

**ÓZBEKISTAN RESPUBLIKASI JOQARI HÁM ORTA ARNAWLI TÁLIM
MINISTRILIGI**

**JOQARI TÁLIM BAĜDARINDAĜI PEDAGOG HÁM BASSHI
KADRLARDI QAYTA TAYARLAW HÁM OLARDIŃ TÁJIRIYBESIN
ARTTIRIWDI SHÓLKEMLESTIRIW BAS ILIMY – METODIK ORAYI**

**BERDAQ ATINDAĜI QARAQALPAQ MÁMLEKETLIK UNIVERSITETI
JANINDAĜI PEDAGOG KADRLARDI QAYTA TAYARLAW HÁM
OLARDIŃ TÁJIRIYBESIN ARTTIRIW AYMAQLIQ ORAYI**

«Tastıyqlayman»

Aymaqlıq oray direktorı

_____ K.Ubaydullaev

“ _____ ” _____ 2022jıl

«FIZIKALIQ 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

Dúziwshi: A. I. SHaripova- Berdaq atındaĝı Qaraqalpaq mámleketlik universiteti, fizikalıq hám kolloidlıq ximiya kafedrası baslıĝı, ximiya ilimleri kandidatı, docent.

Nókis 2022

Bul oqıw -metodikalıq kompleks Joqarı hám orta arnawlı bilimlendiriw Ministirliginiń 2020 jıl 7 dekabrdegi 648-sanlı buyırǵı menen tastıyıqlanǵan oqıw reje hám dástúr tiykarında tayarlandı.

Dúziwshi: A.SHaripova- Berdaq atındaǵı Qaraqalpaq mámleketlik universiteti, fizikalıq hám kolloidlıq ximiya kafedrası baslıǵı, ximiya ilimleri kandidatı, docent.

Pikir bildiriwshi: B.Nurımbetov- Berdaq atındaǵı Qaraqalpaq mámleketlik universiteti Ximiya texnologiya fakulteti dekanı, ximiya ilimleri kandidatı, docent.

Isshi oqıw dasturi Qaraqalpaq mamleketlik universtiteti Kenesinin 20__ jil _____dagi _____-sanli qarari menen tastiyiqlangan.

MAZMUNI

I. ISSHIOQIWBAĜDARLAMA

II. MODULDIOQITIWDAPAYDALANATUĜIN
INTERAKTIVTÁLIMMETODLARI

III. TEORIYALIQSHINIGIWMATERIALLARI

IV. AMELIYSHINIGIWMATERIALLARI

V. KEYSLERBANKI
ÓZ BETINSHE TÁLIM HÁM TEMALAR

VII. GLOSSARIY

VIII. ADEBIYATLAR DIZIMI

I. ISSHI DÁSTU'R

**ÓZBEKSTAN RESPUBLIKASI
JOQARI HÁM ORTA ARNAWLI BILIMLENDIRIW MINISTIRLIGI**

**QARAQALPAQ MÁMLEKETLIK UNIVERSITETI JANINDAĠI
PEDAGOG KADRLARDI QAYTA TAYARLAW HÁM OLARDIŃ
QÁNIGELIGIN JETILISTIRIW AYMAQLIQ ORAYI**

Dizimge alındı:
№ _____
2022 j « ____ » _____

«Tastıyqlayman»
Aymaqlıq oray direktori
_____ K.Ubaydullaev
“ ____ ” _____ 2022jil

**“FIZIKALIQ XIMYANIŃ ZAMANAĞÓY MASHQALALARI”
MODULINIŃ**

ISSHI OQIW BAĠDARLAMASI

Qánigeligin jetilistiriw kursı baġdarı: Ximiya baġdarı ushın

Tınlawshılar kontingenti: Joqarı oqıw ornı professor-oqıtıwshıları

Nókis-2022

Modulning ishi o'qish b'g'darlamasi O'zbekstan Respublikasi Joqari h'am orta arnawli bilimlendiriw Ministrligini' 20__ jil _____ da'gi ____ sanli buyri'gi menen tasiyiqlan'gan ulgi o'qish reje h'am b'g'darlama tiykarinda islep shi'gil'gan.

Duziwshi:

Berdaq atinda'gi Qaraqalpaq m'amleketlik universiteti, fizikalıq h'am kolloidlıq ximiya kafedrası baslı'gi, ximiya ilimleri kandidati, docent
SHaripova Ayshagul Ibraimovna

Pikir bildiriwshi:

QMU Ximiyatexnologiya fakulteti
dekanı: ximiya ilimleri kandidati, docent
Nurimbetov Baxtiyar CHimbergenovich

Isshi o'qish b'g'darlama Berdaq atinda'gi Qaraqalpaq m'amleketlik universiteti Ke'nesinde (31.09.2022 jil № 1 sanli bayannaması) tasiyiqlan'gan.

Kirisiw

Usı baǵdarlama rawajlanǵan shet el mámleketlerdiń joqarı bilimlendiriw tarawında erisken jetiskenlikleri hámde toplaǵan tájiriybeleri tiykarında “Ximiya”páninen qayta tayarlaw hám bilimlerdi jetilistiriw baylanısdarı ushın tayarlanǵan úlgili oqıw reje a hámde dástur mazmunınan kelip shıqqan halda dúzilgen bolıp, ol zamanagóy talaplar tiykarında qayta tayarlaw hám bilimlerdi jetilistiriw processleriniń mazmunın jetilistiriw hámde joqarı tálim mekemeleri pedagog kadrlarınıń kásiplik tájiriybelerin úzliksiz asırıp barıwdı maqset etedi.

Jámiyet rawajlanıwı tekǵana mámleket ekonomikalıq potencialınıń joqarılıǵı menen emes, bálki bul potencial hár bir insannıń jetilisiwi hám birgelikte rawajlanıwına qanshellilik baǵdarlandırılǵanlıǵı, innovatsiyalardı ámelde qollanıw menen de ólshenedi. Sonday eken, tálim sisteması natıyjeliligin asırıw, pedagoglardı zamanagóy bilim hámde ámeliy kónlikpe hám ilmiy tájiriybeler menen qurallandıırıw, sırt el aldınıǵı tájiriybelerin úyreniw hám tálim ámeliyatına nátiyjeni ámelde qollanıw búgingi kúnniń aktual wazıypası bolıp tabıladı.

Házirgi kúnde hár bir basshı xızmetker hám professor -oqıtıwshılar Ximiyanıń zamanagóy jetiskenlikleri menen tanısqań bolıwı hám olardı teoriyalıq hám ámeliy qollanıw biliwi kerek.

Bul baǵdarlamada fizikalıq, kolloid hám polimerler ximiyasınıń zamanagóy zárúr iskerlik tarawlarındaǵı jetiskenlikleri ayılǵan. Búgingi kúnde joqarı tálim mekemelerinde ilimiy islerdi eń zamanagóy dárejede aparıw, tálim alıwshılardı da aqırǵı tabıslar sheńberinde uyretip barıw aktual wazıypalardan esaplanadı.

Moduldiń maqseti hám wazıypaları

“Zamanagóy fizikalıq ximiyanıń mashqalaları” modulınıń maqseti hám wazıypaları:

Modul boyınsha tıńlawshılardıń bilimi, kónlikpesi, ilmiy tájiriybesi hám kompetensiyalarına qoyılatuǵın talaplar

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

Tıńlawshı :

- 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 etiw;

-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, izertlewer teması boyınsha ilimiy túsindiriwlerdi islep shıǵıw, referat hám bibliografiyalardı dúziw haqqında bilimlerde ıye bolıwı;

Tıńlawshı :

- oqıw pánlerin oqıtıw metodikasın toliq úyreniw;
- ximiya hám ximiyalıq texnologiya tarawında informaciya texnologiyaları járdeminde ózbetinshe túrde jańa bilim hám ámeliy kónlikpelerdi iyelewi hámde olardan ámeliy paydalana alıw qábiletine iye bolıwı;
- jańa ideyalardı jaratıw hám ilimiy-izertlew jumısların ózbetinshe aparıw qábiletine hámde ilimiy jámaátte 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 shınıǵıwların ótkeriw kónlikpe hám ilmiy tájriybelerin iyelewi;

Tıńlawshı:

- ximiya tarawında kásiplik jumıs alıp barıw ushın zárúr bolǵan bilim, kónlikpe, ilmiy tájriybe hám jeke sıpatlarǵa iye bolıw;
- ilimiy-izertlewde innovciyalıq iskerlik;
- islep shıǵarıwda iskerlik;
- baylanısqa kirisiw hám ózbetinshe iskerlikti shólkemlestiriw maydanınan kompetensiyalardı iyelewi kerek.

Moduldı shólkemlestiriw hám ótkeriw boyınsha usınıs

“Fizikalıq ximiyaniń zamanagóy mashqalaları” modulı lekciya hám ámeliy shınıǵıwlar formasında alıp barıladı.

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

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

“Fizikalıq ximiyaniń zamanagóy mashqalaları” modulı oqıw rejedegi birinshi blok hám qánigelik pánleriniń barlıq tarawları menen ajıralmas baylanısqa halda pedagoglardıń ulıwma tayarlıq dárejesin asırıwǵa xızmet etedi.

Moduldıń joqarı tálimdegi ornı

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

Modul boyınsha saatlar bólistiriwi

№	Modul temalari	Tınlawshınıń oqıw júklemesi, saat					Ózbetinshe tálim
		Hámmesi	Auditoriya oqıw júklemesi				
			Jami	sonnan			
				Leksiya	Ámeliy shınıǵıw	Kóshpeli shınıǵıw	
1.	Fizikalıq ximiyanıń zamanagóy túsinikleri hám tiykarǵı nızamları. Izertlewlerde zamanagóy fizikximiyalıq usıllar. Ximiyalıq termodinamika.	6	6	2	4		
2.	Termodinamik potenciallar, xarakteristik funksiyalar hám olar ortasındaǵı qatnaslar. Ximiyalıq potensial. Termodinamika nızamları túrli fizik-ximiyalıq protsesslerge qollanıw.	8	8	2	6		
3.	Eritpeler termodinamikası. Elektroximiyalıq protsessler termodinamikası. Ximiyalıq kinetika hám kataliz mashqalaları. Statistlik termodinamika. Teń salmaqlıqta bolmaǵan protsessler termo dinamikası.	6	6	2	4		
Jami		20	20	6	14		

LEKSIYA MAZMUNI

Fizikalıq ximiyanıń zamanagóy mashqalaları

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

2-tema: Ximiyalıq termodinamika. Termodinamik potenciallar, xarakteristik funksiyalar hám olar ortasındaǵı qatnaslar. Ximiyalıq potensial. Termodinamika nızamları túrli fizik-ximiyalıq protsesslerge qollanıw. Fazalıq teńsalmaqlıq.

3-tema: Eritpeler termodinamikası. Elektroximiyalıq protsessler termodinamikası. Ximiyalıq kinetika hám kataliz mashqalaları. Statistlik termodinamika. Teńsalmaqlıqta bolmaǵan protsessler termo dinamikası.

AMELIY SHINIǴIWLAR MAZMUNI

1-ámeliy shınıǵıw :

Termodinamika nızamlarına baylanıslı máseleler islew

Ishki energiya hám termodinamikanıń birinshi nızamı, entalpiya, qaytımlı hám qaytımsız processler ushın termodinamikanıń ekinshi nızamı, túrli processlerde entropiyanıń ózgeriwi, termodinamikanıń úshinshi nızamı boyınsha máselele rislew arqalı ótilgen temalardı bekkemlew.

2-ámeliy shınıǵıw:

Gibbsen ergiyası hám ximiyalıq potensial temasında máseleler tarqatıpalıw

Gibbs hám Gelmgolsenergiyaları, xarakteristik funksiyalar, ximiyalıq potensial, parsialmolyarshamalar, Gibbs-Dyugem teńlemesi hám ushıwshańlıq temalarında túrli máseleler islewdi úyreniw hám analiz qılıw arqalı buǵan baylanıslı bilim hám ilmiy tájriybelerdi bekkem ózlestiriw.

Oqıtıw formaları

Usı moduldı oqıtıw processinde tálimdiń zamanagóy metodları, pedagogikalıqtexnologiyalarháminformacion-kommunikaciyatexnologiyaları qollanılıwı názerdetutilǵan :

lekciyasabaqlarında zamanagóy kompyutertexnologiyaları járdemindeprezentatsionháminteraktivpedagogikalıq (Intellektualhujim, Venndiagramması, konseptualkeste) usılhámteknologiyalardanpaydalanıladı ; ótkeriletuǵın ámeliyshınıǵıwlardateknikalıqqurallardan, grafikorganayzerlardan, keyslardanpaydalanıw, gruppalı pikirlew, kishigruppalarminenislew, blits-sorawlardanhámabasqa interaktivtálimusıllarınqollawnázerdetutiladı.

BAHALAW KRITERIYASI

№	Oqıw -tapsırma túrleri	Maksimalbal	Bahalaw kriteriyası		
		1	" úlgili"	" jaqsı"	" orta"
		2,5	2,2-2,5	1,8-2,1	1,4-1,7
1.	Test-sınaq tapsırmaların orınlaw	0,5	0,4-0,5	0,34-0,44	0,28-0,3
2.	Oqıw -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 PAYDALANATUĞIN INTERAKTIV TÁLIM METODLARI

«Keys-stadi» metodi

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

«Keys metod»ın ámelge asırıw basqışları

Jumıs basqışları	Iskerlik forması hám mazmunı
1-basqış: Keyshámonıń informaciya támiynatı menentanıstırıw	Jeke tártiptegi audio-vizual jumıs keys penen tanısıw (tekstli, audio yamasa media formada); xabardı ulıwmalastırıw xabar analizi; mashqalalardı anıqlaw
2-basqış: Keystianıqlastırıw hám oqıwtapsırmanı belgilew	individual hám gruppada islew; mashqalalardıń aktuallıq ierarxiyasın anıqlaw; tiykarǵı mashqalalı jaǵdaydı belgilew;
3-basqış: Keysde gitiykarǵı mashqalanı analiz etiw arqalı oqıwtapsırmasınıń sheshimini zlew, sheshiw jolların islep shıǵıw	individual hám gruppada islew; paydalı sheshim jolların islep shıǵıw; har bir sheshimniń múmkinshilikleri hám tos qınıqların analiz qılıw; paydalı sheshimlerdi tańlaw;
4-basqış: Keys sheshimin qalıplestiriw hám tiykarlaw, prezentaciya.	Jeke hám gruppada islew; Paydalı variantlardı ámelde qollaw; imkoniyatların tiykarlaw; Ameliy reje prezentaciyasın tayarlaw; juwmaq hám jaǵday sheshiminiń ámeliy aspektlerini kórsetip beriw

Keysti islew basqışları hám tapsırmalar:

- Kestegi mashqalanı keltirip shıǵarǵan tiykarǵı sebeplerdi belgileń (jeke hám kishi gruppada)
- Mobil ilovani iske túsiriw ushin islenetuǵın jumıslardıń izbe-izligin belgileń (juplıqlar isleytuǵın jumıs)

«Assesment»metodi

Metodtıńmaqseti: usı metoddálimalıwshılardıń bilimdárejesinbahalaw, baqlaw, ózlestiriwkórsetkishihám ámeliykónlikpelerintekseriwgeqaratılǵan. Usı texnikaarqalı tálimalıwshılardıń biliwiskerligitúrlıjónelisler (test, ámeliykónlikpeler, mashqalalı jaǵdaylarshınıǵıwı, salıstırıwanaliz, simptomlardı anıqlaw) boyınshadiagnozetiledihámbahalanadı.

Metodtı ámelge asırıw tártibi:

«Assesment»lerdenlekciyasabaqlarında studentlerdiń yamasaqatnasıwshısılardıń ámeldegibilimdárejesin úyreniwde, jańamaǵlıwmatlardı bayanlawda, seminar, ámeliyshınıǵıwlardabolsatemayamasamaǵlıwmatlardı ózlestiriwdárejesinbahalaw, sonıń menenbirge, óz-ózinbahalawmaqsetindeindividualformadapaydalanıwusınısetiledi.Sondayaq, oqıtıwshınıń dóretiwshilikqatnası hámdeoqıwmaqsetlerinenkelipshıǵıp, assesmentkeqosımshatapsırmalardı 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 degenne?	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	$(\partial V/\partial p)T$	$(\partial V/\partial p)T(\partial p/\partial T)_v$	$(\partial V/\partial p)T(\partial p/\partial T)_v(\partial T/\partial V)_p = -1^*$	$(\partial p/\partial T)_v(\partial T/\partial V)_p$
Termodinamika 1-nızamın kalorkoefficiyentler arqalı ańlatpası	$\delta Q = hdp + C_p dT;$	$\delta Q = hdp + C_p dT; \delta Q = ldV + S_v dT^*$	$\delta Q = ldV + S_v dT$	$\delta Q = dU + \delta W$
Termik keńeyiw koefficiyenti	$(\partial V/\partial T)_p \cdot 1/V_0^*$	$(\partial Q/\partial V)T$	$(\partial U/\partial V)T$	$-(\partial V/\partial p)T$
Basımınıń artıw koefficiyenti	$-(\partial V/\partial p)T \cdot 1/V_0^*$	$(\partial r/\partial T)_v \cdot 1/p_0^*$	$(\partial Q/\partial V)T$	$(\partial U/\partial V)T$

Izotermik qısılıw koefficiyenti	$(\partial U/\partial V)T$	$(\partial Q/\partial V)T$	$-(\partial V/\partial p)T$ $\cdot 1/V_0^*$	$(\partial V/\partial T)_p$
Deneniń izotermik keńeyiw ıssılıǵı	$(\partial Q/\partial V)T^*$	$S_v dT$	$C_p dT$	$(\partial r/\partial T)_v$
Ishki basım túsinigi	$(\partial V/\partial T)_p$	$(\partial U/\partial V)T^*$	$(\partial Q/\partial V)T$	$-(\partial V/\partial p)T$

«Túsinikler analizi» metodi

Metodtıń maqseti: usı metod studentler yamasa qatnasıwshılardı tema boyınsha tayansh túsiniklerdi ózlestiriw dárejesin anıqlaw, óz bilimlerin ózbetinshe túrde tekseriw, bahalaw, sonıń menen birge, jańa tema boyınsha dáslepki bilimler dárejesin diagnoz qılıw maqsetinde qollanıladı.

Metodtı ámelge asırıw tártibi:

- qatnasıwshılar shınıǵıw qaǵıydaları menen tanıstırıladı ;
- oqıwshılardıǵa temaǵa yamasa bapqa tiyisli bolǵan sózler, túsinikler atı túsilgen tarqatpalar beriledi (individual yamasa gruppalı tártipte);
- oqıwshılardıǵa usı túsinikler qanday mánis ańlatıwı, qashan, qanday jaǵdaylarda qollanılıwı haqqında jazba maǵlıwmat beredi;
- belgilengen waqıt tawsılǵannan keyin, oqıtıwshı berilgen túsiniklerdiń tuwrı hám tolıq anıqlamasın oqıp esittiredi yamasa slayd arqalı kórsetip beredi;
- har bir qatnasıwshı berilgen tuwrı juwaplar menen óziniń jeke pilirin salıstıradı, parqların anıqlaydı hám óz bilim dárejesin tekserip, bahalaydı.

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

III. LEKCIYA MATERIALLARI

1-TEMA. Fizikalıqximiyanıń zamanagóytúsiniklerihám tiykarǵın zıamları.

REJE:

1. Fizikalıqximiyanıń zamanagóytúsinikleri.,
2. Fizikalıqximiyanıń tiykarǵın zıamları
3. Izertlewlerde zamanagóy fizikximiya lıq usıllar

Tayansh sózler: ıssılıq, temperatura, jumıs, ishki energiya, ıssılıq sıyımlılıǵı, termodinamik sistema, klassik termodinamika, ximiya lıq termodinamika, statistikalıq termodinamika, teń salmaqlı emes processler termodinamikası, matematikalıq apparat, termodinamika nızamları, Karateodori Principi, Karno sikli, entropiya, entalpiya, Nernst teoremasi, Plank postulati. fizik ximiya lıq usıllar

1.1. Fizikalıq ximiyanıń zamanagóy túsinikleri

«Fizikalıq ximiya» ximiyalıq mashqalalardı sheshiwde termodinamik usıllardı qollaw menen baylanıslı túrde XX ásirdeń basında pán retinde payda bolǵan.

Temperaturanı túsiniw deregi-ıssılıqtı «seziw» bolıp tabıladı. ıssılıqtı «seziw» arqalı anıqlaw adamdı aldap qoyıwı múmkin, degen pikirler nadurıs ekenligin tómendegi tájiriyyeden biliwimiz múmkin. Bir qolımızdı ıssı suwlı, ekinshisin suwıq suwlı ıdısqa salayıq, keyininen eki qolımızdı ıssı hám suwıq suw aralastırıp jiberilgen ıdısqa tiqaylıksalayıq. Birinshi qolımız ushın suw suwıq bolıp túyılse, ekinshisi ushın ıssı bolıp túyiledi. Bul tájiriyye haqqında pikir júrgizgen ullı A. Eynshteyn ıssılıq sezimlerimizdiń isenimsizligi haqqındaǵı pikirdi aytqan. Biraq, tájiriyybeniń nadurıs qoyılǵanlıǵın sonday úlken alım da názerge almaǵan eken. Úsh ıdısqadaǵı suw menen ótkerilgen tájiriyyede eki qolımızda, álbette, túrlishe ıssılıq sezimleri boladı. Lekin temperaturanı ólshew yamasa ol haqqında oylaw ushın tájiriyybeni bunday ótkeriw ulıwma nadurıs bolıp tabıladı. Usı tájiriyybediń qátesi nede? Temperaturanı termometr járdeminde ólshegenimizde de termometr degi suyıqlıq háreketten toqtaǵanǵa shekem kútiwimiz shárt. Sonda eki termometr de úshinshi ıdısqadaǵı suwdiń temperaturasını birdey kórsetedi. Termometrde temperaturanı ólshew atırǵanımda qollawımız zárúr bolǵan tártipti qolımız arqalı tájiriyye ótkerip atırǵanımda qollanıw shárt esaplanadı.

Birinshi termometrdi Italiyalıq alım G. Galiley jaratqan bolıp, onı termoskop dep ataǵan hám ol jaǵdayda termometrik zat retinde hawa alınǵan. Termometrik shkala ele oylap tabılmaǵanı sebepli, bir temperaturanı ekinshisine salıstırıw usılınan paydalanılǵan. Keyin G. Galiley shákirtleri menen birge házirgi termometrlerge uqsas termometrdi jarattı hám termometrik shkala dúziw ushın eki turaqlı noqatlardı: tómén noqat retinde qordıń hám joqarı noqat retinde haywanlar denesiniń temperaturalarını usın etdi. Farengeyt tárepinen kiritilgen termometrde (1714) tómén noqat retinde muz, duz hám nashatrdın aralaspası alınǵan hám bul temperatura jasalma túrde erisiw múmkin bolǵan eń tómén temperatura, dep esaplanǵan hám nol retinde qabıl etilgen. Joqarı turaqlı noqat retinde adam denesiniń temperaturası alınǵan bolıp, onı Farengeyt 12 dep belgiledi. Eki turaqlı noqatlar aralıǵı 12 teń bólimlerge bólingen hám tap sonday teń bólimler turaqlı noqatlardıń eki tárepine de belgilengen. Keyinirek, hár bir gradustıń ma`nisin qolaylı qılıw maqsetinde, bul sanlar 8 ge kóbeytirildi. Sonnan keyin, jańa shkala boyınsha suwdiń qatıw temperaturası 32°F ga (0°C), qaynaw temperaturası bolsa, 212°F ga (100°C) teń boldı: $1\text{ F} = 5/9\text{ C}$ hám Farengeytdan Celsiyge ótiw $\text{C} = 5/9(\text{F}-32)$ munasábet arqalı ámelge asırıldı.

Júdá zárúrli juwmaqlarǵa alıp kelgen izertlewlerdi 1817- jılda Dyulonghám Pti ámelge asırǵan. Olar termometrik zat retinde hawa, sinap, temir, mıs hám shıyshelardi qollap, termometrik zattıń kólemi júzden bir bólekke asıwın [usı zat suyıqlanıp atırǵan muz benen (hámme zatlar ushın 0°) hám atmosfera basımı astındaǵı qaynaw atırǵan suw menen (hámme zatlar ushın 100°) termik teń salmaqlılıqqa kelgen sharayatlarda], termometrik shkalanıń bir gradusı menen salıstırǵan. Túrli termometrik zatlar salınǵan 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 temperaturanıń san ma`nisi termometrik zatqa baylanıslı. Tek gaz termometrleriniń kórsetiwi gazdıń tábiyǵıyatına derlik baylanıslı emes.

Házirgi termometrlerdiń kópshiliginde termometrik suyıqlıq retinde sınap isletiledi. Shkala normal basımdaǵı suwdiń qatıw hám qaynaw temperaturaları boyınsha belgilenedi. Farengeyttiń zamanagóy termometrlerinde adam denesiniń temperaturası (awızda ólshengende) 96° ti emes, bálki $98,6^{\circ}$ tı kórsetedi. Ilimiy izertlewlerde isletilip atırǵan zamanagóy termometr shved alımı Celsiy (1742) tárepinen jaratılǵan. Bul jaǵdayda turaqlı noqatlar retinde 1 atm . basım astındaǵı suwdiń qatıw (0°) hám qaynaw (100°) temperaturaları alınǵan. Sol sebepli eski xalıq aralıq shkala -Celsiy shkalası júz graduslı shkala dep ataladı. Házirgi kúnde ekinshi temperaturalar shkalası da ámeliyatda qollanıladı : 1954- jılda usınıs etilgen temperaturaların absolyut termodinamik shkalası boyınsha tiykarǵı reper (tayansh) noqat retinde suwdiń úshlemshinoqatı alınǵan hám ol anıq $273,160^{\circ} \text{ K}$ ǵa teń dep belgilengen. Sonday etip, zamanagóy temperatura shkalası bir turaqlı noqatqa tiykarlanǵan (ekinshi noqat absolyut nol bolıp tabıladı). Bir ǵana reper noqatqa tiykarlanǵan temperatura shkalasınıń Principial abzallıǵın birinshi bolıp Tomson (Kelvin) 1854- jılda aytqan jáne bul pikirdiń tuwrılıǵı tek 100 jıldan keyin ǵana tán alınǵan. Usınıń sebebinen, temperaturaların absolyut termodinamik shkalası Kelvin shkalası dep ataladı. Celsiy shkalasınıń 0°C gradusı Kelvin boyınsha anıq $273,15 \text{ K}$ ga sáykes keledi. Kelvin shkalasınıń hár bir gradusı absolyut noldıń suwdiń úshlemshinoqatına shekem bolǵan temperaturalar intervalınıń $1/273,15$ bólegin quraydı. Eń jańa izertlewlerdiń kórsetiwishe, temperaturaların absolyut termodinamik shkalası boyınsha suwdiń normal qaynaw temperaturası $373,148 \text{ K}$ ga, Celsiy shkalasınıń nol noqatı menen suwdiń normal qaynaw temperaturası arasındaǵı interval bolsa, anıq 100 K ǵa emes, bálki $99,998 \text{ K}$ ǵa teń. Termodinamikanıń ekinshi nızamı tiykarında keltirip shıǵarılǵan termodinamik shkala hám ideal gazdıń temperaturalar shkalası bir-biri menen sáykes keliwin kórsetip beriw múmkin. Sonday eken, ideal gazlardıń qásiyetlerine baylanıstırmaǵan halda, olar tiykarındaǵı temperatura shkalasınan paydalanıw múmkin.

Házir qollanılip atırǵan termometrlerdi sazlaw standart gaz termometrleri járdeminde ámelge asırıladı, sebebi vodorod hám geliy gazları keń temperaturalar aralıǵında ideal gaz nızamlarına boysınadı. Bul eki temperaturalar shkalası bir-birinen ózbetinshe túrde anıqlanǵan bolıp, 1 atm basım astındaǵı muzdıń suyıqlanıw hám suwdiń qaynaw temperaturaları aralıǵında Kelvin shkalasındaǵı T_K 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 gazlardı qollap, termometrik shkalanı dúziw múmkinshiligi bolǵanlıǵınıń áhmiyeti kúta úlken bolıp tabıladı. Negizi ideal gazlardıń nızamlarınan absolyut nol temperaturanıń bar ekenligi haqqındaǵı túsiniq payda bolǵan, bul bolsa absolyut temperatura haqqındaǵı túsiniktiń kiritiliwine alıp kelgen. Gey-Lyussak gazlardıń termik keńeyiw nızamın ashıp atırǵanda

temperaturanı ólshewde Celsiy shkalalı sınaq termometrinen paydalanğan. Joqarı temperaturalarda sınaq hám gaz termometrleriniń kórsetkishleri arasındaqı parq artıp, Gey-Lyussak nızamı bargan sayın shamalıq bolıp baradı.

Termometrdiń jaratılıwı termik teń salmaqlılıq haqqındağı nızamniń jańalıq ashılıwına alıp keldi. Termik teń salmaqlılıq haqqındağı nızam termodinamikanıń nolınshi nızamı bolıp tabıladı. Temperaturanı termometrler járdeminde ólshew bul nızamniń qollanıwına bir mısál bolıp tabıladı.

Termometrik parametr retinde temperaturağa baylanıslı bolğan hár qanday fizikalıq shama alınbaydı. Onıń ushın saylanğan funksiya úzliksiz, alınğan nátiyjeler qayta tákirarlanıwshı hám ólshew ushın qolaylı bolıwı kerek. Bunday funksiyalar retinde turaqlı basım dağı deneniń kólemi, turaqlı kólem degi deneniń basımı, elektr ótkezgishlik, termoelektir jurgiziwshı kúsh sıyaqlı parametrlar alınağı. Turaqlı temperaturanıń etalonı, yaǵnıy reper noqatlar retinde fazalıq ótiw temperaturalarınan paydalanıladı. Temperaturalardıń hár qanday empirik shkalasın dúziw ushın tómendegi shártlerden paydalanıladı : gradustıń ólshemi eki reper temperatura noqatları arasındaqı parqtıń ma`nisi boyınsha alınağı ; empirik shkalalarda nol temperaturanıń jaǵdayı májbúriy bolıp tabıladı; bul temperaturalar intervalında termometrik funksiya sızıqlı dep qabıl etiledi. Biraq termometrik funksiyalardıń kóbisi sızıqlı emes, sonıń sebebinen teoriyalıq termodinamikada temperaturalardıń empirik shkalası qollanılmaydı.

1954 jıldı qabıl etilgen termodinamik shkala házirgi basqıshda temperaturalardıń absolyut shkalasına eń anıq jaqınlasıw bolıp tabıladı. Reper temperaturaları san mánisleriniń bunday ózgeriwshenliginiń aldın alıw ushın reper noqatlardan birewiniń ma`nisi turaqlı dep qabıllawğa qarar etildi. Bunday noqat retinde suwdiń úshlemshı noqatı temperaturasınan paydalanıldı. Gaz termometri menen islew anıqlıǵı artıp barıwına qaray basqa barlıq reper noqatları temperaturalarınıń san bahaları úzliksiz ózgerdirilip atır. 1968 jıldı temperaturalardıń etalon noqatları retinde vodorodtıń úshlemshı noqatınan baslap altınıń suyıqlanıw temperaturasına shekem bolğan aralıqtı óz ishine alıwshı on eki basqa reper noqatlarınan paydalanıw usınıs etilgen.

Temperaturanı fizikalıq shama retinde anıqlaw túrli processler ushın ıssılıq hám ıssılıqtı anıqlaw menen baylanıslı. Zattıń túrli fazalıq jaǵdaylardaqı individual ózgesheliklerin jaǵday teńlemesi dep atalıwshı $p(V,T)$ funksiyanıń kórinisi belgileydi. Házirgi kúnde júdá kóp túrli kórinistegi jaǵday teńlemeleri qollanıladı.

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

Eger sistema barlıq noqatlarda bir jınslı bolsa, ol gomogen dep ataladı, kerı jaǵdayda fazalar haqqında sóz júritiledi. Bir neshe fazalardan dúzilgen sistema geterogen dep ataladı. Sistemaniń basqa bólimlerinen sirt shegarası menen ajratılǵan gomogen sistemaniń bir jınslı gomogen material bólimlerdiń kompleksine faza dep ataladı. Sistemani xarakteristikalaytuǵın fizikalıq hám ximiyalıq ózgesheliklerdiń kompleksi sistemaniń jaǵdayı bolıp tabıladı. Termodinamik sistema jaǵdaydıń termodinamik parametrleri (T, P, V, C, U, S hám basqalar) menen xarakterlenedi. Termodinamikanıń tiykarǵı nızamların túsiniw hám aytıwdı támiyinleytuǵın ulıwma belgilerine qaray termodinamik parametrler klasslarǵa birlestirilgen. San mánislerijaǵınan turaqlı ximiyalıq quramlı sistemaniń massasına proporsional bolǵan termodinamik parametrler ekstensiv parametrler dep ataladı. Ekstensiv parametrlerge kólem (V), massa (m), elektr zaryadınıń muǵdarı (Z), ishki energiya (U), entropiya (S) hám basqalar mısıl boladı. San mánislerijaǵınan sistemaniń massasına baylanıslı bolmaǵan parametrler intensiv parametrler dep ataladı. Intensiv parametrlerge basım, temperatura, elektr zaryadınıń potentsialı, salıstırma ekstensiv shamalar (zattıń birlik muǵdarı ushın alınǵan) hámde barlıq ulıwmalasqan kúshler kiredi. Ulıwmalasqan kúshler hám ulıwmalasqan koordinatalar da termodinamik parametrler bolıp, mexanik kúsh (yamasa basım), elektr potentsialı, ximiyalıq potentsial hám basqalar ulıwmalasqan kúshlerge hám geometriyalıq koordinata, kólem, zaryad, belgili komponenttiń massası ulıwmalasqan koordinatalarǵa kiredi. Termodinamik parametrlerdıń hátte birewiniń ózgeriwı menen baylanıslı bolǵan sistemadaǵı hár qanday ózgeris termodinamik process dep ataladı. Eger parametrdiń ózgeriwı tek baslanǵısh hám aqırǵı jaǵdaylarǵabaylanıslı bolıp, processtiń jolına baylanıslı bolmasa, bunday parametr jaǵday funksiyası dep ataladı.

Temperatura -termometriyada anıqlanatuǵın obiekt, onı tikkeley ólshep bolmaydı, tek ıssılaw yamasa suwıqlaw dene haqqında túsiniw payda qılıw múmkin. Temperatura sistema bóleksheleriniń ortasha kinetik energiyası bolıp, deneniń qanshellııstılǵanlıǵın ólshemi bolıp tabıladı. Ol temperaturaǵa baylanıslı bolǵan basqa fizikalıq parametrlerdıń san mánisleri boyınsha anıqlanadı, bul bolsa, joqarıda aytıp ótkenimizdey, empirik temperatura shkalaların dúziwdiń tiykarı etip alınǵan bolıp tabıladı.

Íssılıq-zattıń temperaturası, massası hám tábiyǵıyatına baylanıslı bolǵan shama bolıp, ayırım bóleksheniń kinetik energiyasın belgileydi. Sistemaǵa ıssılıq berilgende, molekularardıń ortasha kinetik energiyası artıwı esabına, sistemaniń temperaturası artadı. Demek ıssılıq energiya beriwdiń bir turi bolıp tabıladı. Sistemaǵa berilgen ıssılıq barlıq waqıtta da temperaturanı asırmaydı. Mısalı, muz suyıqlanıp atırǵanda yamasa suw qaynap atırǵanda sistemaǵa ıssılıq beriw temperaturanı ózgertpeydi hám process turaqlı temperaturada baradı, bunda sistemadaǵı molekularardıń ortasha kinetik energiyası ózgermeydi tek potentsial energiyası artadı. Bul ıssılıq muzdıń kristall torın buzıwǵa yamasa suwdı puwlandırıwǵa sarplanadı (eski ádebiyatlarda «jasırım ıssılıq» dep atalǵan).

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

hám ıssılıq óz-ara ekvivalent bolıp tabıladı.Íssılıqtıń ólshem birligi kaloriya hám jumıstıń ólshem birligi joul dep qabıl 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 ayırım bóleksheler háreketiniń kinetik energiyaları jıyındısınan qúralǵan, yaǵnıy molekulalardıń aldında hám aylanba háreketi energiyası, molekulanı quraǵan atom hám atomlar gruppalarınıń ishkimolekulyar tebrenbe háreketi energiyası, atomlardagı elektronlardıń aylanıw energiyası, atom yadrolarındaǵı energiya, molekulalar aralıq óz-ara tásirlesiw energiyası hám mikrobóleksherge tiyisli bolǵan basqa túrdegi energiyalardan ibarat esaplanadı. Ishki energiya sistema energiyasınıń ulıwma rezervi bolıp, onıń quramına tolıq, bir pútkin sistemaniń kinetik energiyası hám onıń jaǵdayınıń potensial energiyası kirmaydı.Denenıń ishki energiyasınıń absolyut ma`nisi belgili emes, onı tuwrıdan-tuwrı ólshew de múmkin emes.Sistema energiyasın bir pútkinliginshe tikkeley ólsheytuǵın hesh qanday usıllar joq.Biraq ximiyalıq termodinamikanı ximiyalıq hádiyse úyreniwge qollawda sistema bir jaǵdaydan ekinshisine otip atırǵandaǵı ishki energiyanıń ózgeriwini biliw jetkilikli bolıp tabıladı.Jumis yamasa hár qanday kórinistegi energiya intensivlik hám ekstensivlik faktorlarınıń kóbeymesi retinde kórsetiledi.

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

Termodinamik sistema qanday da baslanǵısh jaǵdaydan shıǵıp, bir qatar ózgerislerge ushıraǵannan keyin taǵı aldındaǵı jaǵdayına qaytatuǵın process aylanba yamasa sikllı process dep ataladı. Bunday processte hár qanday jaǵday parametrleriniń ózgeriwini nolge teń bolıp tabıladı.Processtıń barıwı 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 almaspaǵanlıǵı sebepli, termodinamikanıń ekinshi nızamınan entropiyanıń ózgermeytuǵın bolıwı kelip shıǵadı.

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

Temperatura, basım hám fazalardıń ishki quramı teń bólistirilmegen hám waqıt ótiwi menen ózgeriwshen bolǵan jaǵdaylar teń salmaqlı emes jaǵdaylar dep ataladı. Olar qaytımsız (teń salmaqlı emes) processler termodinamikasında kórip shıǵıladı hám oǵan termodinamikanıń tiykarǵı nızamlarınan tısqarı bir qatar qosımsha postulatlardı kiritiledi. Processtıń termodinamik tárepten qaytımlı yamasa

qaytımsızlıgın ximiyalıq reaksiyalardıń qaytımlıǵı yamasa qaytımsızlıq túsiniqleri menen alıstırmaw kerek. Ximiyada bul atamalar tuwrı hám kerı baǵdarlarda barıwı múmkin bolǵan hár qanday reaksiyalarǵa qollanıwı múmkin bolıp, bunda sistemaniń baslanǵısh jaǵdayına qaytıp keliwinde qorshaǵan ortalıqtaǵı ózgerisler itibarǵa alınbaydı.

I.2. Fizikalıq ximiyaniń tiykarǵı nızamları

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

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

Ximiyalıq termodinamika ushın júda zárúrli bolǵan tariyplerden biri ishki energiya arqalı túsindiriledi : ishki energiya jaǵday funksiyası bolıp, onıń ózgeriwi processtıń jolına baylanıslı bolmaydı, sistemaniń baslanǵısh hám aqırǵı jaǵdaylarına baylanıslı boladı. Sistema ishki energiyasınıń ózgeriwi DU átirap ortalıq penen ıssılıq Q hám jumıs W almasıwı esabınan júz beriwı múmkin. Eger sistema alǵan ıssılıqtı hám sistema atqarǵan jumıstı oń desek, ol jaǵdayda termodinamikanıń birinshi nızamınan sistemaniń sırttan alǵan ıssılıǵı ishki energiyanıń ózgeriwine hám sistema atqarǵan jumısqa sarplanadı. Termodinamika birinshi nızamın matematikalıq kózqarastan integral kóriniste

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

differentiaal 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 differentialı bolıp tabıladı, tolıq differentialdıń ózgeshelikleri bolsa, jaǵday funksiyasınıń ózgesheliklerine sáykes keledi, bunda funkciyanıń ózgeriwi tek baslanǵısh hám aqırǵı shártlerge baylanıslılıǵın hám processtıń jolına baylanıslı emesligin aytıp ótemiz. Ishki energiyadan aymashılıǵı, ıssılıq hám jumıs jaǵday funksiyaları emes, olar processtıń jolına baylanıslı, biraq olardıń aymashılıǵı processtıń jolına baylanıslı emes ekenligi joqarıdaǵı teńlemelerden kelip shıǵadı.

Jaǵday teńlemeleri hám termik koefficientler. Sistemanıń jaǵday teńlemelerin tabıw fizikalıq ximiyanıń tiykarǵı wazıypalarınan biri. Jaǵday teńlemesi sistemanıń termodinamik teńlemeleri jáne onıń fazaları menen bekkem baylanısqa. Biraq onı anıq kóriniste termodinamikanıń tiykarǵı teńlemelerinen shıǵarıp bolmaydı. Jaǵday teńlemesi tájiriye jolı menen yamasa statistikalıq fizika usıllarında bólek molekularardıń dúzilisi hám ózgesheliklerin ańlatıwshı shamalar arqalı keltirip shıǵarıladı. Eń ápiwayı jaǵday teńlemeleri tómen basımlardaǵı gazlar ushın shıǵarılǵan : Klapeyron-Mendeleyev, Van-der-Vaals, Bertlo hám basqa teńlemeler. Waqıt ótiwi menen massası hám quramı turaqlı jáne bir jinslı 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 ekenligine tiykarlanıp, jaǵday parametrleriniń jeke ózgeshelikleri arasındaǵı baylanıstı tabamız. Jaǵday teńlemesiniń ulıwma kórinisi tómendegishe

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

Bul teńlemeni kólemge salıstırıp islesek:

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

Eki ózgeriwshiniń tolıq differensialin tabamız :

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

$V = \text{const}$ 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 $(\partial T / \partial V)_p$ ga kóbeytemiz hám tómendegi formulanı 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 baylanısqa qálegen ush ózgeriwshige alınıwı múmkin. (10) teńleme ideal gaz jaǵday teńlemesiniń differensial kórinisi bolıp, oǵan kiretuǵın jeke tuwındılar fazalardıń belgili zárúrli ózgeshelikleri menen baylanısqa. Mısalı, deneniń termik keńeyiw koefficienti α jeke tuwındılar menen tómendegishe baylanısqa :

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

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

Basımınıń artıwıw (yamasa gazdıń elastiklik koefficienti) hám izotermik qısılıw γ 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 tuwındıların máńislerin qoysaq, α , β hám γ termik koefficientler arasındadı 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 qısquartıw múmkin hám $p_0=1$ de

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

qatnas kelip shıǵadı. (15) teńleme termik koefficientler arasındadı qatnası kórsetedi hám olardıń ekewi tájiriyyede tabılsa (ádetde α hám β), úshinshisin bul teńlemeden esaplasa boladı.

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

Entalpiya. Tek keńeyiw jumısı atqarılatuǵın processler ushın $V=const$ da integrallasaq, $Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U$ (16)

$p=const$ da (3) ti integrallap, ózgeriw 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 saqlawshı dep te ataydı. Biraq bul termin naduris túsiniw keltirip shıǵarıwı múmkin, sebebi absolyut nolde $dH_0 > 0$, biraq ıssılıq jutılmaydı 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 processtıń ıssılıǵı sistema entalpiyasınıń ózgeriwine teń. ıssılıqtıń 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 processtıń ıssılıǵı jaǵday funksiyası ózgesheligine iye bolıp qaladı, yaǵnıy ol processtıń jolına baylanıslı bolmıstan, sistemanıń baslanǵısh hám aqırǵı jaǵdaylarına baylanıslı boladı. H funksiyasınıń tolıq differensialın tabıw ushın (16) teńlemeni differensiallaymız:

$$dH = dU + p dV + V dp \quad (21)$$

$$dH = \delta Q + V dp = h dp + C_p dT + V dp = (h + V) dp + C_p dT \quad (22)$$

Eger basım ózgermeytuǵın bolsa, funksiyanıń tolıq differensialı tómendegige teń boladı : $dH = C_p dT$ (23)

Entalpiyanıń ózgeriwın kóp jaǵdaylarda ańsatólshw múmkin, sol sebepli bul funksiya termodinamik izertlewlerde keń qollanıladı. Termodinamikanıń teńlemelerinen paydalanıp, entalpiyanıń absolyut mańisin esaplap bolmaydı, sebebi ol óz ishinde ishki energiyanıń absolyut mańisin tutadı.

Termodinamikafizikalıq, texnikalıq hám ximiyalıq termodinamikalarǵa bólinedi. Termodinamika ıssılıq penen jumısı óz-ara ótiw hádiyselerine ańlatatuǵın makroskopik teoriya bolıp tabıladı.

Makroskopik sistema energiyasının özgeriwi ıssılıqyamasajumıskórinisindeanıqlanadı. Aldın ıssılıqhámjumısbir-birinen ózbetinshetúrdékóripshıgılatúgınedi. TekXIX ásirdeń ortalarda ganamakroskopik sistemada ishki energiyanın qandaydafi fizikalıq shamaretinde ámelde ornalıwǵa erisildi. Onıń ushın bolsa, aldın belgisiz bolǵan tábiyǵıyatnızamı - termodinamikanıń birinshı zámınashıw talap etildi. Keyinirek basqa ólshep bolmaytuǵın shamalardan (entropiya, ximiyalıq potensial) paydalanıw zárshiligı paydaboldı. Bunday ólshep bolmaytuǵın shamalardıń termodinamikanıń matematikalıq apparatında keń qollanıwı termodinamika pániniń ayırıqshatárep bolıp, onı úyreniw dijúdá qıyınlastıradı. Biraq, hárbir ólshep bolmaytuǵın shamatermodinamikada ólshenetuǵın shamalardıń funksiyaları retindeanıq belgilengen hám termodinamikanıń barlıq juwmaqların tájiriýbedetekseriw múmkin. Sistema ózgesheliklerinańlatıw ushın arnawlı termodinamik ózgeriwshilerden yamasatermodinamik parametrlerden paydalanıladı. Olar járdemind e ıssılıqhámjumıstıń óz-ara ótiwlerimenen baylanıslı bolǵan hádiyselerfi fizikalıq shamalar arqalı ańlatıladı. Bulardıń hámme simakroskopik shamalar bolıp, molekularardıń úlkentoparınıń ózgesheliklerinańlatadı. Bul shamalardıń hámme sintikkeley ólshep bolmaydı.

Ximiyalıq termodinamikanıń

wazıypası termodinamika nızamların ximiyalıq hám fizikalıq-ximiyalıq hádiyselerge qollawdan ibarat. Ximiyalıq termodinamika, óz gezeginde, klassik (fenomenologik) termodinamika, teń salmaqlıq processlerdiń termodinamikası, statistikalıq termodinamika bólimlerinen ibarat. Termoximiyahám ximiyalıq teń salmaqlılıqlarda ximiyalıq termodinamika táliymatınıń tiykarǵı bólimleri bolıptabıladı. Fenomenologik termodinamikada termodinamikanıń teoriyalıq tiykarları bayanlanadı hám de olardı fizikalıq mashqalalardı sheshiwde qollaw múmkinshilikleri kóripshıgıladı. Statistikalıq termodinamikada negiz statistikalıq fizikanıń bir bólegi bolıp, spektroximiyalıq maǵlıwmatlar járdemindetúrlizatlarđń tiykarǵı termodinamik funksiyaların esaplaw usılları islepshıgılǵanlıǵı sebepli, ximiyalıq termodinamika ushın áhmiyetli bolıptabıladı. Ol statistikalıq mexanika nızamların tiykarlanǵan bolıp, statistikalıq usıllar járdeminderawajlanadı. Teń salmaqlı emes processlerdiń termodinamikası relyativistik termodinamikada ndajaslawpán, lekin házirde naq ámeliy áhmiyetke iye bolıpatır. Qayımsız processlerdiń ulıwmat ermodinamikası házirgeshe kem jaratılmaǵan, biraq ayırımtasıw hádiyseleri ushın barlıq sorawlarǵa júdá isenimli juwaplar alınǵanlıǵı qayımsız processlerdiń zamanagóysızlıqlı termodinamikası islepshıgıw múmkinshiligin berdi. Qayımsız sızıqlı processler termodinamikası klassik termodinamika menensızıqlı nızamlardıń umumlasıwı bolıptabıladı.

Termodinamika páni temperatura, ıssılıq hám ıssılıq penen jumıstıń bir-birine aylanıwı haqqındaǵı pán bolıp tabıladı: «termo»-ıssılıq, «dinamis»-kúsh, jumıs. 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 múmkin. Pánge «termodinamika»niń ornına «termostatika» terminin kirgiziw usınısları da bolǵan, lekin bul usınıslar qabıl etilmesten qalıp ketti. Bul jerde «dinamika» sózi háreketdegi sistemalardı úyreniwdi bildirmeydi, bálki process nátiyjesinde sistema bir teń salmaqlılıq jaǵdaydan ekinshisine ótkende onı termodinamik parametrleriniń ózgeriwın, túrli processlerde orınlangan jumıs, ıssılıq hám ishki energiyanıń ózgeriwın, yaǵnıy sistemadaǵı energiya balansın kórsetedi. Bunnan tısqari, termodinamika processtiń baǵdarın, barıw - barmaslıǵında da kórsetip beredi.

Qaytımlı hám qaytımsız processler ushın termodinamikanıń ekinshi nızamı

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

Eger tek sırtqı basımǵa qarsı mexanik jumıs atqarılsa, $\delta W_{\text{qaytımlı}} = p dV$ (25)

1 mol ideal gaz ushın $\delta Q_{\text{qaytımlı}} = C_V dT + p dV$ (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 shárti

orınlanar edi. Demek, $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T \neq \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ (27)

Sonıń ushın δQ qaytımlı tolıq differensial emes ^{1*}.

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

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

kelip shıǵadı, bul jerde $\delta Q_{\text{qaytımlı}}/T$ - 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 $\delta Q_{\text{qaytımlı}}/T$ ideal gaz ushın jaǵday funksiyası, yaǵnıy entropiyanıń tolıq differensialı bolıp tabıladı

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

Eger matematikalıq kózqarastan termodinamikanıń birinshi nızamı ishki energiya jaǵday funksiyası ekenligi haqqındaǵı juwmaqqa alıp kelse, termodinamikanıń ekinshi nızamı entropiyanıń jaǵday funksiyası ekenligin kórsetedi. Sonı atap ótiw kerek, termodinamikanıń birinshi nızamınıń matematikalıq ańlatpası qaytımlı hám qaytımsız processler ushın birdey qollanılatuǵın bolsa, (31) teńleme tek qaytımlı processler ushın qollanıladı. Bul juwmaq qaytımlı sikllı processte orınlangan jumıs maksimal ekenliginen kelip

shıgadı. (31) teńleme «absolyut temperatura» túsiniǵiniń de anıq mazmunın kórsetiw múmkinshiligin 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 koefficiyenti $\eta=1$ ekenligin de anıqlaydı.

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

(31) teńleme tek ideal gazlar ushın emes, bálki barlıq zatlarǵa tiyisli bolıp tabıladı. Sonıń ushın, bul teńleme hár qanday sistemalarǵa tiyisli bolıp, qaytımlı processler ushın termodinamikanıń 2-nızamınıń matematikalıq ańlatpası bolıp tabıladı. Qaytımlı processler ushın $\delta Q_{\text{qaytımlı}}=0$, sol sebepli

$$dS=0 \text{ hám } \delta S=0$$

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

Eger qaytımlı process sistema jaǵdayınıń shegaralı ózgeriwinde baratırǵan

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

Eger process izotermik bolsa,

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

Aylanba processlerde, hár qanday jaǵday funksiyası sıyaqlı, entropiyanıń ózgeriwi de nolge teń:

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

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

Entropiyanı tártipsizlik ólshemi dep te ataydı: zat qanshellilik tártipsiz bolsa, onıń entropiyası sonsha joqarı boladı.

Qaytımsız processler ushın termodinamika ekinshi nızamınıń matematikalıq ańlatpasın shıǵaramız. Birinshi jaǵdaydan ekinshi sistemaǵa qaytımsız hám

qaytımlı processler arqalı ótsin. Termodinamikanıń 1-nızamına tiykarlanıp, qaytımsız hám qaytımlı processler ushın

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

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

kórinistegi teńlemelerdi jazsatuǵın bolsaq hám aylanba process ushın (37) den (38) di ayırıp taslasaq: $\delta Q_{\text{qaytımsız}} - \delta Q_{\text{qaytımlı}} = \delta W_{\text{qaytımsız}} - \delta W_{\text{qaytımlı}}$ (39)

ańlatpanı alamız. Bul ańlatpa 0 ga teń, úlken yamasa kishi bolıwı múmkin. Eger eki process (tuwrı hám keri) qaytımlı bolsa, (39) teńleme nolge teń boladı, sebebi qaytımlı processti tuwrı hám keri baǵdarlarda ótkerilgende sistemanıń ózinde de, qorshaǵan -ortalıqta da hesh qanday ózgerisler bolmaydı.

Eger (39) teńlemenıń eki tárepi nolden úlken bolsa, aylanba processtiń birden-bir nátiyesi qorshaǵan -ortalıqtan ıssılıqtıń jutılıwı hám sistema tárepinen ekvivalent muǵdarda jumıs atqarılıwı boladı, yaǵnıy ıssılıqtıń jumısqa tolıq ótiwi gúzetiledi, bul bolsa termodinamikanıń 2-nızamına qarsı bolıp tabıladı (Tomson). Eger (39) teńlemede eki tárep nolden kishi bolsa, bul jaǵdayda termodinamikanıń 2-nızamına qarsı bolmaydı, sebebi birden-bir nátiye jumıstıń ıssılıqqa tolıq ótiwi boladı. Solay etip, 2-nızamnıń tikkeley nátiyesi hám processlerdiń qaytımsızlıǵın belgileytuǵın 2 teńsizlik tómendegiler bolıp tabıladı:

$$\delta Q_{\text{qaytımsız}} < \delta Q_{\text{qaytımlı}} \quad \text{yaki} \quad Q_{\text{qaytımsız}} < Q_{\text{qaytımlı}} \quad (40)$$

$$\delta W_{\text{qaytımsız}} < \delta W_{\text{qaytımlı}} \quad \text{yaki} \quad W_{\text{qaytımsız}} < W_{\text{qaytımlı}} \quad (41)$$

(41) den hár qanday qaytımsız processlerdiń jumısı barlıq waqıt qaytımlı processtiń jumısınan kishi bolıp tabıladı (sistemanıń birdey baslanǵısh hám aqırǵı jaǵdayları ushın). Sonıńushın qaytımlı processlerdegi jumıstı maksimal dep ataydı: $\delta W_{\text{qaytımlı}} = \delta W_{\text{max}}$ hám $W_{\text{qaytımlı}} = W_{\text{max}}$ (42)

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

Qaytımsız processteberilip atırǵan ıssılıq penen entropiyanıń ózgeriwi arasındaqı qatanstı tabamız. Qaytımsız processtege ıssılıq qaytımlı processtege den

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

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

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

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

Izotermik qaytımsız processlerde ($T = \text{const}$ de T_{ni} integral astınnan shıǵarıw múmkin): $dS > \frac{\delta Q_{\text{qaytımsız}}}{T}$ hám $T\Delta S > Q_{\text{qaytımsız}}$ (46)

Qaytımsız processlerdi tutatuǵın aylanba processler ushın

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

(43)-(47) teńsizlikler qaytımsız processler ushın termodinamika ekinshi nızamınıń ańlatpası bolıp tabıladı. Qaytımsız processler ushın termodinamikanıń ekinshi nızamı entropiyanıń bar ekenligi hám artıp barıwı nızamı bolıp tabıladı.

Qaytımlı hám qaytımsız processler ushın

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

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

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

qaytımlı processte $dS_i=0$ boladı.

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

«Izolyasiyalangan sistema» túsiniǵiniń 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 izolyasiyalangan sistemada processler $U=const$ da baradı. Izolyasiyalangan sistemadaǵı teń salmaqlılıq sharayatın $dS \geq 0$ hám $\Delta S \geq 0$ ańlatpalarǵa qaray, matematikalıq kózqarastan, ózgermeytuǵın energiya hám kólemdegi entropiya -

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

nıń maksimumı shárti kórinisinde jazıw múmkin.

Túrli processlerde entropiyanıń ózgeriwi. Túrli processlerdegi entropiyanıń ózgerislerin esaplaw ushın, onı sistemaniń basqa parametrleri menen baylanısıwın tabıw zárúr. Termodinamikanıń ekinshi nızamı teńlemesine muwapıq process ıssılıǵı $\delta Q = TdS$. Bunı termodinamikanıń 1-nızamı teńlemesine qoysaq, $TdS = dU + pdV$ yamasa $dU = TdS - pdV$ (54)

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

(54) hám (55) teńlemelerden hesh qanday boljawlırsız bir qatar juwmaqlar alıw múmkin. Entropiyanı sistemaniń basqa parametrleri menen (p, V, T) baylanıstırıwshı ańlatpalar menen tanısamız. Ózgeriwshiler retinde S, V, T lardı qabıl etemiz: $\varphi(S, V, T) = 0$ (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,

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

Alınǵan 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 :

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

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

(61) teńleme ($T = \text{const}$) sistemaniń izotermik keńeyiwinde entropiyanıń artıwın esaplawǵa múmkinshilik beredi:

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

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

$$\text{bunnan} \quad 61 = R \ln V + S_0 \quad (63)$$

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

Ideal gazdıń izotermik keńeyiwinde entropiyanıń artıwın

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

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) teńlemenini 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 alsaq bul teńlemelerden ideal gazdıń izotermik keńeyiwinde entropiyanıń 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

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

teńlemenini alamız. Eki ideal gazlardıń óz-ara diffuziyası ushın (yaǵnıy ideal gazlar eritpesiniń payda bolıw procesi ushın) entropiyanıń ózgeriwini kórip shıǵamız. Diffuziya qaytımsız process bolıp tabıladı. Ondaǵı entropiyanıń ózgeriwini esaplaw ushın hár bir gazdıń baslanǵısh V_1 yamasa V_2 kólemnen aqırǵı $(V_1 + V_2)$ kólemge shekem qaytımlı izotermik keńeyiwindegi entropiya ózgerislerin esaplaw kerek. Bunda (69) teńlemeleden 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)

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

(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 ($T=\text{const}$) ushın, mısalı, fazalıq ótiw ushın $\Delta S = \frac{Q_{qaytimli}}{T}$ teńlemeden

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

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

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

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

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

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

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

$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S$ tıń ma`nisin (81) teńlemege qoyıp, ΔS lerdı 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 waqıtkemeyedi, sebebi $-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p < 0$.

$$\text{Jeke halda ideal gaz ushın sol sebepli , } S = S_0 - R \ln p \quad (84)$$

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

S penen T arasındaǵı qatnastı tabıw ushın, yaǵnıy $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ 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 :

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

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

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

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

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

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

Termodinamikanıń úshinshi nızamı. Termodinamikanıń úshinshi nızamınan matematikalıq ańlatpası tómendegishe:

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

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

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

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

juwmaq kelip shıǵadı.

Bizge belgili, termodinamikanıń birinshi hám ekinshi nızamlarınan differensial teńlemelerinen termodinamik funksiyalardıń tek ǵana qanday ózgeriwın esaplaw múmkin, biraq olardıń absolyut mánislerin esaplaw bolmaydı. Termodinamik teńlemelerdi integrallaw nátiyjesinde payda bolatuǵın integrallaw turaqlısın termodinamikanıń eki nızamı tiykarında anıqlap bolmaydı. Sol sebepli termodinamika nızamlarına qosımsha 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 tabıladı. $\frac{dW}{dT} = \Delta S$ bolǵanı ushın boladı, sonday eken, $T=0$ de kondensatsiyalangan sistemalardaǵı barlıq processler entropiyanıń ózgeriwisiz baradı. Nernsttiń 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 tariypledi: individual kristall zattıń ideal qattı dene kórinisindegi entropiyası absolyut nolde nolge teń bolıp tabıladı. 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 múmkinshilik berdi.

Nernsttiń ıssılıq teoremasın, yaǵnıy termodinamikanıń úshinshi nızamın Plank postulatınıń jemisi (yamasa Plank postulatınan kelip shıǵatúǵın juwmaq) dep qaraw múmkin. Sonday eken, Plank postulati Nernst teoremasına qaraǵanda keńlew termodinamik ulıwmalastırıw bolıp tabıladı. Plankniń bul shaması (postulati) tájiriyyede tastıyıqlanadı hám statistikalıq kózqarastan tiykarlanadı. Haqıyqattan da absolyut nolde ideal kristall tordıń túyinlerinde bólekshelerdiń jaylasıwı bir ǵana tártipte bolıwı múmkin, sonday eken, bunday jaǵdaydıń termodinamik itimallıǵı 1 ge teń. Sonıń ushın Bolsmanga qaray, sistemanıń entropiyası nolge teń. Statistikalıq termodinamikanıń postulatlarınan termodinamikanıń ekinshi nızamı juwmaq bolıp shıǵadı. Statistikalıq termodinamikanıń tiykarǵı

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

termodinamikanıń ekinshi nızamınıń tiykarǵı funksiyası -entropiyanı (S) statistikalıq termodinamikanıń tiykarǵı birliǵi -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 molekularardıń tek bir ǵana bólistiriliwi arqalı ámelge asırılıwı múmkin. Sonday eken, statistikalıq termodinamikanıń tiykarǵı teńlemesi absolyut nolde $S_0=0$ ekenligin kórsetedi.

Plank postulati túrli zatlar entropiyalarınıń absolyut mánisin esaplawǵa múmkinshilik beredi.

$(\frac{\partial S}{\partial T})_p = \frac{C_p}{T}$ teńlemenini 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 $\lim_{T \rightarrow 0} C_p \rightarrow 0$ ekenligi kelip shıǵadı. Eger bul shárt atqarılmasa $T=0$ de (97) teńlemede integral astındaǵı ańlatpa sheksizlikkeumtıladı. Plank postulati boyınsha bolsa, $T \rightarrow 0$ de entropiya da nolge umtılıwı shárt. Sonday eken, $T=0$ de $S_p=0$ bolar edi, bunıń bolıwı múmkin emes, sonday eken, hesh qanday processler temperaturanı absolyut nolge shekem páseyte almaydı. Bul absolyut nolge erise almasıq principi bolıp, bul princip tómendegi menen baylanıslı : barlıq zatlardıń ıssılıq sıyımlılıqları absolyut nolge jaqınlasqanda 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 xojalıǵında, sanaatta, meditsinada qollanılatuǵın ximiyalıq zatlardıń kóp túrliligi, olardıń sapasına qoyılatuǵın talaplardıń júdá qatań belgilenileniwi analitikalıq ximiyanıń aldına úlken wazıypalar qoyadı hám bul pánniń kúshli rawajlanıwına alıp keldi. Hár túrli zatlardı analizlew ushın ásirese fizikalıq hám fizika-ximiyalıq izertlew usılları ayrıqsha áhmiyetke iye bolıp esaplanadı. Fizikalıq hám fizika-ximiyalıq izertlew usıllarında analitikalıq signaldı elektron ásbaplar járdeminde baqlaw, jazıp alıw imkaniyatı bolǵanlıqtan bul usıllar járdeminde ilimiy izertlewlerde hám óndiriste, texnologiyalıq protsesslerde zatlardıń sapası avtomat (üziliksiz) túrde tekserip turıladı.

Fizikalıq hám fizika ximiyalıq analiz usıllarınıń túrleri júdá kóp, olardı tiykarınan tómendegishe bólip qaraw mümkin:

1. Spektral (optikalıq) analiz usılları
2. Elektroximiyalıq 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 spektroskopiyalıq analiz usılları.

Qollanılatuǵın tarawları

- Ximiya-texnologiyalıq protsesslerdiń optimal jürisi hám shıǵarılatuǵın ónimniń sapası kanaatlandırırarlı dárejede bolıwı ushın protsesstiń hár-bir basqıshın analitikalıq qadaǵalap turıw
- Ximiya hám ximiyalıq texnologiya tarawında ilimiy jumıslar ótkeriwde alınǵan payda bolǵan zatlardıń quramın, dúzilisin anıqlaw, aralaspalardıń reaksiya ónimleriniń tazalıǵın tekserip kóriw
- Minerallar silikatlar paydalı qazılma baylıqlar, metallar organikalıq hám organikalıq emes zatlardıń analizi.
- Qorshaǵan ortalıq, atmosfera, gidrosfera litosfera analizi.
- Azıq awqatlıq zatlardıń sapasın, standart hám sanitariyalıq talaplarǵa juwap beriwin tekseriwde

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

Analiz usıllarınıń sezgirliǵi

Titrimetriya	$10^{-1}\%$
Gravimetriya	$10^{-2}\%$
Fotokolorimetriya	10^{-2} $10^{-5}\%$
Elektroximiyalıq analiz	10^{-4} $10^{-7}\%$
Fluorometriya	10^{-5} $10^{-7}\%$

Radioximiyalıq analiz, mass spektroskopiya	10^{-8} $10^{-9}\%$
Neytron aktivatsiyalı analiz	10^{-8} $10^{-9}\%$

Fizika ximiyalıq analiz usullarında qollanatuğın tiykarğı túsınıklar

1. Analitikalıq signal

- Qandayda bir zattı anıqlaw ushın, sol zattıń ózine tán bolğan bir qásiyetin anıqlaymız yamasa ólsheymiz. Bul ólshenetuğın shama analitikalıq signal dep ataladı. Analitikalıq signal ushın qoyılatuğın shártler: Olar zattıń sıpatın yamasa onıń muğdarın ólshew ushın jaramlı bolıw kerek. Mısalı zattıń konsentratsiyasını anıqlaw zárúr bolsa analitikalıq signal menen zat konsentratsiyası arasında tuwrı sıızıqlı baylanıs bolıw kerek. Hár bir usıldıń ózine tán ózgesheligi bolğanlığı sebepli, zatlardıń analizinde analitikalıq signaldıń túrleri kóp.
- Fotometriyada – nur intensivligi.
- Spektrofotometriyada – tolqın uzınlıǵı hám optikalıq tıǵızlıq
- YAMR, PMR – ximiyalıq jıljıw
- Potensiometriyada – elektrod potensial.
- Konduktometriyada – elektr ótkizgishlik.
- Voltamperometriyada – $E_{1/2}$ hám tok kúshi.
- Mass spektroskopiyada – massa-fragmentler massası.
- Rentgenstrukturalıq analizde – rentgen nurları difraksiyası.
- Termikalıq analizde – temperatura hám massa azayıwı.

2. Fizika ximiyalıq izertlewerde qollanılatuğın usullar.

1. Tuwrıdan tuwrı ólshew.
2. Standart qosımtalar
3. Graduırovkalaw grafigi.
4. Kirgizilgeni – anıqlanǵanı.

Analizdiń optikalıq usılları

Emission spektral analiz tekseriliwshi zat puwlarınıń emission spektorların (nur taratıw yamasa nurlanıw srektorların) úyreniwge tiykarlanǵan. Bul usıl zattıń element quramın zat quramına qanday elementler kirgenligin anıqlawǵa imkan beredi.

Jalın spektrofotometriyası yamasa jalın fotometriyası emission spektral analizdiń bir túri bolıp, tekserilip atırǵan zat elementleriniń hálisizrek qozǵatıw tásirinde payda bolıwshı emission spektorların tekseriliwine tiykarlanǵan.

Atom-absorbsion spektrofotometriyalıq analiz usılı jalın gazlerinde metall ionlarınıń erkin atomlarına sol elementke tán tolqın uzınlıǵındaǵı jarıqlıq energiyasını jutiwǵa tiykarlanǵan.

Fotokolorimetriyalıq usıl anıqlanıp atırǵanda zat tárepinen nurdın jutılıwı ótkeriliwi yamasa jayılıwın anıqlawǵa tiykarlanǵan.

Geypara reńsiz yamasa reńli ionlardı basqa ionlarǵa yamasa organikalıq birikpe menen óz-ara tásirleńgende reńli biripeler payda bolıwına tiykarlanǵan.

Analizdiń lyuminessent yamasa fluessent usılı zattıń ultraiolet nurlar menen nurlantırılǵanda olardan tarqallıwshı kóriniwshi nurlardıń intensivligin anıqlaw (fluouessensiya) mýmkin.

Turbidimetriyalı reñsiz qattı bóleksheleri tárepinen jutılıwshı nurdıń intensivligine ólshewge tiykarlanǵan.

Muǵdarlıq analizdiń turbidimetrikalıq usılları kolorimetrikalıq usılınan júdá jaqın turadı. Bul usıl kolorimetrikalıq usılınan sonı menen birge ajralınadı, olarda qıyın eriytuǵın birikpeler payda bolatuǵın reaksiyalardan paydalanılınadı, bunda eritpeniń «ılaylanıw» intensivligin tiyisli standart eritpesinin «ılaylanıwı»menen salıstırıp kórip, anıqlanıp atırǵan elementtiń muǵdarı anıqlanadı.

Turbidimetrikalıq anıqlawlarda eritpeden ótiwshi jarıqlıq tekseriledi, yaǵnıy eritpeden ótken jarıqlıq itensivliginiń eritpege qattı fazanıń belgilibóleksheleri barlıǵınan kemeyiwi kúzetiledi. Bul usıldan ayrıqsha nefelometrikalıq anıqlawlarda eritpeniń jarıqlıq aǵımına perpendikulyar jóneliste qaraladı. Sonday etip, bul hálde faza bóleksheleri tásirinde tarqalǵan jarıqlıq intensivligi kúzetiledi. Gúzetiw usılına qarap, kolorimetriyani vizual kolorimetriya hám fotokolorimetriya degen eki bólimge bólinedi.

Vizual kolorimetriyada alınatuǵın nátiyjeler anıqlıǵı málim dárejede eritpe reñinedegi awzına ayırmashıǵın da bayqap alıw múmkin. Kózdiń sharshaǵanlıǵın da analiz nátiyjesiniń anıqlıǵına úlken tásir kórsetedi hám qátege alıp keliwi múmkin.

Fotokolorimetrikalıq analiz metodı, vizual kolorimetriyaǵa qaraǵanda, ob'ektivraq usıl, sonıń ushın bul usıl anıq nátiyjeler bere aladı. Fotokolorimetriyaniń vizual kolorimetriyaǵa eń muhim artıqmaslıǵı bul metod analitikalıq kóziniń sharshawdan azat qılıp, onıń jumısın jeñillestiredi.

1. Spektrokopiya

- Elektromagnit tolqın dúzilisi.
- Úziliksiz hám diskret spektr.
- Spektroskopiyada qollanılatuǵın elektromagnit tolqınlar.
- Optikalıq tıǵızlıq. Zatlardıń nur jutıwı.
- Lambert-Buger-Ber nızamı hám onnan shetlew.
- Nur deregi.
- Monoxromatorlar.
- Detektorlar.
- Kolorimetrler.
- Fotometrler hám spektrofotometrler.
- Jutılıw spektrleri

Hártúrlifiz-

ximiyalıq analiz usıllarında qollanılatuǵın elektromagnit tolqınlar hám olardıń ólshembirlikleri haqqında qısqashamaǵlıw matlar 1-keste de kórsetilgen.

1-keste.

	Izertlenetuǵın spektr	Jiyilik, Gs.	Tolqın uzınlıǵı,	Nur tábiyatı	Usılda qollanatuǵın ólshem birlikleri
1	Y Adro 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, kórinetuğın nurlar	eV
4	Elektronniñ ótiwleri	$10^{14}-10^{16}$	3 nm – 700 nm		Nm
5	Molekuladağı terbelisler	$10^{12}-10^{14}$	3 mkm – 3 mm	IK nurlar	Sm^{-1}
6	Molekuladaniñ 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

Zatlardıñ nur shıǵarıw spektri payda bolıwı. Zatlardıñ atomları hám molekularınıñ belgili bir sheklengen energetikalıq qáddileri boladı. bul energetikalıq qáddilerdiñ eñ tómengisi tiykarǵı jaǵday bolıp esaplanadı. Eger zatlarǵa sırttan qızdırıw, elektr razryadı, nurlandırıw nátiyjesinde energiya berilse onda bundaǵı molekular berilgen energiyanı qabıllap alıp qozǵan jaǵdayǵa ótedi.

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

Qozǵan jaǵdaydaǵı molekular júdá az waqıt jasadı hám ózinen artıqmash energiyanı bólip shıǵarıp qaytadan tiykarǵı jaǵdayǵa qayıp keledi. Bólinip shıqqan ernergiya elektromagnit tolqın túrinde shıǵadı. Bul jerdegi molekulardıñ energetikalıq qáddileri bir birinen az parq etetuǵın bolsa onda olardan shıǵıp atırǵan nur túrindegi energiya da bir birine tuwra keledi, bólinip shıǵıp atırǵan nur diskret spektrge iye boladı.

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

Diskretspektrgaztárizlijaǵdaydaǵı zatlardanpaydaboladı. GazjaǵdaydaAtomhám molekulardıñ barlıǵı keñisliktebirtegisbólisterilgen, sonlıqtanbulatomlarda, molekulardaelektronlardıñ energetikalıq ótiwleribir-birinensáykeskeledi.

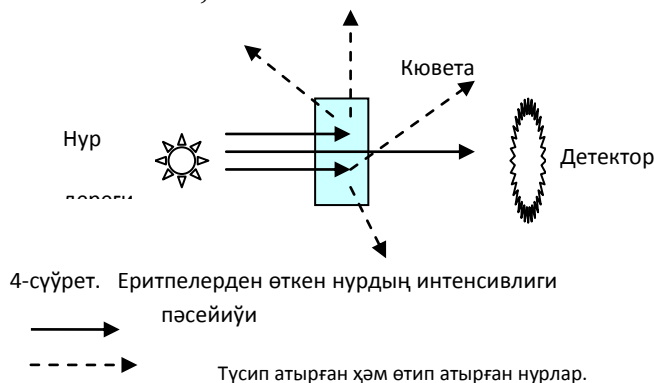
Úziliksizspektrsuyıqhámqattı zatlardan shıǵadı. Qattı hám suyıqjaǵdaydaǵı zatlardıñ molekuları hártürlijaǵdaydaornalasaq. Olardıñ sırtqı betindegi, aralıqatomhám molekulardıñ energetikalıqqáddileribirbirinenparqetedi. sonlıqtanbulatomlardaenergetikalıqqáddilerdiñ ózgeriwenergiyası hártürlienergiyaǵaiyefotonlarǵasáykeskeledi.

Zatlardı nurjutıwspektrleri. Belgilibi roblasttaǵı nurdı, mısalı ushın 200 nmdenbaslap 700 nmgeshekemginurlardı monoxromatorarqalı ótkeriliponıñ tolqınuzınlıqların (λ) absissakósherine, sáykestürde, usı tolqınuzınlıǵındaanıqlanannurjutılıwmánisin (molyarjutıwkoefitsienti ϵ) ordinatakósherinejaylastırıpgrafiksızsaq, paydabolǵaniymeksızıqzattıñ UFspektrideitaladı. DemekUFspektrde $\lambda - \epsilon$ kórsetiledi. Sáykestürdezattıñ basqaspektrleridealınadı, IKspektrde (tolqınсанı – nurjutıw), YAMR, PMR,

EPRspektrlerde (ximiyalıqılıw – signalı intensivligi), Mass-spektrde (Fragmentlermassası – signalintensivligi).

Zatlardıń nurjutıwı

Egerzatlardıń molekulasınaenergiyaberilgendeolbelgilimuǵdardaenergiyajutıpqozǵanjaǵdayǵa ótedi. Bunı eritpeden ótkenjaqtılıqnurınıń intensivligipáseyiwitürindebayqawmümkin. Biraqmolekulalarbulnurlardı ùziliksiztùrdejutabermeydi. Alazǵanawaqıttansoń bulnurbólinipshıǵadı, biraqbólinipatrǵannurdıń baǵıtı qálegentárepkeqaraybaǵdarlanıwı mümkinbolǵanlıǵı sebeplidetektorǵakeliptùskennurdıń intensivligiazayadı. Bulprinsiplerdenpaydalanıpbırqanshafotoelektrokolorimetr ásbapları soǵılǵanmısalı FEK, KFKh.t.b.



Fotoelektrokolorimetrlerde nur deregi retinde tiykarınan volfram lampalar qollanıladı. Lampadan shıǵatuǵın nurlardı monoxromator retinde paydalanatuǵın svetofiltrlerden ótkeredi.

Spektrofotometrlerde bolsa monoxromator retinde shiyshe, kvars yaki bolmasa natriy xloridinen islengen prizmalar, sanday aq difraksiyalıq reshetkalar qollanıadı. Bul monoxromatorlardıń svetofiltrlerden artıqmashlıǵı nur dereginen shıǵatuǵın keń diapazondaǵı nurlardıń ishinen kishi oblasttı ajratıwında bolıp esaplanadı (1- sùwret).

Kalorimetrler

Kolor – reñ, metr - ólshem mánislerin bildiredi. Kolorimetrlerde zatlardıń konsentratsiyasın olardıń eritpeleriniń reñine qaray otırıp anıqlaydı. Bul jerde detektor adam kózi al adam miyi detektor hám kayta islewshi ùskene retinde paydalanıladı. Biraq kóz benen bir birine jaqın bolǵan reñlerdi ajratıw qıyın, sonlıqtan konsentratsiyanı anıqlaw ushın berilgen zattıń standart eritpeleri paydalanıladı hám bul eritpeler reñine salıstıra otırıp anıqlanatuǵın zattıń konsentratsiyasın ólsheymiz. Ápiwayı vizual kolorimetrler oqıw protsessinde hám ayırım ápiwayı analizlerde bùgingi kùnge shekem qollanıp kelmekte mısalı ushın ósimlik maylarınıń dáslepki shıqqan fraksiyalarınıń ishindegi patashlıqlardı anıqlaw ushın paxta mayın shıǵarıwshı zavodlarda «Svetomer» markalı kolorimetrler qollanıladı.

Ultrafiolet spektroskopiya

- Lambert – Buger – Ber nızamı
- Fotokolorimetriya

- Lambert – Buger – Ber nızamınan shetlew.
- Molyar jutıw koeffitsienti.
- Graduirovkalaw grafıgi.

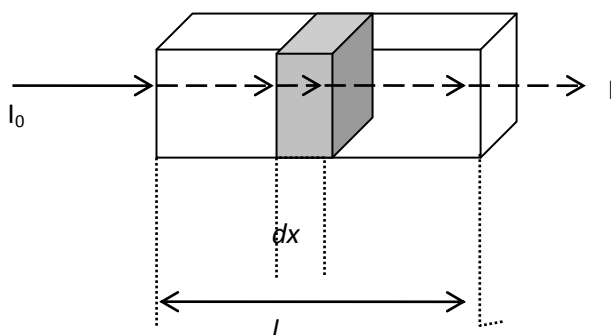
Absorbsiyalıq analizde muğdarlıq xarakteristikani kórsetetuğın nızamlıq spektrdiñ barlıq oblastları ushın orınlı boladı. Belgili qalıñlıqtağı nur jutıwshı ortalıqtan ótip atırğan nurdıñ intensivliginiñ kemeyiwi Lambert – Buger – Ber nızamı menen tómendegishe anıqlanadı.

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

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

Lambert – Buger – Ber nızamı bir neshshe nur jutıwshı komponentleri bar eritpe ushın da orınlı boladı (SHárti bul komponentler óz ara tásir etisip ketpeytuğın bolsa). Ulıwma optikalıq tıǵızlıq eritpe ishindegi komponentlerdiñ barlıǵınıñ optikalıq tıǵızlıqları jıyındısına teñ boladı.

$$A_{\text{ulıwma}} = A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_n = \varepsilon_1 l c_1 + \varepsilon_2 l c_2 + \varepsilon_3 l c_3 + \dots + \varepsilon_n l c_n$$



2-сүүрет. Концентрациясы с моль/л болған нур жутыўшы зат еритпесинде l қалыңлықтағы қабатта дәслепки интенсивликтиң I_0 кемейиўи.

Lambert – Buger – Ber nızamı boyınsha nur jutılıwın 2-sùwretten túsindirip ótetuğın bolsaq, eritpeni bir neshshe dx qalıñlıqtağı bólimlerge ajratıp alamız. Hár bir ajratılğan bólim mısalı ushın jaqtılıq nurın 10 ese kemeytetuğın bolsın. Sonda dáslepki nur intensivligine I_0 salıstırǵanda - birinshi bólimnen ótkende 10 ese kem nur ótedi, ekinshi bólimnen ótkende 100 ese kem ótedi, 3 - bólimnen ótkende 1000 ese kem nur ótedi hám t.b. bunnan eritpe qalıñlıǵına baylanıslı nur jutılıw arasında logarifmlik qatnas bar ekenin kóremiz. Tap usı taqılette eritpe salınǵan ıdıstıñ uzınlıǵı l diñ ornına erigen nur jutıwshı zat konsentratsiyasın paydalansaқ kotsentratsiya menen optikalıq tıǵızlıq arasında logarifmlik qatnas bolatuǵınlıǵın kóremiz.

Fotoelektrokolorimetriyada birdey ólshemdegi eki kyuvetalarǵa eritpe hám eritkish salınadı, bul ekewiniñ optikalıq tıǵızlıǵı ólshenip olardıñ ayırması anıqlanadı bul ayırma erigen zattıñ konsentratsiyasına baylanıslı boladı. Demek bul usıl járdeminde muğdarlıq analiz ótkerip erigen zattıñ konsentratsiyasın anıqlaw mümkin.

Lambert – Buger – Ber nızamınan shetlew. Optikalıq tıǵızlıqtı ólshew usılı tómendegi jaǵdaylarda natuwrı nátiyjeler beriwı mǘmkin.

1. Bul nızam suyılıtırılǵan eritpelerde anıq orınlanadı. Eritpe konsentratsiyası artıwı menen jaqtılıqtı sındırıw koeffitsienti n ózgeredi. 0,01M den joqarı konsentratsiyalarda erigen zat molekulları bir birine jùdá jaqın jaylasqan boladı, bul da óz gezeginde Ber nızamınan shetlewge alıp keledi.
2. Ximiyalıq tásirler. Eritpede erigen zatlardıń molekulları eritkish penen tásir etisip basqa bir zat molekulların yaki ionların payda etiwı mǘmkin. Payda bolǵan zatlardıń nur jutıwı basqa oblastta bolıw itimallıǵı bar bolǵanlıqtan LBB nızamınan shetlewge ushıraydı.
3. Instrumentler qáteligi. Optikalıq tıǵızlıqtı úyreniw ushın paydalanatuǵın úskenerlerde anıq monoxromatik nur alıw qıyınǵa tusedi. Tiykarǵı ólshep atırǵannan basqa tolqın uzınlıqtaǵı nurlar eritpeniń basqa komponentleri menen tásir etiskenlikten aqırǵı nátiyjege tásir etedi.

Spektrofotometriya.

- Molekulalarda elektronlarınıń energetikalıq qáddi.
- Xromoforlar.
- Spektroskopiya usıllarında spektrlerdiń túrleri hám olardı sızıwdaǵı belgilewler.
- UF spektr.
- Spektrofotometrdiń dúzilisi.

Molekulalar hám atomlardıń energetikalıq qáddileri belgili bir diskret mánislerde bolǵanlıqtan zatlar arqalı nur ótkende nurdıń barlıǵı birden jutıla bermesten, molekullardıń energetikalıq ótiw energiyasına teń muǵdardaǵı energiyaǵa iye fotonlar ǵana jutıladı. Bul qubılıs spektrofotometriya usıllarında anıq kórinedi.

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

Ultrafiolet spektrofotometriyada – ultrafiolet hám kórinetuǵın oblast nurlarınıń izertlenetuǵın zat tárepinen jutılıwın úyrenedi.

Paydalanıwǵa qolaylı bolıw ushın spektrofotometriyada absissa kósherine tolqın uzınlıqları, ordinata kósherine optikalıq tıǵızlıq qoyıladı. Bunnan basqa

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

Jaqtılıq nurı prizmadan yamasa difraksiyalıq reshetkadan ótkende tolqın uzınlıqlarına sáykes túrde tarqalıp spektr payda etedi. Endi bul spektrde jaylasqan

nurlardı bir shetinen baslap ekinshi tárepine shekem anıqlanatuğın zat arqalı ótkizsek hám bul ózgeris waqıtında zattan ótip atırğan nur jutılıwın ólshep barsaq, onda nurdıñ tolqın uzınlıǵına sáykes türde jaqtılıq jutılıw iymekligin alamız.

Spektrofotometriya járdemide zatlardıñ qaysı oblasttaǵı qaysı tolqın uzınlıǵına sáykes keletuğın nurlardı kóbirek yaki azıraq jutıp atırğanın anıqlaw imkaniyatına iye bolamız. Joqarıda aytıp ótkenimizdey atom hám molekular tek ğana belgili bir diskret energetikalıq qáddilerge ekenligin esapqa alsaq onda bul usıl járdemide alınǵan maǵlıwmatlar zattıñ sapalıq qásiyetlerin anıqlap beretuğınlıǵın kóremiz. Zatlardıñ molekularlarınıñ energetikalıq qáddileri bir biriniñ qásiyetlerin tákiralamaytuğın bolǵanlıqtan hár túrli zatlardıñ spektrofotometriyalıq analizin alıw ushın zárúr bolǵan spektr oblastı isletiledi. Mısalı organikalıq birikpelerdiñ sıpat analizi ushın infraqızıl spektroskopiya, al organikalıq emes zatlar hám kompleks birikpelerdi analizlew ushın ultrafiolet spektroskopiya qollanıladı.

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

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

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

Zatlardıñ ultrafiolet spektrin úyreniw ushın vodorodlı lampa qollanıladı, bul lampa kvarts ıdıs ishine eki elektrod túsirilgen hám tómen basımda vodorod gazı toltırılǵan lampa bolıp, bunda elektr dugası payda boladı, shıǵatuğın nurdıñ uzınlıǵı 190 – 360 nm átirapında boladı.

Kvarts prizmadan ótken UF nurdan monoxromatik nur ajratıp alınadı. Bul nur anıqlanatuğın zat eritpesinen ótkerilip onıñ optikalıq tıǵızlıǵı ólshenedi. Berilgen zattıñ optikalıq tıǵızlıǵınıñ jiberilip atırğan tolqın uzınlıǵına baylanısın kórsetetuğın iymek sızıq UF spektr (8 – sùwret) dep ataladı.

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

Infraqızıl spektroskopiya

- Molekulalardıñ ulıwma energiyası, energetikalıq ótiwleri.
- Infraqızıl nurdıñ energiyası tolqın uzınlıǵı tolqın sanı.
- IK spektr haqqında ulıwma túsiniq.
- IK spektrofotometrlerdiñ dúzilisi.
- Molekuladıñ terbelisleri, aylanısı.
- Ayırım funksional gruppalardıñ terbelis energiyaları.

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

tolqınlar mánisi anıqlanğan hám spravochniklerde berilgen boladı. Organikalıq birikpelerdi IK spektr járdeminde analizlegende bundağı qaysı tolqın uzınlıǵında nur jutılıw bar ekenligi anıqlanıp bunıń qaysı baylanısqa tiyisli ekenligi anıqlanadı.

IK-spektroskopiya usılı menen zatlardı analizlew tártibi tómendegishe:

Arnawlı elektrlik úskeneler hám mexanizmler járdeminde infraqızıl oblasttağı nurlar monoxromatordan ótip detektorǵa barıp tusedi. Ózi jazıp turıwshı qurılmanıń «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 sanındağı nurdıń intensivligi detektor járdeminde ólshenip ol ózi jazıwshı qurılmanıń «U» kósherine beriledi. Eger monoxromator menen detektordıń arasına izertlenetuǵın zattı jaylastırsaq, onda zattıń molekulasındağı valent terbelisleri esabınan IK-spektrdiń ayırım bólimlerinde nurlardıń jutılıp atırǵanın seziw mümkin. Diagamma qaǵazında «X» kósheri boylap tolqın sanı hám «U» kósheri boylap nurdıń ótiwi (protsentlerde) jazılǵan grafik úyrenilip atırǵan zattıń IK spektri dep ataladı. IK spektrde hár bir zattıń molekulasındağı ximiyalıq baylanıslarǵa, ózine tán bolǵan

Solay etip IK spektr tolıq úyrenilgen soń zattağı barlıq ximiyalıq baylanıslar haqqında maǵlıwmat alamız.

erbelislerdiń jiyiligi v mexanika kursınan tómendegishe anıqlanatuǵınlıǵı belgili

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

Molekulalardıń eki atomı arasındağı terbelis energiyası tolqın uzınlıǵı 1 – 15 mkm bolǵan infraqızıl nurlarǵa sáykes keledi (tolqın sanı boyınsha 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 jutıladı. Molekulalardıń bul qásiyeti IK spektroskopiyaǵa tiykar boladı.

Joqarıdağı súwrette 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 nurlardıń fotonları energiyalarına sáykes keledi. Demek molekulalardıń terbelmeli háreketlerin joqarı qáddige ótkeriw ushın 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. Toyınǵan, toyınbaǵan 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 sm^{-1}

C-X. 780 – 490 sm^{-1}

C-Cl 550-850 sm^{-1}

C-Br 515 – 690 sm^{-1}

C-I 500-600 sm^{-1}

C-F 730 – 1350 sm^{-1}
 O-H 3200-3600 sm^{-1}
 Birlemshi OH 3640 sm^{-1}
 Ekilemshi OH 3630 sm^{-1}
 Ûshlemshi OH 3620 sm^{-1}
 Fenolda OH 3610 sm^{-1}
 Polimerlerde OH 3400 – 3200 sm^{-1}

Elektron paramagnet rezonansı (EPR) hám yadro magnet rezonansı (YAMR)

- Magnit momenti, magnet kvant sanı.
- Molekula, atomlarda magnetlik qásiyetlerdiñ payda bolıwı.
- Magnit maydanına jaylasqan yadronıñ energiyaları.
- YAdrolarda magnetlik rezonans qubılısı payda bolıwı.
- YAMR signalları, signaldıñ intensivligi hám sanı.
- YAMR spektrografınıñ dúzilisi.
- Protonlardıñ ekranlanıwı.
- Ximiyalıq jılıwhámonıñ belgileniwi.
- YAMR de ishki standart, oğan qoyılatuğın talaplar.
- YAMR, PMR spektrler.

YAdro magnet rezonansın 1946 jılda AQSH ta Persel hám Blox, Angliyada Rollin anıqlağan. YAMR usılın organikalıq zatlardıñ dúzilisin ùyreniwge paydalanğanlığı ushın Persel hám Blox Nobel sıylıǵın alǵan. YAMR usılında «magnetli atom yadroların» ùyrenedi. Ms: vodorod atomı yadorosı – proton. YAMR usılında da basqa spektroskopiya usıllarına usap Bor qatnası qollanıladı.

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

Energiyanıñ E_1 hám E_2 bolıp bóliniwi yadronıñ óz kósheri átirapında aylanıwı sebebinen kelip shıǵadı. YAdrodaǵı proton, neytronlardıñ bul qásiyeti olardıñ spini dep ataladı.

Eger bul zatlarǵa joqarı terbelis liektromagnet impulsin bersek, onday adrolardıñ dipolların burıwı mümkin. YAdro dipollarınıñ ózinetán qásiyetlerinen biribulektromagnet impuls toqtaǵansoñ dáslepki jaǵdayǵa birden qaytıpaylanıp kelmeydi, al magnet maydanında aylanıp kelesaydı. Bulaylanıp keliw tezligimenen joqarı terbelis liektromagnet impulsı jiyiligisáykes kelgendey adrolardıñ magnet rezonansı (YAMR) hádiysesibayqaladı. YAMR hádiysesin sezgirelektrlik ásbaplar járdeminde baqlaw mümkin. Rezonans signalı tekserilip atırǵanzattıñ quramındaǵı rezonans berip atırǵan atomlar (yadrolar) sanın apraporsional boladı.

YAdronıñ magnetlik qásiyetiháreket muǵdarı menen belgilenip, ol spingeiyekvant mexanikası kursınan spin leryarımyamasap ùtinmániskeiyeboltuǵınlıǵı málim. Spin kvantsanın J menen belgilesek hámy adrodaǵı spingeiyebólekshelerdi, esapqaalsaq, onday adronıñ energetikalıq jaǵdaylarınıñ sanı $(2J+1)$ geteñ boladı.

Eger $J=0$ bolsa, onda magnet momenti de nolge teñ boladı, eger nolge teñ bolmasa onda bárhama magnet maydanı vektorına pallel boladı. Magnet momenti

mánisin μ menen belgilesek, onda ólshenetuğın magnit momentleri mánisi $m \cdot \mu \cdot J$ jağdayda belgilenedi bunda m – magnit kvant sanı.

Háreket muğdarı momenti hám magnit momenti vektorları parallel bolğanlıǵı ushın yadronıñ magnit momenti qásiyeti μ menen belgilep tómendegishe qatnas jazıladı.

$\mu = \gamma (J \cdot \hbar)$., γ - giromagnit qatnası., μ magnit momenti., J spin kvant sanı., \hbar – Plank turaqlısı γ niñ ólshem birliǵi $\text{gauss}^{-1} \cdot \text{sek}^{-1}$. YAdronıñ magnit momentin basqasha usıl menen de kórsetiw mümkin. Protonniñ magnit momenti (spini $\frac{1}{2}$ boyınsha alınsa, onıñ magnit magnetonı $\frac{eh}{2m_p C} e$ – proton zaryadı; m_p – massası ; C

– jaqtılıq tezliǵi.

YAdronıñ haqıyqıy yadro momenti spini J ge teñ bolsa, onı yadro magnetonı 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 mümkin.

Spin kvant sanı nolge teñ bolsa bunday atom yadroları magnit rezonans spektrin bermeydi misalı ($S_6^{12} O_8^{16}$). Kópshilik organikalıq birikpeler tek ğana S, N hám O elementlerinen ibarat bolğanlıqtan, olardı tek ğana vodorod atomı yadrosı (proton) spektri járdeminde úyrenedi, sonlıqtan bul usıldı proton magnit rezonansı (PMR) dep ataydı. Spin sanı 1 hám birden kóp bolğan jağdaylar ushın yadro magnit rezonansınan basqa elektr kvadroupol momentlerge de iye boladı. bulardıñ qásiyetlerin yadro kvadroupol rezonansı (YAKR) járdeminde úyreniw mümkin misalı (2H , ^{14}N , ^{35}Cl , ^{79}Br).

Elektron paramagnit rezonansı

EPR 1944 jılı E.G.Zavotinskiy tárepinen ashıldı. Erkin elektrondı magnit maydanına jaylastırǵanda onıñ spini $\frac{1}{2}$ yamasa $-1/2$ mánistileriniñ birin qabıl etedi. Bul magnit maydanına jaylastırılǵan elektroniñ energiyası joqarı yamasa tómen bolıwı mümkin ekenligin bildiredi.

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

Eger elektron bunday qáddilerge iye bolatuğın 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 ótetuğın bolsaq, onda

$$\Delta E = g_s \mu_v H$$

Atom yamasa molekulada juplanbaǵan elektron bolsa bul joqarıda keltirilgen eki mánistiñ birin qabıl etedi. Bunda elektroniñ spinin $+ \frac{1}{2}$ mánisinen $- \frac{1}{2}$ ótiw imkaniyatına iye. Biraq bul ózgeris ushın jeterli muğdarda energiya talap etiledi. Bul energiya analizlenetuğın zatqa 400 den 900 Mgs qa shekemgi anıq ózgermes jiyiliktegi elektromagnit tolqın türinde beriledi. Biraq bul energiyadan azǵana parq etetuğın basqa energetikalıq ótiwlerdi esapqa alıw ushın magnit

maydanı kernewligin áste aqırın kóbeytip barıw mümkin. Juplanbağan elektron molekulada yamasa atomda qanday energiya menen baylanısqanına baylanıslı tek ğana ózine tán magnit maydanı mánisinde ğana rezonans beredi (rezonans waqıtında elektronniñ spini bir tárepten einshi tárepke qayta qayta ózgerip otıradı. Bul ózgeris waqıtında elektromagnit nurları jutıladı). Rezonans beririlgen oblastta nur jutılıwı detektor járdeminde jazıp barıladı.

Elektronniñ bir energetikalıq qáddiden ekinshisine ótiwi ushın jutılatuğın yamasa shıǵarılatuğın energiya ΔE ge teñ. ΔE ornına elektromagnit tolqın energiyasın qoysaq onda

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

Házirgi waqıtta keñnen qollanıp jürgen EPR usılı ózgermes jiyiliktegi radiotolqın berilip turǵanda magnit maydanınıñ kernewin áste aqırın ózgerge otırıp elektronniñ rezonansın anıqlawǵa tiykarlanǵan.

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

EPR ótkeriletuğın radiotolqın átirapında rezonans beretuğın elektronlardıñ spin momentleri $\frac{1}{2}$ den parq etse, onda EPR signalında birneshshe energetikalıq qáddilerdiñ rezonansları bayqaladı.

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

Elektroximiyalıq analiz usılları

Elektroximiyalıq analiz usıllarınıñ túrleri, qollanıwı.

Zatlardıñ tábiyatın hám muǵdarın anıqlawda ush túrli jaǵdayǵa bólip qaraydı. 1. Ximiyalıq., 2. Fiziklik., 3. Fizika ximiyalıq.

Bulardıñ fizikalıq hám fizika ximiyalıq usılların inertumental analiz usılları dep ataydı. Bul usıllarda zattıñ muǵdarı yamsa tábiyatı áspablar járdeminde anıqlanadı. Fizika – ximiyalıq analiz usılları basqlarınan joqarı sezgirliǵi, selektivliǵi , anıqlıǵı , ekspressivliǵi hám avtamattastırıwǵa qolaylıǵı menen ajıralıp turadı.

Elektroximiyalıq analiz usıllarında zatlardı anıqlaw izertlenetuğın ortalıqtıñ ishinde yamasa fazalar shegarasında strukturaniñ konsentratsiyanıñ yamasa quramınıñ ózgeriwi menen baylanıslı bolıp ótetuğın elektroximiyalıq tábiyatqa iye bolgan qublıslarǵa tiykarlanǵan.

G.V.YUnin elektroximiyalıq usıllarda tómendegishe bólip qaraydı.

1) Elektrod potensial; 2) Elektroximiyalıq tarqalıw potensiyalı; 3) Dielektrotkizgishlik; 4) Elektrik siñirgishlik; 5) Magnit siñirgishlik; shamaları ólshenetuğın usıllar.

T.V.Koznovskiy tárepinen elektroximiyalıq usıllar elektroliz bolıp ótetuğın hám ótpeytuğın usıllar dep ekige bólip qaraydı.

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

Házirgi waqıtta keñnen qollanıp kiyatırǵan elektroximiyalıq analiz usılları tómendegishe bólip qaraw mümkin

1. Potensiometriya., 2. Kulonometriya, 3. elektrogravimetriya., 4. Konduktometriya

5. Amperometriya, ham voltamperometriya

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

Kulonometriyalıq, elektrogravimetriyalıq analizlerge Faradey nızamı boyınsha zatlardıñ elektrooksidleniw barısındaǵı elektr muǵdarın anıqlaw tiykar boladı.

Konduktometriyada tiykarınan eritpelerdegi elektr ótkizgishlikti anıqlaw boyınsha analizlerler ótkeriledi.

Amperometriya hám voltamperometriya usıllarında izertlenetuǵın zat arqalı ótiwshi tok kúshi, onıñ elektrodqa berilgen potensialǵa baylanısı úyreniledi.

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

Potensiometriya

- Elektrodlar, anod, katod.
- Elektrod potensialdıñ payda bolıwı.
- Nernst teñlemesi.
- Indikator elektrodlar
- Ionselektiv elektrodlar.
- Salıstırıw elektrodı.
- Potensiometriyalıq titrlew iymek sızıǵı.

Mass spektroskopiya

• Molekulalardıñ ionlanıwı. Elektronlar tásirinde, ximiyalıq, fotonlar tásirinde ionlanıw.

• Ionlardıñ magnit hám elektr maydanında háreketi, zaryad-massa qatnasına baylanıslı bólistiriliw.

- Mass spektrograftıñ dúzilisi.
- Massa fragmentler.
- Mass- spektroskopqa úlginikirgiziwusılları.

Termikalıq analizusılları

Bizlerge belgilik ópshilik tábiyiy zatlar, sanaat, qurılıs ónimleri h.t.b. zatlar quramalı dúziliskeiye. Bul materiallardıñ quramındaǵı ximiyalıq hám fizikalıq jolmenen birikken bir qanshazatlar boladı. Bul materiallardı qızdırıw nátiyjesinde tarqatıw, dissotsiatsiyalaw, dehidratatsiyalaw h.t.b. ózgerislerge ushıratıw mümkin. Zatlardıñ temperaturaǵa baylanıslı bolıp ótetuǵın fizikalıq hám ximiyalıq ózgerislerin úyreniw termikalıq analizusılları járdeminde úyreniledi. Hár bir materialonı qurawshı birikpelerdiñ ximiyalıq dúzilisine, kristallartürine baylanıslı türde ózinetán termikalıq ıdıraw qásiyetine iye.

Termikalıq analizis legendezattı birtegisturaqlı tezlikpenenkızdırıp baradı, zattıñ temperaturası belgili intervalda (mısalı 20 – 1000°C aralıǵında) áste-aqırınlıqpenen qızıwdawametedi. Al qanday da bir reaksiya júrip baslasa on dazattıñ temperaturasında az muǵdardabolsa ózgeris bayqaladı. Bul

özgerisler tekseriletuğın zattıñ usı temperaturada bolıp ótetuğın fizika-ximiyalıq özgerisleri (endotermikalıq yamaşa ekzotermikalıq effektler) tásirinen boladı.

Endotermikalıq effekt:

- 1) Zattıñ termikalıq buzılıwı, gazbólıp shıǵıw, degidratatsiya, dekarbonizatsiya, h.t.b.;
- 2) Gazbólıp shıqqay-aqzattıñ termikalıq buzılıwı;
- 3) Polimorf özgerisler;
- 4) Inkongurent, kongurent eriw;
- 5) Qaynaw, puwlanıw sublimatsiya;
- 6) Zattıñ qaytarılıwı

Ekzotermikalıq effect. 1) Oksidleniw., 2) Amorf zatlardıñ kristallanıwı., 3) Polimorf özgerisler.,

Differensial termikalıq analiz. Termografiya usıllarınıñ eñ sezgirlerinen biri differensiyaal termikalıq analiz (DTA) bolıp onıñ járdeminde ximiyalıq özgerislerden degidratatsiyalanıw, dissotsiatsiyalanıw, kaytarılıw, oksidleniw, fizikalıq özgerislerden – qaynaw polimorf ótiwler, kristallanıw hám t.b. úyreniledi.

Bul reaksiyalar hám fizikalıq özgerisler energiya jutıw yamaşa shıǵarıw, zat massasınıñ yaki razmeriniñ ózgeriw menen bolıp ótedi.

Energiya ajıralıp yamaşa jutılıwı DTA da qızdırıw yamaşa suwıtıw iymek sızıqları boyınsha tekseriledi.

1887 jılı fransuz ilimpaz Le-SHatele ilaylardı hám izvestnyaktı izertlew barısında jokarı temperaturanı ólshew ushın termoparanı qollandı. Bunda zat temperaturası menen qızdırıw waqıtı grafigi úyrenilgen. Biraq ul usıldıñ sezgirliǵi júdá kem edi. 1899 jıl Roberte Osten differensial termoparalardı paydalanadı.

Termoparanıñ dúzilisi. Keñ intervallardaǵı temperaturalarda ápiwayı termometrlerdi paydalanıw múmkin emes, sonlıqtan arnawlı termoparalar qollanıladı. Termoparada – eki túrli metal yaki yarım ótkizgishlerdiñ birikken jerinde qızdırıw natıyjesinde EQK payda boladı, bunı sezgir galvanometr járdeminde ólshew múmkin. Temperaturanıñ artıp barıwı menen EQKte artıp baradı. Aldın ala sazlanıp kalibrovkalanǵan termoparalardan galvanometr yaki quramalı elektron úskenege signal berilgende onı temperatura shkalasında kórsetiw imkaniyatı jaratılǵan.

1904 jılı fransuz ilimpazı Soloden hám Le-SHateleler birge etalon menen tekseriletuğın úlginiñ temperaturası parqı (ayırmanı) hám úlginiñ temperaturası arasında baylanıstı tekseretuğın uskene islep shıǵadı.

1904 jılı N.S.Kurnakov kızdırıw iymekligin avtomat turde jazatuğın piometr islep shıǵadı.

Termikalıq analizde qollanılatuğın ásbapları

Zatlardıñ temperatura artıp barıwı menen termikalıq analizi hám massa ózgerisin anıqlaytuğın ásbap derivatograf dep ataladı. Pauli-Erdey (Vengriya) derivatografında zatlardı kompleks tekseriw ámelge asırıldı. Bul derivatograftıñ dúzilisi tómendegishe.

Temperaturası qatañ qadaǵalanıp turıw imkaniyatına iye elektrlik pechtiñ ishine eki tigel ornatılǵan. Bul tigellerdiñ birewi júdá sezgir tárezige jaylastırılǵan. Derivatografda temperaturanı ózgeriw barısında úziliksiz turde zattıñ massasını

jazıp turıw imkaniyatı bar. Sonıñ menen birge pechtiñ ishine ornatılğan eki tigeldiñ birewine etalon salınadı, al ekinshi – massanı ólsheytuǵına tekseriletuǵın zat salınadı. Eki tigeldiñ ishine sezgir termoparalar jaylastırılğan. Bunday dúzilistegi derivatograf járdeminde bir waqıtıñ ózinde zattıñ bir neshshe túrli parametrin ólshew imkaniyatı bar. Olar 1 – temperatura ózgerisi. 2 – massa ózgerisi 3 – temperaturanıñ differensial túrde ózgerisi.

Kompleks tekseriwde temperaturanıñ ózgeris tezligi komnata temperaturasınan 1000⁰S qa shekem tezligi minutına 0,5-20⁰S shamasında tañlap alınadı. Termogravimetriya járdeminde – tekseriletuǵın zattıñ sapalıq hám muǵdarlıq DTA nátiyjeleri alındı. Etalon hám tekseriletuǵın zat salınatuǵın tigeller – inert materialdan islengen bolıwı tiyis. Bunday dúzilistegi ásbaplar járdeminde bir waqıtıñ ózinde 1 – temperatura ózgerisi. 2 – massa ózgerisi 3 – temperaturanıñ differensial túrde ózgerisi kórsetilgen grafikler – derivatogramma dep ataladı.

Derivatograflarda temperatura artıwı menen bolıp ótetuǵın ózgerislerdi tekseriw ushın tómendegishe dúzilistegi termoparalar qollanıladı

600⁰C qa shekem Xromel-Komel

1000⁰ C qa shekem Xromel-Alyumel

1300⁰ C qa shekem Platina-platina iridiyli

1600⁰ C qa shekem Pt Rh(30% Rh)-Pt(Rh6%) termoparaları qollanıladı.

Differensial termopara. Ayırım izertlewler waqtında zattıñ termikalıq ózgeriske ushıraytuǵın temperaturasın biliw jeterli emes, al belgili bir temperatura átirapında dáslepki hám aqırǵı temperaturalar ózgerisin anıq baqlaw kerek boladı. Termikalıq analizde temperatura ózgerisin anıqlaw ushın etalon hám tekseriletuǵın zattıñ temperaturaları ólshenedi hám olardıñ ayırması differensial termik analiz nátiyjesi bolıp esaplanadı. DTAdi ótkeriwge qolaylıq jaratıw maqsetinde bir-birine qarama-karsı tárepi menen jalǵanıp izbe-iz tutasıtırılğan birdey eki termoparadan turatuǵın shınjır differensial termopara xızmetin atqaradı.

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

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

Xromatografiya hám onıñ túrleri

- Adsorbsiya hám desorbsiya hádiyseleri.
- Statsionar faza.
- Háreketsheñ faza.
- Bólistiriliw konstantası.
- Xromatografiyalıq kolonkanıñ dúzilisi.
- Xromatografiyanıñ túrleri.

Xromatografiya – bul zatlardı bir birinen ajratıp alıw usıllarınıñ biri bul bolıp esaplanadı, xromatografiyada tek ğana zatlar ajralıp qoymastan olardıñ ayırım muğdarlıq hám sapalıq qásiyetlerin analizlewge mümkinshilik beredi.

Xromatografiyalıq analiz tómendegishe bir neshshe túrge bólinedi:

Metod túri	Háreketsheñ faza	Statsionar faza	Statsionar fazanıñ uslap qalıw usılı
Gaz – suyıqlıq xromatografiyası	Gaz	Suyıqlıq	Por siyaqlıqattı zat jüzesinde yamasa kapillyardıñ ishki diywalında uslap qalınadı
Gaz – qattı zat xromatografiyası	Gaz	qattızat	Qabatlanĝanqattı zatjüzesindeuslapqalınadı
Qaĝaz hromatografiyası	Suyıqlıq	Suyıqlıq	Qaĝazdıñ ishindegi myda quwıslıqlarĝa suyıqlıqtıñ uslap qalınıwı
Juqa qabatlı xromatografiya	Suyıqlıq	Suyıqlıq	Júdá jaqsı maydalanĝan qattı zat shiyshe plastinka üstine jaylastırılĝan; suyıqlıq onıñ jüzesine adsorbsiyalanıwı mümkin
Gel xromatografiyası	Suyıqlıq	Suyıqlıq yamasa qattı zat	Qattı polimerdiñ gewekshelerinde uslap qalınadı
Ion almasıw xromatografiyası	Suyıqlıq	Qattı zat	Maydalanĝan ion-almasıwshı smola kolonkada jaylasqan onıñ qabatlarında uslap qalınadı

Qadaĝalawushınsorawlar:

1.Sorawlar

1. Qızdırıwdatempérature ózgerisiniñ ápiwayı hám diffensialformadajazılıwı
2. Termikalıq analiz ótkeriw tártibi.
3. Differensial termik analizdiñ tiykarĝı prinsipin endotermik hám ekzotermik reaksiyalar
4. Endotermik hám ekzotermik effektlerdi payda etiwshi fiziko-ximiyalıq protsessler
5. Termoparalardıñ dúzilisi.
6. Derivatograftıñ dúzilisi.
7. Ximiyalıq termodinamika neni úyrenedi?
8. Termodinamikanıñ 1-shi nızamınıñ táriplerin keltiriñ?
9. Ishki energiya degen ne?
10. Termodinamika I-shinızamınıñ matematikkórinisi, onıñ integral, differensialhámdejekekórinisi jazıñ?
11. Kalorik koeffitsentler degen ne?
12. Kalorik koeffitsentler ne ushın qollanıladı?
13. Kalorik koeffitsentlerdiñ mánislerintúsindiririñ
14. Joul nızamı degen ne?.

15. Puasson teńlemeleriniń mánisin túsindirín?
16. Entalpiya degen ne?.
17. Gess nızamı hám onnan kelip shıǵatuǵın juwmaqlardı táripleń?.
18. Termoximiya neni úyrenedi?
19. Hasıl bolıw hám janıw jıllılıǵı degen ne? .
20. Jıllılıq sıyımlıǵınıń temperaturaǵa baylanısın túsindirín?
21. Kirxgof teńlemesi jazıń hám túsindirín?
22. Qaytımsız process entropiyasınıń ózgeriwi menen ıssılıq arasındaqı matematikalıq ańlatpanı jazıń.
23. Termodinamikanıń birinshi nızamına qaray ıssılıq processtıń funksiyası, Gess nızamı bolsa ximiyalıq reaksiyanıń ıssılıq effekti processtıń jolına baylanıslı emes, deydi. Bul qarama-qarsılıqtı túsindirín.

Paydalanılǵan ádebiyatlar :

1. T.K.YUnusov, S.A.Auelbekov Kimyoda fizikaviy va tadqiqot usullari. Wquv qwillanma, 1992, ToshDU.
2. T.K.YUnusov Fizikaviy tadqiqot usullari. Máruzalar matni. WzMU, Toshkent, 1999.
3. L.V.Vilkov, YU.A.Peptin Fizicheskie metodi issledovaniya v ximii. Strukturnie metodi i opticheskaya spektroskopiya, Uchebnoe posobie, M., Vısshaya shkola, 1987.
4. L.V.Vilkov, YU.A.Peptin Fizicheskie metodi issledovaniya v ximii. Rezonansnie i elektronnie metodi, Uchebnoe posobie, M., Vısshaya shkola, 1989.
5. David W. Ball. Physical Chemistry, Cleveland State University, 2014.
6. William M. Davis. Physical Chemistry a modern introduction. CRC Press, 2012.
7. Don Shilly. Essential of Physical Chemistry, CRC Press, 2012.
8. Anatol Malijevsky. Physical Chemistry in brief, Institute of Chemistry, Prague, 2005, 466 p.
9. Howard Devoe Thermodynamics and chemistry. A.P.Ch.E. University of Maryland, 2015, 504 p.
10. Clifford E. Dike Physical Chemistry. A modern introduction, Teylor and Francis Grup. LLC, 2012, 452 p.
11. Akbarov X.I., Tillaev R.S., Sádullaev B.U. "Fizikalıq ximiya". "Universitet", 2015, 436 bet.
12. Akbarov X.I. Fizikalıq ximiya kursınan metodikalıq qollanba. Toshkent. 2006, 66 bet.
17. A.G. Stromberg, D.P. Semchenko. «Fizicheskaya ximiya». M.: «Vısshaya shkola». 2009

Tema boyınsha testler:

1. Fizikalıq ximiya pánini neni úyrenedi?
 - A. Ximiyalıq sistemalardıń jaǵdayın úyrenedi
 - V. Ximiyalıq qubılıslardıń jaǵdayın izertleydi
 - S. Ximiyalıq sistemalardı fizika nızamları tiykarında úyreniwshi pán
 - *D. Ximiyalıq protsesslerdi fizika nızamları tiykarında úyreniwshi pán
2. Fizikalıq 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. Materiyanın háreket ólshemi qanday ataladı.
 A. Energiya., V. Komponent. C. Faza., D. Jıllılıq
4. Quramı, fiikalıq hám ximiyalıq kasiyeleri birdey, basqa bólimlerinen belgili shegara menen ajralgan sistemanın gomogen bolegi ne dep ataladı.
 A. Energiya., V. Komponent., C. Faza., D. Sistema
5. Sırtqı orta menen jıllılıq hám zat almasıw uqıplıǵına iye sistema qanday sistema.
 A. Ashıq., V. Jabıq., C. Izolyasiyalanǵan., D. Gomogen
6. Termodinamanın 1-shi nızamının differensial kórinisi qanday?
 A. $\delta Q = dU + dA.$, V. $\delta Q = dU + \delta A.$, C. $\delta Q = dU + \partial A.$, D. $\delta Q = dU + \delta A$
7. Kalorik koeffitsent degen ne?
 A. Fizikalıq mánisi boyınsha izotermik protsesstegi jıllılıq sıyımlıǵının analogı bolıp, termodinamik esaplawlarda qollanıladı
 V. Izobarik protsesstegi jıllılıq sıyımlıǵı bolıp, termodinamik esaplawlarda qollanıladı
 C. Fizikalıq mánisi boyınsha izoxorik protsesstegi jıllılıq sıyımlıǵının analogı bolıp, termodinamik esaplawlarda qollanıladı
 D. Izotermik protsesstegi jıllılıq sıyımlıǵının analogı bolıp, termodinamik esaplawlarda qollanıladı
8. Keńeyiw jıllılıǵı degen ne?
 A. Turaqlı temperaturada sistemaǵa berilgen jıllılıq
 V. Turaqlı basımda sistemaǵa berilgen jıllılıqtın kólesge qatnasına
 C. Turaqlı temperaturada sistemaǵa berilgen jıllılıqtın kólemge qatnası
 D. Turaqlı temperaturada sistemaǵa berilgen jıllılıqtın kólemge qatnası
9. Ishki basım degen ne?
 A. Turaqlı temperaturada ishki energiyanın basımǵa qatnası
 V. Turaqlı basımda molekularardıń birigiwi
 C. Molekularardıń óz-ara tásirlesiwın kórsetedi
 D. Turaqlı temperaturada ishki energiyanın kólemge qatnası
10. Quramı, hámme fizikalıq hám ximiyalıq kásiyetleri menen ajralatugın sistemadan ajıratıp alǵanda uzaq jasaytuǵın sistemanı dúziwshi zat ne dep ataladı.
 A. Komponent., V. Energiya., C. Faza., D. Sistema

2 - TEMA. TERMODINAMIK POTENCIALLAR

REJE:

1. Gibbs hám Gelmgols energiyalari
2. Xarakteristik funksiyalar
3. Ximiyalıq potensial

4. Parsial molyar shamalar. Gibbs-Dyugem teńlemesi

5. Fazalıq teńsalmaqlıq.

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

2. 1. Gibbs hám Gelmgols energiyaleri

Izolyasiyalanğan sistemalarda óz-ózinin baratuǵın processlerdiń baylanısların hám teń salmaqlılıq shártlerin termodinamikanıń ekinshi nızamı tiykarında entropiyanıń maksimal mańisi boyınsha aldınan biliw múmkin. Biraq ámeliyatta izolyasiyalanbağan sistemalardan kóbirek paydalanıladı. Bunday sistemalardaǵı teń salmaqlılıqtı esaplaw ushın termodinamikaǵa bir qatar jańa jaǵday funksiyaları kiritilgen.

Ximiyalıq texnologiya daǵı kóplegen processler ashıq apparatlarda alıp barılǵanda ózgermeytuǵın basım hám temperaturada, eger jabıq apparatlarda alıp barılsa (mısalı, avtoklavda), ózgermeytuǵın kólem hám temperaturada júz beredi. Bunda processtiń baǵdarın hám sistemada teń salmaqlılıq jaǵdayın $p = \text{const}$ hám $T = \text{const}$ ta Gibbs energiyası arqalı, $V = \text{const}$ hám $T = \text{const}$ ta Gelmgols energiyası boyınsha belgilenedi. Óytkeni izolyasiyalanbağan sistemalarda entropiyanı teń salmaqlılıqtıń hám process baǵdarınıń kriteriyası retinde isletiwdiń qolaysızlıǵı bolıp tabıladı, sebebi izolyasiyalanbağan sistemalardı kórip shıǵıw úlken qıyınshılıqlardı tuwdıradı. Biraq, entropiya járdeminde basqa funksiyalardı, yaǵnıy Gibbs hám Gelmgols energiyaların esaplaw múmkin, olar bolsa teń salmaqlılıqtıń hám process baǵdarınıń kriteriyaları bolıp tabıladı. Kóp ádebiyatlarda Gibbs energiyası G hám Gelmgols energiyası F háripleri arqalı belgilenedi hám túrlishe atlar menen ataladı: erkin energiya, azat energiya, 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 potenciallar dep ataladı. Olardıń hám basqa termodinamik potenciallardıń mánisin analiz etemiz.

Hár qanday termodinamik sistemada barıwı múmkin bolǵan processlerdiń maksimal paydalı jumısı nolge teń bolǵandaǵana teń salmaqlılıq júzege keledi. Bizge belgili, processtiń ulıwma jumısı δW paydalı isten $\delta W'$ hám mexanik keńeyiw jumısından $p dV$ ibarat esaplanadı:

$$\delta W = \delta W' + p dV \quad (1)$$

qaytımlı processte paydalı jumıs eń úlken mániske iye:

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

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

Termodinamikanın birinshi hám ekinshi nızamlarınan :

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

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

V hám S=constda:

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

yaǵnıy ishki energiya izoxor-izoentropiya termodinamik potensial bolıp tabıladı.

Bul sharayatlarda $\delta W'_{\max} > 0; \quad dU < 0 \quad (6)$

bolǵan processler óz-ózinen baradı. Haqıyqıy teń salmaqlılıq

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

de qarar tabadı.

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

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

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

yaǵnıy 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 shárti:

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

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 parametrlerdin 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, sistemanın 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 energiyanın bir bólegi; TS-baylanısqaqan 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,

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

termodinamikanın 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 = const hám T= 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 potentsalınıń 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 barıwın juwmaq shıǵarıw múmkin. Sistemanıń teń salmaqlılıq shárti $G=\min$; $dG=0$ hám $d^2G>0$ ge sáykes keledi.

2.2. Xarakteristik funksiyalar

Barlıq kórip shıǵılǵan termodinamik potenciallar tábiyǵıy sharayatlarda xarakteristik funksiyalar boladı. Olardıń bunday atalıwına sebep, funkciyanıń ózi yamasa onıń tábiyǵıy 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 paydalanıw qıyınshılıq tuwdıradı, sebebi entropiyanı tuwrıdan-tuwrı ólshew múmkinshiligine iye emespez. Tap sonday entropiyadan da xarakteristik funksiya retinde paydalanıw qolaysız, sebebi $S=f(V,U)$ bolǵanı ushın, ishki energiyanı tikkeley anıqlaw múmkinshiligi joq. Sonıń ushın xarakteristik funksiya retinde kóbinese Gibbs hám Gelmgol's energiyalarınan paydalanıladı, sebebi olar anıqlaw ańsat bolǵan tábiyǵıy 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 nızamlarınan 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 salıstırsaq:

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

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

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

-özgermesbasımda sistema temperaturası artıwı menen Gibbs energiyası azayıwınıń ólshemi entropiya bolıp tabıladı,

-özgermestemperaturada sistema basımı artıwı menen Gibbs energiyası artıwınıń ólshemi kólem bolıp tabıladı.

Usıgan uqsas (24) teńlemelerden Gelmgols energiyasınıń ózgermeytuǵın kólemde temperaturaǵa yamasa ózgermeytuǵın temperaturada kólemge baylanıslı túrde kemeyiw entropiya hám basımlar arqalı ashıq túsindiriledi. (26) hám (27) teńlemelerden entropiyanıń kólem hám basım boyınsha tuwındıların ańsat tabıw

múmkın. Onıń ushın tuwındılardı kerı 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 tuwındılardı tabamız, yaǵnıy entropiyanıń

túrli processlerde ózgeriwın kórip shıǵıp atırǵanda keltirip shıǵarılgan teńlemelerdi basqa jol menen aldıq. Termodinamik funksiýalardı baylanıstırıwshı bunday teńlemeler júdá kóp. Olardıń kóbisi N. P. Suvorov tárepinen kestege jıynalǵan, onnan qálegen kórinistegi tuwındını ($Z=\text{const}$) tabıw múmkın. Onıń ushın $Z=\text{const}$ ga tuwrı keliwshı qatardan ∂x ge tuwrı keletuǵın 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 kesilisen keteksheni alamız hám ondaǵı ańlatpanı, yaǵnıy $-S$ ti, bólshektińalıwına hám ∂T ni $p=\text{const}$ penen kesilisen keteksheni alıp, ondaǵı ańlatpanı, yaǵnıy 1 di, bólshektińbólimine 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 shıǵarıw múmkın.

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

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

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

(26) hám (27) teńlemeler ximiyalıq termodinamikanıń bir qatar zárúrli teńlemelerin keltirip shıǵarıwǵa múmkınshilik beredi. Gibbs yamasa Gelmgols energiyalarınıń ózgeriwı $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$ (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 shıǵadı. (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-Gelmgol's teńlemelerin keltirip shıǵaramız. ΔG hám ΔF lar ximiyalıq reaksiyanıń maksimal jumısı mánisin beredi hám reaksiya izotermik hám qaytımlı alıp barılıwı kerekligini kórsetedi. (32) hám (33) teńlemelerdiń ońıdaǵı ekinshi qosılıwshılar qaytımlı processtıń $Q_{\text{qaytımlı}} = T\Delta S$ (34) ıssılıq mánisin ańlatadı.

2.3. Ximiyalıq potensial

Joqarıda keltirilgen termodinamik potenciallar dıń ańlatpaları tek ximiyalıq tárepten individual zatlarǵa (massa turaqlı bolǵanda, jaǵdayı p , V hám T tiykarǵı termodinamik parametrlerdıń ma`nisi menen belgileniwshi) yamasa quramı turaqlı bolǵan aralaspalarǵa ǵana qollanıwı múmkin. Ximiyalıq processler dawamında sistemadaǵı komponentlerdiń buyımlar sanı ózgeredi. Mısalı, gomogen ximiyalıq reaksiyanıń barıwında baslanǵısh 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 , di komponentlerdiń muǵdarları ózgeriwsheń bolıwı múmkin. Sonıń ushın bunday jaǵdaylarda joqarıda kórip shıǵılǵan termodinamik potenciallar 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.

Joqarıda aytıp ótkenimizdey, ximiyalıq reaksiyanıń barıwı, sistema quramınıń hár qanday ózgeriwı sıyaqlı, bólek komponentler massalarınıń qayta bólistiriliwı menen baylanıslı. Ulıwma halda bunday bólistiriliw energiyanıń ózgeriwı menen gúzetiledi. Sonıń ushın bunday jaǵdayda ishki energiyanıń ózgeriwı, yaǵnıy (34) teńlemedegi termodinamik funkciyanıń 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-molekulalar dıń ózgermeytuǵın muǵdarında, $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)$ tuwındı bolsa V , S , hám i -

komponentten tısqarı barlıq komponentler molleriniń turaqlı muǵdarında alınadı. Bul shama sistemaniń 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. Sonıń ushın ishki energiyanıń i-komponenttiń moller sanı boyınsha basqa koordinatalardıń 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 energiyaeriniń 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 potenciallar 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 paydalanıladı, sebebi ámelde p hám T turaqlı bolǵan processler kóbirek ushıratıladı, yaǵnıy

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

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

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 kólemdegi» sistema túsiniǵi komponenttiń bir moli qosılǵanda sistemaniń quramı derlik ózgermeytuǵınlıǵın ańlatadı. Taza zattıń ximiyalıq potensialı bul zat bir moliniń Gibbs energiyasına teń:

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

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

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

Basım hám temperatura ózgermeytuǵın bolǵanda, (45) teńlemedegi birinshi hám ekinshi qosılıwshılar nolǵe 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-ózinin barıwı hám teń salmaqlılıqtıń jaǵdayı

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

bolǵanı ushın, ximiyalıq potensial da teń salmaqlılıqtıń hám process baǵdarınıń kriteriyası 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:

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

(55) teńleme komponentlerdiń muǵdarı ózgeriwshen bolǵan sistemalaruchun ózgermeytuǵın p hám T larda sistema komponentleriniń ximiyalıq potensialları arqalı kórsetilgen teń salmaqlılıqtıń ulıwma shárti bolıp tabıladı.

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

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

Hesh bir basqa funksiya ushın komponentlerdiń muǵdarı boyınsha bunday integrallawdı ámelge asırıw múmkin emes, sebebi bunda sistemaniń hesh bolmasa bir koordinatasın turaqlı etip ustap turıw kerek, sheksiz kishi sistemadan shegaralıq sistemaǵa ótiwde bunıń 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`nisi saqlap bolmaydı. Biraq ulıwma qatnaslardan paydalanıp esaplaw múmkin.

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

Sonday eken, ximiyalıq potensial ximiyalıq energiyaniń intensivlik faktori bolıp tabıladı, onıń ma`nisi ximiyalıq processlerdiń baǵdarın kórsetedi. Teń salmaqlılıq sharayatında sistemaǵa kiretuǵın hár bir zattıń ximiyalıq potencialları sistemaniń barlıq bólimlerinde, yaǵnıy barlıq fazalarında birdey bolıwı kerek.

2.4. Parsial molyar shamalar. Gibbs-Dyugem teńlemesi

Eritpelerdiń teń salmaqlılıqtaǵı ózgesheliklerin olardıń quramı hám komponentlerdiń ózgesheliklerine baylanıslılıǵın ornalıw 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 P 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) teńlemedegi qawıs ishindegi ańlatpanı tómendegishe belgilep alamız :

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

Ol 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 -komponentiniń 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 ayıladı.

Yaki basqasha tariyplesek te boladı : eritpe i-komponentiniñ parsial molyar birligi dep, eritpeniñ úlken muǵdarına, R hám T ózgermeytuǵın bolǵan jaǵdayda, i-komponenttiñ 1 moli qosılǵandaǵı bul ekstensiv ózgesheliktiñ ózgeriwine ayıladı.

Eritpeniñ úlken muǵdarı alınıwına sebep, i-komponentten 1 mol qosqanda eritpeniñ quramı ózgermeytuǵınlıǵı bolıp tabıladı. Taza zat ushın parsial molyar shama onı 1 moliniñ ekstensiv ózgesheligine teń:

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

Eritpeniñ termodinamik ózgesheliklerine ($G_{ym}, H_{ym}, S_{ym}, \dots$) i-komponenttiñ parsial molyar birligi sáykes keledi: \bar{G}_i -Gibbstiñ 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 Gibbstiñ parsial molyar energiyası bolıp \bar{G}_i , ol ximiyalıq potensialǵa aylanadı:

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

Sunday eken, parsial molyar shamalarda barlıq waqıtp hám T turaqlı dep alınıwı kerek. Ximiyalıq potensialda bolsa, túrli funksiyalardıñ jeke tuwındıları túrlishe ózgermeytuǵın shamalarda alınadı : mısalı, F ushın V hám T=const; H ushın p hám S=const.

Teń salmaqlılıqtıñ basqa kriteriyalarında (F, U, H, S), eritpedegi zattıñ muǵdarı ózgeriwı menen, joqarıdaǵı pikirlerdi júrgiziwimiz múmkin. Bunda funksiyadan komponenttiñ moler sanı boyınsha alınǵan jeke tuwında bul komponenttiñ ximiyalıq potensialı dep ataladı:

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

Parsial molyar shamalar arasında tap ápiwayı termodinamik shamalar arasındaǵı sıyaqlı qatnaslardıñ 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

múmkin:

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

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

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

Eritpe komponentleri parsial molyar shamalarınıń aradaǵı munasábetlerdi shıǵarıw ushın (59) teńlemeni eritpe quramı ózgermeytuǵın bolǵan jaǵday ushın integrallaymız. Eritpe quramınıń ózgermeytuǵınlıǵı ushın eritpege eki komponentten kishi úleslerde hám belgili koefficientlerde 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 $n_1=0$ hám $n_2=0$ bolǵanda, $X_{um}=0$ boladı.

Endi (66) teńlemeni n_1 , n_2 , \bar{X}_1 , \bar{X}_2 , lar ózgeriwshen shamalar dep, differensiallaymız:

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

(58) hám (67) teńlemelerdi salıstırsaq,

$$n_1 d\bar{X}_1 + n_2 d\bar{X}_2 = 0 \quad (68)$$

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 -eritwshi hám erigen zatlardıń molyar bólimleri) 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 $X=X_{um}/(n_1+n_2)$ 1 mol eritpeniń ózgesheligi.

i ge teń komponentlardan ibarat eritpe ushın jıyındı barlıq komponentler ushın alınadı :

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

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

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

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

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

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

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

2.5. Ushıwshańlıq

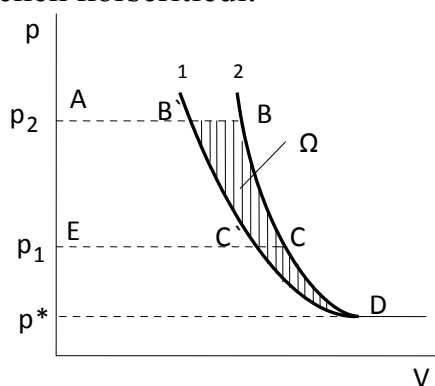
Jaǵday teńlemesiniń kórinisi quramalılısıp barǵan sayın gazlardıń ximiyalıq potensialı ushın analitik ańlatpalar barǵan sayın quramalasadı hám esap -kitaplardı derlik ámelge asırıp bolmay qaladı. Jigirma jıldan kóbirek dawam etken bunday áwmetsizliklerden keyin, 1901 jıl amerikalıq fizikalıq-ximik G. N. Lyuis bul jaǵdaydan shıǵıw jolın taptı. Ol ximiyalıq potensialdıń basımǵa baylanıslılıǵın analitik emes, bálki grafik járdemimde anıqlawdı usınıs etdi. Bul μ dıń ximiyada qollanılıwın júdá ilgeri súrdi. Bunday esaplar ushın bul T temperaturada p(V) baylanıslılıq izotermasin tájiriyybede anıqlaw 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=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`nisi μ dıń basımǵa baylanıslılıǵın anıqlawshı suwrette keltirilgen Ω maydan menen kórseritledi.



Lyuis boyınsha esaplaw usılı jańa funksiya - ushıwshańlıq f (fugitivlik) hám ushıwshańlıq koefficiyenti γ ni kirgiziw menen baylanıslı. Bul túsiniklerdiń kiritiliwin $\Delta\mu$ grafik usılda bahalawdı μ ximiyalıq potensialdıń analitik ańlatpası menen biliw ushın zárúr bolıp qalǵan. Jańa funksiylardı kirgiziwde taza ideal gazdıń ximiyalıq potensialın esaplawda qollanılǵan

1.-su'wret. Ushıwshańlıqti anıqlaw: 1-ideal gazdıń izotermasi; 2-real gazdıń izotermasi.

ańlatpalardan paydalanıladı, tek bunda basım ornına f ushıwshańlıq kiritiledi

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

bul erda: μ° - real gazdın standart ximiyalıq potentsialı ; f - ushıwshańlıq. Solay etip, ushıwshańlıq ideal gazdın ximiyalıq potentsialı ańlatpasına basım ornına kiritilip, real gazdın ximiyalıq potentsialı ma`nisin alatuğın shama eken. Fugitivlikniń birliğı basımtiki siyaqlı bolıp tabıladı. Fugitivlikniń real gazdın basımına qatnası gazdın fugitivlik koefficiyenti yamasa aktivlik koefficiyenti dep ataladı :

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

Fugitivlik koefficiyenti ólshem birliğı bolmağan shama bolıp tabıladı. «Koefficiyent» atı γ ushın shártli, negizi γ temperatura hám basımğa baylanıslı bolğan funksiya bolıp tabıladı. $p \rightarrow 0$ de $\gamma \rightarrow 1$, sebebi bul jağdayda barlıq gazlar ózin ideal gaz sıyaqlı tutadı. Real sistemadan idealğa ańsat ótiw múmkinliğı Lyuis usılınıń zárúrli abzallıqlarınan biri bolıp tabıladı. Lyuis usılı mánisi tárepinen matematikalıq usıl bolıp, ol jağdayda gazdın p hám T jağday parametrleri menen izobar potentsial (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 qatnasındağı processlerde ΔG yamasa $\Delta \mu$ di esaplaw qıyınshılıqları real gaz uchuwshanlıginiń basım hám temperaturağa baylanıslılığın ızlep tabıwğa ótip ketedi. Bunda ideal gazlar ushın G (yamasa μ) birliginen keltirip shıǵarılgan hám odan kelip shıǵıp barlıq teńlemeler sırtqı kórinisin saqlap qaladı, tek olarda basımlar ornına ushıwshańlıqlar kiredi. (78) teńleme hám (77) gazdın uchuvchanlıgini esaplawğa tiykar bolıp xızmet etedi. (76) teńlemeni $T = \text{const}$ 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- jağdaylar 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.

FAZALAR ARALIQ TEՆSALMAQLIQ

I. Tiykarǵı túsinikleri hám táripler

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

Sistemadan ajratıp alınımı mümkün bolğan hám onnan sırtta óz aldına bar bola alatuǵın zat sistemaniń komponenti yamasa onı qurawshı zatsı delinedi. Mısalı, natriy xloridtiń suwdaǵı eritpesinde N_2O hám $NaCl$ sistemani qurawshı zatlari bolıp, Na^+ hám Cl^- ionlarınıń hár biri bir-birinen ajralğan halda uzaq waqıt bar bola almaǵanı sebebi, komponent bola almaydı.

Sistemadaǵı hár bir fazanıń ximiyalıq quramın kórsetiw ushın jeterli bolğan zat túrleriniń eń kishi sanı sistemaniń komponentleri sanı delinedi. Eger fazalar teńsalmaqlıqta turğan waqıtta ximiyalıq reaksiya júrmese, sistemaniń komponentleri sanı sol sistemaniń quram bólekleri sanına teń boladı. Mısalı, óz-ara ximiyalıq tásirlesiw bolmaǵan vodorod, geliy hám argonlardan quralğan gazlar aralaspasında sistemani qurawshı zatlardıń sanı ğárezsiz komponentler sanına, yaǵnıy úshke teń. Ximiyalıq reaksiya barıp atırğan sistemalarda komponentler sanı sistemaniń quram bólekleri sanına teń bolmaydı. Teńsalmaqlıq jaǵdayındaǵı ximiyalıq sistemaniń komponentleri sanın tabıw ushın sistemasındaǵı quram bólekler sanınan berilgen shárayatta sol sistemada barıp atırğan ximiyalıq reaksiyalar sanın ayırıp taslaw kerek.

Basım, temperatura hám sistemasındaǵı komponentlerdiń konsentratsiyası sistemaniń parametrleri delinedi. Sistemadaǵı fazalardıń sanına hám túrine kesent bermey turıp, málim shegarada ixtiyarlı ráwishte ózgartiriw mümkün bolğan ğárezsiz parametrler sanı sistemaniń erkinlik dárejeleri sanı delinedi. Sistemaniń erkinlik dárejeleri sanı onıń variantlıǵı delinedi hám sistemalar erkinlik dárejeleri sanına qaray variantsız yamasa invariant ($F=0$), monovariant ($F=1$), bivariant ($F=2$), úshvariant ($F=3$) sıyaqlı taypalarǵa ajratıladı. Sistemalar fazalar sanına yamasa komponentler sanına qaray taypalanǵandada bir, eki hám úsh fazalı yamasa komponentli taypalar názerde tutiladı. Bir komponentli sistemalarda fazalar bir zattıń túrli agregat jaǵdaylarınan ibarat boladı. Bunday sistemaǵa suw, muz hám puw fazaları óz-ara teńsalmaqlıqta bolğan bir komponentli sistemani mısıl qılıwımız mümkün. Túrli modifikatsiyadaǵı kristallardıń hár biride óz aldına faza esaplanadı. Mısalı, joqarı basımlarda suw muzdıń altı qıylı modifikatsiyaların hasil qıladı, kúkirt rombik hám monoklinik kórinislerde kristallanadı, qorǵasınıń oq hám qońır reńdegi modifikatsiyaları bar, fosfor aq hám fiolet modifikatsiyalarǵa iye.

Sistema jaǵdayınıń hám ondaǵı fazalıq teńsalmaqlıqlardıń sırqı shárayatlarǵa yamasa onıń quramına baylanısın kórsetiwshi 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 teńsalmaqlıqlar temperatura–quram diagrammaları arqalı kórsetiledi.

2. Fazalıq teńsalmaqlıqtıń tiykarǵı nızamı

Zatlardıń bir fazadan ekinshisine óz-ara ótiwi hámde ximiyalıq reaksiyalarda bayqalıwı mümkün bolğan geterogen sistemalar fazalıq teńsalmaqlıqtıń tiykarǵı nızamı arqalı kórsetiledi, bul bolsa termodinamikanıń ekinshi nızamınıń áhmiyetli qollanıwlarınan biridir. Bul nızam kóbinese Gibbstiń fazalar qaǵıydası dep ataladı.

Fazalar qaǵıydasın keltirip shıǵarıw ushın teńsalmaqlıq jaǵdayındaǵı sistema komponentleri sanın k menen, fazalar sanın bolsa F menen belgileymiz.

Teńsalmaqlıqtaǵı geterogen sistemaniń barlıq fazalarında temperatura hám basım bir qıylı hám hár bir komponentlerdiń ximiyalıq potensiaları óz-ara teń boladı. Eń ápiwayı jaǵdayda, yaǵnıy geterogen sistemaniń hár bir fazasına barlıq komponentler hesh qanday irkinishsiz kiretuǵın jaǵday ushın bul teńsalmaqlıq shártlerin kórsetiwshi teńlemelerdi dúzemiz.

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

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

hám

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

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

(2) qatarlar bolsa ekvivalent qatarlardı bildirmeydi, sebebi bir ğana komponenttiń túrli fazalardaǵı ximiyalıq potensialı konsentratsiyalar, temperatura hám basımniń túrli funksiyaları menen kórsetiledi (mısalı, suyıq fazadaǵı komponenttiń ximiyalıq potensialı aktivlik yamasa konsentratsiya menen ifodalansa, gaz fazadaǵı komponenttiń ximiyalıq potensialı basım yamasa fugitivlik menen kórsetiledi). Bul qatarlar tiykarında ğárezsiz teńlemeler dúziw múmkin.

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

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

(2) teńlikler sistemasınıń hár bir qatarı $(F-1)$ ğárezsiz teńlemeler dúziwge imkan beredi. Bul qatarǵa kiriwshi eki ximiyalıq potensialdıń teńligini kórsetetuǵın hár qanday basqa teńleme $(F-1)$ teńlemelerdiń kombinatsiyasınan alınıwı múmkin,

sonın ushın ol ğárezsiz teńleme bola almaydı. Teńlikler sistemasındaĝı qatarlar sanı k , sonın ushın ğárezsiz teńlemelerdiń ulıwma sanı

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

ĝa teń boladı.

Bul teńlemeler sistemasına kırıwshi ğárezsiz ózgeriwshiler temperatura, basım hám komponentlerdiń konsentratsiyalarıdır. Hár bir fazada k komponent bar, biraq temperatura hám basımniń qálegen mánislerin berip biz barlıq komponentlerdiń konsentratsiyaların qálegenshe tańlay alamız, komponentlerden biriniń konsentratsiyası anıq bir mánisti qabıl qılıwı kerek. Óz-ara tásirlespeytuĝın bir neshe gazlardıń aralaspasın kórip shıĝamız. Berilgen temperatura hám berilgen ulıwma basımda, bir gazden basqa, barlıq gazlardıń konsentratsiyaların qálegenshe tańlap alıw múmkin. Aqirgi gazdıń konsentratsiyası ulıwma basım menen qalĝanbarlıq parsial basımlar jıyındısı arasındaĝı ayirmage teń bolĝan parsial basımĝa anıq sáykes kelishi shárt.

Suyıq sistemalarda tap usınday bir komponentten tısqarı barlıq komponentlerdiń konsentratsiyaların qálegenshe tańlaw múmkin, akırĝı komponenttiń konsentratsiyası bolsa anıq mániske iye boladı.

Solay etip, hár bir fazadaĝı ğárezsiz konsentratsiyalardıń sanı $(k-1)$ ge teń boladı, barlıq F fazalardaĝı ğárezsiz konsentratsiyalardıń ulıwma sanı bolsa $F(k-1)$ ni quraydı. Tabılĝan konsentratsiyalardıń sanınan tısqarı, basımda temperaturada ğárezsiz ózgeriwshilerdur. Sonın ushın (2) teńliklerden alınĝan teńlemeler sisteması qamtıp alĝan ğárezsiz ózgeriwshilerdiń ulıwma sanı

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

ge teń boladı.

Eger ğárezsiz ózgeriwshiler sanı olardı baylanıstırıp turıwshı teńlemeler sanına teń bolsa tómendegini jazıwımız múmkin:

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

Ol jaĝdayda hár bir ğárezsiz ózgeriwshi qandaydur qatań bir mánisti qabıl qıladı hám pútkil sistema temperatura, basım hám komponentler konsentratsiyalarınıń barlıq fazalardaĝı birden-bir múmkin bolĝan mánislerinde bar bola aladı.

Eger teńlemeler sanı ğárezsiz ózgeriwshiler sanınan kishi bolsa, olardıń parqı F bul teńlemeler yamasa fazalar sanıda qálegen mánislerdi beriw múmkin bolĝan 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 usınıs etilgen bul teńleme fazalar qaĝıydasin kórsetedi.

Eger sistemaniń bar bolıw shárayatları basım hám temperaturalardan tısqarı jáne qandaydur ózgeriwsheń intensivlik faktorları menen belgilense, misalı elektr potensialı menen, ol jaĝdayda ğárezsiz ózgeriwshiler sanı artadı. Eger, kerisinshe, sistemaniń jaĝday parametrlerinen ayırımları turaqlı etip uslap turılsa, onda ğárezsiz ózgeriwshiler sanı kemeydi. Sonın ushın ulıwma halda sırtqı faktorlardıń sanın n menen belgilep, Gibbstiń fazalar qaĝıydasin tómendegi

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

teñleme menen kórsetiledi.

3. Klapeyron-Klauzius teñlemesi

Taza zattıń eki fazası teñsalmaqlıqta bolsa, bul T hám r da olardıń ximiyalıq potentsialları bir qıylı boladı. Eger ózgermes r da T ni ózgartirilse yamasa ózgermes T da r dı ózgartirilse fazalardan biri joǵaladı. Lekin, bir waqıttıń ózinde T ni da r dı da solay ózgartirsek, onda eki fazanıń ximiyalıq potentsialları bir qıylı bolıp qalsa, sistemada dáslepkiyeki eki faza saqlanıp qaladı. Bunday dp/dT baylanıs ushın teñlemeni Klapeyron keltirip shıǵarǵan. Klauzius bolsa, Klapeyronnıń teñlemesin puwlanıw hám sublimatlanıw ushın ápiwayılastırıw jolın kórsetti, bunda ol puw ideal gaz nızamına boysınadı, dep boljaw etken hám suyıqlıqtıń molyar kólemi $V_{suyıq}$ puwdikinen V_{puw} júdá kishi bolǵanı sebebli onı esapqa almasada boladı, degen pikirden kelip shıqtı.

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

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

Teñsalmaqlıq jaǵdayda fazalar arasında $d\mu^{(1)} = d\mu^{(2)}$ shárt bajariladi hám (8) teñlemelerdiń oń tárepleride óz-ara teñ boladı. Málim ózgartiriwlerden soń teñsalmaqlıqtaǵı fazalar ushın tómendegi

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

teñlemeni 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 jıllılıǵı, T – fazalıq ótiw temperaturası. ΔS niń mánisini (9) ge qoysaq,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{f.ótiw}}{T \cdot \Delta V} \quad (10)$$

ifodani alamız. Bu teñleme Klapeyron teñlemesi delinedi hám fazalar arasındaǵı teñsalmaqlıqtı kórsetiwshi teñlemenıń anıq kórinisiini kórsetedi. Suıqlıqtıń molyar kólemi puwdikinen júdá kishi ekenligin ($V_{suyıq} \ll V_{puw}$) esapqa alsaq, (10)

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

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{f.ótiw}}{TV_{\delta yz}} = \frac{\Delta H_{\delta yz} \cdot p}{RT^2} \quad (11)$$

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

(13) teńleme Klapeyron teńlemesiniń bir kórinisii bolıp, Klapeyron-Klauzius teńlemesi delinedi.

(13) teńlemeni (12) den keltirip shıǵarıwda puwdıń kritik noqattan, yaǵnıy gaz jaǵdayınnan uzaqta dep alınǵan.

(13) teńlemeden puwlanıw jıllılıǵı ushın tómendegi kórinisti keltirip shıǵaramız:

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

(14) teńlemede Klapeyron-Klauzius teńlemesiniń taqribiy kórinisidur.

Puwlanıw jıllılıǵınıń T ğa baylanısı málim bolsa, (12) ni integrallaw múmkin (bunda $\Delta N_{puwl.}$ dı *const* dep alamız):

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

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

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

(16) teńlemedegi natural logarifmdi onlıq logarifm kórinisine ótkersek:

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

bul jerde S hám S' integrallaw turaqlısı.

(17) ni tómendegi kórinisinde jazsaq boladı:

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

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

(18) teńleme tuwrı sıızıq teńlemesidur, demak $\lg p$ nıń $1/T$ dan baylanısı sıızıqlı boladı.

Temperaturanıń keń aralıǵında sıızıqlı baylanıstan shetleniwler bayqaladı, sebebi ayırım boljawlar (teńlemeni shıǵarıp atırǵanda qılınǵan) óz kúshin joǵaltadı. $\lg p = f(1/T)$ sıızıqlı baylanıstaǵı múyeshtiń tangensi $tg \alpha = \Delta H_{puwl.}/2,303R$ ge hám ordinata kósheri menen kesiliskeń noqat S' 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 paydalanıw qolaylı. (12) ni integrallaymız:

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

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

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

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

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

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

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

dT/dp tuwındısınıń belgisi suyıqlanıw protsesinde kólem ózgeriwiniń belgisine baylanıslı boladı. Eger $V_c > V_q$ hám $\Delta V > 0$ bolsa, $dT/dp > 0$ boladı, yaǵnıy 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, vismut hám basqa ayırım zatlar ǵana bunday qásiyetlerge iye boladı.

Kondensirlengen fazalardaǵı óz-ara ótiw temperaturasınıń basımǵa salıstırǵanda kúshsiz baylanısın esapqa alsaq tómendegi

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

teńlemenı jazıwımız múmkin. Bul teńlemeden suyıqlanıw jıllılıǵı anıqlanadı.

4. Bir komponentli sistemalar ushın fazalar qaǵıydası

Gibbstıń fazalar qaǵıydası teńlemesin bir komponentli sistemalarǵa qollansaq,

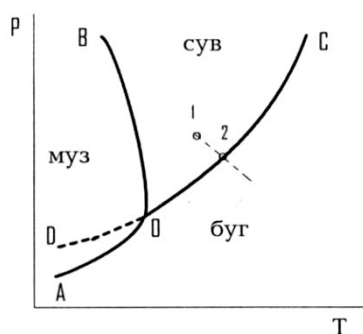
$$F = 3 - F \quad (26)$$

teńlemenı 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 parametrlerdı anıqlaw kerek. Eger sistemada 2 faza bolsa (mısalı, suw menen puw teńsalmaqlıq jaǵdayda), ol jaǵdayda T yamasa r dı anıqlaw kerek, sebebi bul temperatura ushın tek ǵana bir teńsalmaqlıq basımı tuwrı keledi. Eger teńsalmaqlıqta 3 faza bolsa, $F=0$ boladı, yaǵnıy 1 komponentli sistemada 3 faza temperatura hám basımnıń tek ǵana bir qatnasında birgelite bola alıwı múmkin.

Suwdıń jaǵday diagramması. (26) teńlemege muwapıq 1 komponentli sistemada teńsalmaqlıq jaǵdayındaǵı fazalardıń sanı 3 den kóp bolıwı múmkin emes: bir komponentli sistemalarda fazalar bir zattıń turli agregat jaǵdaylarınan ibarat boladı. Eger zat turli modifikatsiyadaǵı kristallardı bere alsa, joqarıda aytqanıımızday, olardıń hár biri óz aldına faza esaplanadı. Hár bir modifikatsiya T hám r lardıń málim intervalında ǵana turaqlıdur. (26) teńlemege muwapıq tek ǵana 1, 2 hám 3 fazalı sistemalarda ǵana bar bolıwı múmkin.

Sistema jaǵdayınıń hám ondaǵı fazalıq teńsalmaqlıqlardıń sırqı shárayatlarǵa yamasa onıń quramına baylanısın kórsetiwshi baylanıs jaǵday diagramması

yamasa fazalıq diagramma delinedi. 1-súwrette ortasha basımlardağı suwdıń jaǵday diagramması keltirilgen (1 mPa ğa shekem). 3 iymeklik jaǵday diagrammasın puw, suyıqlıq hám muzǵa tuwrı keliwshi maydanlarǵa bólip turıptı. Iymeklikler 2 faza arasındaǵı teńsalmaqlıqqa juwap beredi. OS iymekligi suwdıń toyınǵan puw basımınıń temperaturaǵa baylanısın kórsetedi hám puwlanıw iymekligi delinedi; OV iymekligi suwdıń muzlaw temperaturasınıń sırqı basımǵa baylanısın kórsetedi hám suyıqlanıw iymekligi delinedi; OA iymekligi sublimatlanıwıymekligi delinedi. O noqat puw, muz hám suwlarınń bir waqıtta óz-ara teńsalmaqlıqta bolıw shárayatların kórsetedi.



1-noqatta fazalar sanı bir bolıp, erkinlik dárejeleri sanı $F=3-1=2$ boladı. Bunıń mánsi sonda, málim shegaralarda fazalar sanı hám túrin ózgertermesten turıp, ğárezsiz ráwishte r hám T nı ózgertiriw múmkin. 2-noqatta $F = 1$.

1-súwret. Ortasha basımlardağı suwdıń jaǵday diagramması.

Bul temperatura yamasa basımdı ıxtıyarıy ózgertiriw imkaniyatın kórsetedi. Bunda ekinshi ózgeriwshi birinshige sáykes ráwishte Klapeyron-Klauzius teńlemesine muwapıq ózgeriwı kerek. OS iymekligi puwlanıw protsesi ushın Klapeyron-Klauziustıń (13) teńlemesi menen kórsetiledi.

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

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

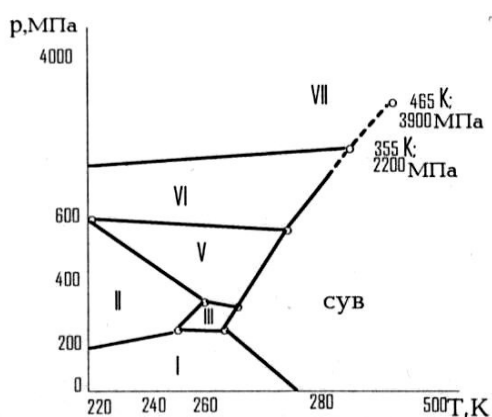
OD iymekligi júdá suwıtılǵan suwdıń ústindegi toyınǵan puw basımıdır. Bunday jaǵday turaqlı emes, sebebi júdá suwıtılǵan suw báhá úlkenireq puw basımına iye, yaǵnıy úlkenireq ximiyalıq potensialǵa iye (tap sol temperaturadaǵı muzǵa salıstırǵanda). Júdá suwıtılǵan suw puw menen metastabil teńsalmaqlıqta boladı. Bunday suwǵa bir neshe muz kristalların kiritsek, onıń tezlik menen muzlawı júzege keledi.

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

Eger sistemaǵa úshlenshi noqatta jıllılıq bersek, ol muzdı eritiwge sarıplanadı, biraq temperaturada, puw basımında sistemada 3 faza bar ekenligi

özgermeydi, sebebi $F=0$. Barlıq muz suyıqlanğında suyıq hám puw fazaları teńsalmaqlıqta qaladı, sistema monovariantlı $F=1$ bolıp qaladı hám ısıtıwdı dawam etsek, protsess OS puwlanıw iymekligi boyınsha baradı. Úshlenshi noqatta sistemanı suwıtıw muz hasil bolıwına alıp keledi hám barlıq suw muzğa aylanbağansha temperatura hám puw basımı ózgermes bolıp turadı; suwıtıwdı dawam ettirsek, sistemada 2 faza (muz hám puw) qalğanda, sistema monovariantlı boladı hám puwdıń kondensatsiyalanıw protsesi OA iymekligine muwapıq baradı.

Joqarı basımlarda suwdıń jağday 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 tastıyqlanbadı. Muz I eń kishi tıǵızlıqqa iye, onıń tıǵızlıǵı suwdikinen kishi, bul Klapeyron-Klauziustıń (25) teńlemesinende kelip shıǵadı, sebebi muz I – suw



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

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

zalar menende, suw menende teńsalmaqlıqta bolıwı múmkin. Muzdıń III–VII modifikatsiyalarınıń tıǵızlıǵı suwdikinen úlkenireq, sonıń ushın olardıń suyıqlanıw iymeklikleri (13) teńleme boyınsha oń qaray jılıǵan boladı. Muz VI nıń tıǵızlıǵı 273 K da muz I dikinen 1,5 márte úlken.

5. Ekinshi túr fazalıq ótiwler. Erenfest teńlemeleri

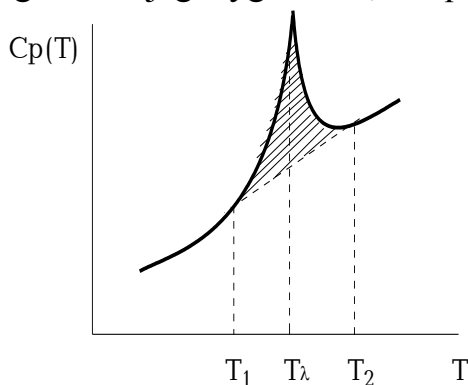
Fazalararlıq shegaranıń bolıwı bir fazadan ekinshisine ótiwde barlıq ekstensiv parametrler mánisleriniń sekiriwine sebep boladı. Optik qásiyetleriniń ózgeriwi, birinshi gezekte, fazalar tıǵızlıǵınıń ózgeriwi menen baylanıslı. Bul, fazalar shegarasın kórinip turatuǵın qıladı. Bunday birinshi túr fazalıq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

Óz gezeginde, fazalıq ótiw jillılıǵınıń nolden parıq qılıwı ($Q_{f.w.}=T\Delta S_{f.w.}$) hár bir kondensirlengen fazalar ushın $(dp/dT)_{f.w.}$ tuwındısınıń sekirip ózgeriwine alıp keledi. Bul bolsa suyıqlıqtı júdá suwıtıw imkanıyatın hám metastabil jağdaydaǵı zatlardı alıw imkanıyatın beredi. Bunday ótiwler birinshi túr fazalıq ótiwlerboladı.

Kóp waqıt birinshi túr fazalıq ótiwler ğana bolıwı múmkin, dep esaplanar edi. Biraq, keyin-ala ekstensiv shamaldıń mánisleri úzliksiz ráwishte ózgeriwshi ekinshi túr fazalıq ótiwlerde anıqlandı:

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

Sistema soğan qaramastan málim bir anıq fizikalıq jaǵdaydan basqasına ótedi. Sistemaniń dúzilisindegi hám fizikalıq jaǵdayındaǵı ózgerisler sonshellı úlken bolǵanlıqtan, túrli fazalar haqqında sóz júritiwge boladı. Ekinshi túr fazalıq ótiwlerge tómendegilerdi mısál qılıw múmkin: zattıń júdá ótkeriwshelik qásiyetine iye bolıp qalıwı; ferramagnit qásiyetleriniń ózgeriwı; suyıq geliydiń júdá aǵıwshań jaǵdayǵa ótiwi; balqımalarıdaǵı



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

tártipleniw protsesslari (júdá strukturalardıń hasıl bolıwı); seg-netoelektriklerdegi ótiwler (kris-tallarda). Kópshilik hallarda ekinshi túr fazalıq ótiwlerde jıllılıq sıyımlıǵınıń temperaturaǵa baylanısı (3 -súwret) grek háribi λ kórinisiin aladı. Ekinshi túr fazalıq ótiwge T_λ niń anıq mánisi tuwrı keledi (3-súwret).

Solay etip, ekinshi túr 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 sıyımlıǵı $C_p \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ 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 túr fazalıq ótiwlerde sekirip ózgeriwshi 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:

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

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

$$\text{sebebi} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S; \quad -\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -V\Delta\beta \quad \text{hám}$$

$$\Delta C_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right) \neq 0 \quad (30)$$

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

, yaǵnıy sóz Gibbs energiyasınıń ekinshi tártipli tuwındılarınıń sekiriwi haqqında barıp atır, bunda Gibbs energiyası hám onıń T hám P boyınsha birinshi tártipli tuwındıları ózgermes boladı. Ekinshi túr fazalıq ótiwlerdiń táripine muwapıq $\Delta H_{f.w.} = 0$; $\Delta S_{f.w.} = 0$. Soğan qaramastan aqırǵı jıllardı ekinshi tur ótiwler ushın

jıllılıq túsiniđi ádebiyatlarda payda boldı (3 -súwrettegi shtrixlanđan bólim):

$$\Delta H_{II}^0 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{p, \text{аномал}} dT, \quad \text{bul jerde } \Delta C_{p, \text{аномал}} - \text{tájiriybedegi iymeklik menen punktir}$$

sızığı arasındağı jıllılıq sıyımlıqlardıń parqı.

Tap usınday shártli ráwishte ekinshi túr fazalıq ótiwdiń entropiyası da

$$\text{anıqlanadı: } \Delta S_{II}^0 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_{p, \text{аномал}}}{T} dT \text{ Fazalıq ótiwler termodinamikasında fazalardıń}$$

teńsalmaqlıq shártlerini kórsetiwshi $r(T)$ baylanısı iymekligin anıqlanıwı talap etiledi. Ekinshi túr fazalıq ótiwler ushın tájiriybede ΔC_p , $\Delta \alpha$, $\Delta \beta$ mánislerini anıqlaw múmkin. Bul mağlumatlar fazalardıń bar bolıw bólimlerin qanday etip kórsetedi? Bir komponentli sistemalarda birinshi túr ótiwler ushın bunday

$$\text{mađlumattı Klapeyron-Klauzius teńlemesi beredi.} \quad \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\phi, y.} = \frac{\Delta S_{\phi, y.}}{\Delta V_{\phi, y.}} \quad (31)$$

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

Ekinshi tur ótiwlerde bul teńleme anıq emeslikke aylanadı. Bul anıq emeslikti Lopital qağıydası boyınsha sheshiw múmkin.

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

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

(31) teńlemeni basım boyınsha differensiallasaq:

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

(32) hám (33) teńlemelerdi kóbeytip, Erenfestniń 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 qoyılđan máseleniń sheshimidur, sebebi eki fazanıń teńsalmaqlıq shártlerin kórsetedi hám $r(T)$ iymekliktiń differensial teńlemesi tabıladı. Bul jađdayda (32) hám (34) teńlemeler bir fazadan ekinshisine ótip atırđanda ózgerip atırđan termodinamik qásiyetler járdeminde ekinshi tur $\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\phi, y.}$

ótiwdiń mánisi belgilenedi:

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

Solay etip, Erenfesttiń teńlemeleri ekinshi túr fazalıq ótiwler ushın tap birinshi tur ótiwlerdegi Klapeyron-Klauzius teńlemeleriniń wazıypasın orınlaydı. Ekinshi túr fazalıq ótiwlerdiń ózine táńligi S nıń 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 túr fazalıq ótiwlerde metastabil jaǵdaylar bolmaydı (birinshi túrdegi ótiwlerde bolsa, suyıqlıqtı júdá suwıtıw nátiyjesinde metastabil jaǵday payda bolıwın kórgen edik).

Qadaǵalaw ushın sorawlar:

1. Gibbs energieyasiniń ózgermes temperaturada (tek keńeyiw jumısı atqarılsa) basımǵa baylanıslılıǵın ańlatıwshı teńlemenıń differensial kórinisin jazıń. Gelmgols energiyası ózgermes temperaturada kólemge qanday baylanıslı?
2. Óz ózinnen baratuǵın processtiń baǵdarı haqqında entropiya ózgeriwiniń belgisi boyınsha oylaw ushın sistemaniń qaysı parametrlerin ózgermeytuǵın etip turıw kerek?
3. Ximiyalıq potensial ne?
4. Gibbs hám Gelmgols energiyalarınıń ayırmashılıǵı nede?
5. Faza, komponent, komponentler sanı, erkinlik dárejesi, ǵárezsiz parametrlér túsiniqleri.
6. Fazalar qaǵıydasın jazıń hám onı hár qıylı sistemalarǵa qollanıń.
7. Klapeyron-Klauzius teńlemesin túsindirıń.
8. Suyıqlıqtıń toyınǵan puwı dep nege ayıladı?
9. Teńsalmaqlıq jaǵdayında suyıq hám qattı fazalardı tutqan bir komponentli sistemaniń termodinamik erkinlik dárejeleri sanı neshege teń?
10. Bir komponentli sistemaniń jaǵday diagrammasındaǵı úshlenshi noqat degen ne?
11. Fazalıq teńsalmaqlıqtıń ulıwma termodinamik shárti qanday?
12. Qattı dene ústindegi toyınǵan puw basımı temperaturaǵa qalay baylanısqan?
13. Berilgen temperaturada suyıqlıqtıń puwlanıw jıllılıǵın grafik járdeminde esaplaw kerek. Grafikten duzdında esaplaw formulasın jazıń.
14. Bir komponentli sistemaniń úshlenshi noqatında termodinamik erkinlik dárejeleriniń sanı neshege teń?
15. Sırqı basım ózgeretilgende suyıqlıqtıń qaynaw temperaturası ózgeredi. Puwlanıw jıllılıǵınıń qaynaw temperaturasına baylanısın qaysı teńleme menen kórsetiw múmkin hám ne ushın?
16. Suwdıń ápiwayı hám joqarı basımlardaǵı jaǵday diagrammaları.

Tema boyınsha testler:

1. Karakteristik funksiyalar degen ne?
 - A. ózi yamasa onıń tuwındısı arqalı sistemaniń termodinamik qásiyetlerini kórsetiw múmkin bolǵan termodinamik funksiyalar
 - V. ózi yamasa onıń koeffitsenti arqalı sistemaniń termodinamik qásiyetlerini kórsetiwshı funksiyalar
 - C. Termodinamik sistemani xarakterlewshı barlıq parametrlér

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

2. Xarakteristik funksiya sıpatında kóbinese qaysı funksiya qollanıladı?

- A. Gibbs, Gelmgols
- V. Gibbs, ximiyalıq potensial
- C. Entropiya, entalpiya
- D. Ximiyalıq potensial

3. Óz-ózinen baratug'ın protsesstıń barıw hám teńsalmaqlıq kriterisın belgilewshi energiya qaysı?

- A. Gibbs energiyası
- V. Gelmgols energiyası
- C. Ishki energiya
- D. Potensial energiya

4. Tepe-teńliktiń hám protsess jónelisiniń kriteriyası qaysı?

- A. Gelmgols energiyası
- V. Gibbs energiyası
- C. Ishki energiya
- D. Ximiyalıq potensial

5. Termodinamik funksiya lardı baaylanıstırıwshı teńlemeler jámlengen keste

- A. N.P. Suvorov
- V. V. Kobozev
- C. L. Pısarjevskiy
- D. D. Mendeleev

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

- A. ximiyalıq reaksiyanıń maksimal jumısınıń mánisin hám reaksiya izotermik hám qaytımlı alıp barılıwın kórsetedi
- V. ximiyalıq reaksiyanıń maksimal jumısın hám reaksiya qaytımsız alıp barılıwın kórsetedi
- C. ximiyalıq reaksiyanıń maksimal jumısınıń, reaksiya izobarik hám qaytımlı alıp barılıwın kórsetedi
- D. ximiyalıq reaksiyanıń maksimal jumısınıń hám reaksiya shıg'ımın kórsetedi

7. Gibbstıń ximiyalıq potensialı degen ne?

- A. Ishki energiyanıń i -komponenttiń mollar sanı boyınsha basqa koordinatların turaqlı bolg'anda alıng'an jeke tuwındısı
- V. Ishki energiyanıń i -komponenttiń mollar sanı boyınsha basım turaqlı bolg'anda alıng'an jeke tuwındısı
- C. Ishki energiyanıń i -komponenttiń mollar sanı boyınsha kólem turaqlı bolg'anda alıng'an jeke tuwındısı
- D. Ishki energiyanıń i -komponenttiń mollar sanı boyınsha temperatura turaqlı bolg'anda alıng'an jeke tuwındısı

8. Ximiyalıq potensial degen ne?

A. *i*-komponenttiń ximiyalıq potentsialı dep, úlken kólemdegi sistemag'a p , T turaqlı bolg'anda sol komponenttiń l *moli* qosılg'anda Gibbs energiyasınıń ózgeriwi.

V. *i*-komponenttiń ximiyalıq potentsialı dep, úlken kólemdegi sistemag'a p , T turaqlı bolg'anda sol komponenttiń l *moli* qosılg'anda Gibbs energiyasınıń ózgerisi.

C. *i*-komponenttiń ximiyalıq potentsialı dep, úlken kólemdegi sistemag'a p , T turaqlı bolg'anda sol komponenttiń l *moli* qosılg'anda Gibbs energiyasınıń ózgeriwi.

D. *i*-komponenttiń ximiyalıq potentsialı dep, úlken kólemdegi sistemag'a p , T turaqlı bolg'anda sol komponenttiń l *moli* qosılg'anda Gibbs energiyasınıń ózgeriwi.

9. Basımniń artıwı entropiyag'a qalay tásir etedi?

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

10. Zattıń mikro jag'dayı qaysı parametrlar menen anıqlanadı?

A. Hár bir bóleksheniń keńisliktegi, massası, jónelisi hám tezligi menen

V. Hár bir bóleksheniń keńisliktegi, kólemi, massası, hám tezligi menen

C. Hár bir bóleksheniń keńisliktegi, tıg'ızlıg'ı hám tezligi menen

D. Hár bir bóleksheniń massası hám tezligi menen

Adabiyotlar:

1. X.R. Rustamov "Fizikalıq ximiya", T., "Ózbekiston", 2000., 120-128 b.

2. A.G. Stromberg, D.P. Semchenko "Fizicheskaya ximiya", M., "Visshaya shkola", 1988., 96-102 b

3. Fizikalıq ximiya páninden ámeliy mashg'ulotlar /B.N. Afanasev hám basqalar. Tarjimonlar X.I. Akbarov, R.S. Tillaev - 4-ruscha nashr tarjiması, T., Ózbekiston, 1999., 36-40 b.

3-Tema. Eritpeler 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 jıyındılar, sıziqlı termodinamika, ilgeileme, terbelme háreketler.

3.1. Eritpelerdiń termodinamikalıq kóz-qarastan taypalanıwı

Eritpeler termodinamikası bóliminde bir jınıslı (gomogen) sistemalardaǵı shın fizik-ximiyalıq teńsalmaqlıq nızamları kórip shıǵıladı. Bunday sistemalardıń qálegen noqatı bir qıylı fizik-ximiyalıq qásiyetlerge iye boladı. Eritpeler termodinamikalıq teoriyasınıń tiykarǵı máselesi – teńsalmaqlıq qásiyetlerin eritpeniń quramına hám oniń 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 suyıtırılğan hám ideal emes (yamasa real) eritpelerge taypalanadı.

Ideal eritpeler. Bir qıylı agregat jaǵdayda alınğan komponentlerdi hár qanday qatnasta aralastırıw nátiyjesinde jıllılıq effekti bayqalmasa hám kólem ózgermese, entropiyanıń ózgeriwi bolsa ideal gazlardı aralastırǵandaǵı entropiyanıń 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:

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

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

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

1 mol ideal eritpe hasil bolıwındaǵı entropiyanıń ózgeriwi

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

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

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

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

Eritpeniń fizikalıq qásiyetleri onıń termodinamikalıq qásiyetlerine baylanıslı. Eritpedegi barlıq molekularardıń tásirlesiw energiyaları bir qıylı bolǵanı ushın olardıń fazadaǵı bólistiriliwi bir tegis boladı, sonıń ushın ideal eritpe komponentlerin aralastırǵandaǵı entropiya ózgeriwi ideal gazlardıń aralasıw entropiyasınan pariq qılmaydı. Bunıń nátiyjesinde suyıq komponentlerden ideal eritpe hasil bolıwınıń jıllılıq effekti nolge teń boladı. Ideal eritpe hasil bolıwıda onıń kólemi ózgermeydi, sebebi barlıq komponentler molekularınıń kólemi bir qıylı boladı.

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

Ideal eritpeler komponentiniń ximiyalıq potencialı menen onıń quramı arasındaǵı ápiwayı qatnastı shıǵaramız. Eritpe hasil bolıwında komponent ximiyalıq potencialınıń ózgeriwi ushın

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

Ideal eritpe ushın (4) hám (5.) teńlemelerge muwapıq (6) teńlemeden

$$d\mu_1 = RT d \ln x_1 = RT \frac{dx_1}{x_1}; \mu_1 = \mu_1^* + RT \ln x_1; \quad (7)$$

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

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

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

Eger komponent suyıq zat bolsa, onıń differensial eriw jıllılıǵı ideal eritpede nolge teń. Eger komponent qattı zat bolsa, onıń eriw jıllılıǵı zattıń suyıqlanıw jıllılıǵına teń boladı, sebebi Gess nızamı boyınsha qattı zattıń eritpede eriwın 2 protsess arqalı kórsetiw múmkin: qattı deneniń suyıqlanıwı hám onıń ideal eritpede eriwı. Gaz tárizli zattıń ideal eritpede eriw jıllılıǵı kondensatsiyalanıw jıllılıǵına yamasa puwlanıw jıllılıǵınıń teris mánisine teń boladı.

Sheksiz suyıltırılǵan eritpeler. Erigen zattıń konsentratsiyası sheksiz kem bolsa, bunday eritpe sheksiz suyıltırılǵan delinedi. Hár qanday sheksiz suyıltırılǵan eritpede eritiwshi ideal eritpeler nızamlarına boysınadı, erigen zat bolsa boysınbaydı. Sol sebepli ideal eritpelerge tiyisli bolǵan barlıq teńlemelerdi sheksiz suyıltırılǵan eritpelerde eritiwshi ushın qollanıwımız múmkin.

Real eritpeler. Ideal hám sheksiz suyıltırılǵan eritpelerdiń termodinamik nızamlıqlarına boysınbaǵan barlıq eritpelerdi real (ideal emes) eritpeler delinedi. Real eritpelerdiń teńsalmaqlıq qásiyetleri Lyuis usınıs etken aktivlik usılında anıqlanadı (bul usıl haqqında keyinirek toqtap ótemiz). Real eritpeler ishinde atermal hám regulyar eritpeler óz aldına ajratıladı. Hasıl bolıw jıllılıǵı nolge teń bolǵan real eritpeler atermal eritpeler delinedi, yaǵnıy:

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

Bul ideal eritpelerge tán, sonıń ushın bunday eritpelerge energetik qásiyetleri kóz-qarasınan ideal eritpeler dep qaraw múmkin: Biraq olar molekularınıń ólshemleri úlken parıq qılıwshı komponentlerden ibarat hám sol sebepli, molekulyar kólemleri menen kúshli parıqlanadı. Bul taypaǵa bazıbir polimerlerdiń monomerlerdegi (gidratlanǵan) eritpeleri kiredi. Bunday polimerdegi bir zvenonıń monomer menen tásirlesiw energiyası eki monomer molekularınıń tásirlesiw energiyalarına jaqın. Sonıń ushın $\Delta H_{aralasıw} = 0$. Biraq entropiya ideallıqtan sezilerli dárejede parıq qılıwı múmkin: $\Delta S_{aralasıw} \neq \Delta S_{id}$. Atermal eritpelerdiń mısasında tek ğana energetik ózgerislerdiń bayqalmaslıǵı eritpe ideal bolıwı ushın jeterli shárt emesligi kórinip túrıptı. Bunday sistemalarǵa mısál retinde tábiyiy kauchuk–benzol, polistirol–n-propilatsetat, poliizobutilen–benzol sistemaların keltiriwimiz múmkin:

Eger ideal emeslik tiykarınan aralasıw jıllılıǵı menen baylanıslı bolsa, bunday eritpe regulyar delinedi : $\Delta H_{aralasıw} \neq 0; \quad \Delta V_{aralasıw} = 0; \quad \Delta S_{aralasıw} = \Delta S_{id}$. Regulyar eritpeler taypası onshellı keń emes, degen pikir bar edi, bul juwmaq ulıwma túsıniklerden de kelip shıǵadı: molekulardıń óz-ara tásirlesiw energiyasınıń ózgeriwı olardıń keńisliktegi bólistiriliwin ózgartirmewi múmkin emes, bul bolsa entropiyanıń ideallıqtan shetleniwine alıp keledi. Sonıń ushın regulyar eritpelerdiń bolıwı múmkin 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 hasil bolıwıda $\Delta H \neq 0$ hám $\Delta S = \Delta S_{id}$ bolǵan jaǵday, yaǵnıy entropiya tap ideal eritpelerdikindey bolǵan jaǵdaydı regulyar eritpe dep ataǵan. Bul teoriyada, eritpelerdiń basqa teoriyaları sıyaqlı, aralasıw kóleminiń ózgeriwi itibarǵa alınbaydı: $\Delta V_{aralasıw} = \Delta V_{id}$.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Eritpe i -komponentiniń aktivligi dep, ideal eritpedegi komponent ximiyalıq potencialınıń teńlemesine qoyıp, ideal emes eritpedegi i -komponent ximiyalıq potencialınıń haqıyqıy mánisin alıwǵa imkaniyat beriwshi shamaǵa ayıladı.

Aktivlik koeffitsienti eritpedegi komponent aktivligin onıń konsentratsiyasına qatnasıdur:

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

bul jerde: x , m , C – erigen zattıń 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 gazdıń) eki usılda esaplaw múmkin: jaǵday teńlemeleri arqalı hám Lyuis usılında.

Lyuis usılında taza ideal gazdıń ximiyalıq potencialın esaplaw ushın aldınǵı teńlemeler qollanıladı, lekin basım ornına basqa ózgeriwshi–fugitivlik (ushıwshańlıq) qoyıladı:

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

bul jerde μ^* – integrallaw turaqlısı. Solay etip, ushıwshańlıq dep, ideal gaz ushın ximiyalıq potencialdıń teńlemesine qoyıp, real gaz ushın ximiyalıq potencialdıń mánisin anıqlaytuǵın shamaǵa ayıldı:

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

ximiyalıq potencialı; $\bar{f} = f / f^0$ – real gazdıń salıstırma fugitivligi; $f^0 = p^0$ – standart basımǵa teń dep esaplanıwshı real gazdıń standart fugitivligi.

SI sistemasında $f^0 = p^0 = 0,1013$ MPa; f – bul ólshem birliginde kórsetilgen real gazdıń fugitivligi. Eger basım hám fugitivlik atmosferalarda kórsetilse, $f^0 = p^0 = 1$ atm hám $\bar{f} = f$ (atm), yaǵnıy salıstırma fugitivliktiń mánisi onıń absolyut mánisine teń boladı. Real gaz fugitivliginiń f_1 den f_2 ge shekem ózgeriwinde ximiyalıq potencialdıń 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 gazdıń basımına qatnası fugitivlik koeffitsienti delinedi:

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

Fugitivlik basımınń ólshemine iye. Fugitivlik koeffitsientiniń ólshem birliǵi joq.

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

Komponenttiń parcial ushıwshańlıǵı onıń ximiyalıq potencialı menen baylanıslı: teńsalmaqlıqtaǵı fazalarda ximiyalıq potenciallarınıń teńliginen komponentlerdiń ushıwshańlıǵı teńligide kelip shıǵadı. Tówendegi

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

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

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

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

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

Óz-ózin kórinip turıptı, eger gazlardıń binar eritpesi yamasa binar eritpe ústindegi toyınǵan 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 variantlarınan biri bolıp, eritpelerdiń termodinamik teoriyasında úlken áhmiyetke iye.

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

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

ádette 5–10 MPa (50–100 atm) átirapında boladı. Kishi basımlarda (0,5–1,0 MPa) parcial fugitivlik parcial basımğa derlik teń boladı.

(34) hám (35) teńlemelerge muwapıq eritpe komponentleriniń ximiyalıq potencialı olardıń aktivlikleri menen tómendegishe baylanısqa:

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

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

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

–sheksiz eriwshen komponentler ushın taza komponentler alınadı: $a_1 = 1$; $a_2 = 1$ 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 alınadı (taza eriwshi); erigen zat ushın, bul zattıń konsentratsiyası 1 ge teń bolǵan gipotetik eritpe alınadı (sheksiz suyıltırılǵan eritpe), bul 2-standart jaǵday delinedi:

$$a_2 = c = 1; \quad \mu_2 = \mu_2^{0II}.$$

Raul hám Genri nızamları. Eritpelerdiń toyınǵan puw basımğa tiyisli muǵdarlıq nızamlıǵın tabıw jolında Raulǵa shekem qılınǵan 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 toyınǵan puw basımın ólshew ushın Torrichelli naylarınan paydalandı. Bul nayǵa dáslep taza eritiwshi quyıp, onıń toyınǵan puw basımın (p_1^0), sońınan belgili konsentratsiyali eritpeni quyıp, onıń toyınǵan puw basımın (p_1) ólshedi.

Rauldıń suyıltırılǵan eritpeler menen islegen tájiriybelerinde p_1 hámme waqıt p_1^0 den kishi boldı. 1887jılı Raul tómendegi nızamdı táripledi:

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

Raul nızamınıń jáne bir táripi tómendegishe:

–eritiwshi puw basımınıń salıstırma tómenlewi erigen zattıń molyar bólimine 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 ushıwshań bolmaǵan (yamasa berilgen temperaturada puw basımı taza eritiwshiniń puw basımına qaraǵanda júdá kishi bolǵan) zatlardıń suyıltırılǵan eritpelerine ğana qollanıluwı múmkin, sebebi, eritpe konsentratsiyası kishi bolǵanda ğana 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 arındaǵı 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): $d\mu_1 = RTd \ln x_1$; $d\mu_2 = RTd \ln x_2$ (29)

Tómendegini alamız: $d \ln p_i = d \ln x_i$ (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) teńlemeler bir-birine ekvivalent (ayniydir). Olar Raul nızamı yamasa Raul teńlemeleri delinedi.

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

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

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

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

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

salıstırma tómenlewi; ol erigen zattıń molyar bólimine 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 suyıltilrılǵan bolǵanı ushın

$n_2 \rightarrow 0$) esapqa alıp, (35) den erigen zattıń molekulyar massasın anıqlaytuǵın teńlemeni 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 zattıń massası. SHeksiz suyıltilrılǵan eritpede erigen zat ushın Raul nızamın qollanıw múmkin emes.

SHeksiz suyıltilrılǵan eritpe dep, erigen zattıń konsentratsiyası sheksiz kishi bolǵan eritpege ayıladı: qálegen ideal emes sheksiz suyıltilrılǵan eritpede eritiwshi ideal eritpeler nızamlarına boysınadı, erigen zat bolsa boysınbaydı. Sonıń ushın sheksiz suyıltilrılǵan eritpelerde, ideal eritpeler ushın tiyisli bolǵan barlıq teńlemelerdi, eritiwshi ushın qollaw múmkin: Biraq ximiyalıq potencial ushın Gibbs-Dyugem teńlemesinen $x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$ erigen zattıń sheksiz suyıltilrılǵan

eritpe üstindegi parzial puw basımınıń eritpeniń quramina baylanısın keltirip shıǵarıwǵa boladı. Gibbs-Dyugem teńlemesine $d\mu_1 = RTd \ln x_1$ 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:

$$x_1 RTd \ln x_1 + x_2 RTd \ln p_2 = 0 \text{ hám } d \ln p_2 = -\frac{x_1}{x_2} d \ln x_1 \quad (37)$$

$x_1 = 1 - x_2$ hám $dx_1 = -dx_2$ ekenligin esapqa alıp, (37) teńlemeniniń óń tárepiniń ózgertereimiz:

$$-\frac{x_1}{x_2} d \ln x_1 = -\frac{x_1}{x_2} \frac{dx_1}{x_1} = \frac{dx_1}{x_2} = -\frac{d(1-x_2)}{x_2} = \frac{dx_2}{x_2} = d \ln x_2 \quad \text{hám tómendegi}$$

$$d \ln p_2 = d \ln x_2 \quad (38)$$

(38) ni integrallasaq, $\ln p_2 = \ln x_2 + \ln K_2$ (39)

bul jerde $\ln K_2$ – integrallaw turaqlısı. (40) den:

$$p_2 = K_2 x_2 \quad (41)$$

(41) teńleme Genri nızamı delinedi.

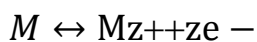
Tema boyınsha sorawlar

1. Eritpeler qanday klasslarǵa bólinedi?
2. Eritpe kontsentratsiyasınıń ańlatıw usılları.
3. Eritpeler payda bolıwı fizikalıq-ximiyalıq ko'z-qarastan qanday tusintiriledi?
4. Partsiyal molyar shama ne?
5. Partsiyal molyar shamalar qanday usıllarda esaplanadı?
6. Gibbs-Dyugem teńlemelerinń tusintiriń.
7. L'yuis usılınıń tusintiriń.
8. Uchuvchanlıq hám uchuvchanlıq koeffitsientiń tusinikleri.
9. Aktivlik hám aktivlik koeffitsientleri qanday usıllarda anıqlanadı?
10. Raul' nızamı hám odan chetlanishlardın' sebeplerinń tusintiriń.
11. Genri nızamı hám ol qanday sistemalarǵa qollanıladı?
12. Gibbs -Konovalov nızamlarınń tusintiriń.

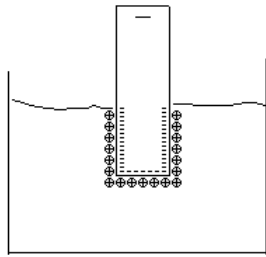
3.2. Elektroximiyalıq protsessler termodinamikası

Tayanış sózler: metall ionı, eritpe, potensal ayırması, elektrolit, elektrod, zaryad, shkala, konsentratsion element

Elektrod potentsiallarınıń 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 tusirilse, bul zatlar menen suyıqlıq shegarasında potentsiallar ayırması- elektrod potentsialı payda boladı. Elektrod potentsialı payda bolıwın L.V. Pisarjevskiy tómendegishe tusindiredi. Qandayda birmetal suyıqlıqqa tusirilgende bul metal metal ionı (M^{z+}) hám elektronlarg'a ($z e^-$) dissotsiatsiyalanadı.



Bul protsess endotermik bolıp, ol ionlardıń gidratlanıwı waqtında ajıralaug'ın jıllılıq esabınan baradı.



Egerde metal ionınıń metal plastinkadag'ı ximiyalıq potentsialı onıń eritpedegi potentsialınan úlken bolsa, metal plastinkadan metal ionlarınıń bir bólimi eritpege ótedi. Nátiyjede metall plastinka teris zaryadlanadı (sızılmadan kóriw múmkin) hám teris zaryadlang'an metall eritpedegi on zaryadlang'an ionlardı-kationlardı ózine tartadı. Nátiyjede metall menen eritpe shegarasında qos elektr qabat payda boladı.

Eger ionnı metalldag'ı potentsialı eritpedegi potentsialınan kishi bolsa, metal ion metall plastinkag'a ótedi hám metall on zaryadlanadı.

Joqarıdag'ı hádiyseler nátiyjesinde metal hám eritpe shegarasında potentsiallar ayırması payda boladı. Demek potentsiallar ayırması payda bolıwınıń tiykarg'ı shárti-qos elektr qabat payda bolıwı bolıp esaplanadı. Solay etip, elektrod potentsial elektrod-eritpe shegarasında ionlar almasıwı nátiyjesinde payda boladı. Bul potentsial metaldıń teppe-teńlikpotentsialı dep te ataladı.

Bul jerde sonıda atap ótiw kerek, ionlardıń eritpe hám metalldag'ı ximiyalıq potentsialları teńleskende sistemada teppe-teńlikqarar tabadı.

Payda bolg'an potentsial eritpeniń konsentratsiyasına baylanıslı. BulbaylanıstıNernstshqanıushinonıńatımenenataladı.

$$\pi = \frac{RT}{zF} \ln Ka + \frac{RT}{zF} \ln a_{m^{z+}}$$

Bul jerde eger $a_{m^{z+}} = 1$ bolsa, $\ln a_{m^{z+}} = 0$ boladı hám $\pi = \pi_0$. Demek, π_0 – eritpede ionnıń aktivligi 1ge teń bolg'anda payda bolatug'ın potentsiallar ayırması. Bul normal (yamasa standart) potentsial dep ataladı. Anıg'ıraq aytatug'ın bolsaq π^0 – vodorod shkalası boyınsha alıng'an shártli standart elektrod potentsialı. Ámeliy esaplawlar ushın usı shártli teppe-teńlikstandart elektrod potentsialları qollanıladı.

Házirgi waqıtta shártli elektrod potentsialların esaplaw ushın vodorod shkalasınan paydalanıladı. Bunda nol sıpatında standart vodorod elektrodı potentsialı (bunda vodorodtıń eritpedegi aktivligi 1 ge hám basım $R=0$, 1013mPa teń bolıwı kerek)

alıng'an. Elektrodlardı tómendegishe jazıw qabıl etilgen $M^{z+} a_{m^{z+}} / M$

YAg'ny sızıqtıń shep tárepine elementtiń oksidlegen forması, yag'ny eritpedegi ion hám onıń astına usı ionnıń eritpedegi termodinamik aktivligi (yamasa konsentratsiyası) kórsetiledi. On tárepine eritpege túsirilgen metall yamasa elementtiń qálpine kelgen forması jazıladı.

Oksidleniw hám qálpine keliw elektrodları. Bir zattıń oksidlegen hám qálpine kelgen formaları bolg'an eritpege túsirilgen metaldan ibarat sistemag'a oksidleniw hám qálpine keliw elektrodı dep ataladı. Olar ulıwma kóriniste:



Bul jerde O-zattıń oksidlegen túri: R-qálpine kelgen túri. Potensial payda etiwshi $O + Ze = R$ Elektrod potentsial teńlemesi

$$\pi_{O,R} = \pi_{O,R}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_O}{a_R}$$

buljerde a_0 hama R

sáykestúrdezattiń oksidlenge hám qálpine kelgen formalarınıń aktivlikleri.

Konsentratsion elementler. Bultaypadag'ı elementlerdeeki (polyus)

elektrodtábiyata bir qıylı bolıp,

tekg'ana elektrod reaksiyasınıń bir yamasabir neshe qatnasıwshısınıń aktivliklerimenen parıqqıladı. Konsentratsion elementler ion (elektrolit) tasıp hám tasımay isleytug'ın elementlerge bólinedi.

Elektrolit (ion) tasıp isleytug'ın konsentratsion elementler

Bir qıylı zattıń túrli konsentratsiyalardag'ı eritpelerine túsirilgen bir qıylı metall (zat) elektrodlardan ibarat boladı.

Bul taypadag'ı konsentratsion elementlerge amalgamalı elementlerde mısál bola aladı. Pt/Na (amalg.) / NaCl/NaCl/Na (amalg.) / Rt

Joqarıdag'ı mısállardag'ı elektrodların ekewide elektr musbat bolg'anlıqtan olar oń zaryadlanadı. Lekin Nernsttiń elektrod potensialı teńlemesine muwapıq (sebebi aktivlikleri hár qıylı) konsentratsiyası (aktivligi) úlkenirek bolg'an elektrodtıń potensialı úlkenirek (yag'nıy oń bolg'an) mániske iye boladı. Bul elektrodlar sım arqalı tutastırılса, potensiallar teńlesiwge umtılıp, nátiyjede elektronlarg'a meyilligi kemirek elektrodтан meyilligi kóbirek elektrodqa óte baslaydı, nátiyjede elektr toğı payda boladı. Elektrodlardag'ı bul protsessler eritpelerdiń konsentratsiyası teńleskenshe dawam etedi. Eritpelerdiń konsentratsiyası teńleskennen soń protsess toqtaydı, yag'nıy 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)

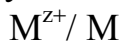
tasımay isleytug'ın konsentratsion eritpelerdiń tómendegi galvanika element mısalındatús indirip ótemiz. Pt (H₂) / HCl, AgCl₍₊₎ / Ag⁺

Bul jerde qattı jag' day (shókpe)

Bu elementte bir polyusvodorode elektrodтан, ekinshi polyus bolsag'ú mis xloridiniń toyıng'ana eritpesine túsirilgen g'umise elektrodтан 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 múmkin;



Og'an tómendegishe elektrod reaksiyası sáykes keledi



Birinshi tur elektrod potensialın joqarıdag'ılardan paydalanıp tómendegishe

$$\text{jazıw múmkin. } \pi_{m^{z+}/m} = \pi_{m^{z+}/m}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{m^{z+}}$$

Bul jerde $a_{m^{z+}}$ - eritpedegi metallionlarınıń aktivligi; mısalı, miselektrodın (mısduzı eritpesine túsirilgen) keltiriw múmkin; Cu²⁺/Cu

Elektrodtug'ı reaksiya $\text{Cu}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Cu}$

Elektrodpotensialını teñlemesi

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

II – túrelektrodlar. Óziniñ qıyınıriwshiduzımenen qaplang'an metall, usı duzdıñ anionın tutqanı usheñ duzdıñ eritpesinetsiriliwinen paydabolg'an elektrod mısál boladı. Olardı sxematik kórinistetómen degishe jazıw múmkin.

$\text{A}^{z-}/\text{MA}, \text{M}$

Elektrodtabaratuğ'ın reaksiya reaksiya: $\text{MA} + ze \leftrightarrow \text{M} + \text{A}^{z-}$

Usı reaksiya ushın elektrod potensialın jazsaq

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

$\pi_{\text{A}^{z-}/\text{MA}, \text{M}} = \pi_{\text{A}^{z-}/\text{Ma}, \text{M}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{A}^{z-}}$ bul jerde $a_{\text{m}^{z+}}$ anionnıñ eritpedegi aktivligi.

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

Kalomel elektrodı sxematik túrde tómen degi sistema kórinisinde boladı.

$\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$, Bunda: $1/2 \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + e \leftrightarrow \text{Hg} + \text{Cl}^-$

Elektrod potensialın tómen degishe teñleme arqalı esaplaw múmkin;

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

Kóbinesekaliy xlorıñ 0,1M, 1,0M hám toying'an eritpeleri qollanıladı. $T=298^0$ K de bul elektrodların potencialları sáykes túrde 0,337; 0,2801 hám 0,2512 v qa teñ boladı.

Tema boyınsha tekseriw sorawları

1. Qanday protsessler elektroximiyalıq protsessler dep ataladı?
2. Elektroximiyalıq reaksiya jıllılıg'ı hám elektr júritiwshi kúsh arasındag'ı baylanıstı xarakterleytug'in Gibbs-Gelmgols teñlemesin keltiriñ hám táripleñ.
3. Elektrod potensialınıñ payda bolıwın túsindirip beriñ.
4. Elektrod potensialınıñ konsentratsiyag'a baylanıslı (Nernst) teñlemesin keltiriñ hám táripleñ.
5. I - túr elektrodları qanday elektrodlar? Mısallar keltiriñ
Bul elektrodların sxematik kórinisin, potensial payda etiwshi reaksiyanı hám potensialdı esaplaw múmkin bolg'an teñlemenı jazıñ.
6. II-túr elektrodlarında potensial payda bolıwın túsindiririñ.
7. Gaz elektrodlarında potensial payda bolıwın túsindiririñ.
8. Qanday elektrodlar oksidleniw-qálpine-keliw elektrodları dep ataladı?

3.3. Ximiyalıq kinetika

Reje:

1. Ximiyalıq kinetikanıñ tiykarg'ı túsiniqleri
2. Kinetik sızıqlar hám olardı dúziw usılları.
3. Gomo hám geterogen reaksiyalarda massalar tásir nızamın qollanıw
4. Differensial hám integral kinetik tenglemeler.

Tayanış sózler: kinetika, tezlik, turı hám kerı reaksiya, massalar tásir nızamı, tezlik konstanta, faktorlar, kinetik teńleme

3.1. Ximiyalıq kinetikanıń tiykarg'ı túsiniqleri

Ximiyalıq kinetikanıń ózgermes temperaturada reaksiya tezligi menen reaksiyalardıń konsentratsiyası arasındag'ı baylanıstı tekseretug'ın bólimi rásmiy (formal) kinetika delinedi.

Ulıwma alg'anda, reaksiyag'a kirisiwshi zatlar konsentratsiyasınıń waqıt birligi ishinde ózgerisi reaksiya tezligi dep ayıladı.

Reaksiyag'a kirisip atırg'an zatlar konsentratsiyası waqıt ótiwi menen kemeyip baradı. Bunıń nátiyjesinde reaksiyanıń tezligide hár qıylı waqıtta túrlishe boladı. Sonıń ushın haqıyqıy 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 ornına kólemdi qoyıw múmkin. (R=V)/? $v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dm}{dt}$

Sistema kólemi reaksiya dawamında ózgermese onı differensial astına kirgiziw múmkin hám $S = m/v$ ekenligin esapqa alsaq, tómendegi teńleme payda etemiz. $V = dc/dt$

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

Massalar tásiri nızamı reaksiya tezligine reaksiyag'a kirisiwshi zatlar konsentratsiyası tásiriniń matematik kórinisidir.



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

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

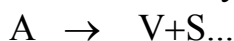
Demek, tezlik konstantası (k) reaksiyag'a kirisiwshi zatlardıń konsentratsiyaları birge teń bolg'andag'ı reaksiya tezligidir. Sonınbazıda onı ushın k nı salıstırma tezlik depte ataydı. Reaksiyalar tezligi bayqalg'an tezlik penen emes, tezlik konstantası menen salıstırıladı. Tezlik konstantasınıń mánisi 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 klassifikatsiyası. Kinetik kóz-qarastan ximiyalıq reaksiyalardıń bir qansha toparlarg'a bóliw múmkin, yag'nıy belgili reaksiyalar arasında ulıwmalıq barlıg'ın kóremiz. Ximiyalıq reaksiyalardıń kinetik tárepten klassifikatsiyasın birinshi ret Vant-Goff usındı. Bul klassifikatsiyag'a muwapıq ximiyalıq reaksiyalar eki túrli belgisi boyınsha: molekulyarlıg'ı hám tártibi boyınsha klassifikatsiyalanadı.

Reaksiyalardıń molekulyarlıg'ı bir waqıtta soqlıg'ı ximiyalıq reaksiyag'a kiriskeń molekular túriń sanı menen belgilenedi. Bul tárepten bir molekularlı reaksiyalar bir molekulyar (monomolekulyar), eki molekulyar (bimolekulyar), úsh molekulyar hám usı sıyaqlı klasslarg'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 múmkin.

Monomolekulyar reaksiyalardı sxematik túrde tómendegishe kórsetiw múmkin.



Bul taypag'a ajıralıw reaksiyaları, molekular ishinde atomların qayta gruppalanıwı, izomerleniw reaksiyaları, radioaktiv tarqalıw misal 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 kemeyiwın esapqa alsaq $V = -\frac{dc}{dt}$; hám teńlemenıń óń táreplerin teńlestirsek

$-\frac{dc}{dt} = kc$; Bunnan $-\frac{dc}{C} = kdt$ payda boladı. Onı integrallasaq: $-\ln C = kt + A$ bul

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

C_0 - alıng'an zattıń dáslepki konsentratsiyası bolıp, C bolsa twaqıttag'ı konsentratsiyası. A nıń mánisin ornına qoysaq:

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}, \text{ yaki } C = C_0 e^{-kt}; \text{ kelibchiqadi.}$$

Reaksiyag'akirisiwshizattıńmug'darınolardıńkonsentratsiyasımenenemes, bálkimalıng'anmollersanımenenkórsetsek, birqanshaózgeritiriwlerdensońtómendegiteńlemenipaydaetiwmúmkin:

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

bul jerde a - dáslepki zattıń mollar sanı; x -twaqıt ishinde reaksiyag'a kiriskeń bólimi joqarıdag'ıdan $x=a(1-e^{-kt})$

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

Reaksiya ushın A hám V zatlardan a hám v mol mug'darlarda alıng'an dep

$$\text{oylayıq. Eger } [A]=[B]=C., \quad -\frac{dc}{dt} = kc^2; \quad -\frac{dc}{C^2} = kdt;$$

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

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

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

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

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

Egerde A hám V zatlardıń dáslepki konsentratsiyaları hár qıylı bolsa joqarıdagı

$$\text{teńleme tómendegishe boladı. } k = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)};$$

Úsh molekulyar reaksiyalardıń (ámelde kem ushıraytuǵın) tezlik konstantası, reaksiyaǵa kirisiwshi zatlardıń konsentratsiyası óz-ara teń bolsa tezlik konstantasın tómendegi teńlemeden anıqlaw múmkin

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

Quramalreaksiyalar. Ámeliyatta,

joqarıdakeltirilgenhám birbasqıstabaratuǵınreaksiyalar kemushıraydı.

Kóbinesereaksiyalar izbe-iz yamasaparallelbaradı. Bunday reaksiyalargıa quramalı reaksiyalar delinedi.

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

Qayıtlı reaksiyalar. Bul túrdegi reaksiyalardı ulıwma túrde tómendegishe kórsetiw múmkin: $A \leftrightarrow B$. Bunday reaksiyalardıń ulıwmatezligi

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

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: twaqıt ótkennen keyin A zattıń x moli reaksiyaǵa kirissin. Bul waqıtta A zattan (a-x) mol qaladı hám V zattıń mug’darı (v+x) molga teń boladı. Demek A zattıń reaksiyaǵa kirirken tezligi (V kólemde)

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

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

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

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

Eger $k_1a - k_2b / k_1 + k_2 = y = Ka - b / K + 1$ dep belgilasak (bul jerde $K = k_1 / k_2$) boladı. Integrallawdan keyin $dx/dt = (k_1 + k_2)(y - x)$ $K_1 + K_2 = 1 / t \ln y / y - x$

$$\text{Reaksiya teppe-teńlikjag' dayg'a kelgende: } K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{b + x_\infty}{a + x_\infty}$$

Bul jerde K -teppe-teńlik kostantası; x_∞ - reaksiyag' akirisken zattıń teppe-teńlikjag' daydag'ımug' darı; $(a - x_\infty)$ hám $(b + x_\infty)$ zatlardıń teppe-teńlik waqtındag'ı konsentratsiyaları. Joqarıdag'ı ekiteńleme den paydalanıp k_1 hám k_2 lardıń mánisin tabıw múmkin.

Tema boyınsha tekseriw sorawları

1. Formal kinetika degen ne?
2. Reaksiya tezligi degen ne?
3. Ximiyalıq reaksiyalar kinetik klassifikatsiyalanıwın túsindiriń (molekulyarlıg'ı, tártibin).
4. Mono -, bimolekulyar reaksiyalar tezlik konstantalarınń teńlemelerin keltiriń?
5. Qayıtmalı reaksiyalar tezliklerin táripleń.

3.4. Statistik termodinamika elementleri. Sızıqlı termodinamika

Termodinamika funktsiyalarınń mánisin eki usil menen aniqlaw mu'mkin; termodinamika usili menen , ekinshi usil – statistic termodinamika. Bul usil haqqında qisqasha maǵluwmat beremiz. Statistik termodinamika tiykarında Boltsman teńlemesi jatadı:

$$S = k \ln W$$

Termodinamikanıń tiykarǵı potentsialların kórsetetuǵın parametrlar – temperatura hám basım p dá kóp sandaǵı bólekshelerdiń qásiyetlerine baylanisli ráwishte ózgeredi.

Sunday-aq, gazlar basımı da p dá kóp sandaǵı molekullardıń ıdıs diywalına uriliwi impulsı menen ólshenedi. Bunda u 'sh koordinata oǵı boyınsha háreketleniwshi molekullardıń sani teń, yaǵniy hár qaysı baǵdarda uliwma molekullardıń 1/3 bólegi háreketlenedi dep oylanadı. Az sandaǵı molekulaǵa bul tuwri kelmewi mu'mkin.

Termodinamikanıń ekinshi nizamına muwapiq, izolirlengen sistemada barlıq qaytımsız protseslerde entropiya artadı. Ekinshi tárepten, usi sharayatta sistema itimali az jaǵdaydan itimali kóp jaǵdayǵa ótedi. Máselen, gaz molekullarınıń ıdıs kóleminiń bir shetinde toplanıp turıw itimallıǵı az hádiyse, biraq p tkil ıdıs kólemine bir tegis tarqaliwi itimallıǵı kóp hádiyse. Solay etip, qaytımsız protseslerde entropiya artadı hám sistema itimallıǵı az jaǵdaydan itimallıǵı kóp jaǵdayǵa ótedi.

Itimallıq teoriyasi tek kóp sandaǵı quram bólekshelerden ibarat sistemalar yaki kóp márte qaytarılatuǵın protsesler ushin qollaniliwi mu'mkin. Usiǵan kóre,

itimalliq penen baylanisqan *temperatura, basim hám entropiyalar statistik tábiyatqa iye*, yaǵniy kóp sanli bólekshelerden ibarat sistemalarǵa tán.

Termodinamika funktsiyalarınıń mánisin eki usil menen anıqlaw 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 tiykarǵı potentsialların kórsetetuǵın parametrler – temperatura hám basim ju'dá kóp sandaǵı bólekshelerdın qásiyetlerine baylanisli ráwishte ózgeredi. Máselen, gazlardan ibarat sistemanıń temperaturasi molekularardıń kinetik energiyasına, atap aytqanda, olardıń háreket tezligine baylanisli. Biraq, ayirim molekularardıń tezligi ju'dá u'lken, ayirimlarınıń tezligi bolsa, kerisinshe, ju'dá kishi boliwi mu'mkin. Biraq baqlanǵan temperatura ju'dá kóp sandaǵı molekularardıń ortasha tezligi menen ólshenedi. Eger molekularardıń sani az bolsa, bunda ortasha tezlik óz mánisin joǵaltadı.

Sonday-aq, gazlar basimi da ju'dá kóp sandaǵı molekularardıń ıdıs diywalına uriliwi impulsı menen ólshenedi. Bunda u'sh koordinata oǵı boyınsha háreketleniwshi molekularardıń sani teń, yaǵniy hár qaysi baǵdarda uliwma molekularardıń 1/3 bólegi háreketlenedi dep oylanadı. Az sandaǵı molekulaǵa bul tuwri kelmewi mu'mkin. Eger sistema 3 molekuladan ibarat bolsa, usi molekularardıń (u'shewiniń) bir tárepke háreketleniw itimallıǵı birqansha u'lken , biraq bir million molekula bolsa, hámme molekularardıń bir tárepke háreketleniw itimaldan uzaq boladı. Áne usi bayan etilgenlerge tiykarlanǵan halda, *temperature hám basim statistik tábiyatqa iye* delinedi, yaǵniy temperature, basim tu'sinigi tek ju'dá kóp sandaǵı bólekshelerden ibarat sistemalar ushin tán bolip esaplanadı.

Termodinamikanıń ekinshi nizamına muwapiq, izolirlengen sistemada barliq qaytimsiz protseslerde entropiya artadı. Ekinshi tárepten, usi sharayatta sistema itimali az jaǵdaydan itimali kóp jaǵdayǵa ótedi. Máselen, gaz molekularalarınıń ıdıs kóleminiń bir shetinde toplanip turıw itimallıǵı az hádiyse, biraq pu'tkil ıdıs kólemine bir tegis tarqaliwi itimallıǵı kóp hádiyse. Solay etip, qaytimsiz protseslerde entropiya artadı hám sistema itimallıǵı az jaǵdaydan itimallıǵı kóp jaǵdayǵa ótedi. Bul u'yleslikten, entropiya menen itimallıq arasında belgili baylanis barlıǵın kóriw mu'mkin, yaǵniy:

$$bs = \varphi(W)W - \text{itimalliq}$$

Bul baylanistiń anlitik kórinisin Boltsman anıqlaǵan hám bul baylanis izolirlengen sistemada óz-ózinshе baratuǵın protsesler ju'z berip atırǵanda ne ushin entropiya artıwın táriyplep beredi.

Itimallıq teoriyasi tek kóp sandaǵı quram bólekshelerden ibarat sistemalar yaki kóp márte qaytarılatuǵın protsesler ushin qollaniliwi mu'mkin. Usiǵan kóre, itimallıq penen baylanisqan *temperatura, basim hám entropiyalar statistik tábiyatqa iye*, yaǵniy kóp sanli bólekshelerden ibarat sistemalarǵa tán. Usiǵan kóre, *termodinamikanıń II nizami da statistic tábiyatqa iye hám onıń qollaniliwi da onıń statistic tábiyati menen shegaralanadı*. Birinshi nizam barliq 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, bólekshelerdiń entropiyasi S_1, S_2 hám bar bolıw itimallıǵı W_1, W_2 bolsa, sistemaniń entropiyasi oni quraǵan bóleksheler entropiyasınıń jiyindisine, 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 teńlemelerdiń 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 turaqlısı, R–universal gaz turaqlısı, N–Avagadro sani, W–termodinamik itimallıq.

(1) teńlemedegi W–termodinamik itimallıqtıń mánisin misallar menen tu’sindireyik. Bunıń ushin aldın sistemaniń makro jaǵdayı hám mikro jaǵdayı degen tu’sinikler menen tanısamız. *Makro jaǵday degende*, sistemaniń barlıq kishi bólekshelerindegi tiǵızlıq, energiya hám basqa parametrlerdıń, yaǵniy anıq birliklerdiń sol jaǵdaydaǵı mánislerintu’siniw kerek. *Mikro jaǵday dep*, hár bir molekulanıńkeńisliktegi ornı hám tezligi anıq yaki derlik anıq berilgen jaǵdayǵa ayıladı. Makro hám mikro jaǵdayǵa tu’rlishe tu’sinik berilgen. Tómede 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 bolıp, olardıń eki ketekte bólistiriliwin kórip shıǵayıq. Bul bólistiriliw 4 tu’rli bolıwı mu’mkin (1-keste).

Demek, 4 shar eki ketekte 5 turli bólistiriliwi mu’mkin, demek, 5 makro jaǵday bar. Endi hár qaysi makro jaǵdaydı kórip shıǵayıq. Hár qaysi makro jaǵday bir neshe tu’rli bólistiriliwde ámelge asiwi mu’mkin. Máselen, 3- hám 4-makro jaǵdaylardı 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 sanli sharlar	4-sanli 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	1,2

		2,4	1,3
		2,3	1,4

Demek, 3-makrojağdayğa 4 mikrojağday, 4-makrojağdayğa 6 mikrojağdaymuwapiqkeledi; atapaytqanda, 3-mikrojağday 4 mikrojağdaynátıyjesinde, 4-makrojağdaydabolsa 6 mikrojağdaynátıyjesinde ámelgeasiwimu'mkin.

Kestede hár bir makrojağdayğatuwricketuğın mikrojağdaylarsanisolmakrojağdaylardın termodinamikitimallıqlarmánisinkórsetedi.

Belgilimakrojağdayğatuwrikelgenmikrojağdaylardın sanintermodinamikitimallıq (W) kórsetedi, Wdın mánisiqanshau'lkenbolsa, sistemanıń usijağdayisonshakópitimallıqqaiyeboladı. Demek, 4-makrojağdaybasqamakrojağdaylarğasalistirğandakóbirekitimallijağdayekenliginkóremiz. EgersistemadağImolekulalardıń saniNhámN₁, N₂, N₃... hár bir ketektegorinalmasatuğınmolekulalardıń sanibolsa, termodinamikitimallıqtómendegiformulağamuwapiqesaplanadı:

$$W = \frac{N!}{N_1!N_2!...} \quad (2)$$

Máselen, 1-makro jağdayda: $W_1 = \frac{4!}{4!0!} = 1$ (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-jağday eń itimallı jağday eken.

Molekulalar keńislikte turğan orni hám energiya qori menen bir-birinen pari qıladı. Usiğan kóre, gazlardın jağdayin táriyplegende, oni keńislikte jaylasiwi menen bir qatarda, olardıń impuls $p=mv$ iye ekenligin, yağniy impuls boyınsha bólistiriliwin da itibarğa aliw kerek.

Bir atomli gazdıń erkinlik dárejesi sani $n=3$ ge teń. Usiğan kóre, onıń jağdayi 6 oqli koordinatadağI orin menen belgilenedi: x, y, z koordinatalardıń keńisliktegi jaylasiwi hám P_x, P_y, P_z koordinatalar impulsin belgileydi. Bul turdegi 6 oqli koordinata *keńisliktegi faza* (fazovoeproranstvo) dep ataladı. Faza bir qansha yasheykalarğa bólingen boladı ($V=d_x, d_y, d_z, dp_x, dp_y, dp_z$). Belgili T, P da (makro jağday) molekulalar bul yasheykalar boyınsha bir neshe qiyli tu'rge bólistirliwi mu'mkin (mikro jağday).

Itimallıq teoriyasına muwapiq, tu'rli itimallıq penen 5 makro jağday bar bolıwi mu'mkin; bunnan tek 4 makro jağday bolip, basqa jağdaylar bar bolmaydi degen juwmaq shiqpaydi. Máselen, eki bólekten ibarat yashik bolip, birewine N₀ (Avagadro sani) teń molekula bolsa, olardıń ortasındağI diywaldi alip taslanğanda, barliq molekula qanday bolmasin ıdistiń bir bóleginde qaliwi mu'mkin, biraq bunda itimallıq ju'dá kishi, yağniy $1/2N_0$ ğa teń boladı.

Usiğan kóre, II nizam absolyut bolmastan, belgili itimallıq penen baylanisqan, II nizam boyınsha “mu'mkin emes” degen sózdi tastiyıqlaw naduris, belgili itimallıq penen olar da ju'z beriwi mu'mkin.

Tema boyınsha sorawlar

1. Makro hám mikrojağday túsinipleri.

2. Statistik termodinamikanıń postulatın keltirip shıǵarıń.
3. Termodinamik itimallılıq túsiniǵı.
4. Bolsman bólistiriliwi.
5. Jaǵdaylar boyınsha jıyındılar túsiniǵı.
6. Termodinamik shamalardı jaǵdaylar boyınsha jıyındı arqalı kórsetiw múmkinbe?
7. Entropiya hám sistema jaǵdayınıń tártipsizligi arasındaǵı baylanıs qanday?
8. Ideal gazdıń jaǵdaylar boyınsha jıyındısın kórsetiń.

Testler:

1. Suyıqlıqtın puwǵa aylanıwı ushın?
 - A. Suyıqlıqtın puwǵa aylanıwına energiya sarplanadı
 - V. Temperaturanı arttırıw kerek
 - C. Basımdı arttırıw 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 eritpelerge qollanıladı ?
 - A. Ushıwshań bolmaǵan zatlardıń suyultırılǵan eritpelerine
 - V. Konsentraciyalı eritpelerine
 - C. suyultirilǵan eritpelerine
 - D. binar suyultirilgan 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 suyuq faza menen teń salmaqlıǵı basımı
5. Raul nızamı ten'lemesin ko'rsetin'?
 - A. $P_A^0 - P_A / P_A^0 = N_V$., V. $P_A - P - P_A = N$., C. $P + P_A = N_V$., D. $P_A^0 \cdot P_A = N_V$
6. Eritpelerdiń quramı ne menen xarakterlenedi?
 - A. Eritpe konsentratsiyasimenen., V. Eritpeko'lemi menen
 - C. Eritpe molyar bolimimenen., D. Eritpetemperatursi.
8. Eritpelar qasiyetlerin wyreniwdegi teoriyalar qanday?
 - A. Arrenius ham Gibbs., V. Arrenius ham Mendeleev
 - S. Vant-Goff., D. Klauzius- Klapeyron
9. Fizik ham ximiyaliq teoriyalarparqi nede?
 - A. Birinshi nazariyaga tiykarinan erigan zat eritiwshide tarqalǵan gaz dep qaralsa ximiyaliq teoriyada eriw prosesinde eritiwshi hám erigen zatlararasındaǵı o'z-araximiyaliq tásirlesiw
 - V. Fizikaliq teoriyada erigen zat inert eritiwshide tarqalǵan gaz deb qaralsa ximiyaliq teoriyada eritiwshi hám erigen zatlararasındaǵı o'z-araximiyaliq tásirlesiw baradi.

S. Fizikteoriyada eritiwshizat tarqalgan gaz, ximyalıqteoriyada eritiwshihám erigen zatlararasındaǵı o'z-araximyalıq tásirlesiw barmaydı

D. Fizikteoriyada erigen zat inert eritiwshide tarqalgan gaz suyuqlıq, ximyalıqteoriyada erigen zatlararasındaǵı o'z-araximyalıq tásirlesiw baradı

10. Rarsial molyar shamalar mazmunı nede?

A. Eritpelerdiń tensalmaqlıq qasiyetlerintenlemeler járdemindeko'rsetiwge imkan beredi:

V. Eritpelerdiń belgili tensalmaqlıq qasiyetlerin termodinamik tenlemeler járdemindeko'rsetedi

S. Eritpelerdiń qálegen tensalmaqlıq qasiyetlerin termodinamik ten'lemeler járdemindeko'rsetiwge imkan beredi.

D. Eritpelerdiń qasiyetlerdin termodinamik ten'lemeler járdemindeko'rsetiwge imkan beredi:

Paydalanılǵan ádebiyatlar:

1. David W. Ball. Physical Chemistry, Cleveland State University, 2014.

2. Howard Devoe Thermodynamics and chemistry. A.P.Ch.E. University of Maryland, 2015, 504 p.

3. Akbarov X.I., Tillaev R.S., Sádullaev B.U. "Fizikaviy kimyo". "Universitet", 2019, 436 bet.

4. Akbarov X.I. Fizikaviy kimyo kursidan uslubiy qullanma. Toshkent. 2006, 66 bet.

5. A.G. Stromberg, D.P. Semchenko. «Fizicheskaya ximiya». M.: «Vısshaya shkola». 2001. 510 str

IV. AMELIYSHINIǴIWLAR

Ameliy sabaqlar ushin maseleler

Jumıstıń maqseti: Termodinamika nızamların oqıw processinde qollawdı bekkemlew, máseleler islew arqalı temanı túsiniw barıw

1-másele

298 K de rezervuarda belgisiz gaz bar ol Ar yamasa N₂ boliwi mu'mkin usi gazdi ko'lemi 5·10⁻³ m³ tan 6·10⁻³ m³qa shekem ken'eytkende onin' temperaturasi shama menen 20°C ǵa to'menledi usi rezervuardaǵı 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 mánisi 1.4 ke ten' bolsa rezervuardaǵı gaz áne sol gaz bolip tabiladi

$$C_{v(Ar)} = \frac{3}{2}R = \frac{3}{2}8.314 = 12.471 \text{ J/mol} \cdot \text{K} = C_{v(Ar)} + R = 12.471 + 8.314 = 20.785$$

$$\gamma_{(Ar)} = \frac{C_{p(Ar)}}{C_{v(Ar)}} = \frac{20.785}{12.471} = 1.667$$

Demek γ mánisi Ar ushin 1.4 ke ten' emes. Demek biz oylağan gaz Ar emes eken. Endi biz γ mánisin N_2 ushin to'mendegishe esaplap ko'remiz.

$$C_{v(N_2)} = \frac{5}{2}R = \frac{5}{2} \cdot 8.314 = 20.785 C_{p(N_2)} = C_{v(N_2)} + R = 20.785 + 8.314 = 29.099$$

$$\gamma_{(N_2)} = \frac{C_{p(N_2)}}{C_{v(N_2)}} = \frac{29.099}{20.785} = 1.4$$

Demek esaplawimiz boyinsha $\gamma_{(N_2)}$ ushin 1.4 ke ten' boldi hám biz izlegen gaz Azot eken.

2) 298 K de bir atomli gaz izotermik jaǵdayda $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ (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'.

$$T=298 \text{ K}$$

$$V_1=1.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 (1.5 \text{ l})$$

$$V_2=10 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 (10 \text{ l})$$

$$Q=966 \cdot 10^3 \text{ Dj} (230 \text{ kkal})$$

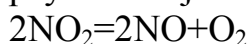
A-? n-?

$$T\text{-const } Q=A_T \quad A=966 \cdot 10^3 \text{ Dj} (230 \text{ kkal})$$

$$A = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} : n = \frac{A}{RT \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

$$n = \frac{966 \cdot 10^3}{8.314 \cdot 298 \cdot \ln \frac{10}{1.5}} = \frac{966000}{4700.25} = 205.52 \approx 206 \text{ mol}$$

3) Areaksiyasinin' a) turaqlı basimdaǵı b) turaqlı kolemdigitemperaturasi 298 K degireaksiyanin' jilliliqeffektinesaplan' Standartjaǵdaydaǵizatlar din' paydaboliwjilliliqeffektinspravochniktenalin'.



$$\Delta H_{NO} = 90,37 \text{ KDj} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{NO_2} = 33,89 \text{ KDj} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta H - ?$

$$\Delta H = \sum H_{NO} - \sum H_{NO_2} = 2 \cdot 90.37 - 2 \cdot 33.89 = 56.48 \text{ KDj} \cdot \text{mol}^{-1}$$

4) Ar, H_2 , H_2O gazlerinin' adiabatik qisiliwinda basimdi arttirip (yaki kolemdi ken'eytip 10 martege shekem) aqırǵı temperaturanı anıqlan'. Daslepki temperatura 298K. Bul gazdi ideal gaz dep esaplan'.

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad T_2 = \frac{T_1 \cdot V_1^{\gamma-1}}{V_2^{\gamma-1}}$$

$$C_{V(Ar)} = \frac{3}{2}R = \frac{3}{2} \cdot 8.314 = 12.471 \quad C_{P(Ar)} = C_V + R = 12.471 + 8.314 = 20.785$$

$$C_{V(H_2)} = \frac{5}{2}R = \frac{5}{2} \cdot 8.314 = 20.785$$

$$C_{P(H_2)} = 20.785 + 8.314 = 29.1$$

$$C_{V(H_2O)} = \frac{7}{2}R = \frac{7}{2} \cdot 8.314 = 29.1$$

$$C_{P(H_2O)} = 29.1 + 8.314 = 37.4$$

$$\gamma = \frac{\tilde{N}_p}{C_v} = \frac{20.785}{12.47} = 1.66 \text{ Ar}$$

$$T_{2(Ar)} = \frac{T_1 \cdot V_1^{\gamma-1}}{V_2^{\gamma-1}} = \frac{298 \cdot 10^{0.66}}{1^{0.66}} = 1378 \text{ K}_{(Ar)}$$

$$\gamma = \frac{29.1}{20.785} = 1.4 \text{ H}_2$$

$$T_{2(H_2)} = \frac{298 \cdot 10^{0.4}}{1^{0.4}} = 748.5 \text{ K}_{(H_2)}$$

$$\gamma = \frac{37.41}{29.1} = 1.28 \text{ H}_2\text{O}$$

$$T_{1(H_2O)(g)} = 333 \text{ K}$$

$$T_{2(H_2O)} = \frac{333 \cdot 10^{0.28}}{1^{0.28}} = 637.1 \text{ K}_{(H_2O)}$$

Qızdırıwğa kerekli bolğan 3 kmol=3·10³ mol ammiaktı turaqlı basımda qızdırıwında temperatura 273 K nen 473 Kge shekem artqandağı jıllılıqtı anıqlan'. Kerekli maǵlıwmatlardı spravochnikten alın'.

$$n = 3 \cdot 10^3 = 3000 \text{ mol}$$

$$T_1 = 273 \text{ K}$$

$$T_2 = 473 \text{ K}$$

$$\Delta T = 200$$

Q-?

$$C_v = \frac{7}{2} \cdot 8.314 = 29.1$$

$$C_p = C_v + R = 29.1 + 8.314 = 37.413$$

$$Q_p = n C_p (T_2 - T_1) = 3000 \cdot 37.413 \cdot (473 - 273) = 22447800 = 22,4478 \cdot 10^6 \text{ Dj}$$

- 5) 298Kde 1·10² kg O₂ ko'lemi 8·10³m³ nen 5·10³m³ qa shekem adiabatic qisildi. Aqirǵı temperaturanı tabın'. Qisiliw jumisin tabın', ishki energiyani, entalpiyani esaplan'.

$$T_1 = 298 \text{ K}$$

$$m = 1 \cdot 10^2 \text{ kg}$$

$$V_1 = 8 \cdot 10^3 \text{ m}^3$$

$$V_2 = 5 \cdot 10^3 \text{ m}^3$$

$$T_2 = ? \quad A = ? \quad \Delta U = ? \quad \Delta H = ?$$

$$C_v = \frac{5}{2}R = \frac{5}{2} \cdot 8.314 = 20.785 \quad C_p = C_v + R = 20.785 + 8.314 = 29.06 \quad \gamma = \frac{\tilde{N}_p}{C_v} = \frac{29.06}{20.785} = 1.4$$

$$n = \frac{10}{32} = 0.3125 \text{ mol} \quad A = \frac{nRT}{\gamma - 1} = \frac{0.3125 \cdot 8.314 \cdot 298}{1.4 - 1} \left(1 - \frac{(8 \cdot 10^3)^{1.4-1}}{(5 \cdot 10^3)^{1.4-1}} \right) = -400.34$$

$$T_1 - T_2 = \frac{A}{nC_v} = \frac{-400.34}{0.3125 \cdot 20.78} = -61.62 \quad T_1 = 298 \text{ K}$$

$$T_2 = 298 + 61.62 = 359.63 \quad T_2 = \frac{T_1 V_1^{\gamma-1}}{V_2^{\gamma-1}} = \frac{298 \cdot (8 \cdot 10^3)^{1.4-1}}{(5 \cdot 10^3)^{1.4-1}} = 359.63$$

$$\Delta U = 400.34 \quad \Delta H = \Delta U + \Delta n R \Delta T = 400.34 + 0.3125 \cdot 8.314 \cdot 359.62 = 1,335 \text{ kDj}$$

Másele 6. Ne ushın processti óz-ózinen barıwınıń kriteriyası retinde entropiyanı alǵanıımızda $\Delta S_{um} = \Delta S_{sist} - \Delta S_{qorashaǵan\ ortalıq}$ dep qabıllawımız kerek, erkin energiyanı kriteriya retinde isletkanımızda bolsa, tek ΔG_{sist} alınadı?

Máseleniń sheshimi

Sistemanı T temperatura hám basım ózgermeytuǵın bolǵandaǵı izolyasiyalanǵan termostatqa jaylastıramız. S sistema hám t termostat birge izolyasiyalanǵan sistemanı skólkemlestiredi. Sonıń ushın

$$\Delta S_s + \Delta S_t = \Delta S_{um} > 0.$$

birden-bir tásirlesiwı ıssılıqtıń jutılıwı hám shıǵarılıwı, jutılıwı yamasa jutılmaslıǵına qaramastan termostat qanday da aqırǵı jaǵdayǵa keledi: $q_t = \Delta H_t$.

Sonıń 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 bolmawı 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. Vish. 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. Physical Chemistry in brief, Institute of Chemistry, Prague, 2005, 466 p.

5-ámeliy shınıǵıw :

Jumıstın maqseti: Gibbs energiyası, Gelmgols energiyası, ximiyalıq potensial túsiniklerin oqıw processinde qollawdı bekkemlew, máseleler islew arqalı temanı ózlestirip barıw.

1-másele. Benzolniń normal qaynaw temperaturası $80,1^\circ\text{C}$ ga teń. Bul temperaturada benzolniń molyar puwlanıw ıssılıǵın esaplań.

2-másele. Jer sharınıń quyash átirapında aylanıwı máńgi háreketke mısál bolıp, termodinamika nızamlarınıń buzılıwına mısál bola alama?

3-másele. Hár qanday óz-ózinen baratuǵın process entropiyanıń artıwı menen baradı. Lekin esaplawlarǵa qaray, 1 mol júdá suwıtılǵan suwdiń -5°C ta muzlawı entropiyanıń artpaqtası menen baradı hám $-5,04 \text{ kal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}$ ga teń. Ne ushın entropiyanıń ózgeriwı 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 puwlanıw ıssılıǵınıń tájiriye belik ma`nisi $7220 \text{ kal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2-máselege juwap:

Háreket máńgi emes, lekin tormozlanıw kúshi Jerdiń háreket muǵdarı momentinen bir qansha kem, háreketniń júdá kem muǵdardaǵı kemeygenligin seziw ushın júdá kóp waqıt talap etiledi (asteleniw tezligi jılına 1, $6 \cdot 10^{10}$ bole). Eger tormozlanıw kúshi nolge jaqın bolsa, háreket turaqlıǵa uqsaydı, lekin

bul máñgi háreket penen hesh qanday ulıwmalıqqa iye emes, sebebi sistema qanday da jumıs atqarıp atırǵanı ushın bunday atalıwı múmkin emes.

3-máselege juwap :

Óz-ózinin baratuǵın processte sistemanıń entropiyası(yaǵnıy suwdıń) artadı, dep atap ótiw nadurıs bolıp tabıladı. Haqıyqattanda, processti óz-ózinin barıwınıń kriteriyası ulıwma entropiyanıń artıwı bolıp tabıladı (sistemanıń hám qórshaǵan ortalıqtıń). Qórshaǵan -ortalıqtı esapqa alıw ushın oǵada suwıtılǵan suwdıń muzlawı may vannasında barıp atır, dep esaplayıq hám bunda muzlaw sonshalıq aste barıp atır, vannanıń temperaturası kem ózgeredi. Ol jaǵdayda vannanıń entropiyası (qórshaǵan -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

$$\Delta S_{\text{vanna}} = 1376/268 = 5,14 \text{ kal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Sonınushın ulıwma entropiyanıń ózgeriwi

$$-5,04 + 5,14 = 0,10 \text{ kal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Mánisti alamız, yaǵnıy process haqıyqattanda entropiyanıń artıwı menen baradı.

Másele

Etilen C_2H_4 balonlarda tasılıwı yamasa trubalarda transportirovka etiliwi múmkin.

$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) = 2\text{C}(\text{grafit}) + 2\text{H}_2(\text{g})$ reaksiya ushın 25 °C de $\Delta G = -16 \text{ kkal}$.

A) C_2H_4 dıń tarqalıwı óz-ózinin barama?

B) tarqalıw bólme temperaturasında barama?

V) Joqoridagi juwaplar arasında qarama-qarsılıq barma?

Máseleniń sheshimi

A) $\Delta G < 0$ bolǵanlıǵı ushın reaksiya óz-ózinin baradı.

B) Birinshi hám ekinshi juwaplar arasında qarama-qarsılıq joq.

V) Óz-ózinin baratuǵın process termodinamikada «ótkeriliwi múmkin emes» degeni emes. Termodinamik kózqarastan C_2H_4 25 °C de tarqalıwı múmkin emes, dep aytıwǵa tiykar joq. Ayırım termodinamikadan tısqarı bolǵan tiykarlarǵa kóre (mısalı, aktivleniw energiyası joqarı) bul reaksiyanıń tezligi nolge teń bolıp tabıladı.

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. Vish. 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. Physical Chemistry in brief, Institute of Chemistry, Prague, 2005, 466 p.

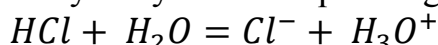
V. KEYSLAR BANKI

«Elektrolitik dissotsiatsiya hám eritpelerdegi ion reaksiyalar» temasınan keyslar

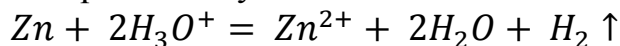
1. Bizge belgili, xlorid kislota HCl formulasına iye - tap vodorod xloridteki sıyaqlı. Igallıq tutpağan sıyıq vodorod xlorid molekulyar birikpe bolıp, H^+ hám Cl^- de ionlarınan turmaydı. Ol cink, kaliy gidroksid penen tásirlespeydi, onı temir ıdısta saqlaw múmkin. Suwda erigende HCl birdan cink, temir hám basqa metallar, gidroksidlar (mısalı KOH hám NaOH), metall oksidleri hám ammiak penen aktiv reaksiyağa kirisetuǵın kúshli kislotağa aylanadı.

Soraw: HCl qasiyetleriniń keskin ózgeriwiniń sebebi nede?

Juwabı: Suwsız vodorod xlorid molekulyar dúziliske iye; HCl molekuları polyarlı kovalent. Eritpede suwdiń polyarlı molekuları tásirinde vodorod xlorid dissotsialanıp tómendegi reaksiya boyınsha tolıq ionlarǵa ajraladı` :



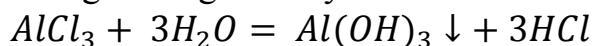
Tek sonnan keyin ǵana aktiv metallar menen oksidleniw-qaytarılıw reaksiyalarında qatnasıw qábiletine iye boladı:



2. Laboratoriya tájiriybesi ushın azǵantay vodorod alıw kerek boldı. Cink granulalari jeterli edi, biraq bir millilitr de kislota tabılǵan joq. Ne qılıw kerek? Studentler shkafta alyuminiy xlorid salınǵan ıdıstı tabılǵanında jaǵdaydan shıǵıw joli da tapıldı.

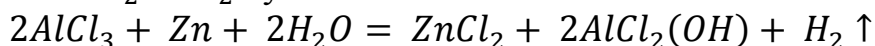
Soraw: Olar vodorod alıwdı qalay isledi?

Juwabı: Alyuminiy xlorid gidrolizga ushraydı:



Bunda payda bolǵan xlorid kislota cink penen tásirlesedi:

$2HCl + Zn = ZnCl_2 + H_2 \uparrow$ yaki:

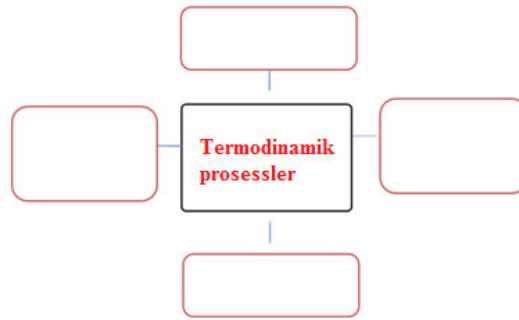


3. 1855 jılı nemis ximigi Yustus Libix óz kásiplesleri Robert Bunzendan úlken bolmaǵan alyuminiy bólegin aldı. Bunzen Libixden bul siyrek ushırasatuǵın hám júdá qımbat turatuǵın metalldıń ximiyalıq qásiyetlerin tekserip beriwdi ótinish etken. Libix teń massalarda alınǵan alyuminiy qırındıları hám untaqkúkirt aralastırıp grafit tigelde qızdırdı. Reaksiya kúshli túrde júrdi, aralaspá hátte jalınlandı, nátiyjede bolsa sarı tusli untaq alındı. Libix bul untaqtıń eriwsheliǵin tekseriw ushın suw salınǵan kolbaǵa ótkerdi. Hám sol waqıtta kolbadan shıǵıp atırǵan vodorod sulfidniń jaǵımsız iysin sezdi! Suw ılaylılanıp kolba diywallarında aq shókpe payda boldı.

Soraw : Ne júz berdi?

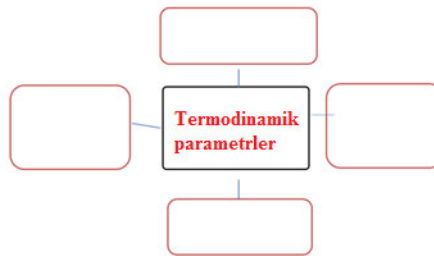
Juwabı: Libix ózi alǵan alyuminiy sulfidniń vodorod sulfid hám alyuminiy gidroksidniń payda bolıwı menen keshetuǵın qaytımsız gidrolizidi birinshi bolıp baqlaǵan: $Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 \downarrow + 3H_2S \uparrow$

KEYS-1. Termodinamikaliq prosesler tu'rlerin tariplen'



Tayansh sózler: izoxorik, izobarik, izotermik hám adiabatik, kole, basım, temperatura,

KEYS-2. TAPSIRMA Termodinamik parametr turlerin tariplen'



Tayansh sózler: konsentraciya, kole, basım, temperatura,entalpiya.

KEYS- 3

Házirgi waqıtta Respublikamızda dúnyağa belgili ekologiyalıq jaǵday daǵı aymaq bar.Suw bul tirishilik deregi. Bul aymaqta úlken maydanlarda duzlardıń samal tásirinde kóshıwı nátiyjesinde topıraq, aqabahámde ishimlik suwlardıń quramında duzlaniw dárejesi joqarı. Bul faktorlar regionda jasawshı xalıqlardıń den sawlıǵına unamsız tásir kórsatpekte. Ásirese kem qanlıq, búyrekte hám ót qaltada tas kesellikleri hamde buwınlarda duz jıynalıw sıyaqlı kesellikler júdá kóp ushırmaqta. Bul mashqala boyınsha bir qatar ilimiy izertlewler alıp barılǵan. Olardı tártipke salıwdıń usılları bar.

Tapsırma: 1.Aymaqtıń atı qanday? Suwdi tazalaytúǵın qanday tabiyǵiy hám ximiyalıq birikpelerdi bilesiz?Olardıń ózgeshelikleri hám qollaniw múmkinshiliklerin túsindirip beriń. 3. Suwdi tazalawdıń qanday ximiyalıq usılları bar.

KEYS-4

Ekologiyalıq jaǵday sebepli regionida júdá úlken maydanlarda topıraqtıń shórlanıwı nátiyjesinde erroziyağa ushırıp, strukturası buzılǵanı sebepli ónimdarlıǵı azayıp barıp atır.Bul mashqala boyınsha ilimiy izertlewler ámelge asırılǵan.Ásirese akademik K. S. Axmedovtıń alıp barǵan ilimiy izertlewler I úlken ahmiyatka iye.Topıraqtıń strukturasını jaqsılawğa tiyisli usıllar bar.Maqset-tabiyǵiy

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 qollanilatúǵın qanday tabiyǵiy hám ximiyalıq birikpelerdi bilesiz?. Tariypin keltiriń.

O'Z BETINSHE JUMIS TEMALARI

Ózbetinshe jumıstı shólkemlestiriwdiń forması hám mazmunı

Tıńlawshı ózbetinshe jumıstı arnawlı bir moduldı qásiyetlerin esapqa alǵan túrde tómendegi sırtqı kórinislerden paydalanıp tayarlawı usınıs etiledi:

- normativ hújjetlerden, oqıw hám ilimiy ádebiyatlardan paydalanıw tiykarında modul temaların úyreniw;
- tarqatpa materiallar boyınsha lekciyalar bólegin ózlestiriw;
- arnawlı ádebiyatlar boyınsha modul bólimleri yamasa temaları ústinde islew;
- tıńlawshınıń kásiplik iskerligi menen baylanıslı bolǵan modul bólimleri hám temalardı tereń úyreniw.

Ózbetinshe tálim temaları

1. Termodinamikanıń tiykarǵı túsinikleri.
2. Termometrler, termometrik shkalalar, reper noqatlar.
3. Ideal gaz nızamları, jaǵday teńlemeleri.
4. Termik hám kalorik koefficiyentler.
5. Íssılıq sıyımlılıǵı jáne onıń temperaturaǵa baylanıslılıǵı.
6. Karateodori Principi.
7. Karno sikli
8. Termodinamikanıń matematikalıq apparatı.
9. Jaǵday funksiyaları.
10. Termodinamik funksiyalardıń ayqın kórinisi.
11. Suvorov kestesi.
12. Izolyasiyalangan, jabıq hám ashıq sistemalarda processtıń barıwı hám teń salmaqlılıqtıń kriteriyaları.
13. Teń salmaqlı emes processler termodinamikasınıń postulatlari.
14. Statistikalıq termodinamikanıń tiykarǵı túsinikleri.

GLOSSARIY

Sistema - pikirde yamasa ámelde sırtqı ortalıqtan malum shegara menen ajıratıp alıńǵan zat yaki zatlar kompleksine aytiladı.

Faza -sistemanıń basqa bólimlerinen sirt maydan arqalı ajralatuǵın, olardan termodinamik ózgeshelikleri menen pariq etetuǵın gomogen bólimi.

Komponent dep sistemadan ajiratıp alıńanda bar bola alatuǵın sistemanıń quram bólegine aytiladı.

Geterogen sistema -dep fazalar sanı birden artıq bolǵan sistemaǵa aytiladı.

Óz-ózinin baratuǵın process- sırttan energiya almastan baratuǵın process.

Qaytımlı process- process aqırında sistemada hám sırtqı ortalıq ta dáslepki jaǵdayına qaytadı.

Máńgi dvigatel- sırttan energiya almastan toqtawsız isley alatuǵın aparat.

Entropiya - jaǵday funksiyası bolıp, Izolyatsialangan sistemada baratug'ın processler ushın óz-ózinin barıwı yaqı barmaytug'ının kórsetetug'ın ólshem bolıp xızmet etedi.

Gibbs-Gelmgols energiyaları-(yaqı izobarik-izotermik hám izoxorik-izotermik potenciallar) jaǵday funksiyaları bolıp, izolyatsialangan sistemalarda baratug'ın processler ushın óz-ózinin barıwı yaqı barmaslıg'ınıń ólshemi.

Erkin hám baylanısqaan energiyalar- ishki energiyanıń jumısqa aylana alatuǵın hám aylana almaytuǵın bólimleri.

Xarakteristik funksiyalar -dep ózi yaqı onıń qásiyetleri arqalı sistemanıń termodinamik ózgesheliklerin kórsetiw múmkin bolǵan termodinamikalıq funksiyalar.

Termodinamik itimallıq-dep belgili makrojaǵdaydı ámelge asırıw ushın zárúr bolǵan mikrojaǵdaylar sanı.

Tañ salmaqlıq konstantası- reaksiya shıǵımın kórsetetug'ın shama

Izoterma (Vant-Goffting) teńlemesi Tañ salmaqlıq konstantaları arasındaǵı hám Gibbs (Gelmgols) energiyaları arasındaǵı óz-ara baylanıstıkórsetedi.

Izoxora, izobara teńlemeleri ximiyalıq reaksiyalar Tañ salmaqlıq konstantalarınıń temperaturag'a baylanıslılıg'ın kórsetedi.

Sistemanıń erkinlik dárejesi sanı - sistemanıń termodinamik jaǵdayın anıqlaw ushın zárúr bolǵan erkin parametrlerdıń eń kishi sanına ayıladı.

Plank postulati boyınsha absolyut noldehar qanday element yamasa birikpeniń ideal taza kristalınıń entropiyası nolge teń boladı.

Toyınǵan puw basımı - óziniń suyıqlıg'ı menen teń salmaqlılıqta turǵan puwdıń basımına ayıladı.

Elektrod potensialı-eger qandayda bir metal, shiyshe sıyaqlı zatlar suwg'a yamasa quramında usı metal ionı bolg'an eritpege, yaqı basqa qandayda bir elektrolit eritpesine túsirilse, bul zatlar menen suyıqlıq shegarasında potenciallar ayırması- elektrod potensialı payda boladı.

Standart elektrod potensialı $-\pi_0$ - eritpede ionnıń aktivligi 1ge teń bolg'anda payda bolatug'ın potenciallar ayırması.

Oksidleniw hám qálpine keliw elektrodları-bir zattıń oksidlenen 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 qatnasıwshısınıń aktivlikleri menen parıq qılatug'ın **elementler**

Konduktometrik titrlew -kólemlik analiz usıllarından biri bolıp, bul usılda neytrallanıw noqatı indikatorlar járdeminde emes elektr ótkeriwsheńlikti ólshew arqalı anıqlanadı.

Kondensat- puwdı suwıtqanda payda bolatuǵın suyıqlıq.

Ekstremal noqatlar -diagramma daǵı basqa noqatlarǵa salıstırǵanda joqorida (yamasa tórende) jaylasqaan 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 suyuqlıq kóleminnen yamasa qattı zatlar denesinen qandayda bir eritiwshi járdeminde (ekstragent) ajratıp alıw.

Elektrolit eritpeler-ózinnen elektr togin ótkizetuǵın eritpeler.

Izotonik koeffitsent- dissotsiatsiyalanıw nátiyjesinde eritpelerdiń fizikalıq-ximiyalıq qásiyetleriniń qanshaǵa ózgeriwın kórsetetuǵın shama.

Dissotsiatsiyalanıw dárejesi- erigen zatmolekulalardıń qansha bólimi dissotsiatsiyalanganın kórsetetuǵın kórsetkish.

Ionlardıń tasıw sanı -ulıwma tasıp ótken elektr muǵdarınıń sol ionlar (kationlar yamasa anionlar) tasıp ótken elektr muǵdarın (bólegin) kórsetedi.

Konduktometriya- eritpelerdiń elektr ótkezgishligin ólshew arqalı quramın anıqlaw kompleksine ayıladı.

Potensiometriya- elektroximyaviy shıńjırlarda EYUK ólshewge tiykarlangan usıllar kompleksi.

Entropiya - processlerdiń barıw –barماسlıǵı hám baǵdarınıńhámde izolyasiyalangan yamasa adiabatik-izolyasiyalangan sistemalarda termodinamik teń salmaqlılıq jaǵdayınıń ólshemi bolıp tabıladı

Zattıń makrojaǵdayınıńxarakteristikası - sistemaniń temperatura, basım, kólem hám sol sıyaqlı ólshenetuǵın qásiyetleri

Zattıń mikrojaǵdayınıńxarakteristikası -onıń keńislikgi jaǵdayınıń massasın, baǵdarın hám tezligi.

Sistema jaǵdayınıń termodinamik itimallıǵı W- bul belgili makrojaǵdaydıámelge asırıw ushın zárúr bolǵan mikrojaǵdaylar sanın ańlatadı.

Óz-ózinnen baratuǵın processler dep (on) sırttan energiya talap etpesten baratuǵın processlerge ayıladı.

Qaytımlı process- process aqırında sistemada hám sırtqı ortalıqta dáslepki jaǵdayına qaytıadı.

Entropiya- jaǵday funksiyası bolıp, izolirlengen sistemalarda baratuǵın processler ushın óz - ózinnen barıw – barماسlıq kriteriyası

Qaytımlı ximiyalıq reaksiyalar - eki jóneliste barıwı múmkin bolǵan reaksiyalar bolıp tabıladı (ónimler hamde dáslepki zatlar payda bolıw baǵdarları bolıp tabıladı).

Teń salmaqlılıq konstantasi reaksiya onımı (shıǵımın) kórsetetuǵın shama bolıp tabıladı.

Izoterma (Vant—Goffning) teńlemesi teń salmaqlılıq konstantaları hám Gibbs (Gelmgols) energiyaları arasındaǵı óz-ara baylanıslılıǵın ańlatadı.

Qandayda bir sırtqı kúsh tásiri astında reaksiyon aralaspı quramınıń ózgeriwine teń salmaqlılıqtıń jılısıwı dep ataladı.

Birinshi tur fazalıq ótiwlerde- $\Delta G_{f. w.} = 0$; $\Delta S_{f. w.} \neq 0$; $\Delta V_{f. w.} \neq 0$; $\Delta X_{i. w.} \neq 0$. boladı.

Ekinshi tur fazalıq ótiwlerde: zattıń júdá ótkezgishlik qásiyetine iye bolıp qalıwı ; ferramagnit qásiyetlerdiń ózgeriwı; suyıq geliydiń júdáaǵıwshań jaǵdayǵa ótiwi; eritpelerdegi tártipleniw processleri hám basqa qásiyetler boladı

Polimorf ózgeris yamasa polimorfizm-zatlardıń bir kristall modifikatsiyadan basqa modifikatsiyaǵa ótiwi.

Suwiw iymekleri yamasa suwiw diagrammalari -ashiq bolmagan ham joqari temperaturalarda suyiqlanatugin zatlardan ibarat sistemalar di tekseriwde paydalaniladi.

VIII. ÁDEBIYATLARDIZIMI:

I. Ózbekistan Respublikasi Prezidentiniń shıǵarmalari

1. Karimov I.A. Ózbekiston mustaqillikka erishish ostonasida. - T.:“Ózbekiston”, 2011.
2. Mirziyoev SH.M. Buyuk kelajagimizni mard va olijanob halqimiz menen birga quramiz. – T.: “Ózbekiston”. 2017. – 488 b.
3. Mirziyoev SH.M. Milliy taraqqiyot yólimizni qat’iyat menen davom ettirib, yangi bosqichga kótaramiz – T.: “Ózbekiston”. 2017. – 592 b.

II. Normativ-huquqiy hújjetler

4. Ózbekiston Respublikasining Konstitutsiyasi. – T.: Ózbekiston, 2019.
5. Ózbekiston Respublikasining “Tálim tóǵrisida”gi Qonuni.
6. Ózbekiston Respublikasining “Korrupsiyaga qarshi kurashish tóǵrisida”gi Qonuni.
7. Ózbekiston Respublikasi Prezidentining 2015 yil 12 iyundagi “Oliy tálim muassasalarining rahbar va pedagog kadrlarini qayta tayyorlash va malakasini oshirish tizimini yanada takomillashtirish chora-tadbirlari tóǵrisida” gi PF-4732-sonli Farmoni.
8. Ózbekiston Respublikasi Prezidentining 2017 yil 7 fevraldagi “Ózbekiston Respublikasini yanada rivojlantirish bóyicha Harakatlar strategiyasi tóǵrisida”gi 4947-sonli Farmoni.
9. Ózbekiston Respublikasi Prezidentining 2018 yil 3 fevraldagi “Xotin-qizlarni qóllab-quvvatlash va oila institutini mustahkamlash sohasidagi faoliyatni tubdan takomillashtirish chora-tadbirlari tóǵrisida”gi PF-5325-sonli Farmoni.
10. Ózbekiston Respublikasi Prezidentining 2019 yil 17 iyundagi “2019-2023 yillarda Mirzo Uluǵbek nomidagi Ózbekiston Milliy universitetida talab yuqori bolǵan malakali kadrlar tayyorlash tizimini tubdan takomillashtirish va ilmiy salohiyatini rivojlantiri chora-tadbirlari tóǵrisida”gi PQ-4358-sonli Qarori.
11. Ózbekiston Respublikasi Prezidentining 2019 yil 11 iyuldagi «Oliy va órta maxsus tálim tizimiga boshqaruvning yangi tamoyillarini joriy etish chora-tadbirlari tóǵrisida »gi PQ-4391- sonli Qarori.
12. Ózbekiston Respublikasi Prezidentining 2019 yil 11 iyuldagi «Oliy va órta maxsus tálim sohasida boshqaruvni isloh qilish chora-tadbirlari tóǵrisida»gi PF-5763-son [farmoni](#).
13. Ózbekiston Respublikasi Prezidentining 2019 yil 27 avgustdagi “Oliy tálim muassasalari rahbar va pedagog kadrlarining uzluksiz malakasini oshirish tizimini joriy etish tóǵrisida”gi PF-5789-sonli [farmoni](#).
14. Ózbekiston Respublikasi Prezidentining “2019-2022 yillarda Ózbekiston Respublikasini innovatsion rivojlantirish strategiyasini tasdiqlash tóǵrisida”gi 2018 yil 21 sentyabrdagi PF-5544-sonli Farmoni.
15. Ózbekiston Respublikasi Prezidentining 2019 yil 27 maydagi

“Ózbekiston Respublikasida korrupsiyaga qarshi kurashish tizimini yanada takomillashtirish chora-tadbirlari tóôrisida”gi PF-5729-son Farmoni.

16. Ózbekiston Respublikasi Prezidentining 2017 yil 2 fevraldagi “Korrupsiyaga qarshi kurashish tóôrisida”gi Ózbekiston Respublikasi Qonunining qoidalarini amalga oshirish chora-tadbirlari tóôrisida”gi PQ-2752-sonli qarori.

17. Ózbekiston Respublikasi Prezidentining "Oliy tálím tizimini yanada rivojlantirish chora-tadbirlari tóôrisida”gi 2017 yil 20 apreldagi PQ-2909-sonli qarori.

18. Ózbekiston Respublikasi Prezidentining “Oliy málumotli mutaxassislar tayyorlash sifatini oshirishda iqtisodiyot sohalari va tarmoqlarining ishtirokini yanada kengaytirish chora-tadbirlari tóôrisida”gi 2017 yil 27 iyuldagi PQ-3151-sonli qarori.

19. Ózbekiston Respublikasi Prezidentining “Nodavlat tálím xizmatlari kórsatish faoliyatini yanada rivojlantirish chora-tadbirlari tóôrisida”gi 2017 yil 15 sentyabrdagi PQ-3276-sonli qarori.

20. Ózbekiston Respublikasi Prezidentining “Oliy tálím muassasalarida tálím sifatini oshirish va ularning mamlakatda amalga oshirilayotgan keng qamrovli islohotlarda faol ishtirokini táminlash bóyicha qóshimcha chora-tadbirlar tóôrisida”gi 2018 yil 5 iyundagi PQ-3775-sonli qarori.

21. Ózbekiston Respublikasi Vazirlar Mahkamasining 2012 yil 26 sentyabrdagi “Oliy tálím muassasalari pedagog kadrlarini qayta tayyorlash va ularning malakasini oshirish tizimini yanada takomillashtirish chora-tadbirlari tóôrisida”gi 278-sonli Qarori.

III. Arnawlı ádebiyatlar

1. David W. Ball. Physical Chemistry, Cleveland 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 Drivín 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 chemistry CRS 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 Iyis Nanotechnology and Why Does Íyt Matter? « Wiley-Blackwell © 2010
9. Hai-Yoń Kang, Ph.D. A Review of the Emergiń Nanotechnology Industry: Materials, Fabrications, and Applications» 2010.
10. Luisa Filippini and Duncan Sutherland «Nanotechnologies: principles, applications, implications and hand-az waqt activities. 2013.
11. Jeremy Ramsden «Essentails of nanotechnlogy» 2009.

12. William M. Davis. Physical Chemistry a modern introduction. CRC Press, 2012.
13. Dán Shillydy. Essentional of Phisical Chemistry, CRC Press, 2012.
14. Anatol Malijevsky Phyzical Chemistry in brief, Instite 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., Sádullaev B. Ol. «Fizikalıq ximiya». «Universitet», 2019, 436 bet.
18. A. G. Stromberg, D. P. Semchenko. «Fizicheskaya ximiya». M.: «Visshaya 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.Zıyanet.Uz>