalǵan gaz suyuqliq, ximyaliq teoriyada erigen zatlar arasındag'i o'z-ara ximyaliq ta'sirlesiw baradi
10. Rarsial molyar shamalar mazmuni nede?
- A. Eritpelerdiń tensalmaqliq qasietlerin tenlemeler jardeminde ko'rsetiwge imkan beredi:
 - V. Eritpelerdiń belgili tensalmaqliq qasietlerin termodinamik tenlemeler jardeminde korsetedii
 - S. Eritpelerdiń qa'legen tensalmaqliq qasietlerin termodinamik ten'lemeler ja'rdeminde ko'rsetiwge imkan beredi:..
 - D. Eritpelerdiń qasietlerin termodinamik ten'lemeler ja'rdeminde ko'rsetiwge imkan beredi:

IV. AMELIY SABAQLAR

Ameliy sabaqlar ushin maseleler

Jumistiń maqseti: Termodinamika nızamların oqıw processinde qollawdı bekkemlew, māseleler islew arqalı temanı túsinip bariw

1-másele

298 K de rezervuarda belgisiz gaz bar ol Ar yamasa N₂ boliwi mu'mkin usi gazdi ko'lemi $5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ tan $6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ qa shekem ken'eytkende onin' temperaturasi shama menen 20°C g'a to'menledi usi rezervuardag'i gazdi aniqlan'.

Sheshiliwi:

$$T_1 = 298 \text{ K}$$

$$T_2 = 298 - 20 = 278 \text{ K}$$

$$V_1 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 (5 \text{ l})$$

$$V_2 = 6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 (6 \text{ l})$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{V_2^{\gamma-1}}{V_1^{\gamma-1}} \quad \frac{298}{278} = \frac{(6 \cdot 10^{-3})^{\gamma-1}}{(5 \cdot 10^{-3})^{\gamma-1}} \quad \gamma = 1,4$$

Eger qaysi gazdin' γ ma'nisi 1.4 ke ten' bolsa rezervuardag'i gaz a'ne sol gaz bolip tabiladi

$$C_{v(Ar)} = \frac{3}{2} R = \frac{3}{2} 8.314 = 12.471$$

$$C_{p(Ar)} = C_{v(Ar)} + R = 12.471 +$$

$$8.314 = 20.785$$

$$\gamma_{(Ar)} = \frac{C_{p(Ar)}}{C_{v(Ar)}} = \frac{20.785}{12.471} = 1.667$$

Demek γ ma'nisi Ar ushin 1.4 ke ten' emes. Demek biz oylag'an gaz Ar emes eken. Endi biz γ ma'nisin N₂ ushin to'mendegishe esaplap ko'remiz.

$$C_{v(N_2)} = \frac{5}{2} R = \frac{5}{2} 8.314 = 20.785 \quad C_{p(N_2)} = C_{v(N_2)} + R = 20.785 + 8.314 = 29.099$$

$$\gamma_{(N_2)} = \frac{C_{p(N_2)}}{C_{v(N_2)}} = \frac{29.099}{20.785} = 1.4$$

Demek esaplawimiz boyinsha $\gamma_{(N_2)}$ ushin 1.4 ke ten' boldi ha'm biz izlegen gaz Azot eken.

2) 298 K de bir atomli gaz izotermik jag'dayda $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ (1.5 l) tan $10 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ (10 l) ge shekem ken'eygende $966 \cdot 10^3 \text{ Dj}$ (230 kkal) issiliq jutildi. Protsesste qatnasqan gazdin' mo'l saninaniqlan'.

$$T = 298 \text{ K}$$

$$V_1 = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 (1.5 \text{ l})$$

$$V_2 = 10 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 (10 \text{ l})$$

$$Q = 966 \cdot 10^3 \text{ Dj} (230 \text{ kkal})$$

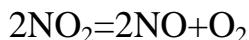
A-? n-?

T-const Q=A_T A=966·10³Dj (230 kkal)

$$A = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} : \quad n = \frac{A}{RT \ln \frac{V_1}{V_2}} :$$

$$n = \frac{966 \cdot 10^3}{8.314 \cdot 298 \cdot \ln \frac{10}{1.5}} = \frac{966000}{4700.25} = 205.52 \approx 206 \text{ mol}$$

- 3) A reaksiyasinin' a) turaqlı basimdag'ı b) turaqlı kolemdegi temperaturasi 298 K degi reaksiyanin' jilliliq effektin esaplan' Standart jag'daydag'i zatlardin' payda boliw jilliliq effektin spravochnikten alin'.



$$\Delta H_{\text{NO}} = 90,37 \text{ KDj} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{NO}_2} = 33,89 \text{ KDj} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H - ?$$

$$\Delta H = \sum H_{\text{NO}} - \sum H_{\text{NO}_2} = 2 \cdot 90.37 - 2 \cdot 33.89 = 56.48 \text{ KDj} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- 4) Ar, H₂, H₂O gazlerinin' adiabatik qisiliwinda basimdi arttirip (yaki kolemdi ken'eytip 10 martegе shekem) aqırg'ı temperaturanı aniqlan'. Daslepki temperatura 298K. Bul gazdi ideal gaz dep esaplan'.

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad T_2 = \frac{T_1 \cdot V_1^{\gamma-1}}{V_2^{\gamma-1}}$$

$$C_{V(\text{Ar})} = \frac{3}{2} R = \frac{3}{2} \cdot 8.314 = 12.471 \quad C_{P(\text{Ar})} = C_V + R = 12.471 + 8.314 = 20.785$$

$$C_{V(\text{H}_2)} = \frac{5}{2} R = \frac{5}{2} \cdot 8.314 = 20.785 \quad C_{P(\text{H}_2)} = 20.785 + 8.314 = 29.1$$

$$C_{V(\text{H}_2\text{O})} = \frac{7}{2} R = \frac{7}{2} \cdot 8.314 = 29.1 \quad C_{P(\text{H}_2\text{O})} = 29.1 + 8.314 = 37.4$$

$$\gamma = \frac{\tilde{N}_P}{C_V} = \frac{20.785}{12.47} = 1.66 \text{ Ar} \quad T_{2(\text{Ar})} = \frac{T_1 \cdot V_1^{\gamma-1}}{V_2^{\gamma-1}} = \frac{298 \cdot 10^{0.66}}{1^{0.66}} = 1378 \text{ K}_{(\text{Ar})}$$

$$\gamma = \frac{29.1}{20.785} = 1.4 \text{ H}_2 \quad T_{2(\text{H}_2)} = \frac{298 \cdot 10^{0.4}}{1^{0.4}} = 748.5 \text{ K}_{(\text{H}_2)}$$

$$\gamma = \frac{37.41}{29.1} = 1.28 \text{ H}_2\text{O} \quad T_{1(\text{H}_2\text{O})(g)} = 333 \text{ K}$$

$$T_{2(\text{H}_2\text{O})} = \frac{333 \cdot 10^{0.28}}{1^{0.28}} = 637.1 \text{ K}_{(\text{H}_2\text{O})}$$

Qızdırıwg'a kerekli bolg'an 3 kmol=3·10³ mol ammiaktı turaqlı basımda qızdırıg'anda temperatura 273 K nen 473 Kge shekem artqandag'ı jilliliqtı aniqlan'. Kerekli mag'lıwmatlardı spravochnikten alin'.

$$n = 3 \cdot 10^3 = 3000 \text{ mol}$$

$$T_1 = 273 \text{ K}$$

$$T_2 = 473 \text{ K}$$

$$\Delta T = 200$$

Q-?

$$C_V = \frac{7}{2} \cdot 8,314 = 29,1$$

$$C_P = C_V + R = 29,1 + 8,314 = 37,413$$

$$Q_p = nC_p(T_2 - T_1) = 3000 \cdot 37,413 \cdot (473 - 273) = 22447800 = 22,4478 \cdot 10^6 \text{ Dj}$$

- 5) 298Kde $1 \cdot 10^2$ kg O₂ ko'lemi $8 \cdot 10^3 \text{ m}^3$ nen $5 \cdot 10^3 \text{ m}^3$ qa shekem adiabatic qisildi. Aqirg'I temperaturani tabin'. Qisiliw jumisin tabin', ishki energiyani, entalpiyani esaplan'.

$$T_1 = 298 \text{ K}$$

$$m = 1 \cdot 10^2 \text{ kg}$$

$$V_1 = 8 \cdot 10^3 \text{ m}^3$$

$$V_2 = 5 \cdot 10^3 \text{ m}^3$$

$$T_2 = ? \quad A = ? \quad \Delta U = ? \quad \Delta H = ?$$

$$C_v = \frac{5}{2} R = \frac{5}{2} 8,314 = 20,785 \quad C_p = C_v + R = 20,785 + 8,314 = 29,06 \quad \gamma = \frac{\tilde{N}_p}{C_v} = \frac{29,06}{20,785} = 1,4$$

$$n = \frac{10}{32} = 0,3125 \text{ mol} \quad A = \frac{nRT}{\gamma - 1} = \frac{0,3125 \cdot 8,314 \cdot 298}{1,4 - 1} \left(1 - \frac{(8 \cdot 10^3)^{1,4-1}}{(5 \cdot 10^3)^{1,4-1}} \right) = -400,34$$

$$T_1 - T_2 = \frac{A}{nC_v} = \frac{-400,34}{0,3125 \cdot 20,78} = -61,62 \quad T_1 = 298 \text{ K}$$

$$T_2 = 298 + 61,62 = 359,63 \quad T_2 = \frac{T_1 V_1^{\gamma-1}}{V_2^{\gamma-1}} = \frac{298 \cdot (8 \cdot 10^3)^{1,4-1}}{(5 \cdot 10^3)^{1,4-1}} = 359,63$$

$$\Delta U = 400,34 \quad \Delta H = \Delta U + \Delta nR\Delta T = 400,34 + 0,3125 \cdot 8,314 \cdot 359,62 = 1,335 \text{ kDj}$$

Másele 6. Ne ushın processti óz-ózinen bariwiniń kriteriyası retinde entropiyani alǵanımızda $\Delta S_{um} = \Delta S_{sist} - \Delta S_{qorashaǵan}$ ortalıq dep qabıllawımız kerek, erkin energiyani kriteriya retinde isletkanımızda bolsa, tek ΔG_{sist} alındı?

Máseleniń sheshimi

Sistemanı T temperatura hám basım ózgermeytuǵın bolǵandaǵı izolyasiyalanǵan termostatqa jaylastırıramız. S sistema hám t termostat birge izolyasiyalanǵan sistemanı skólkemlestiredi. Soniń ushın

$$\Delta S_s + \Delta S_t = \Delta S_{um} > 0.$$

birden-bir tásirlesiwi ıssılıqtıń jutılıwı hám shıǵarılıwı, jutılıwı yamasa jutılmashıǵına qaramastan termostat qanday da aqırǵı jaǵdayǵa keledi: $q_t = \Delta H_t$.

Soniń ushın: $\Delta S_t = q_{t,qaytar}/T = q_t/T = \Delta H_t/T$. Lekin $q_s = -q_t$ va $\Delta H_s = q_s = -\Delta H_t$, sol sebepli $\Delta S_s + \Delta S_t = \Delta S_s + \Delta H_t/T = \Delta S_s - \Delta H_s/T = -\Delta G_s/T > 0$ yamasa $\Delta G_s < 0$.

G funksiyası qorshaǵan ortalıqtı esapqa alıw zárúrligi bolmawi ushın kiritilgen, ásirese bul túrdegi T hám R ózgermeytuǵınlıǵında baratuǵın processler ushın.

Usınıs etiletuǵın ádebiyatlar :

- 1.Akbarov X. I. Tillaev. R. S., Sagdullaev B. Fizikalıq ximiya.Tashkent.2014.436 b
2. Stromberg., Semchenko V. Fizicheskaya Ximiya. M. Vissz. shk. 2001. 510 s
3. Kudryzshov., V. Karetnikov L I dr. Sbornik primerov i zadach po fizicheskoy ximii. M.Vish.shk. 1992g.
4. Anatol Malijevsky. Phyzical Chemistry in brief, Instite of Chemistry, Prague, 2005, 466 p.

5-ámeliy shınıǵıw :

Jumıstıń maqseti: Gibbs energiyası, Gelmgols energiyası, ximiyalıq potensial túsıniklerin oqıw processinde qollawdı bek kemlewe, máseleler islew arqalı temanı ózlestirip barıw.

1-másele. Benzolniń normal qaynaw temperaturası $80,1^{\circ}\text{C}$ ga teń. Bul temperaturada benzolniń molyar puwlaniw issılıǵıń esaplań.

2-másele. Jer sharınıń quyash átirapında aylanıwı máńgi háreketke misal bolıp, termodinamika nızamlarınıń buzılıwına misal bola alama?

3-másele. Hár qanday óz-ózinen baratuǵın process entropiyanıń artıwı menen baradı. Lekin esaplawlarǵa qaray, 1 mol júdá suwıtılǵan suwdıń -5°C ta muzlawı entropiyanıń artpaqtası menen baradı hám $-5,04 \text{ kal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ga teń. Ne ushın entropiyanıń ózgeriwi oń shama emes?

Juwaplar

1-máselege juwap:

Truton qaǵıydasin qollap $\Delta H_{puw}/T_{qaynaw} \approx 21 \text{ kal}\cdot\text{grad}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ bolǵanı ushın $\Delta H_{puw} \approx T_{puw} \cdot 21 = 353 \cdot 21 = 7400 \text{ kal}\cdot\text{mol}^{-1}$ Molyar puwlaniw issılıǵınıń tájiriybelik ma`nisı $7220 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2-máselege juwap:

Háreket máńgi emes, lekin tormozlanıw kúshi Jerdiń háreket muǵdarı momentinen bir qansha kem, hárekettiń júdá kem muǵdardaǵı kemeygenligin seziw ushın júdá kóp waqıt talap etiledi (asteleniw tezligi jılına $1,6 \cdot 10^{-10}$ bolek). Eger tormozlanıw kúshi nolge jaqın bolsa, háreket turaqlıǵa uqsayıdı, lekin bul máńgi háreket penen hesh qanday ulıwmalıqqa iye emes, sebebi sistema qanday da jumıs atqarıp atırǵanı ushın bunday atalıwı mümkin emes.

3-máselege juwap :

Óz-ózinen baratuǵın processte sistemaniń entropiyası(yaǵníy suwdıń) artadı, dep atap ótiw nadurıs bolıp tabıladı. Haqıyqattanda, processti óz-ózinen bariwınıń

kriteriyası ulıwma entropiyaniń artıwı bolıp tabıladı (sistemanıń hám qórshaǵan ortalıqtıń). Qórshaǵan -ortalıqtı esapqa alıw ushın oǵada suwıtilǵan suwdıń muzlawı may vannasında barıp atır, dep esaplayıq hám bunda muzlaw sonshalıq aste barıp atır, vannaniń temperaturası kem ózgeredi. Ol jaǵdayda vannaniń entropiyası (qorshaǵan -ortalıqtıń)

$$\Delta S = q_{\text{qyatımlı}} / T$$

-5 °C de Kirxgoff teńlemesi boyınsha esaplaǵan $\Delta H = 1376 \text{ kal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ge teń boladı. Vannanın entropiyası bolsa

$$\Delta S_{\text{vanna}} = 1376/268 = 5,14 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Sonın ushın ulıwma entropiyaniń ózgeriwi

$$-5,04 + 5,14 = 0,10 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Mánisti alamız, yaǵníy process haqıyqattanda entropiyaniń artıwı menen baradı.

Másele

Etilen C₂H₄ balonlarda tasılıwı yamasa trubalarda transportirovka etiliwi mümkin. C₂H₄ (g) = 2C (grafit) + 2H₂ (g) reaksiya ushın 25 °C de $\Delta G = -16 \text{ kkal}$.

A) C₂H₄ díń tarqalıwı óz-ózinen barama?

B) tarqalıw bólme temperaturasında barama?

V) Joqoridagi juwaplar arasında qarama-qarsılıq barma?

Máseleniń sheshimi

A) $\Delta G < 0$ bolǵanlıǵı ushın reaksiya óz-ózinen baradı.

B) Birinshi hám ekinshi juwaplar arasında qarama-qarsılıq joq.

V) Óz-ózinen baratuǵın process termodinamikada «ótkeriliwi mümkin emes» degeni emes. Termodinamik kóz qarastan C₂H₄ 25 °C de tarqalıwı mümkin emes, dep aytıwǵa tiykar joq. Ayırım termodinamikadan tısqarı bolǵan tiykarlargá kóre (mısali, aktivleniw energiyası joqarı) bul reaksiyanıń tezligi nolge teń bolıp tabıladi.

Usınıs etiletuǵın ádebiyatlar :

- 1 Akbarov X. I. Tillaev. R. S., Sagdullaev B. Fizikalıq ximiya. Tashkent. 2014. 436 b
2. Stromberg., Semchenko V. Fizicheskaya Ximiya. M. Vissz. shk. 2001. 510 s
3. Kudryzshov., V. Karetnikov L I dr. Sbornik primerov i zadach po fizicheskoy ximii. M. Vish.shk. 1992g.
4. Anatol Malijevsky. Phyzical Chemistry in brief, Instite of Chemistry, Prague, 2005, 466 p.

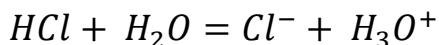
V. KEYSALAR BANKI

«Elektrolitik dissotsiatsiya hám eritpelerdegi ion reaksiyalar» temasının keysalar

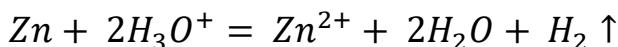
1. Bizge belgili, xlorid kislota HCl formulasına iye - tap vodorod xloridtiki sıyaqlı. Igallıq tutpaǵan suyıq vodorod xlorid molekulyar birikpe bolıp, H^+ hám Cl^- de ionlarının turmaydı. Ol cink, kaliy gidroksid penen tásirlespeydi, onı temir ıdışta saqlaw mümkin. Suwda erigende HCl birdan cink, temir hám basqa metallar, gidroksidlar (mısali KOH hám NaOH), metall oksidleri hám ammiak penen aktiv reaksiyaǵa kirisetuǵın kúshli kislotaǵa aylanadı.

Soraw: HCl qasiyetleriniń keskin ózgeriwiniń sebebi nede?

Juwabi: Suwsız vodorod xlorid molekulyar düziliske iye; HCl molekulaları polyarlı kovalent. Eritpede suwdıń polyarlı molekulaları tásirinde vodorod xlorid dissotsialanıp tómendegi reaksiya boyınsha tolıq ionlarǵa ajraladı` :



Tek sonnan keyin ǵana aktiv metallar menen oksidleniw-qaytarılıw reaksiyalarında qatnasiw qábiletine iye boladı:



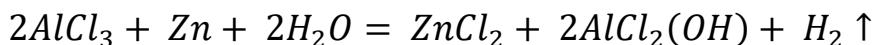
2. Laboratoriya tájiriýbesi ushin azǵantay vodorod alıw kerek boldı. Cink granulalari jeterli edi, biraq bir millilitr de kislota tabılǵan joq. Ne qılıw kerek? Studentler shkafta alyuminiy xlorid salıńǵan ıdısı tabılǵanında jaǵdaydan shıǵıw joli da tapıldı.

Soraw: Olar vodorod alıwdı qalay isledi?

Juwabi: Alyuminiy xlorid gidrolizga ushraydı:



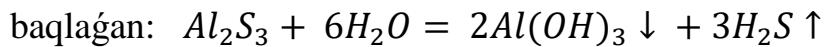
Bunda payda bolǵan xlorid kislota cink penen tásirlesedi:



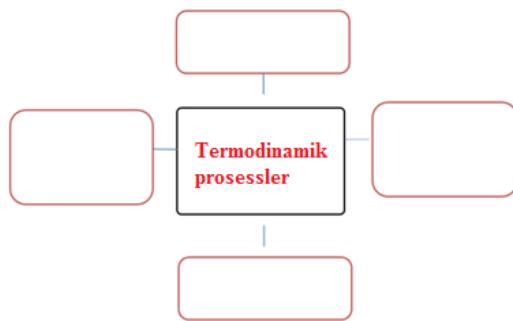
3. 1855 jılı nemis ximigi Yustus Libix óz kásiplesleri Robert Bunzendan úlken bolmaǵan alyuminiy bólegen aldı. Bunzen Libixden bul siyrek ushırasatuǵın hám júdá qımbat turatuǵın metalldınıń ximiyalıq qásiyetlerin tekserip beriwdi ótinish etken. Libix teń massalarda alıńǵan alyuminiy qırındıları hám untaq kúkirt aralastırıp grafit tigelde qızdırıldı. Reaksiya kúshli türde júrdı, aralaspa hátte jalınlandı, nátiyjede bolsa sarı tuslı untaq alındı. Libix bul untaqtıń eriwsheńligin tekseriw ushin suw salıńǵan kolbaǵa ótkerdi. Hám sol waqitta kolbadan shıǵıp atırǵan vodorod sulfidniń jaǵımsız iysin sezdi! Suw ılaylılanıp kolba diywallarında aq shókpe payda boldı.

Soraw : Ne júz berdi?

Juwabi: Libix ózi alǵan alyuminiy sulfidniń vodorod sulfid hám alyuminiy gidroksidniń payda bolıwı menen keshetuǵın qaytımsız gidrolizidi birinshi bolıp

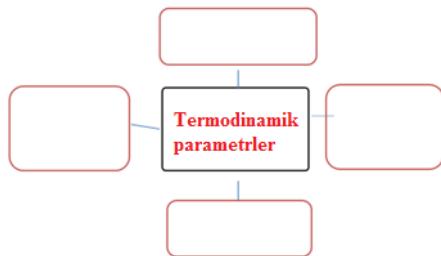


KEYS-1. Termodinamikaliq prosessler tu'rlerin tariplen'



Tayansh sózler: izoxorik, izobarik, izotermik hám adiabatik, kolem, basım, temperatura,

KEYS-2. TAPSIRMA Termodinamik parametr turlerin tariplen'



Tayansh sózler: konsentraciya, kolem, basım, temperatura, entalpiya.

KEYS- 3

Házirgi waqıtta Respublikamızda dúnyaǵa belgili ekologiyalıq jaǵday daǵı aymaq bar. Suw bul tirishilik deregi. Bul aymaqta úlken maydanlarda duzlardıń samal tásirinde kóshıwı nátiyjesinde topıraq, aqaba hámde ishimlik suwlardiń quramında duzlaniw dárejesi joqarı. Bul faktorlar regionda jasawshı xalıqlardıń den sawlıǵına unamsız tásir kórsatpekte. Ásirese kem qanlıq, búyrekte hám ót qaltada tas kesellikleri hamde buwılarda duz jıynalıw sıyaqlı kesellikler júdá kóp ushıramaqta. Bul mashqala boyinsha bir qatar ilimiy izrtlewlər alıp barılǵan. Olardı tátipke salıwdıń usılları bar.

Tapsırma: 1. Aymaqtıń atı qanday? Suwdi tazalaytúǵın qanday tabiyǵiy hám ximiyalıq birikpelerdi bilesiz? Olardıń ózgeshelikleri hám qollaniw mümkinshiliklerin túsindirip beriń. 3. Suwdi tazalawdıń qanday ximiyalıq usılları bar.

KEYS-4

Ekologiyalıq jaǵday sebepli regionida júdá úlken maydanlarda topıraqtıń

shórlanıwı nátiyjesinde erroziyaǵa ushırap, strukturası buzılǵanı sebepli ónimdarlıǵı azayıp barıp atır. Bul mashqala boyinsha ilimiý izertlewler ámelge asırılgan. Ásirese akademik K. S. Axmedovtiń alıp bargan ilimiý izertlewler I úlken ahmiyatka iye. Topıraqtıń strukturasın jaqsılawǵa tiyisli usıllar bar. Maqsettabiyǵıy hám ximiyalıq birikpelerdiń strukturası buzılǵan topraqlarda struktura payda qılıwdaǵı rolin úreniwden ibarat.

Tapsırma :1. Topıraq strukturası haqqında nelerdi bilesiz?. 2. Strukturası buzılǵan topraqlarda struktura payda qılıwdaǵı qollanılatúǵın qanday tabiyǵıy hám ximiyalıq birikpelerdi bilesiz?. Tariypin keltiriń.

Pitkeriw jumısı temaları

1. Termodinamikanıń tiykarǵı túsinikleri.
2. Termometrler, termometrik shkalalar, reper noqatlar.
3. Ideal gaz nızamları, jaǵday teńlemeleri.
4. Termik hám kalorik koefficiyentler.
5. Íssılıq sıyımlılıqı jáne onıń temperaturaǵa baylanıslılığı.
6. Karateodori Principi.
7. Karno sikli
8. Termodinamikanıń matematikalıq apparati.
9. Jaǵday funksiyaları.
10. Termodinamik funksiyalardıń ayqın kórinisi.
11. Suvorov kestesi.
12. Izolyasiyalangan, jabıq hám ashıq sistemalarda processtiń barıwı hám teń salmaqlılıqtıń kriteriyaları.
13. Teń salmaqlı emes processler termodinamikasınıń postulatlari.
14. Statistikalıq termodinamikanıń tiykarǵı túsinikleri.

GLOSSARIY

Sistema - pikirde yamasa ámelde sirtqı ortalıqtan malum shegara menen ajiratıp alingan zat yaki zatlar kompleksine aytılıdı.

Faza -sistemanıń basqa bólimlerinen sirt maydan arqalı ajralatuǵın, olardan termodinamik ózgeshelikleri menen parıq etetuǵın gomogen bólimi.

Komponent - sistemadan ajiratıp alinganda bar bola alatuǵın sistemanıń quram bólegine aytılıdı.

Geterogen sistema -dep fazalar sanı birden artıq bolǵan sistemaǵa aytılıdı.

Óz-ózinen baratuǵın process- sırttan energiya almastan baratuǵın process.

Qaytımılı process- process aqırında sistemada hám sirtqı ortalıq ta dáslepki jaǵdayına qaytadı.

Máńgi dvigatel- sırtdan energiya almastan toqtawsız isley alatuǵın apparat.

Entropiya - jaǵday funksiyası bolip, Izolyatsialangan sistemada baratug'in processler ushın óz-ózinen bariwı yaki barmaytug'innin kórsetetugiń ólshem bolip xizmet etedi.

Gibbs-Gelmgols - energiyalari-(yaki izobarik-izotermik hám izoxorik-izotermik potensiallar) jaǵday funksiyaları bolip, izolyasialangan sistemalarda baratuǵın processler ushın óz-ózinen bariwı yaki barmaslıǵınıń ólshemi.

Erkin hám baylanısqan energiyaler- ishki energiyaniń jumısqa aylana alatuǵın hám aylana almaytuǵın bólimleri.

Xarakteristik funksiyalar -dep ózi yaki onıń qásiyetleri arqalı sistemanıń termodinamik ózgesheliklerin kórsetiw múmkin bolǵan termodinamikalıq funksiyalar.

Termodinamik itimallıq-dep belgili makrojaǵdaydı ámelge asırıw ushın zárür bolǵan mikrojaǵdaylar sanı.

Tań salmaqlıq konstantasi- reaksiya shıǵımın kórsetetuǵın shama

Izoterma (Vant-Goffting) teńlemesi - Teń salmaqlıq konstantalari arasındań hám Gibbs (Gelmgols) energiyaleri arasındań óz-ara baylanıstı kórsetedi.

Izoxora - izobara teńlemeleri ximiyalıq reaksiyalar Tań salmaqlıq konstantalarınıń temperaturag'a baylanıslılıgin kórsetedi.

Sistemanıń erkinlik dárejesi sanı - sistemanıń termodinamik jaǵdayın aniqlaw ushın zárür bolǵan erkin parametrlerdiń eń kishi sanına aytılıdı.

Plank postulati - absolyut nolde har qanday element yamasa birikpeniń ideal taza kristalınıń entropiyası nolge teń boladı.

Toyingan puw basımı - óziniń suyiqlıǵı menen teń salmaqlılıqta turǵan puwdıń basımina aytılıdı.

Elektrod potensiali-eger qandayda bir metal, shiyshe sıyaqlı zatlar suwg'a yamasa quramında usı metal ionı bolg'an eritpege, yaki basqa qandayda bir

elektrolit eritpesine túsirilse, bul zatlar menen suyıqlıq shegarasında potensiallar ayırması- elektrod potensialı payda boladı.

Standart elektrod potensiali - π_0 - eritpede ionniń aktivligi 1ge teń bolg‘anda payda bolatug‘ın potensiallar ayırması.

Oksidleniw hám qálpine keliw elektrodları-bir zattıń oksidlengen hám qálpine kelgen formaları bolg‘an eritpege túsirilgen metaldan ibarat sistema

Konsentratsion elementler-bul taypadag‘ı elementlerde eki (polyus) elektrod tábiyata bir qıylı bolıp, tek g‘ana elektrod reaksiyasınıń bir yamasa bir neshe qatnasiwshısınıń aktivlikleri menen parıq qılatugınelementler

Konduktometrik titrlew -kólemlik analiz usıllarından biri bolıp, bul usılda neytrallanıw noqatı indikatorlar járdeminde emes elektr ótkeriwsheńlikti ólshev arqalı aniqlanadı.

Kondensat- puwdı suvitqanda payda bolatuǵın suyıqlıq.

Ekstremal noqatlar -diagramma daǵı basqa noqatlarǵa salıstırǵanda joqorida (yamasa tómende) jaylasqan noqatlar.

Binar sistema -eki komponentli sistema

Azeotrop aralaspa -taza zatlar sıyaqlı bir temperaturada qaynawı menen birge puwında da,suyıqlıq jaǵadayında da quramı birdey boladı.

Ekstraksiya- qandayda bir suyıqlıq kóleminnen yamasa qattı zatlar denesinen qandayda bir eritiwshi járdeminde (ekstragent) ajıratıp alıw.

Elektrolit eritpeler-ózinnen elektr togin ótkizetuǵın eritpeler.

Izotonik koeffitsent- dissotsiatsiyalaniw nátiyjesinde eritpelerdiń fizikalıq-ximiyalıq qásiyetleriniń qanshaǵa ózgeriwin kórsetetuǵın shama.

Dissotsiatsiyalaniw dárejesi- erigen zat molekulalarnıń qansha bólimi dissotsiatsiyalanganın kórsetetuǵın kórsetkish.

Ionlardıń tasiw sanı -ulıwma tasıp ótken elektr muǵdarınıń sol ionlar (kationlar yamasa anionlar) tasıp ótken elektr muǵdarın (bólegin) kórsetedi.

Konduktometriya- eritpelerdiń elektr ótkezgishligin ólshev arqalı quramın aniqlaw kompleksine aytıladı.

Potensiometriya- elektroximyavyı shınjırlarda EYUK ólshevwe tiykarlangan usıllar kompleksi.

Entropiya - processlerdiń barıw –barmaslıǵı hám baǵdarınıń hámde izolyasiyalangan yamasa adiabatik-izolyasiyalangan sistemalarda termodinamik teń salmaqlılıq jaǵdayınıń ólshemi bolıp tabıladı

Zattıń makrojaǵdayınıń xarakteristikası - sistemanıń temperatura, basım, kólem hám sol sıyaqlı ólshenetuǵın qásiyetleri

Zattıń mikrojaǵdayınıń xarakteristikası -oniń keńislikgi jaǵdayınıń massasın, baǵdarın hám tezligi.

Sistema jaǵdayınıń termodinamik itimallığı W - bul belgili makrojaǵdaydı

ámelge asırıw ushın zárúr bolǵan mikrojaǵdaylar sanın ańlatadı.

Óz-ózinnen baratuǵın processler - (oń) sırttan energiya talap etpesten baratuǵın processlerge aytıladı.

Qaytımılı process- process aqırında sistemada hám sırtqı ortalıqta dáslepki jaǵdayına qaytadı.

Entropiya- jaǵday funksiyası bolıp, izolirlengen sistemalarda baratuǵın processler ushın óz - ózinnen barıw – barmaslıq kriteriyası

Qaytımılı ximiyalıq reaksiyalar - eki jóneliste barıwı múnkin bolǵan reaksiyalar bolıp tabıldadı (ónimler hamde dáslepki zatlar payda bolıw baǵdarları bolıp tabıldadı).

Izoterma (Vant-Goffning) teńlemesi - teń salmaqlılıq konstantaları hám Gibbs (Gelmgols) energiyaleri arasındaǵı óz-ara baylanıslılıǵın ańlatadı.

Birinshi tur fazalıq ótiw- $\Delta G_{f.w.} = 0$; $\Delta S_{f.w.} \neq 0$; $\Delta V_{f.w.} \neq 0$; $\Delta x_{i.f.w.} \neq 0$. boladı.

Ekinshi tur fazalıq ótiw - Zattıń júdá ótkezgishlik qásiyetine iye bolıp qalıwı ; ferramagnit qásiyetlerdiń ózgeriwi; suyuq geliydiń júdá aǵıwshań jaǵdayǵa ótiwi; eritpelerdegi tártipleniw processleri hám basqa qásiyetler boladı

Polimorf ózgeris yamasa polimorfizm-zatlardıń bir kristall modifikatsiyadan basqa modifikatsiyaǵa ótiwi.

Suwıw iymekleri yamasa suwıw diagrammaları -ashıq bolmaǵan hám joqarı temperaturalarda suyuqlanatuǵın zatlardan ibarat sistemalardı tekseriwde paydalanylادı.

VIII. A'DEBIYATLAR DIZIMI:

I. Ózbekstan Respublikası Prezidentiniň shıgarmaları

1. Karimov I.A. Ózbekiston mustaqillikka erishish ostonasida. - T.: “Ózbekiston”, 2011.

2. Mirziyoev SH.M. Buyuk kelajagimizni mard va oljanob halqımız menen birga quramız. – T.: “Ózbekiston”. 2017. – 488 b.

3. Mirziyoev SH.M. Milliy taraqqiyot yólimizni qat’iyat menen davom ettirib, yangi bosqichga kótaramız – T.: “Ózbekiston”. 2017. – 592 b.

II. Normativ-huqıqıy hújjetler

4. Ózbekiston Respublikasining Konstitutsiyasi. – T.: Ózbekiston, 2019.

5. Ózbekiston Respublikasining “Ta’lim tógrısida”gi Qonuni.

6. Ózbekiston Respublikasining “Korrupsiyaga qarshi kurashish tógrısida”gi Qonuni.

7. Ózbekiston Respublikasi Prezidentining 2015 yil 12 iyundagi “Oliy tálım muasasalarining rahbar va pedagog kadrlarını qayta tayyorlash va malakasını oshırış tizimini yanada takomillashtırış chora-tadbirları tógrısida”gi PF-4732-sonlı Farmonı.

8. Ózbekiston Respublikasi Prezidentining 2017 yil 7 fevraldagı “Ózbekiston Respublikasını yanada rivojlantırış býicha Harakatlar strategiyası tógrısida”gi 4947-sonlı Farmonı.

9. Ózbekiston Respublikasi Prezidentining 2018 yil 3 fevraldagı “Xotinqizlarnı qóllab-quvvatlash va oila institutını mustahkamlash sohasıdagı faoliyatnı tubdan takomillashtırış chora-tadbirları tógrısida”gi PF-5325-sonlı Farmonı.

10. Ózbekiston Respublikasi Prezidentining 2019 yil 17 iyundagi “2019-2023 yillarda Mirzo Uluğbek nomidagi Ózbekiston Milliy universitetida talab yuqori bolǵan malakali kadrlar tayyorlash tizimini tubdan takomillashtırış va ilmiy salohiyatını rivojlantırı chora-tadbirları tógrısida”gi PQ-4358-sonlı Qarori.

11. Ózbekiston Respublikasi Prezidentining 2019 yil 11 iyuldagı «Oliy va órta maxsus tálım tizimiga boshqaruvning yangi tamoyillarını joriy etish chora-tadbirları tógrısida »gi PQ-4391- sonlı Qarori.

12. Ózbekiston Respublikasi Prezidentining 2019 yil 11 iyuldagı «Oliy va órta maxsus tálım sohasıda boshqaruvni isloh qılış chora-tadbirları tógrısida»gi PF-5763-son farmoni.

13. Ózbekiston Respublikasi Prezidentining 2019 yil 27 avgustdagı “Oliy tálım muassasaları rahbar va pedagog kadrlarının uzluksız malakasını oshırış tizimini joriy etish tógrısida”gi PF-5789-sonlı farmoni.

14. Ózbekiston Respublikasi Prezidentining “2019-2021 yillarda Ózbekiston Respublikasını innovatsion rivojlantırış strategiyasını tasdiqlash tógrısida”gi 2018

yil 21 sentyabrdagi PF-5544-sonli Farmoni.

15. Ózbekiston Respublikasi Prezidentining 2019 yil 27 maydag'i "Ózbekiston Respublikasida korrupsiyaga qarshi kurashish tizimini yanada takomillashtirish chora-tadbirlari tógrisida"gi PF-5729-sonli Farmoni.

16. Ózbekiston Respublikasi Prezidentining 2017 yil 2 fevraldag'i "Korrupsiyaga qarshi kurashish tógrisida"gi Ózbekiston Respublikasi Qonunining qoidalarini amalga oshirish chora-tadbirlari tógrisida"gi PQ-2752-sonli qarori.

17. Ózbekiston Respublikasi Prezidentining "Oliy tálim tizimini yanada rivojlantirish chora-tadbirlari tógrisida"gi 2017 yil 20 apreldagi PQ-2909-sonli qarori.

18. Ózbekiston Respublikasi Prezidentining "Oliy ma'lumotli mutaxassislar tayyorlash sifatini oshirishda iqtisodiyot sohalari va tarmoqlarining ishtirokini yanada kengaytirish chora-tadbirlari tógrisida"gi 2017 yil 27 iyuldag'i PQ-3151-sonli qarori.

19. Ózbekiston Respublikasi Prezidentining "Nodavlat tálim xizmatlari kórsatish faoliyatini yanada rivojlantirish chora-tadbirlari tógrisida"gi 2017 yil 15 sentyabrdagi PQ-3276-sonli qarori.

20. Ózbekiston Respublikasi Prezidentining "Oliy tálim muassasalarida tálim sifatini oshirish va ularning mamlakatda amalga oshirilayotgan keng qamrovli islohotlarda faol ishtirokini ta'minlash bóyicha qóshimcha chora-tadbirlar tógrisida"gi 2018 yil 5 iyundagi PQ-3775-sonli qarori.

21. Ózbekiston Respublikasi Vazirlar Mahkamasining 2012 yil 26 sentyabrdagi "Oliy tálim muassasalari pedagog kadrlarini qayta tayyorlash va ularning malakasini oshirish tizimini yanada takomillashtirish chora-tadbirlari tógrisida"gi 278-sonli Qarori.

III. Arnawlı ádebiyatlar

1. David W. Ball. Physical Chemistry, Clevland State University, 2014
2. Wolfgań Scharte. Basic Physical chemistry.Germany, 2014.
3. Klaus Capelle. A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory.arxiv : cond-mat/0211443 v5 [cond-mat. mtrl-sci] 18 Nawa 2006.
4. Ken A. Dill, Sarina Bromberg Molecular Driviń Forces: Statistical Thermodynamics in Biology, Chemistry, Physics, and Nanoscience, 2 nd Edition UK, 2011, English
5. W. M. Davis, C. E. Dykstra. Physical chemistry.A modern introduction. CRS Press, Taylor&Fransis group, 2012.
6. Dán Shillady. Essentials of Physycal chemistryCRS Press, Taylor&Fransis group, 2012
7. S. K. Upadhyay Chemical kinetics and reaction dynamics. Springer, India, 2006.

8. Fritz Allhoff, Patrick Lin, and Daniel Moore «What Is Nanotechnology and Why Does It Matter?» « Wiley-Blackwell © 2010
9. Hai-Yon Kang, Ph.D .A Review of the Emerging Nanotechnology Industry: Materials, Fabrications, and Applications» 2010.
10. Luisa Filippini and Duncan Sutherland «Nanotechnologies: principles, applications, implications and hand-as waqt activities. 2013.
11. Jeremy Ramsden «Essentials of nanotechnology» 2009.
12. William M. Davis. Physical Chemistry a modern introduction. CRC Press, 2012.
13. Dán Shilldy. Essential of Physical Chemistry, CRC Press, 2012.
14. Anatol Malijevsky Physical Chemistry in brief, Institute of Chemistry, Prague, 2005, 466 p.
15. Howard Devoe Thermodynamics and chemistry. A. P. Ch. E. University of Maryland, 2015, 504 p.
16. Clifford E. Dikte Physical Chemistry. A modern information, Teylor and Francis Grup. LLC, 2012, 452 p.
17. Akbarov X. I., Tillaev R. S., Sa'dullaev B. Ol. «Fizikalıq ximiya». «Universitet», 2019, 436 bet.
18. A. G. Stromberg, D. P. Semchenko. «Fizicheskaya ximiya». M.: «Vishshaya shkola». 2001g.

IV. Internet resurslar:

1. <http://www.nanometr.ru>.
2. <http://www.chem.msu.ru>
3. <http://www.rushim.ru>
4. <http://www.hemi.nsu.ru>
5. <http://www.Ziyanet.Uz>

Қарақалпак мәмлекеттік университеті жаңындағы аймақтық педагог кадрларды таярлау хәм олардың билимин асырыў тармақ (регионаллық) орайында Химия қәнигелиги бойынша билимин жетилистириўши профессор оқытышыларға арналып дүзилген «Физикалық химияның заманагөй машқалалары» пәниниң оқыў методикалық комплексине

П И К И Р

Соңғы жылларда “Физикалық химияның машқаласын шешіүде термодинамик усыллары қолланыў менен байланыслы түрде XX əсирдин басында пән сыйратында жүзеге келген. Термодинамик тәрептен жандасыў жудә эффектив болып шықты ҳәм эмпирик химияның ўйренип қалған принциплерин түпкиликли өзгертип жиберди.

Химиялық өзгерислер машқаласына улыўма жаңа көз-карас пайда болды. Затлардың химиялық реакцияларға кирисиўи тек ғана реагентлердин тәбиятына ғана байланыслы болмай, балким процессти алып барыўдың физикалық шарайтларына, яғни басым ҳәм температурағада байланысын көрсетип бериүге миясар болды.

Заманагөй физикалық химия курсы классик ҳәм статистик термодинамика нәтийжелериниң улыўмаласыўы болып табылады.

Химия қәнигелиги бойынша билимин жетилистириўши профессор оқытышыларға арналып дүзилген «Физикалық химияның заманагөй машқалалары» пәниниң оқыў методикалық комплекси жокарыдағы илимий мәселелерди ҳәр тәреплеме түсіндіриўлерди өз ишине қамтыған болып, көрсетилген пән дәстүріндеги темалардың избе-излиги бойынша шығылған.

Оқыў методикалық комплексиниң теориялық бөлімінде Физикалық химияның заманагөй түсініклери ҳәм тийкарғы нызамлары, изертлеўлерде заманагөй физикалық химиялық усыллар, химиялық термодинамика, характеристик функциялар, фазалар аралық теңсалмақтық, еритпелер термодинамикасы, химиялық реакциялар кинетикасы, изертлеўлердеги физикалық химиялық усылларға түсініклер берилген.

Доцент А.И.Шарипованаң Химия қәнигелиги бойынша билимин жетилистириўши профессор оқытышыларға арналып дүзилген «Физикалық химияның заманагөй машқалалары» пәниниң оқыў методикалық комплекси илимий ҳәм методикалық тәрептенде толық қойылған талапқа жуўап береди.

ҚМУ Химия-технология факультети
физикалық ҳәм коллоидлық
кафедрасы доценти

