AZƏRBAYCAN RESPUBLIKASI TƏHSIL NAZİRLİYİ
BAKI DÖVLƏT UNIVERSİTETİ

FİZİKİ KİMYA - 1

fənni üzrə mühazirə materialları

İXTİSAS: kimya; kimya mühəndisliyi

Müəllim: prof.Cəbrayıl Mirzai

B A K I 2020

FİZİKİ VƏ KOLLOİD KİMYANIN PREDMETİ

Fiziki və kolloid kimya kimyəvi proseslərini və onları müşayət edən fiziki hadisələrin qarşılıqlı şəkildə qanunauyğunluqlarını öyrənir. Fiziki kimyəvi tədqiqatlar zamanı fizikanın metodlarından və həmçinin məxsusi fiziki-kimyəvi metodlardan istifadə olunur. Fiziki kimyanın əsas məsələlərindən biri kimyəvi proseslərin zamana görə tədqiqi, həmçinin bu proseslərin hansı həddə qədər baş verə biləcəyini müəyyənləşdirməkdir. Bu zaman müəyyən olunan qanunauyğunluqlar müxtəlif sahələrdə (kənd təsərrüfatı, biologiya, tibb, kimya texnologiya, neft və qaz sənayesi və s.) tətbiq olunur. Kimyəvi prosesin baş verməsi şəraitini və mexanizmini bilmək əldə olunacaq nəticələri qabaqcadan müəyyən etməyə, reaksiyanı lazımi istiqamətdə aparmağa imkan verir. Bütün bunlar kimya və neft sənayesində yeni texnoloji proseslərin yaradılmasına və mövcud proseslərin təkmilləşdirilməsinə imkan verir.

Fiziki kimyanın metodları klassik kimyəvi analiz metodlarını elm sahəsi və praktikadan getdikcə sıxışdırıb çıxarır. Fiziki – kimyəvi tədqiqatlarda əsasən üç metod tətbiq olunur:

1.Termodinamiki metod
2.Statistik metod
3.Kvant-mexaniki metod

Termodinamiki metod termodinamikanın üç qanununa - başlanğıcına əsaslanır. Bu qanunların hamısı faktiki olaraq enerjinin müxtəlif formalarının (iş və istilik) qarşılıqlı olaraq bir-birinə çevrilmə qanunauyğunluqlarını öyrənməklə məşğul olurlar. Təbiidir ki, iş və istilik kimi kəmiyyətlər şərh olunarkən ayrı-ayrı mikrohissəciklərə (molekullar, atomlar, ionlar) aid edilə bilməzlər. Digər sözlə, termodinamiki tədqiqatların obyekti mikrohissəciklər deyil, makrohissəciklər və ya hissəciklər qrupudur (sistemlər). Bununla əlaqədar bu tədqiqatların çatışmayan cəhəti ondan ibarətdir ki, yuxarıda qeyd olunan səbəbdən onlar prosesin molekulyar mexanizmini öyrənməyə imkan vermir.

Statistik metod ehtimal nəzəriyyəsinə əsaslanaraq makrosistemin xassələrini mikrohissəciklərin (molekullar, atomlar) xassələri ilə əlaqələndirir.

Kvantmexaniki metod kimyəvi rabitənin müasir vəsfi və miqdari nəzəriyyəsini yaratmış, mikrohissəciklərin quruluşunu təyin etməyə imkan vermişdir. Bu biliklər atom və molekulların reaksiya qabiliyyətini öyrənmək üçün zəruridir.

Fiziki kimyanın artıq müstəqil elm sahəsinə çevrilmiş bölməsi olan kolloid kimya mikroheteorogen sistemləri öyrənir. Bu sistemlərin xassələri fazaların (kolloid məhlullar, emulsiyalar) ayrılma səthinin xassələri ilə müəyyən olunur. Çox sayda istehsalatların texnologiyasında məhz kolloid sistemlərə daha tez-tez rast gəlinir.

Fiziki kimyanın tipik problemlərinə aşağıdakılar aiddir.

1.Kimyəvi tarazlıq problemi: kimyəvi texnoloji prosesin mümkün maksimal çıxımının hal parametrlərinin (təzyiq, temperatur və s.) funksiyası kimi hesablanması.
2.Kimyəvi reaksiyanın süəti problemi: bir çox proseslərin, o cümlədən texnoloji proseslərin, çıxımının onların sürəti ilə əlaqəsinin təyin olunması.
3.Makrocismin xassələrinin onun quruluşu və kimyəvi tərkibi ilə əlaqəsi problemi: damlılıq, bərklik, plastiklik və s. kimi praktiki əhəmiyyətli parametrlərin təyin edilməsi.
4.Kimyəvi rabitə problemi: maddənin reaksiya qabiliyyətinin, quruluşunun, molekulların energetik və elektrik xarakteristikalarının və s. təyin edilməsi.

Bu sadalanan problemlərin əhatə etdiyi sahələr çox genişdir. Bir çox xalq təsərrüfatı əhəmiyyətli bir çox problemlərin həlli birbaşa olaraq fiziki kimya ilə əlaqədardır. O cümlədən sənaye əhəmiyyətli aşağıdakı problemlərin həlli də bilavasitə fiziki kimya ilə bağlıdır.

1. Lazımi xassəli (məsələn, istiyə davamlı) materialların alınması.
2. Qaz və maye qarışıqlarının komponentlərinə ayrılması.
3.Yarımkeçiricilər sənayesinin inkişafı ilə əlaqədar olaraq çox təmiz maddələrin alınması
4.Fiziki kimyəvi metodlar tətbiq olunmaqla sənaye proseslərinə və alınan məhsulların keyfiyyətinə nəzarət metodlarının işlənib hazırlanması.

I. KİMYƏVİ TERMODİNAMİKA

Termodinamika müxtəlif proseslərdə, o cümlədən fiziki-kimyəvi proseslərdə, enerjinin müxtəlif formalarının (istilik Q və iş A) qarşılıqlı çevrilmə qanunauyğunluqlarını öyrənir. İstilik və iş ayrı-ayrı molekullara yox, makroskopik cisimlərə aid olduqlarından termodinamiki tədqiqatların obyektləri makroskopik sistemlərdir.

Termodinamikanın qanunları ilk vaxtlarda ancaq fiziki hadisələrə tətbiq olunmuşdur və bu hissə müasir dövrdə fiziki termodinamika və ya sadəcə termodinamika adlanır. Sonradan termodinamika istilik mühərriklərinin, soyuducu qurğuların nəzəriyyəsinə tətbiq edildi və texniki termodinamika yarandı. Termodinamikanın kimyəvi proseslərə tətbiq edilməsi ilə kimyəvi termodinamika məşğul olur. Fiziki kimyanın bu bölməsində termodinamikanın metodlarının kimyəvi reaksiyalara, faza keçidlərinə, məhlullarda (elektrolit və qeyri elektrolit) gedən proseslərə tətbiqi öyrənilir.

Müasir dövrdə artıq qəbul edilmişdir ki, enerji hərəkətdə olan materiyanın istənilən formasının hərəkət miqdarının yeganə miqdarı qiymətləndirmə meyarıdır. Buna görə də hesab edilir ki, termodinamika makroskopik cisimlərin (sistemlərin) ümumi hal nəzəriyyəsidir. Az sayda ilkin müddəalara və anlayışlara əsaslanaraq termodinamika ətraf mühitlə qarşılıqlı təsir nəticəsində makroskopik cismin halının dəyişmə xarakterini əvvəlcədən müəyyən etməyə imkan verir.

Termodinamika faktiki olaraq, təbiət qanunları ilə müəyyənləşdirilən postulatlara (ümumən qanunlara) əsaslanır. Termodinamika əsasında əvvəlcədən müəyyən etmək mümkündür ki, verilən prosesin, məsələn texnoloji prosesin, lazımi istiqamətdə maksimal çıxımla getməsi üçün hansı şərait lazımdır? Bunun üçün sistemin ilkin halı və onun xarici mühitlə qarşılıqlı təsir xarakteri haqqında məlumata malik olmaq kifayətdir.

Termodinamika proseslərin sürətini (digər sözlə getmə vaxtını) və molekulyar mexanizmini öyrənməklə məşğul olmur. Termodinamika faktiki olaraq iki hissəyə bölünə bilər: termostatika və termodinamika. Termostatika termodinamiki tarazlıqda olan makrosistemləri öyrənir və bu sahə əhəmiyyətli dərəcədə çox inkişaf etmişdir. Bu bölmə mexanikanın statika bölməsinə mahiyyətcə yaxın olduğu üçün onu bəzi hallarda termostatika da adlandırırlar.Termostatikada zaman anlayışından istifadə edilmir. Qeyri tarazlıqda olan sistemlərin öyrənilməsi ilə termodinamika adlanan bölmə məşğul olur.

I.1. Termodinamikada əsas anlayışlar və müddəalar

İlkin, ümumi xarakterli anlayışlar. Qeyd edildiyi kimi, termodinamikanın tədqiqat obyektləri ayrı-ayrı atom və molekullar yox, sistemlərdir. Sistem dedikdə xarici mühitdən faktiki və ya xəyali sərhədlə ayrılmış makrohissəcik (cisim) və ya makrohissəciklər qrupu nəzərdə tutulur.

Əgər sistemi təşkil edən hissəciklər arasında enerji və ya maddə mübadiləsi mövcuddursa və həmçinin sistemin halı təmamilə termodinamiki parametrlərlə ifadə oluna bilirsə, bu cür sistemlərə termodinamiki sistemlər deyilir.

Xarici mühit (ətraf mühit) dedikdə, sistemlə birbaşa və ya dolayı yolla təmasda olan hər şey başa düşülür. Termodinamikada qəbul edilmişdir ki, xarici mühitin ölçüləri öyrənilən

sistemlə müqayisədə elə böyük olmalıdır ki, istilik alınması və ya verilməsi həmin mühitin temperaturunu dəyişdirməsin. Xarici mühitlə sistem arasında qarşılıqlı təsirin xarakterindən asılı olaraq, aşağıdakı sistemləri bir-birindən fərqləndirirlər:

1.Açıq sistemlər. Bu halda sistemlə xarici mühit arasında həm maddə, həm də enerji əlaqəsi olur. Buna misal olaraq açıq qabda gedən reaksiyanı göstərmək olar.

2.Bağlı (qapalı) sistemlər. Bu halda sistem xarici mühitlə enerji mübadiləsində olur, maddə mübadiləsində yox. Misal olaraq qapalı qabda gedən reaksiyanı göstərmək olar.

3.İzolə olunmuş sistemlər. Bu halda sistem xarici mühitlə nə maddə, nə də enerji mübadiləsində olmur. Misal olaraq qapalı termostatda gedən reaksiyanı göstərmək olar.

Sistem bir fazadan ibarətdirsə, o homogen, bir neçə fazadan ibarətdirsə heterogen sistem adlanır. Faza sistemin başqa hissələrindən ayrıcı səthlə ayrılan elə hissədir ki, onun bütün nöqtələrində fiziki xassələri eyni olur.

Sistemin kimyəvi və fiziki xassələrinin məcmuusu <u>sistemin halı</u> adlanır. Termodinamiki sistemlərin halını və onlarda baş verən prosesləri ifadə edən (təsvir edən) fiziki kəmiyyəylər ümumilikdə <u>termodinamiki kəmiyyətlər</u> hesab olunurlar. Termodinamiki kəmiyyətlər sistemin verilən halına və proseslərə xas olan makroskopik kəmiyyətlərdir (makroskopik parametrlərdir) və onların sistemin mikroskopik səviyyədə nəzərdən keçirilən xassələri ilə əlaqəsinin öyrənilməsi ilə statistik fizika məşğul olur. Təbiidir ki, sistemin və ya prosesin mikroskopik səviyyədə təsvirindən makroskopik səviyyədə təsvirinə keçildikdə təsvir üçün zəruri olan kəmiyyətlərin (parametrlərin) sayı əhəmiyyətli şəkildə azalmalıdır. Məsələn, əgər öyrənilən sistem ideal qazdırsa onda həmin sistemin halını təsvir etmək üçün həcm(V), temperatur(T), qazın təzyiqi(P) və kütləsi(m) kimi parametrlər kifayətdir. Qeyd edək ki, termodinamiki kəmiyyətlər üçün vahid terminologiya yoxdur. Məsələn, konkret termodinamiki tədqiqatın xarakterindən (və deməli müvafiq termodinamiki tənliklərin xarakterindən) asılı olaraq eyni bir fiziki kəmiyyət termodinamiki koordinat, dəyişən, funksiya və ya sadəcə olaraq xassə adlandırıla bilər.

<u>Termiki və kalorik termodinamiki kəmiyyətlər</u>. İlkin termiki kəmiyyətlər makroskopik fiziki kəmiyyətlər olub termiki hal tənliklərinə daxildirlər. Sadə halda bunlara T,P və V aiddir. Bu kəmiyyətlər əsasında alınan ikincili kəmiyyətlər (sıxlıq, xüsusi həcm və s.) də termiki kəmiyyətlərə aiddirlər. Kimyəvi potensial istisna olmaqla termiki kəmiyyətlərin ifadəsində enerji vahidi olmur

İlkin kalorik kəmiyyətlərə termodinamiki potensiallar (daxili enerji, entalpiya və entropiya) aid edilir. Onlar əsasında alınan ikincili kəmiyyətlər (istilik tutumu, prosesin gizli istiliyi və s.) də kalorik kəmiyyətlərə aiddirlər. Kalorik kəmiyyətlərin hamısının ifadəsində enerji vahidi iştirak edir.

Sistemin halını ifadə edən termodinamiki kəmiyyətlər mahiyyətcə həmin sistemin əvvəlki hallarından asılı olmayan (sistemin verilən hala hansı yolla gəlməsindən asılı ollmayan), yəni, sistemin yalnız verilən zaman anındakı halı ilə təvin edilən fiziki və fiziki-kimyəvi dəyişənlərdir. Konkret yanaşmalarda bu dəyişənlər termodinamiki hal dəyişənləri, hal parametrləri və ya hal funksiyaları adlanırlar. Hal parametrləri və ya hal funksiyaları yalnız termodonamiki sistemin tarazlıq halını xarakterizə edirlər.

Termodinamiki hal parametrlərinin müxtəlif təsnifatları mövcuddur:

1.<u>Daxili parametrlər</u>. Bu parametrlər yalnız sistemi təşkil edən cisimlərin koordinatları ilə təyin edilirlər. Məsələn, sıxlıq ρ və daxili enerji U

2.Xarici parametrlər. Bu parametrlər xarici mühitdəki cisimlərin koordinatları ilə təyin edilirlər. Məsələn, həcm V(qabın divarlarının sərhədləri ilə təyin olunur), elektrik sahəsinin gərginliyi E. Termodinamikada xarici paramterlərdən əsasən, ikisinin - təzyiqin və temperaturun təsiri öyrənilir. Təzyiq sistemin gördüyü və ya sistem üzərində görülən işlə, temperatur isə istilik mübadiləsi ilə əlaqədardır. Qeyd edək ki, belə təsnifat ciddi deyil. Çünki şəraitdən asılı olaraq eyni bir parametr (məsələn: təzyiq, həcm) daxili və ya xarici ola bilər. Termodinamikada postulat kimi qəbul edilmişdir ki, termodinamiki tarazlıq halında hər bir daxili parametr xarici parametrlər və sistemin temperaturu vasitəsilə ifadə edilə bilər. Bu funksional asılılıq sistemin halının ümumiləşdirilmiş tənliyi də adlanır.

Termodinamiki parametrlərin digər bir təsnifatına görə:

1.İntensiv paramterlər. Bu parametrlərin qiyməti sistemin kütləsindən asılı deyil. Sistemin istənilən bir nöqtəsində (digər sözlə,hər bir nöqtəsində) intensiv paramter eyni qiymətə malik olur. Sistemlər bir-biri ilə təmasda olduqda intensiv paramterlərin qiymətləri bərabərləşirlər (tarazlaşırlar). İntensiv hal parametrlərinə təzyiq, temperatur, kimyəvi potensial, qatılıq, sıxlıq, molyar kəmiyyətlər və s. misal ola bilərlər.

2.Ekstensiv parametrlər. Bu parametrlər sistemin kütləsindən asılıdır. Buna görə də həmin parametrlər intensiv parametrlərdən fərqli olaraq sistemin hər hansı bir nöqtəsini yox, onun hər hansı bir məhdud ölçülü hissəsini, və ya bütövlükdə sistemin özünü xaraktirizə edirlər. Bu parametrlər additiv xarakter daşıdıqları üçün onlar ya “additiv, ya da “ekstensiv” parametrlər adlanırlar. Həmin parametrlərin qiyməti sistemin kütləsindən asılı olduğu üçün sistemlərin təması zamanı onlar cəmlənirlər. Ekstensiv hal parametrlərinə həcm, daxili enerji, entalpiya, entropiya və s. misal ola bilərlər.

İntensiv parametrin ölçülməsi ekstensiv parametrin dəyiməsinin təyin edilməsinə əsaslana bilər. Məsələn, maye termometrlər vasitəsilə intensiv parametr olan temperaturun ölçülməsi zamanı ekstensiv parametr kimi spirtin və ya civənin həcmindən (dəqiq deyilsə - həcmin dəyişməsindən) istifadə edilir.

İstənilən iki ekstensiv parametrin nisbəti intensiv parametrdir. Məsələn: parsial molyar həcm $\underline{V}$ və ya mol payı *x.*

Bir sıra hallarda sırf şərti olaraq, birbaşa ölçülə bilən (adətən, intensiv), paramterlər əsas parametrlər adlanır (məsələn, təzyiq, temperatur və s.). Birbaşa ölçülə bilməyən digər parametrlər əsas paramterlərin funksiyası - hal funksiyası kimi qəbul edilirlər. Məsələn, daxili enerji, entropiya və s.

Termodinamiki funksiyalar iki qrupa ayrılırlar:

–Hal funksiyaları. Bu funksiyalar yalnız sistemin verilən halından asılıdır. Bu halın hansı yolla alınmasından həmin funksiyaların asılılığı yoxdur. Bunlara daxili enerji (U), entalpiya (H), Helmholts enerjisi (F), Hibbs enerjisi (G), entropiya (S) aid edilə bilərlər. Qeyd edək ki, müvafiq şərtlər daxilində termodinamiki parametrlər olan həcm (V), təzyiq (P) və temperatur (T) da hal funksiyası hesab edilə bilərlər. Çünki onlar birmənalı şəkildə sistemin verilən halını xarakterizə edirlər.

–Keçid funksiyaları (proses funksiyaları). Bu funksiyalar sistemin halının dəyişmə yolundan – prosesin xarakterindən asılıdırlar. Bunlara istilik (Q) və iş (A) aid edilə bilərlər.

Hal funksiyaları aşağıdakı xassələrə malikdirlər:

1.hal funksiyası *f*-in sonsuz kiçik dəyişməsi tam differensialdır və o *df* kimi işarə edilir;

2.sistemin 1 halından 2 halına keçməsi zamanı bu funksiyaların dəyişməsi yalnız onların həmin hallardakı qiymətləri ilə təyin edilir:

$$\int_1^2 df = f_2 - f_1$$

3.İstənilən tsiklik proses nəticəsində hal funksiyasının qiyməti dəyişmir:

$$\oint df = 0$$

İstənilən termodinamiki prosesdə hal funksiyasının dəyişməsi onun ilkin və son hallarda qiymətlərinin fərqi kimi təyin edilir və bu fərq prosesin yolundan asılı deyil. Bu o deməkdir ki, əgər sistem müxtəlif keçidlər nəticəsində ilkin hala qayıdırsa o tsikl həyata keçirir və bu halda termodinamiki funksiyanın dəyişməsi sıfıra bərabər olmalıdır. Riyazi baxımdan bu o deməkdir ki, verilən halda hal funksiyasının tam differensialının qapalı inteqralı sıfıra bərabər olmalıdır. Məsələn, daxili enerji *U* üçün:

$$\oint dU = 0$$

Sistemin parametrləri zamandan asılı olub, ya da olmaya bilərlər. Bundan asılı olaraq termodinamiki sistemlərin aşağıdakı halları mövcuddur:

–Stasionar hal. Bu halda sistemin parametrləri zamandan asılı olmasalar da, sistem daxilində axınlar mövcud ola bilər (məsələn, kütlə və ya enerji axınları)

–Tarazlıq halı. Bu halda sistemin parametrləri zamandan asılı deyil və sistemdə axınlar yoxdur.

–Qeyri tarazlıq halı. Bu halda sistemin parametrləri zamandan asılıdırlar.

Əgər zamana görə sistemin heç olmazsa bir parametri dəyişərsə onda bu dəyişmə termodinamiki proses adlanır. Termodinamiki proses zamanı, yəni, sistemin ilkin haldan son hala keçməsi zamanı termodinamiki halların bir-birini əvəz edən fasiləsiz ardıcıllığı prosesin yolu adlanır.

I.1.2. Daxili enerji (*U*) və entalpiya (*H*)

Daxili enerji (*U*). Termodinamikaya daxili enerji ilə bağlı olan anlayışı sadəcə olaraq, riyazi ifadədə funksiya şəklində ifadə etmədən 1850-ci ildə Klauzius daxil edmiş və U funksiyasını enerji adlandırmışdır. Sonradan Tomson bu fiziki kəmiyyətin şərhini vermişdir. “Daxili enerji” termini isə Renkinə məxsusdur. Daxili enerji sistemin malik olduğu enerji ehtiyatıdır. Bu enerjiyə sistemi təşkil edən hissəciklərin (atom, molekul, elektron, ion) hərəkətini və qarşılıqlı təsirini xarakterizə edən enerjilərin cəmi aiddir. Daxili enerjiyə sistemin bütöv tam kimi kinetik enerjisi (əgər hərəkətdədirsə) və xarici qüvvələr sahəsində potensial enerjisi aid deyildir. Hətta ən sadə sistemlər üçün belə daxili enerjinin mütləq qiymətini hesablamaq olmur və termodinamiki hesablamalarda buna heç ehtiyac da yoxdur. Termodinamikada hər hansı bir proses zamanı daxili enerjinin dəyişməsi hesablanır. Yəni:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

İdeal qaz modelinə görə həmin qazda daxili enerjinin potensial enerjisi ilə əlaqədar olan hissəsi sıfıra bərabər olmalıdır, çünki bu modelə görə molekullar arasında qarşılıqlı təsir qüvvələri mövcud deyildir. Deməli, ideal qazın daxili enerjisi yalnız onun molekullarının hərəkətini xarakterizə edən kinetik enerjisi ilə əlaqədardır. Digər tərəfdən məlumdur ki, qazın irəliləmə hərəkətinin kinetik enerjisi onun mütləq temperaturu ilə mütənasibdir. Bu yaxınlaşmada alınan müvafiq tənliklər göstərir ki, ideal qazın daxili enerjisi yalnız onun mütləq temperaturundan və onun molekullarının hərəkətinin sərbəstlik dərəcəsindən asılıdır:

$$U = f(T)$$

Deməli: $$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0 \ ; \ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

Əgər sistem bir-birindən fiziki xassələrinə görə fərqlənən müxtəlif qazlardan ibarətdirsə onda onun ümumi daxili enerjisi U:

$$U = m_1U_1 + m_2U_2 + m_3U_3 + ...+ \ m_nU_n$$

n – sistemdə qaz komponentlərinin sayıdır.
Real qazlarda molekullararası qarşılıqlı tısir nəzərə alındığından onlarda daxili enerji həmin qarşılıqlı təsiri xarakterizə edən potensial enerji (U_p) ilə kinetik enerjinin (U_k) cəminə bərabər olur:

$$U = U_p + U_k$$

<u>Entalpiya (*H*)</u> sabit təzyiqdə sistemlərin malik olduğu enerjidir və qiymətcə daxili enerjinin və potensial enerjinin (PV) cəmindən ibarətdir:

$$\Delta H = U + PV$$

Entalpiya enerjinin elə miqdarıdır ki, müəyyən təzyiq və temperaturda həmin miqdarı istiliyə çevirmək mümkündür. Yuxarıdakı tənlikdən aydın olur ki, entalpiya <u>sistemin tam enerjisi olaraq</u> verilən halda sistemin daxili enerjisi (U) ilə onun iş görmək qabiliyyətini xarakterizə edən enerjinin (PV) cəminə bərabərdir. Həqiqətdə isə verilən temperatur kimi mütləq sıfır (-273^{0}C) götürülsə entalpiya maddənin tam enerjisi deyildir. Ona görə də entalpiya maddənin tam istiliyi kimi yox, maddənin enerjisinin istiliyə çevrilə bilən hissəsi kimi təyin edilməlidir. Daxili enerjidə olduğu kimi, termodnamikada entalpiyanın mütləq qymətini yox, proses vaxtı dəyişməsini təyin edirlər:

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

Entalpiya və daxili enerji hal funksiyalarıdır, yəni onların dəyişmələri prosesin yolundan yox, sistemin ilkin və son hallarından asılıdır. Kimyəvi proseslər adətən, sabit təzyiqdə getdiyi üçün (məsələn, açıq qabda) entalpiya bu proseslərdə daha böyük əhəmiyyətə malikdir. Qazların həcmi temperaturdan asılı olaraq əhəmiyyətli dərəcədə dəyişdiyindən

onlar üçün entalpiya ilə daxili enerjinin fərqi çox böyük ola bilər. Həmin bu səbəbdən mayelər və bərk cisimlər üçün entalpiyanın qiyməti daxili enerjidən çox az fərqlənir.

I.1.3. İstilik (Q) və iş (A)

Bunlar enerjinin bir sistemdən başqa sistemə müxtəlif cür ötürülmə formalarıdır. Termodinamiki sistemin enerjisi aşağıdakı iki yolla dəyişə bilər: sistem üzərində işin görülməsi və sistemin xarici mühitlə istilik mübadiləsi. Sistemin xarici mühitlə istilik mübadiləsi zamanı aldığı və ya itirdiyi enerji istilik miqarı və ya sadəcə olaraq istilik adlanır. İstilik klassik fenomenoloji (təsviri) termodinamikada əsas termodinamiki kəmiyyətlərdən biridir. İstilik miqdarı termodinamikanın birinci və ikinci qanunlarının riyazi ifadələrinə daxildir.

Sistemin daxili enerjisinin istilik mübadiləsi vasitəsilə dəyişməsi üçün işin görülməsi zəruridir. Lakin bu işi makroskopik sistemin sərhəddinin dəyişdirilməsi ilə əlaqədar olan mexaniki işlə qarışdırmaq olmaz. Mikroskopik səviyyədə bu iş daha isti cisimlə daha soyuq cisimin təmas sərhəddindəki molekullar arasında təsir göstərən qüvvələr tərəfindən görülür. İstilik mübadiləsidə enerji faktiki olaraq molekulların toqquşması zamanı elektromaqnit qarşılıqlı təsiri vasitəsilə ötürülür. Buna görə də molekulyar-kinetik nəzəriyyə baxımından iş ilə istiliyin fərqi ondan ibarətdir ki, mexaniki işin görülməsi üçün molekulların makroskopik miqyasda nizamlı hərəkəti tələb olunursa, enerjinin daha isti cisimdən daha soyuq cisimə verilməsi zamanı belə nizamlı hərəkətə ehtiyac olmur. Qeyd etmək lazımdır ki, istiliyin bir cisimdən digərinə verilməsi onların bilavasitə təması olmadan da, şüalanma vasitəsilə reallaşa bilər. İstilik miqdarı ümumiyyətlə götürdükdə hal funksiyası ola bilməz. Belə ki, hər hansı bir prosesdə sistem tərəfindən udulan istiliyin miqdarı həmin sistemin ilkin haldan son hala hansı üsulla keçirilməsindən asılıdır. İstilik ötürmə istiqaməti temperaturla müəyyən edilir.

Sistem tərəfindən iş görülərkən həmin sistem xarici mühitlə qarşılıqlı təsirdə olur və nəticədə sistemdə tarazlığı pozan xarici təsir aradan qaldırılır. İş enerjinin makroskopik ötürülmə formasıdır. Sistem tərəfindən işin görülməsi üçün mütləq xarici qüvvələrin mövcudluğu zəruridir.

Qeyd edildiyi kimi,daxili enerjidən fərqli olaraq istilik və iş sistemin xassəsinə aid deyillər. Belə ki, istilik çevrilməsi (və ya ötürülməsi) və işin görülməsi yalnız sisetemin xarici mühitlə və ya digər sistemlə qarşılıqlı təsiri nəticəsində mümkün ola bilər. İstiliklə işin əsas fərqi ondan ibarətdir ki, istiliyin ötürülməsi sistemin hissəciklərinin xaotik hərəkəti nəticəsində baş verir. İşin görülməsi hər hansı qüvvənin təsiri ilə sistemin hissəciklərinin nizamlı hərəkəti nəticəsində reallaşır. Əgər iş istiliyə çevrilirsə, deməli hissəciklərin nizamlı hərəkəti xaotik hərəkətə keçir.

I.2. Hal tənlikləri

Termodinamikada hal tənlikləri dedikdə müəyyən sinif termodonamiki sistemləri xarakterizə edən makroskopik fiziki kəmiyyətlər (temperatur, təzyiq, həcm, kimyəvi potensial, entropiya, daxili enerji, entalpiya və s.) arasındakı əlaqələri təsvir edən ifadələr nəzərdə

tutulur.Hal tənliklərində (termiki və ya kalorik) və ya digər tənlikərlərdə (məsələn, Hibbs-Dyügem tənliyi və s.) hal dəyişənlərinin bir-biri ilə əlaqəsi riyazi ifadə olunur. Ona görə də, yuxarıda qeyd edildiyi kimi, sistemin halını birmənalı şəkildə xarakterizə etmək üçün az sayda dəyişənlər (parametrlər) lazım olur. Bu dəyişənlər həm də müstəqil hal dəyişənləri adlanır. Digər dəyişənlər müstəqil dəyişənlərin funksiyası kimi təyin edilirlər. Hal dəyişənlərinə aşağıdakılar aid ediə bilərlər: temperatur, təzyiq, sistemi təşkil edən maddələrin qatılıqları, həcm, sistemi təşkil edən maddələrin kütlələri, sistemi təşkil edən maddələrin kimyəvi potensialları, daxili enerji, entropiya, termodinamiki potensiallar, xarakteristik funksiyalar.

Həll olunan məsələnin xarakterindən asılı olaraq termodinamiki tənliklərə daxil olan kəmiyyətlər istər funksiya, istər bir müstəqil dəyişən kimi həmin funksiyanın arqumenti, və ya da sadəcə termodinamiki tənliklərdə miqdar parametri rolunu oynaya bilər. Məsələn, ideal qazın hal tənliyində:

$$PV = nRT$$

Həcm V həm hal funksiyası:

$$V = V(P,T)$$

həm də müstəqil hal dəyişəni ola bilər:

$$P = P(T,V)$$

$$T = T(P,V)$$

Foton qazının hal tənliyində *V* sadəcə miqdar parametri rolu oynayır:

$$U = \alpha V T^4$$

U – daxili enerji, α -radiasion sabitdir.

Foton qazının termiki tənliyində isə *V* ümumiyyətlə iştirak etmir:

$$P = \frac{\alpha}{3} T^4$$

Hal tənlikləri termodonamikanın postulatlarına daxil deyillər. Bununla əlaqədar həmin tənliklər öyrənilən makroskopik obyekt üçün ya empirik olaraq, ya da sistemin qəbul edilmiş modeli üçün statistik fizikanın metodları vasitəsilə təyin edilirlər. Digər sözlə, əgər sistem termodinamiki olaraq təsvir edilə bilərsə onda bu əməliyyat (təsvir) hal tənliklərinin tətbiqi ilə aparılır.

Hal tənliyi (o cümlədən qazlar üçün) elə riyazi modeldir ki, o modelin vasitəsilə qazın təxmini riyazi təsviri və onun xassələrinin modelləşdirilməsi mümkün olur. Hal tənlikləri əsasında müvafiq riyazi aparatın köməyi ilə tədqiq edilən sistemi xarakterizə edən konkret nəticələr alınır. Hal hazıra qədər elə bir vahid hal tənliyi mövcud deyil ki, onun vasitəsilə istənilən qazın istənilən şəraitdə xassələrini proqnozlaşdırmaq mümkün olsun. Bununla bərabər bu problemin həlli məqsədilə konkret qazlar üçün təzyiq və temperaturun müəyyən intervallarına uyğun tənliklər işlənib-hazırlanmışdır.

Hal tənlikləri termodinamiki sistemin daxili parametrlərini xarici parametrlərlə və temperaturla əlaqələndirir. Ümumi halda hal tənliyi aşağıdakı kimi yazılır:

$f(a,b,T) = 0$ və ya: $a = f(b,T)$

a – daxili parametrlərin, *b* – xarici parametrlərin məcmuudur.
Əgər daxili parametr təzyiq, xarici parametr həcmdirsə onda bu tənlik termiki tənlik adlanır:

$$p = f(V,T)$$

Əgər daxili parametr enerji, xarici parametr həcmdirsə onda bu tənlik kalorik tənlik adlanır:

$$U = f(V,T)$$

Əgər termiki və kalorik tənliklər məlumdursa onda termodinamikia qanunlarının köməyi ilə termodinamiki sistemin tam təsvirini vermək mümkündür. Hal tənliklərini klassik termodinamikanın metodlarının köməyi ilə çıxarmaq mümkün olmadığından onları təcrübi yollarla tərtib edirlər.
Ən sadə hal tənliyi hissəcikləri bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olmayan ideal qazın hal tənliyidir:

$$PV = nRT$$

n-maddənin mollarla miqdarı, *R*-universal qaz sabitidir
Əsas hal tənlikləri olaraq aşağıdakıları göstərmək olar:
1.Hibbs tənliklərinə daxil olan intensiv hal parametrlərini ekstensiv hal perametrlərinin funksiyası kimi təyin edən tənliklər
2.Temperatur ilə ümumiləşdirilmiş termodinamiki koordinatlar (məsələn, sistemi təşkil edən maddələrin miqdarlarını ifadə edən kəmiyyətlər) və ümumiləşdirilmiş termodinamiki qüvvələr (məsələn, sistemi təşkil edən maddələrin kimyəvi potensialları) arasındakı asılılığı ifadə edən termiki hal tənlikləri. Termiki hal tənliklərinə daxil olan kəmiyyətlər ilkin termiki kəmiyyətlərdir. Qeyd edək ki, əgər ədəbiyyatda tənliyin adına heç nə əlavə olunmursa, bu halda adətən söhbət termiki tənlikdən gedir.
3.İlkin kalorik kəmiyyətlərlə ilkin termiki kəmiyyətlər arasındakı asılılığı ifadə edən kalorik hal tənlikləri. İlkin kalorik kəmiyyət dedikdə adətən termodinamiki potensiallar (ilk növbədə daxili enerji və entalpiya) və entropiya nəzərdə tutulur.
4.Termodinamiki potensialları təbii, asılı olmayan dəyişənlərin funksiyasi kimi ifadə edən kanonik hal tənlikləri. Bu tənliklər faktiki olaraq termodinamiki potersiallar üçün Hibbisin fundamental tənlikləridir.

I.2.1. Termiki hal tənlikləri

Qapalı sistem üçün bu tənliklər həmin sistemin təzyiqi (P), həcmi(V) və temperaturu(T) arasındakı əlaqəni ifadə edir. Ümumi halda:

$$f(P,V,T)=0$$

Termiki hal tənliyininin yazılması üçün bu funksiyanın ifadəsi konkretləşdirilməlidir. İdeal qaz üçün termiki hal tənliyi Klapeyron-Mendeleyev tənliyidir:

$$PV = \frac{m}{M}RT$$

R-universal qaz sabiti, *m*-qazın kütləsi, *M*-qazın molekulyar kütləsidir

---

Temiki əmsallar. Müstəqil dəyişənlərin seçilməsindən asılı olaraq qapalı sistem üşün dəyişənin birini digər iki dəyişənin funksiyası kimi ifadə etməklə termiki hal tənliyini üç formada ifadə etmək olar:

$$P = P(V,T)$$
$$V = V(P,T)$$
$$T = T(P,V)$$

Bu ifadələri differensial formada yazsaq:

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT$$
$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT$$
$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV$$

Yuxarıdakı tənliklərdəki 6 sayda xüsusi törəmə əslində biri o birinin tərsinə bərabər olan törəmələrin 3 cütü kimi göstərilə bilər:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]^{-1}; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]^{-1} \quad ; \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left[\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right]^{-1}$$

Deməli, bu 6 xüsusi törəmədən yalnız 3 törəmə müstəqil məna daşıyır. Adətən onlardan aşğıdakı 3 törəmədən istifadə edilir:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad ; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad ; \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

Bu xüsusi törəmələr termiki əmsallar adlanırlar. Riyaziyyatdan məlumdur ki, 3 dəyişənin aşkar verilməmiş

$$f(P,V,T) = 0$$

funksiyası üçün aşağıdakı ifadəni yazmaq olar:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1$$

Və ya:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1$$

Buradan belə çıxır ki, termiki əmsallardan hər hansı biri digər ikisi vasitəsilə ifadə oluna bilər. Axırıncı ifadələr bəzən differensial formada termiki hal tənlikləri adlanırlar.
Praktikada çox vaxt xüsusi törəmələr əvəzinə onlar əsasında alınan əmsallardan istifadə edilir. Bu əmsallar ya termiki əmsallar, ya da termodinamiki əmsallar adlanırlar.
–<u>İzobar termiki genişlənmə əmsalı:</u>

$$\propto = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Bu əmsal təzyiqin sabitliyi şərtində temperaturun dəyişməsi ilə həcmin dəyişmə sürətini xarakterizə edir. İdeal qaz üçün:

$$\propto = {}^{1}/_{T}$$

–<u>Sabit həcmdə təzyiqin termiki əmsalı:</u>

$$\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

Bu əmsal həcmin sabitliyi şərtində temperaturun dəyişməsi ilə təzyiqin dəyişmə sürətini xarakterizə edir. İdeal qaz üçün:

$$\beta = {}^{1}/_{T}$$

–<u>Hərtərəfli izotermiki sıxılma əmsalı:</u>

$$\chi = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

Bu əmsal temperaturun sabitliyi şəraitində təzyiqin dəyişməsi ilə həcmin dəyişmə sürətini xarakterizə edir. Mənfi işarəsi təzyiqin artması ilə həcmin azalmasını xarakterizə edir. Həcmi genişlənmə əmsalı,elastiklik və sıxılma arasındakı əlaqə:

$$\beta = \frac{\alpha}{\chi P}$$

Bu tənliyə daxil olan əmsalların əhəmiyyəti ondan ibarətdir ki, onlardan istifadə etməklə təcrübi cəhətcə çətin təyin olunan termodinamiki kəmiyyətləri hesablamaq mümkün olur.

I.2.2. Kalorik hal tənlikləri.

Əgər temiki hal tənliklərində temperatur bir dəyişən kimi mütləq iştirak edirsə onda bu halda daxili enerjinin termodinamiki hal parametrlərindən (temperatur və həcm, temperatur və təzyiq, həcm və təzyiq) asılılığı kalorik hal tənlikləri vasitəsilə ifadə olunur:

$$U = f(T, V)\ ;\ \ U = f(T, P)$$

Ümumi halda: $U = U(T, x_1, \cdots x_n)$

Kalorik əmsallar. Məlumdur ki, sistemin daxili enerjisi (U) bir hal funksiyası olaraq, hal parametrlərindən asılı olan funksiya kimi təyin edilə bilər. Sadə sistemlərdə daxili enerji həcm (V) və temperaturun (T) funksiyası kimi təyin olunur:

$$U = f(V, T) \quad \text{(I.1.)}$$

Bu halda 3-cü hal parametri olan təzyiq (P) yuxarıda göstərilən iki parametrdən – *T* və V-dən asılı olaraq təyin edilir. (I.1.) tənliyinə görə U-nun tam differensialı:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \quad \text{(I.2.)}$$

dU-nun bu qiymətini termodinamikanın birinci qanunun tənliyində yerinə yazsaq (bax:səhifə):

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \delta W \quad \text{(I.3.)}$$

Əgər verilən sistemdə yalnız həcmi genişlənmə işi görülürsə və elektrik, cəzbetmə, səthi qüvvələrlə iş görülmürsə: $\delta W = PdV$.
Axırıncı ifadə (I.3.) tənliyində nəzərə alınsa, onda:

$$\delta Q = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \quad \text{(I.4.)}$$

Aşağıdakı əvəzləməni aparaq:

$$l = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \; ; \qquad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \quad \text{(I.5.)}$$

Onda: $$\delta Q = l dV + C_V dT \quad \text{(I.6.)}$$

Təzyiq vahidi ilə xarakterizə olunan l əmsalı iki toplanandan ibarətdir:
p- xarici təzyiq və $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$- molekulların daxili cəzbetmələri ilə müəyyən olunan daxili təzyiq. $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ kəmiyyəti real qazlar üçün kiçik qiymətlər alsa da (xarici təzyiqlə müqayisədə), o

mayelər və bərk cisimlər üçün əhəmiyyətli böyük qiymətlər alır. (I.2.) tənliyinə analoji olaraq aşağıdakı tənliyi yazmaq olar:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V dT \quad \text{(I.7.)}$$

(I.7.) tənliyini (I.4.) tənliyi ilə müqayisə etsək:

$$\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V dT \quad \text{(I.8.)}$$

V və *T* bir-birindən asılı olmayan hal parametrləri olduqları üçün axırıncı tənliyin sağ və sol tərəflərində dV və dT –nin əmsalları bərabər olmalıdır(bu yaxınlaşma əmsalların müqayisəsi metodu adlanır):

$$l = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p = \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V$$

Bu tənlik göstərir ki, C_V sabit həcmdə istilik tutumudur. Əgər asılı olmayan dəyişənlər kimi *P* və *T* –ni götürsək, yuxarıdakılara analoji olaraq aşağıdakıları yazmaq olar:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT$$

Onda:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + PdV \quad \text{(I.9.)}$$

Bu tənlikdə dV-ni əvəz etmək üçün həcmi (V) təzyiq (P) və temperaturun (T) funksiyası kimi ifadə edək, yəni:

$$V = f(P, T)$$

Onda:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT \quad \text{(I.10.)}$$

(I.10) tənliyini (I.9.) tənliyində nəzərə alsaq:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + p\left[\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT\right] = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right] dP + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dT \quad \text{(I.11.)}$$

Aşağıdakı əvəzləmələri aparaq:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = h \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = C_p \qquad \text{(I.12.)}$$

Onda:

$$\delta Q = hdp + C_p dT \quad \text{(I.13.)}$$

(I.7.) tənliyinə analoji olaraq aşağıdakı tənliyi yazmaq olar:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial Q}{dp}\right)_T dP + \left(\frac{\partial Q}{dT}\right)_p dT$$

Bu tənliyi (I.11.) tənliyi ilə müqayisə etsək:

$$\left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right] dP + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dT = \left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_T dP + \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p dT$$

Əmsalların müqayisəsi metoduna görə:

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_T = h\\ \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = C_p\end{aligned}\right\} \qquad (I.14.)$$

Göründüyü kimi, C_p sabit təzyiqdə istilik tutumudur.

C_p və C_V arasında əlaqəni tərin edək:

$$\left.\begin{aligned}\delta Q = ldV + C_V dT\\ \delta Q = hdP + C_p dT\end{aligned}\right\} \qquad (I.15.)$$

(I.15.) tənlikləri termodinamikanın I qanununun kalorik əmsallarla ifadə olunmuş ifadələridir. Onda:

$$ldV + C_V dT = hdP + C_p dT$$

Həcmə təzyiq və temperaturun funksiyası kimi baxsaq, (I.9) tənliyindən:

$$l\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dP + l\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + C_V dT = hdP + C_p dT$$

$$l\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dP + \left(l\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + C_V\right) dT = hdP + C_p dT$$

Əmsalların müqayisəsi metoduna görə:

$$\left.\begin{aligned}C_p = l\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + C_V\\ h = l\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\end{aligned}\right\} \qquad (I.16.)$$

l, h, C_V və C_p kalorik əmsallar adlanırlar. Müstəqil fiziki məna daşımaqla onlar köməkçi kəmiyyətlər kimi termodinamiki hesablamalarda istifadə edilirlər.

Qeyd edildiyi kimi, ideal qazın enerjisi yalnız temperaturdan asılıdır (səh.8): $U = U(T)$.

Real qazlarda $U = U(T)$ funksiyası əvəzinə sabit təztiqdə istilik tutumunun (və ya sabit həcmdə istilik tutumunun temperaturdan empirik asılılığından istifadə edilr (səh.48, I.50. tənliyi). Real qazlar üçun:

$U = U(T)$ əvəzinə $U(T) = \int C_V(T)dT$ + const

tənliyindən istifadə edilir.

<u>Termiki əmsallarla kalorik əmsallar arasında əlaqə :</u>

$$P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = \frac{\propto}{\chi}T - P$$

$$h = l\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\propto TV$$

$$C_P = C_V + l\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = C_V + \propto lV = C_V + \frac{\propto^2}{\chi}TV$$

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}$$

İdeal qaz üçün: $$C_P = \frac{mR}{M}$$

I.2.3. Kanonik hal tənliyi

Bu tənliklər termodinamikaya Hibbs tərəfindən daxil edilmişdir. Müvafiq tənliklərin köməyi ilə termodindmiki potensiallardan biri (daxili enerji, entalpiya, sərbəst enerji və ya Hibbs, Helmholts potensialları) asılı olmayan (müstəqil) dəyişənlər vasitəsilə ifadə olunur. Bu tənliklərdə termodinamiki potensialın həmin dəyişənlərə görə tam differensialı verilir.

$$U = U(S, V)$$
$$H = H(S, P)$$
$$F = F(T, V)$$
$$G = G(T, P)$$

Yuxarıdakı tənliklərdən hansından istifadə edilməsindən asılı olmayaraq konkret yazılan tənlik əsasında termodinamiki sistemin termiki və kalorik tənliklərini çıxarmaqla həmin sistemin müvafiq xassələri haqda tam informasiya almaq olur. Məsələn, $H = H(S, P)$ tənliyində *H* funksiyasının dəyişənlərə görə xüsusi törəmələrini almaqla sistemin termiki xassələrini (*T* və *V*) təyin etmək, onun temperatura görə törəməsini almaqla sistemin kalorik tənliyi haqda məlumatı (C_P parametri vasitəsilə) almaq olar.

I.3. Qazlar. İdeal və real qazların hal tənlikləri

Maddənin qaz halının qısa xarakteristikası. Maddənin qaz halı onun dörd aqreqat halından biri olub qazı təşkil edən hissəciklər (molekul, atom, ion) arasında çox zəif əlaqələrin mövcudluğu ilə və buna görə də həmin hissəciklərin böyük mütəhərrikliyi ilə xarakterizə edilir. Hissəciklər bir-biri ilə toqquşana qədər sərbəst və xaotik hərəkət edirlər və toqquşma onların hərəkətinin xarakterini kəskin dəyişir. Digər yaxınlaşmada "qaz" termini aşağıdakı kimi ifadə olunur: qaz dedikdə elə maddə nəzərdə tutulur ki, onun verilən halda malik olduğu temperatur ya böhran temperaturuna bərabərdir, ya da ki, ondan çoxdur. Digər sözlə, həmin temperaturda qazı
sıxmaqla onu maye halına keçirmək mümkün deyil. Məhz bu hal qazı buxardan prinsipcə fərqləndirir. Belə ki, təzyiq artdıqda doymuş buxar qismən də olsa maye hala keçir, qaz isə yox. Əgər verilən şəraitdə qaz maddənin davamlı maye və bərk fazaları da mövcuddursa onda belə maddə adətən qaz yox, buxar adlanır.

Mayelərdə olduğu kimi qazlar da axıcılığa malik olub deformasiyaya müqavimət göstərirlər. Lakin, mayelərdən fərqli olaraq onlar təsbit edilmiş (fiksə olunmuş) həcmə malik deyildir və sərbəst səth əmələ gətirmirlər. Onlar bütün mümkün həcmi doldurmağa çalışırlar (məsələn, qabın işini).

Qaz halı maddənin çox geniş yayılmış aqreqat formasıdır: ulduzlararası fəza, dumanlar, bəzi ulduzlar, planetin atmosferi və s. Öz kimyəvi xassələrinə görə qazlar və qaz qarışıqları bir-birindən kəskin fərqlənirlər (az aktiv inert qazlardan tutmuş patrlayıcı qaz qarışıqlarına

qədər). Qeyd etmək lazımdır ki, “qaz” termini bəzən kvant sistemlərini xarakterizə etmək üçün istifadə edilir: fotonlar, elektronlar, plazma və s.
Qazlar 4 fiziki xassə vasitəsilə təsvir oluna bilərlər:təzyiq, həcm, hissəciklərin miqdarı (kimyada bu məqsədlə adətən mol anlayışından istifadə edilir), temperatur. İstər bu xarakteristikaların özləri, istərsə də onlar arasında əlaqə müxtəlif alimlər tərəfindən müxtəlif qazlar üçün tədqiq olunmuş və nəticədə ilkin olaraq ideal qazın hal tənliyi qurulmuşdur.
Artıq qeyd olunduğu kimi qazlar mümkün olan həcmi bütövlükdə doldurur və səth əmələ gətirmir. Qazlar həmişə bir-birilə qarışırlar. Qaz sırf izotrop maddədir, yəni onun xassələri istiqamətdən asılı deyil. Əgər cazibə qüvvəsi yoxdursa verilən həcmdə bütün nöqtələrdə təzyiq eynidir (Paskal qanunu).
Qaz yüksək sıxılma qabiliyyətinə malikdir.Təzyiq artdıqca onun sıxlığı da artır. Temperaturun artması ilə qaz genişlənir. Böhran temperaturlarından aşağı temperaturlarda bütün qazlar sıxıldıqda maye hala keçir. Buradan belə çıxır ki, böhran temperaturu konkret qazın xarakteristikası olub onun molekulları arasındakı qarşılıqlı təsirin təbiətindən asılıdır. Elə qazlar var ki, onlar maye hala keçmədən birbaşa bərk hala keçir. Mayenin qaza çevrilməsi buxarlanma, bərk maddənin birbaşa qaza çevrilməsi isə sublimasiya adlanır.
Müəyyən temperatur və təzyiq intervalında eyni bir maddənin qaz və maye halları birgə mövcud olurlar. Bu halda qazın bir hissəsi sıxlığı daha çox olan maye fazaya keçir və nəticədə onun sıxlığı maye faza ilə müqayisədə daha az olur. Bu halda olan qaz eyd edildiyi kimi buxar adlanır.
Qaz hissəcikləri (molekul, atom və s.) xaotik hərəkətdə olurlar. Bu hərəkət o vaxt istiqamətlilik alır ki, qaz hissəciyi ya digər hissəciklə, ya da qabın divarı ilə toqquşsun. Hissəciklərin toqquşmsı tam elastik olarsa, yəni qarşılıqlı təsir olmazsa onda bu qaz özünü ideal qaz kimi aparır.
Molekulyar - kinetik nəzəriyyənin əsasları. Maddənin, əsasən də qazların quruluşunu müəyyənləşdirən bu nəzəriyyə XIX əsrdə inkişaf etdirilmişdir. Bu nəzəriyyədə elementar obyekt kimi maddənin fiziki-kimyəvi xassələrini müəyyənləşdirən ən kiçik hissəcik olaraq molekul qəbul edilir. Molekulyar- kinetik nəzəriyyə praktiki olaraq termodinamika ilə paralel şəkildə inkişaf etdirilmişdir. Məhz bu nəzəriyyə termodinamikanın qanunlarını dərindən əsaslandırmağa və onların fiziki mahiyyətini dərk etməyə imkan vermişdir. İdeal qazların bütün eksperimental yolla kəşf olunmuş qanunları (Boyl-Mariott, Gey-Lüssak, Avaqadro qanunları və onlar əsasında formalaşdırılmış Mendeleyev-Klapeyron tənliyi) molekulyar-kinetik nəzəriyyə əsasında izah edilmişdir.
Molekulyar- kinetik nəzəriyyə ideal qazlara tətbiqi baxımından aşağıdakı sadə müddəalara əsaslanır:
1. Hər bir qaz həmcins, kürə şəkilli və tamamilə elastik molekullardan təşkil olunmuşdur. Həmin molekulların ölçüləri onların arasındakı məsafələrlə müqayisədə o qədər kiçik-dir ki, molekullara maddi nöqtə kimi baxılmalıdır.
2. Qaz molekulları fasiləsiz irəliləmə hərəkəti həyata keçirirlər. Əgər iki molekul bir-biri ilə toqquşursa, onda mexanikanın müvafiq qanununa görə buna sırf elastiki kütlələ-rin toqquşması kimi baxılmalıdır (impuls və enerjinin saxlanması).
3. Toqquşma olmadığı halda molekullar bir-birinə təsir etmirlər.
4. Molekulların hərəkəti tamamilə nizamsızdır və ayrı-ayrı anlarda molekulların sürəti bir-birindən qiyməti və istiqamətinə görə fərqlənir.

Elmi ədəbiyyatda adətən qazın aşağıdakı formaları müxtəlif yaxınlaşmalar vasitəsilə nəzərdən keçirilir.

1.İdeal qaz. Bu halda qaz molekulları arasındakı qarşılıqlı təsir mahiyyətcə molekul cütünün toqquşması deməkdir. Əsas odur ki, molekulların qarşılıqlı təsir müddəti, onların toqquşmalar arasında mövcud olduğu müddətdən əhəmiyyətli dərəcədə azdır.

2.Real qaz. Bu halda ideal qazdan fərqli olaraq molekullararası qarşılıqlı təsir nəzərdə alınır. İdeal qazlardan fərqli olaraq real qazlarda hal tənliyinin qurulması ideal qaz qanunlarını ümumiləşdirməyə imkan verən virial əmsalların dəstindən istifadə etməklə qurulur.

3.Van-der-Vaals qazı. Bu qaz real qazın xüsusi halı olub kifayət qədər sadə model xarakterli hal tənliyinə malikdir. Van-der-Vaals qazının əsas xassəsi ondan ibarətdir ki, bu modeldə qaz-maye faza keçidi mövcuddur.

4.Qismən və ya tamamilə ionlaşmış qaz. Qeyd olunduğu kimi qazın bu halı plazma adlanır və o çox vaxt ayrıca aqreqat halı kimi nəzərdən keçirilir.

5.Təbii qaz çox vaxt sadəcə olaraq qaz adlanır.

Qazın ən çox istifadə edilən modelləri “ideal qaz” və “real qaz modelləridir.

I.3.1. İdeal qaz və onun hal tənliyi

Qeyd edildiyi kimi, ideal qaz dedikdə real qazların xassələrini təsvir etmək üçün geniş istifadə edilən nəzəri model nəzərdə tutulur. İdeal qaz qanunları kifayət qədər qədimdə, sırf təcrübi yolla müəyyən edilmiş, sonradan onların əsasında ideal qazın hal tənliyi də çıxarılmışdır.

Boyl-Mariot qanunu. Tutaq ki qazın temperaturu sabitdir (izotermiki şərait). Onda qazın verilən kütləsi üçün:

$$PV = const \quad (I.17.)$$

Bu formula izoterma tənliyi adlanır.

Ümumiyyətlə həcm dəyişdikdə cisimin təzyiqinin dəyişmə qabiliyyəti onun sıxılma qabiliyyəti adlanır. Əgər həcmin dəyişməsi T = const şəraitində gedirsə onda sıxılma qabiliyyəti izotermik sıxılma əmsalı ilə xarakterizə olunur və o χ ilə işarə edilur (səh.13):

$$\chi = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

İdeal qaz üçün yuxarıda göstərilən izoterma tənliyindən (I.17.):

$$d(PV) = VdP + PdV = 0 \qquad VdP = -PdV$$

Buradan: $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{V}{P}$ Və ya: $\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{P}$

Axırıncı ifadəni izotermik sıxılma əmsalının ifadəsində nəzərə alsaq:

$$\chi = \frac{1}{P}$$

Qey –Lüssak qanunu. Tutaq ki, qazın təzyiqi sabitdir (izobarik şərait). Bu şəraiti qazı mütəhərrik porşeni olan silindrə yerləşdirməklə əldə etmək olar. Bu halda temperatur artdıqda qaz genişlənir, porşen qalxır və nəticədə təzyiq sabit qalır. Verilən qaz kütləsi üçün qazın həcmi temperatura mütənasib olaraq dəyişir.

$$V = V_0(1 + \propto t)$$

V_0 – t=0^0C-də qazın həcmi; $\propto = \frac{1}{273}$ dərəcə$^{-1}$ qazın həcmi genişlənmə əmsalıdır.

Sıxılma əmsalına müvafiq olaraq yazmaq olar ki (səh.13):

$$\propto = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

t = T – 273 olduğunu nəzərə alsaq Qey – Lüssak qanununu aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\frac{V}{T} = const$$

Şarl qanunu. Tutaq ki, qazın həcmi sabitdir (izoxorik şərait). Verilən qaz kütləsi üçün:

$$P = P_0 (1 + \beta T)$$

P_0 – t = 0^0C temperaturda təzyiq

$\beta = \frac{1}{273}$ dərəcə$^{-1}$ təzyiqin termiki əmsalıdır. Bu əmsal faktiki olaraq qazın 1^0 qızdırması zamanı onun təzyiqinin nisbi artmasını göstərir (səh.13):

$$\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

Yuxarıdakı mülahizələrə müvafiq olaraq Şarl qanunu aşağıdakı kimi yazıla bilər:

$$\frac{P}{T} = const$$

Avaqadro qanunu. Bu qanuna görə eyni bir təzyiq və temperaturda müxtəlif qazların eyni həcmlərində eyni sayda molekul olur. Bu qanun yalnız zəif təzyiq altında sıxılmış (məsələn, atmosfer təzyiqi altında olan qaz) qazlara aiddir. Güclü təzyiq altında sıxılmış qazlarda bu

qanun ödənilmir. Bu qanun əslində onu göstərir ki, verilən temperaturda qazın təzyiqi yalnız qazın vahid həcmində olan molekulların sayından asılıdır, molekulların növündən isə asılı deyil.

Məlumdur ki, maddənin molekulyar kütləsinə bərabər qramlarla miqdarı qram-mol, və ya sadəcə mol adlanır. Eyni tempertur və təzyiqdə istənilən ideal qazın 1 molu eyni həcm tutur. Normal şəraitdə ($t = 0^0C$, $P = 1{,}03\cdot10^5 Pa$) bu həcm $22{,}41\cdot10^{-3}$ m^{-3}/mol – a bərabərdir Yuxarıda qeyd edildiyi kimi, istənilən maddənin 1 mol-da hissəciklərin sayı sabitdir və bu ədəd Avaqadrp ədədi adlanır:

$$N_A = 6.0221367\cdot10^{23} \pm 0{,}0000036\cdot10^{23}\ mol^{-1}$$

Onda normal şəraitdə qazın 1 sm^3 həcmində hissəcikərin sayı:

$$n_0 = \frac{6{,}02\cdot10^{23}}{22{,}41\cdot10^{-3}} = 2{,}7\cdot10^{25}$$

Bu ədəd Loşmid ədədi adlanır.

Deməli müxtəlif maddələrin 1 mol-da eyni sayda molekul olur. Bu ədəd Avaqadro ədədi adlanır və o vacib fiziki kəmiyyət hesab olunur.

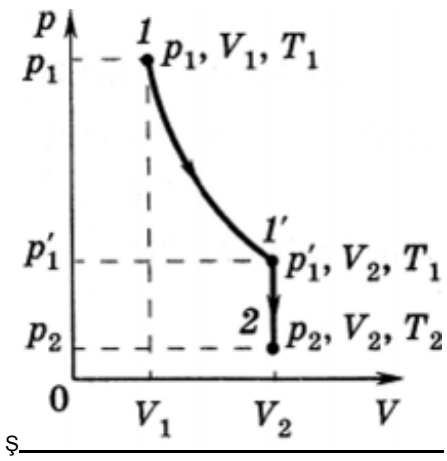
Dalton qanunu. Bu qanuna görə ideal qazlar qarışığının təzyiqi həmin qarışığa daxil olan qazların parsial təzyiqləri cəminə bərabərdir:

$$P = P_1 + P_2 + \cdots P_n$$

P_1 ,P_2 $\cdots P_n$ eyni temperaturda qaz qarışığının tutduğu həcmdə müvafiq komponentlərin təmiz halda olduqda göstərdikləri təzyiqlərdir.

İdeal qazın hal tənliyi (Klapeyron-Mendeleyev tənliyi). Klapeyron faktiki olaraq Boyl-Mariot və Qey-Lüssak qanunlarını birləşdirmiçdir. Yuxarıda nəzərdən keçirilən qaz qanunları əsasında tarazlıq halı üçün P,T və V parametrlərini birləşdirən tənliyi – qazın hal tənliyini almaq olar.

Tutaq ki, qazın müəyyən kütləsi üçün hər hansı bir 1 halında həmin parametrlərin qiyməti V_1, P_1 və T_1-dir. Həmin qazın digər bir 2 halında parametrləri: V_2, P_2 və T_2-dir (şəkil I.1.).



Şəkil I.1. İzotermik və izoxorik keçidlər üçün qazın P – V diaqramları

Verilən qaz 1 halından 2 halına iki proses vasitəsilə keçir:
1)1 → 1' izotermiki proses (izoterma)
2)1' → 2 izoxorik prosesi (izoxora)

Bu proseslər üçün Boyl-Mariot və Qey-Lüssak qanunlarının ifadələrini yazsaq:

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

Bu iki tənlikdən:

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

1 və 2 halları heç bir məhdudiyyət şərti qoyulmadan ixtiyari seçildikləri üçün axırıncı tənliyi başqa formada yazmaq olar:

$$\frac{PV}{T} = B = const$$

Bu tənlik Klapeyron tənliyi adlanır. B sabit olub qazın müxtəlif kütlələri üçün müxtəlif qiymətlər alır.
Mendeleyev Klapeyron tənliyini Avaqadro qanunu ilə birləşdirmişdir. Yuxarıda qeyd edildiyi kimi bu qanuna görə eyni P və T-də istənilən qazın 1 molu eyni həcm tutur (V_m). Buna görə də B-nin qiyməti bütün ideal qazlar üçün eyni olmalıdır. Bütün qazlar üçün eyni olan bu kəmiyyət R ilə işarə edilir və o universal qaz sabiti adlanır. Deməli:

$$PV_m = RT$$

Bir mol qaz üçün çıxarılan bu tənlik ideal qazın hal tənliyi və ya Klapeyron-Mendeleyev tənliyi adlanır. Bu tənlik qazın istənilən kütləsi üçün yazıla bilər. Məlumdur ki, *m* kütləli qazın həcmi V ilə 1 mol qazın həcmi V_m arasında aşağıdakı əlaqə vardır:

$$V = \frac{m}{M}V_m$$

M – qazın molekul kütləsidir. Yazmaq olar ki:

$$\frac{m}{M} = n$$

n – qazın mollarının sayıdır. Beləliklə Klapeyron-Mendeleyev tənliyi:

$$PV = nRT \qquad (I.18)$$

Bu tənlik ideal qazın hal tənliyidir və o Mendeleyev-Klapeyron tənliyi adlanır.

Mütənasiblik əmsalı olan R, universal qaz sabiti adlanır. Əgər təzyiq atmosferlə, həcm litrlə verilirsə:

R= 0,0821 atm / dərəcə· mol

Əgər təzyiq dina/sm^2, həcm sm^3 ilə verilərsə:

R= 8,313·10^{7}erq/ dərəcə· mol

Məlumdur ki: $4{,}18 \cdot 10^7 erq = 1kal$

Onda: R= 1,987≈ 2kal / dərəcə· mol

Beynəlxalq sistemdə (CN) R-in Coulla verilən vahidindən istifadə olunur:

$R = 8{,}313 \cdot 10^3$ Coul / dərəcə· mol

Göründüyü kimi R-in nəzərdən keçirdiyimiz bütün vahidləri iş vahididir. Yəni, R fiziki mənaca işdir.

Tutaq ki, hər hansı 1 mol (n =1) ideal qazın təzyiqi P, həcmi V_1-dir. Bu halda onun hal tənliyi:

$$PV_1 = RT$$

Həmin qazın sabit təzyiqdə temperaturunu 1^0 artırsaq, onun həcmi V_2- yə qədər artmalıdır. Son hal üçün həmin qazın hal tənliyi:

$$PV_2 = R(T+1)$$

Axırıncı tənlikdən əvvəlkini çıxsaq: $P(V_2 - V_1) = R$

Və ya: $P\Delta V = R$

Axırıncı tənlik onu göstərir ki, R qiymətcə 1 mol ideal qazı sabit təzyiqdə bir dərəcə qızdırdıqda görülən həcmi genişlənmə işinə bərabərdir.

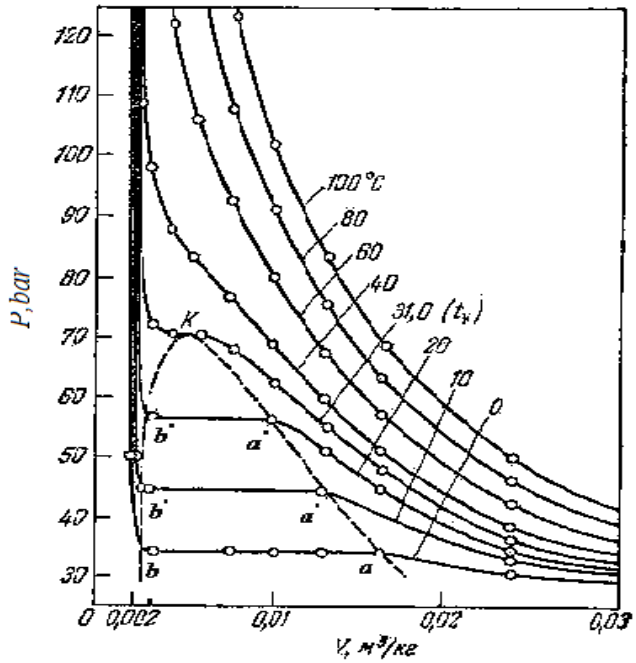
I.3.2. Real qaz və onun hal tənliyi.

İdeal qaz nəzəriyyəsinin tətbiqolunma həddi. Təcrübə göstərir ki, hər hansı bir qaz yalnız təzyiqin çox kiçik qiymətlərində ideal qaz qanunlarına tabe olur. Qazın sıxlığı artdıqca onun molekulları araslnda toqquşmaların sayı artır və bu halda molekulların ölçülərini və onlar arasındakı qarşılıqlı təsiri nəzərə almamaq mümkün olmur. Belə qazın halı və xassələri praktuki olaraq ideal qaz modeli vasitəsilə ifadə oluna bilmir və bu qaz real qaz

adlanır. Qeyd olunanlar göstərir ki, təzyiq artıb, temperatur azaldıqca ideal qazın hal tənliyindən kənaraçıxmalar artır. Bu kənaraçıxmalarda 2 faktor mühüm rol oynayır:

1. Qaz molekulları arasında cəzbetmə və itələmə qüvvələri təsir göstərir.
2. Cəzbetmə nəticəsində qaz molekulları bir-birinə yaxınlaşır ki, bu da ümumi həcmin müəyyən qədər azalmasına gətirib çıxarır. Bu hadisə bir növ xarici təzyiqin göstərdiyi təsirə oxşar təsir göstərir. Buna görə də həmin təsir daxili təzyiq adlandırılmışdır.

Qazın təzyiqini artırıb, temperaturunu azaltmaqla onu maye hala keçirmək mümkündür.Əyani misal kimi CO_2 qazının ayrı-ayrı temperaturlar üçün təzyiq və həcmi arasında asılılıq əyrilərini nəzərdən keçirək. Qeyd edək ki,temperaturun sabitliyi şərtində ayrı-ayrı parametrlər arasında qurulmuş asılılıq əyrilərini izoterma adlandırırlar (şəkil I.2).



Şəkil I.2. CO_2 qazı üçün eksperimental *P-V* izotermləri

O^0C- yə müvafiq olan əyridən göründüyü kimi həcmin azalması ilə təzyiqin artması baş verir. Hər hansı bir *a* nöqtəsindən başlayaraq qazın mayeyə çevrilməsi başlayır və *b* nöqtəsinə qədər həcmin azalması ilə təzyiqin artması müşahidə olunmur. O biri əyrilər üzərində olan a' və a'' nöqtələri digər temperaturlarda (10, 20^0 C) qazın mayeyə çevrilmə prosesinin başlanğıcını xarakterizə edirlər. *b* nöqtəsinə çatdıqda (həmçinin b' və b'') qazın mayeyə çevrilməsi prosesi yekunlaşır. Şəkildən göründüyü kimi temperaturun artması ilə izoterma əyrisində üfüqi sahənin uzunluğu azalır, yəni *a* və *b* nöqtələri bir - birinə yaxınlaşırlar və nəhayət *K* – nöqtəsində bu iki nöqtə bir-birinin üzərinə düşür. Bundan sonrakı temperaturlarda izoterma əyrilərində artıq üfüqi sahə müşahidə edilmir.

a, a' və a'' nöqtələrinə uyğun gələn qaz doymuş buxar, b, b' və b'' nöqtələrinə uyğun gələn maye doymuş maye hesab edilir. *a* və *b* nöqtələrinin bir-birinin üzərinə düşdüyü *K* nöqtəsi böhran nöqtəsi adlanır. Bu nöqtə elə bir temperatura müvafiq izoterma üzərində yerləşir ki, ondan yuxarı temperaturda qaz heç bir təzyiqdə kondensləşmir. a, a', a'', K,

b'', b', b əyrisinin (qırıq xətlə göstərilən) əhatə etdiyi oblastda qaz və maye CO_2- in hər ikisi eyni vaxtda mövcud olur.

Böhran nöqtəsinə uyğun gələn həcm temperatur və təzyiq müvafiq olaraq böhran həcmi (V_k), temperaturu (T_k) və böhran təzyiqi (P_k) adlanırlar. Dediklərimizdən belə çıxır ki, qaz və buxar arasında prinsipial fərq yoxdur. İstənilən qaz böhran temperaturuna və ya ondan aşağı temperatura qədər soyudulub təzyiq altında maye hala çevrilə bilər. Böhran vəziyyəti haqqında təlim qaz və buxarların sıxılma texnologiyasının nəzəri əsasını təşkil edir.

Qeyd etdiyimiz kimi real qazlar ideal qazın halını xarakterizə edən Mendeleyev-Klapeyron tənliyinə tabe olmur. Onların halını xarakterizə etmək üçün bir çox tənlik təklif edilmişdir (Bertlo, Diteriçi, Bitti-Bricmen, Penq-Robinson və s. tənlikləri) ki, bu tənliklərin içərisində ən çox istifadə ediləni Van-der-Vaals tənliyidir. Van-der-Vaals bu tənliyi təklif edərkən, ideal qazın hal tənliyi olan $PV = RT$ tənliyinə yuxarıda nəzərdən keçirdiyimiz kənaraçıxmalara səbəb olan 2 faktor əsasında düzəliş vermişdir.

1. Molekulun məxsusi həcmi ilə əlaqədar olan *b* düzəlişi;
2. Molekulların bir-biri ilə qarşılıqlı təsirini nəzərə alan π düzəlişi.

Van-der-Vaalsın fikrinə görə real qaz molekullarının sərbəst hərəkət edə biləcəkləri fəzanın həcmi onların məxsusi həcmini xarakterizə edən kəmiyyət (*b*) qədər azalmalıdır, yəni real qaz üçün həcm *V* yox, (*V-b*) olmalıdır.

$$b = \frac{2\pi}{3} N d^3$$

d- molekulun diametri, *N*- qazda molekulların sayıdır.

Qeyd etdiyimiz kimi π daxili təzyiq adlanır və o təbiidir ki, xarici təzyiqə əlavə olunmalıdır, yəni real qazın təzyiqi *P* yox, $(P+\pi)$olmalıdır. Nəzəri müddəalar əsasında Van-der-Vaals göstərmişdir ki:

$$\pi \approx a/V^2$$

Deməli real qazın təzyiqi *P* yox, $(P + a/V^2)$ olmalıdır. Bu iki düzəliş ideal qazın hal tənliyində nəzərə alındıqda, Van-der-Vaals tənliyi adlanan emprik tənlik alınır:

$$\left(P + a/V^2\right)\left(V - b\right) = RT \quad \text{(I.19.)}$$

Və ya:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

Bu tənlik müəyyən mənada təqribi xarakter daşıyır və ancaq çox yüksək olmayan təzyiqlərdə özünü doğruldur.

Van-der-Vaals tənliyinin əsas əhəmiyyətini aşağıdakılar vasitəsilə ifadə etmək olar:

1.Bu tənlik real qazların xassəsini təsvir etməyə imkan verən empirik *f(p,V.T)* tənliyinin seçilməsi yolu ilə yox, real qazların və mayelərin xassələri haqdakı təsəvvürlər əsasında alınmışdır.

2.Bu tənliyin köməyi ilə ilk dəfə olaraq qazın mayeyə keçməsinin, həmçinin böhran hadisələrinin izahı verilmişdir.

3.Bu tənlik əsasında real qazın çoxlu sayda spesifik hal tənkiləri çıxarılmışdır.
Əgər Van-der-Vaals tənliyində *a, b*, və *T* kəmiyyətlərini böhran parametrləri vasitəsilə, həmçinin dəyişən parametrlər olan *V*, *P* və *T* parametrlərini $V/V_{böhr.}$, $P/P_{böhr.}$ və $T/T_{böhr.}$ paramterləri vasitəsilə ifadə etsək, onda çevrilmiş Van-der-Vaals tənliyi adlanan tənlik alınır: $p_{böhr.}$, $V_{böhr.}$, $T_{böhr.}$ böhran parametrləridir və onlar real qazın izoterma əyrisində sınma (əyilmə) nöqtəsinə görə təyin edilirlər.

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1) = 8\tau \qquad \text{(I.20.)}$$

Bu tənliyə daxil olan π, φ və τ kəmiyyətləri müvafiq olaraq gətirilmiş təzyiq, həcm və temperatur adlanır. Əlavə edək ki, real qaz üçün Van-der-Vaals tənliyindən başqa çoxlu sayda digər tənliklər də çıxarılmışdır. Bir mol qaz üçün bu tənliklərdən bəziləri aşağıdakılardır:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$ Van-Der-Vaals tənliyi

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{TV^2}$$ (Bertlo tənliyi)

$$p = \frac{RT}{V-b}\exp\left(-\frac{a}{RTV}\right)$$ (Diteriçinin I tənliyi)

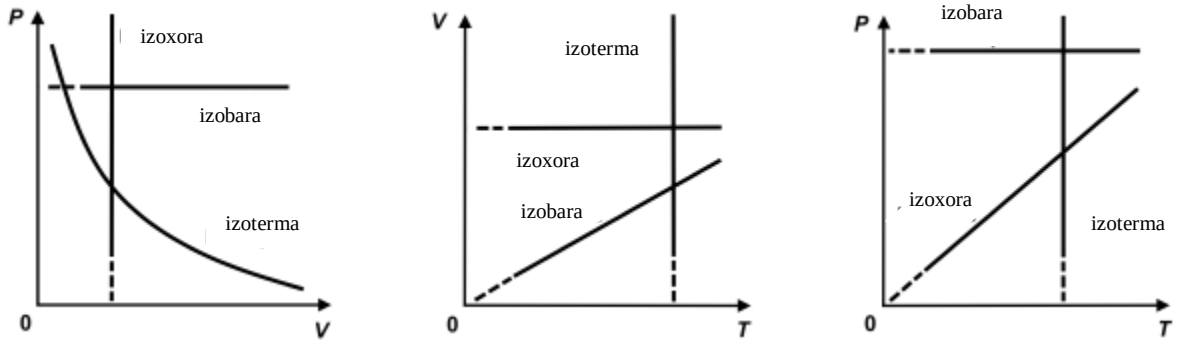
$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^{5/3}}$$ (Diteriçinin II tənliyi)

I.4. Termodinamiki proseslər

Əvvəldə qeyd edildiyi kimi sistemin halının istənilən dəyişməsi proses adlanır. Bu prosesin xarakteri xarici təsirin qiyməti və şərtlərindən asılıdır. Əgər müəyyən zaman ərzində sistemin heç olmasa bir parametrinin dəyişməsi baş verirsə, bu proses termodinamiki proses adlanır. Digər tərəfdən qəbul edilmişdir ki, əgər proses müvafiq termodinamiki ifadələr vasitəsilə təsvir edilə bilirsə onda həmin proses termodinamiki proses hesab edilməlidir. Əgər proses zamanı sistemin kimyəvi tərkibinin dəyişməsi baş verirsə, onda bu proses kimyəvi reaksiya adlanır.
Təbiətdə baş verən proseslər iki cür olur: öz-özünə gedən (spontan) proseslər; öz-özünə getməyən proseslər. Öz-özünə gedən proseslərin reallaşması üçün əlavə enerji sərfi tələb olunmur. Məsələn, istiliyin daha isti cisimdən daha soyuq cismə keçməsi. Əgər öz-özünə gedən proses izolə olunmuş sistemlərdə baş verirsə, onda o, tarazlıq halına qədər gedir. Bu halda sistem vaxt ərzində dəyişmir və tarazlıq halının saxlanması üçün xarici təsirə ehtiyac olmur. Termodinamikada adətən, proseslərin aşağıdakı xüsusi halları öyrənilir:

1.İzotermik proses: T = const;
2.İzobarik proses: P = const;
3.İzoxorik proses: V = const;
4.İzoxor-izotermik proses: V = const; T = const;
5.İzobar-izotermik proses: P = const; T = const
6.Adiabatik proses: $\delta Q = 0$
7.Dairəvi (tsiklik) proses zamanı proses başa çatdıqda sistemin bütün termodinami parametrləri öz ilkin qiymətlərini alırlar.

Şəkil I.3 və 1.4.-də sabit kütləli ideal qazda baş verən izoxorik, izotermik, izobarik və adiabatik proseslər üçün müvafiq asılılıqların qrafikləri verilmişdir.



Şəkil **I.**3. Sabit kütləli ideal qazda izoproseslər

İzoproses dedikdə elə termodinamiki proseslər nəzərdə tutulur ki, həmin proseslərdə qazın kütləsi və hal parametrlərdən biri (təzyiq, həcm, temperatur və ya entropiya) sabit qalır. Müvafiq qrafiklərdəki xəttlər izobara, izoxora, izoterma və adiabat xətləri adlanır.

Adiabatik prosesdə sistemlə xarici mühit arasında istilik mübadiləsi baş vermir. Bu proses zamanı ideal qazın entropiyası sabit qaldığı üçün o həm də izoentropik proses adlanır (şəkil I.4.).

Məlumdur ki, ideal qazın halı üçün Mendeleyev-Klapeyron tənliyi:

$$PV = nRT \quad \text{(I.18.)}$$

Hər üç dəyişəni müstəqil hesab etməklə onların tam diferensialını yazsaq:

$$PdV + VdP = nRdT \quad \text{(I.21.)}$$

Məlumdur ki, ideal qazın daxili enerjisi yalnız temperaturdan asılıdır:

$$dU = nC_V dT \quad \text{(I.22.)}$$

Digər tərəfdən, adiabatik proses üçün $\delta Q = 0$ olduğundan:

$$dU = -PdV \quad \text{(I.23.)}$$

(I.21.) tənliyində dT-in qiymətini (I.22.)-dən, (I.23.) tənliyindən isə dU-nu nəzərə alsaq:

$$PdV + VdP = -PdV\frac{R}{C_V} \quad \text{(I.24.)}$$

Məlumdur ki:

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V}$$

γ – adiabat göstəricisi adlanır.
Axırıncı tənliyi (I.24.) tənliyində nəzərə alsaq və inteqrallama aparsaq:

$$\gamma lnV = -lnP + const$$

Buradan: $PV^{\gamma} = const$ (I.25.)

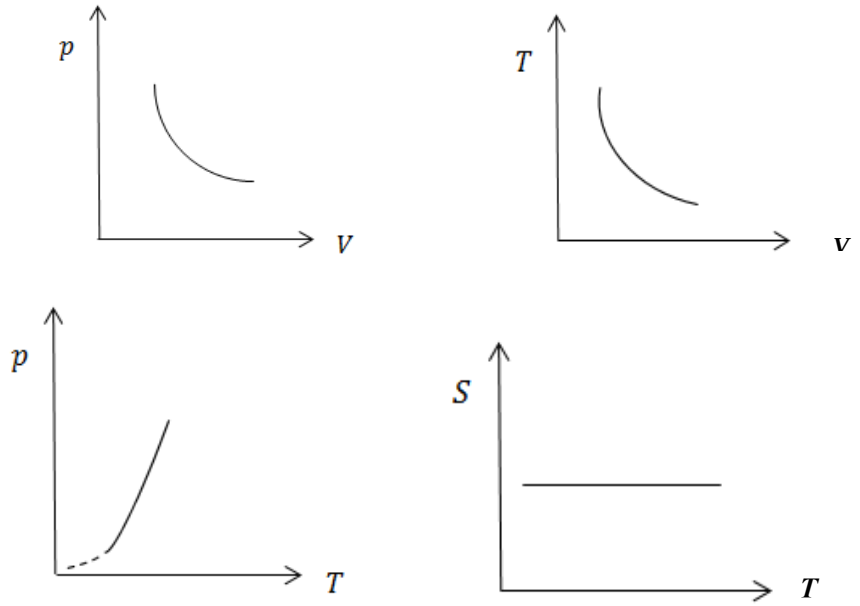
Və ya: $P_1{V_1}^{\gamma} = P_2{V_2}^{\gamma}$

Bu tənlik ideal qazın adiabatik prosesinin tənliyi, və ya Puassonun adiabat tənliyi adlanır. İdeal qazın hal tənliyi əsasında bu tənliyi digər formalarda yazmaq olar:

$TV^{\gamma-1} = const$ Və ya: $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$

$PT^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}$ = const Və ya: $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$

.



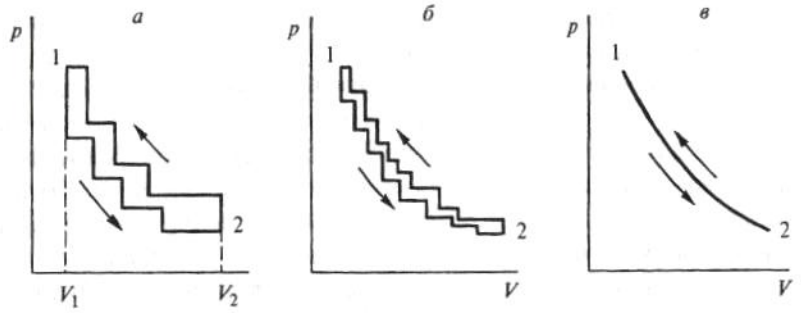
Şəkil İ.4.Sabit kütləli ideal qazda izoentropik (adiabatik) proseslər

I.4.1.Tarazlıq və qeyri - tarazlq prosesləri

Tarazlıq prosesləri zamanı sistem tarazlıq hallarının ardıcıllığından keçir. Bu halda sistemə kənardan təsir edən qüvvələr demək olar ki, təmamilə sistem daxilindəki qüvvələr tərəfindən tarazlaşdırılır və bundan belə çıxır ki, xarici təsir dayandırıldıqda proses dayanmalıdır. Əgər xarici təsirin qiyməti (istiqaməti) dəyişdirilərsə, onda proses əks istiqamətdə gedir. Deməli, tarazlıq prosesləri üçün iki tərəflik xarakterikdir. Bu halda sürtünməni aradan qaldırmağa enerji sərf olunmur və enerjinin istilik şəklində yayılması minimaldır. Tarazlıq vəziyyətində sistemin gördüyü iş maksimal hesab olunur. Qeyri-tarazlıq prosesləri adətən, sistemlə xarici mühit arasında təzyiq və temperatur fərqləri olduqda baş verirlər. Qeyd etmək lazımdır ki, bu proseslər zamanı sisetmin öz daxilində də çoxlu sayda parametr fərqləri mövcud ola bilər. Bu halda tarazlıq əldə edilkdikdə ilkin həyəcanlanma yox olur. Digər sözlə, qeyri-tarazlıq proseslər üçün bir tərəflik xarakterdir. Bu halda istilik şəklində yayılan faydasız enerjinin qiyməti artıq minimal deyildir. İlkin yaxınlaşmada bu istiliyin qiyməti tarazlıq prosesində görülən işlə, qeyri-tarazlıq prosesində görülən işin fərqinə bərabər olmalıdır:

$$Q = A_{tar} - A_{q/tar} \quad (I.26.)$$

Tarazlıq və qeyri-tarazlıq proseslərinin mahiyyətini və fərqini dərk etmək üçün aşağıdakı misalı nəzərdən keçirək. Fərz edək ki, hər hansı bir qabda porşenin altında sıxılmış və V_1 həcminə malik olan qaz vardır. Porşenin üzərinə qoyulmuş çəki daşlarını müəyyən porsiyalarla azaltsaq, onda həmin qazın həcmi V_2 -yə qədər artacaqdır və təbiidir ki, bu halda təzyiqin qiyməti P_2-yə qədər dəyişməlidir (Şəkil.I.5. *a*). Əgər porşenin üzərində olan çəki daşlarını kiçik hissələrlə götürsək, qazın həcmi kiçik porsiyalarla artar. (Şəkil I.5 *b)*. Fərz edək ki, qazın yerləşdiyi qab termostata daxil edilmişdir. Yəni proses ərzində temperatur dəyişmir. Əgər təzyiqin azalma porsiyalarını kiçiltsək, (şəkil I.5.) onda göstərilən pillələr əvəzinə bir-birinə çox yaxın yerləşmiş nöqtələr alarıq ki, onları da şəkildə göstərilmiş xətt vasitəsilə birləşdirmək olar. Bu xəttə qazın izotermik genişlənmə əyrisi deyilir.



Şəkil I.5. Qazın qeyri – tarazlıq (a və b) və kvazistatik (*в*) genişlənmə və sıxılma əyriləri

Tarazlıq prosesinin növlərindən biri dönər proseslərdir. Xarici qüvvələrin təsiri altında proseslər həm düzünə, həm də tərsinə istiqamətdə gedə bilərlər. Bu halda sistemin ilkin

haldan son hala keçməsi və yenidən ilkin vəziyyətə qayıtması eyni yolla baş verir. Bu halda hər iki istiqamətdə sistemin iş qabiliyyəti dəyişmir. Digər tərəfdən ilkin hala qayıtdıqda istər sistemdə, istərsə də xarici mühitdə heç bir dəyişiklik qalmır. Praktikada təmamilə ideal prosesin reallaşdırılması mümkün olmadığından, dönər proses adətən ideal proses hesab olunur.

Kvazistatik və ya tarazlıq prosesləri. Bu proseslər ümumiləşdirilmiş qüvvələrin (*p* və s.) kiçik fərqlərinin təsiri altında baş verir. Termodinamiki dönərliyi kimyəvi dönərlikdən fərqləndirmək lazımdır. Kimyəvi dönərlik prosesin istiqamətini müəyyənləşdirirsə, termodinamiki dönərlik həmin prosesin aparılma üsulunu xarakterizə edir.

Qeyri-tarazlıq prosesləri həmişə müəyyən dərəcədə qeyri-dönərdirlər. Bu halda sistemin parametrləri məhdud sürətlə dəyişirlər. Qeyri-dönər proseslər öz-özünə yalnız bir istiqamətdə gedə bilirlər. Onların əks istiqamətdə getməsi üçün müvafiq xarici təsir lazımdır.

I.5. Termodinamikanın başlanğıcları (qanunları)

Termodinamikanın başlanğıcı(qanunu) dedikdə termodinamikanın əsasını təşkil edən, empirik xarakterli və bir-birindən asılı olmayan müvafiq postulatların məcmuu nəzərdə tutulur. Bu postulatların düzgün olmadığı indiyə qədər heç bir elmi eksperimentlərlə sübut olunmamışdır. Bu başlanğıclar obyektlərin və hadisələrin sadələşdirilmiş modellərinə əsaslanmadıqlarından universal xarakterə malik olub konkret təbiətindən asılı oımadan bütün makroskopik sistemlər üçün ödənilirlər. Termodinamikanın qanunlarının həm özlərinin, həm də onların makro cisimləri təşkil edən mikrohissəciklərin hərəkət qanunları ilə əlaqələrinin əsaslandırılması ilə statistik fizika məşğul olur. Statistik fizika həm də termodinamikanın qanunlarının tətbiq olunma sərhıdlərini aydınlaşdırır.

Termodinamikanın bütün ifadələri və fundamental nəticələri iki postulata (ilkin müddəaya) və üç qanuna (başlanğıca) əsaslanır. Birinci ilkin postulat termodinamikanın əsas postulatı adlanır.

Termodinamikanın ümumi başlanğıcı (bu başlanğıc “minus birinci” başlanğıc da adlandırılır). Bu başlanğıc mahiyyətcə termodinamiki tarazlığın mövcudluğu haqda müddəadır. Fenomenal termodinamikada bu başlanğıc aksioma kimi qəbul edilir. Bu postulata görə:

–İstənilən izolə olunmuş sistem müəyyən zaman ərzində tarazlıq halına gəlir və sistem öz-özünə o haldan çıxa bilməz.

Bu müddəa termodinamikanın təsvir etdiyi sistemlərin ölçülərinə məhdudiyyət qoyur. Bu məhdudiyyətə görə termodonamiki təsvir edilən sistemin ölçüləri astronomik miqyasdan böyük (yuxarı hədd), az sayda hissəciklərdən ibarət mikroskopik sistemlərin ölçülərindən kiçik (aşağı hədd) ola bilməz. Məsələ burasındadır ki, uzaq məsafələrdə təsir göstərən qravitasiya qüvələrinin mövcudluğu səbəbindən qalaktika ölçülü sistemlər öz-özünə tarazlıq halına gələ bilməzlər. Mikroskopik sistemlər öz-özünə tarazlıq halından çıxa bilərlər və bu hadisə fluktuasiya adlanır. Sistemin tarazlıq halına keçmə prosesi relaksasiya adlanır. Termodinamikanın əsas postulatı relaksasiya vaxtını nəzədrən keçirmir. Əvvəldə qeyd edildiyi kimi, ümumiyyətlə klassik termodinamikada zaman anlayışı yoxdur.Termodinamika yalnız proseslərin reallaşma imkanlarını müəyyənləşdirir, onların getmə sürətini isə təyin edə bilmir.

Termodinamikanın ilkin (sıfırıncı) başlanğıcı. Termodinamikanın digər ilkin müddəası termodinamikanın sıfırıncı qanunu da adlanır və o istilik tarazlığı halında olan sistemlərin xassələrini təsvir edir. Bu müddəaya görə:

–Əgər A sistemi B sistemi ilə istilik tarazlığındadırsa və B sistemi öz növbəsində hər hansı bir C sistemi ilə tarazlıqdadırsa onda A və C sistemləri bir-biri ilə istilik tarazlığındadır (Fauler postulatı).

Termodinamikanın birinci başlanğıcı. Bu qanun enerjinin saxlanma qanununu elə termiki sistemlərə və proseslərə tətbiq edir ki, onlarda enerjinin yalnız istilik formasında ötürülməsi reallaşır.

Termodinamikanın ikinci başlanğıcı. Bu qanun termodinamiki proseslərin istiqamərini məhdudlaşdırır və istiliyin öz-özünə daha soyuq cisimdən daha isti cisimə ötürülməsinə qadağa qoyur. Digər halda bu qanun entropiyanın artması (azalmaması) qanunu kimi də ifadə olunur.

Termodinamikanın üçüncü başlanğıcı. Bu qanun məhdud sayda termodinamiki proseslər vasitəsilə mütləq sıfır temperaturunun əldə olunmasının qeyri-mümkünlüyünü müəyyən edir. Digər tərəfdən, bu qanuna görə mütləq sıfır temperaturuna yaxınlaşdıqca entropiya özünün sabit qiymətinə yaxınlaşır və entropiyanın bütün türmodinamiki dəyişənlərə görə törəmələri sıfıra yaxınlaşır.

P.T.Landsberq aşağıdakı müddəanı termodinamikanın dördüncü qanunu kimi qəbul etməyi təklif etmişdir.

–Zamanın hər hansı bir anında tarazlıqda olan və olmayan həmcins açıq sistemlərin təsviri zamanı tarazlıqda olan bircins qapalı sistemlərin təsvirində istifadə olunan dəyişənlər qrupu istafadə edilə bilər. Və bu halda həmin qrupa sistemin kimyəvi tərkibini xarakterizə edən parametrlər əlavə olunmalıdır.

I.6. Termodinamiki tarazlıq. Termodinamikanın ilkin postulatı

Bu başlanğıc vasitəsilə təmasda olan sistemlərdə mövcud olan termiki tarazlıq əsasında termodinamikaya empirik temperatur xassələrinə malik olan hal funksiyası daxil edilmişdir. Bununla da temperaturu ölçən cihazların – termometrlərin yaradılması reallaşmışdır. Deməli, təmasda olan ayrı-ayrı sistemlərin (və ya hər hansı bir sistemin hissəciklərinin) empirik temperaturlarının termometrlə təyin edilən bərabərliyi həmin sistemlərin (və ya hər hansı bir sistemin hissəciklərinin) termiki tarazlığının mövcudluq şərti kimi qəbul edilməlidir. Əgər müxtəlif temperatura malik iki sistem təmasda olursa, onda təbiidir ki, istilik daha yüksək temperatura malik olan sistemdən daha kiçik temperatura malik olan sistemə keçir. Bu proses o vaxta qədər davam edir ki, hər iki sistemdə makroskopik dəyişikliklər dayansın. Bu halda həmin iki sistem bir-birilə tarazlıqda olur və eyni temperatura malik olurlar. Tutaq ki, B və C sistemlərinin hər ikisi hər hansı bir D sistemi ilə tarazlıqdadır. Fərz edək ki, ilkin halda bu sistemlər üçün təzyiq və həcmin qiymətləri: P_A^1 və V_A^1; P_B^1 və V_B^1; P_D^1 və V_D^1.

Onda, tarazlıq zamanı bu ilkin qiymətlər dəyişib, tarazlıq qiymətləri almalıdırlar. (P_A və V_A; P_B və V_B; P_D və V_D). Təcrübə göstərir ki, elə bir $f(P, V)$ funksiyası mövcuddur ki, tarazlıqda olan bu üç sistemdə onun qiymətləri eyni olur:

$$f_A(P_A,V_A) = f_B(P_B,V_B) = f_D(P_D,V_D) = \tau \quad \text{(I.27.)}$$

Həmin τ funksiyası emprik temperatur adlanır. Bu tənlik göstərir ki, tarazlıq halında sistemin daxili parametrləri xarici parametrlərin və temperaturun funksiyasıdırlar.

Bu postulatdan belə bir nəticə çıxır ki, istilik tarazlığını xarakterizə edən xüsusi intensiv parametr mövcuddur həmin parametr emprik temperaturdur. İstilik tarazlığında olan sistemlər eyni temperatura malik olurlar. Deməli, termodinamikanın sıfırıncı qanunu mahiyyətcə temperaturun bir intensiv hal parametri kimi mövcud olması haqda postulatdır.

Termodinamikanın ilkin (sıfırıncı) başlanğıcı göstərir ki, temperaturun ölçülməsi yalnız tarazlıq hallarında mümkün ola bilər. Digər tərəfdən aydın olur ki, temperatur istilik tarazlığının indikatorudur. Temperaturu miqdari baxımdan xarakterizə edən kəmiyyəti hər hansı bir mexaniki parametrin, məsələn,sistemlərdən birinin həcminin qiymətinə görə müəyyənləşdirmək olar.

Termodinamikanın ümumi başlanğıcı kimi ilkin (sıfırıncı) başlanğıcdan da aydın olur ki, termodinamiki sistem həddən artıq böyük və və ya kiçik ola bilməz. Sistemi təçkil edən hissəciklərin sayı Avaqadro ədədi tərtibində olmalıdır. Doğrudan da, çox kiçik sistemlərin parametrləri ölçülə bilinməyən qiymətə malik olurlar (məsələn, beş molekulun yaratdığı təzyiq praktikimolaraq məna daşımır). Digər tərəfdən Kainat kimi böyük sistemlər ya ümumiyyətlə tarazlıq halına malik olmurlar, ya da tarazlıq halına çox çox böyük astronomik zaman kəsiyində keçirlər. Çox geniş mənada termodinamikanın ilkin (sıfırıncı) başlanğıcı göstərir ki, bizi əhatə edən mühitdə elə obyektlər var ki, onlara termodinamikanın qanunları tətbiq edilə bilirlər.

I.7. Termodinamikanın I qanunu

Bu qanun fizika və kimya sahəsində aparılan eksperimental və nəzəri tədqiqatların yekun nəticəsi kimi müəyyənləşdirilmişdir. Bu tədqiqatların yekunlaşdırıcı mərhələsi kimi iş ilə istiliyin ekvivalentliyinin kəşfi olmuşdur. Tədqiqatçıların sayının çox olmasına baxmayaraq termodinamikanın I qanununun məhz qanun şəklində kəşfi Mayer, Coul və Helmoltsun adı ilə bağlanılır (1842,1843).

Tarazlıq termodinamikasında (termostatikada) termodinamikanın I qanununa bir sıra hallarda enerjinin saxlanması qanununun bir nəticəsi kimi baxılır. Termodinamikanın I qanununun ifadələri içərisində daha çox qəbul edilənləri Kirhoffun və Hibbsin ifadələəridir.

Kirhofun ifadəsinə görə daxili enerji adlandırılan və sistemin tam enerjisinin bir hissəsi olan *U* funksiyası mövcuddur. Qapalı sistemdə baş verən istənilən prosesdə onun dəyişməsi istiliyin və işin cəminə bərabər olur. Sistemin verilən hala hansı yolla gəlməsindən asılı olmayaraq onun hər bir halı daxili enerjinin konkret qiyməti ilə xarakterizə olunur. Buradan belə bir nəticə çıxır ki, öyrənilən prosesdə sistemin tam enerjisinin dəyişməyə məruz qalmayan tərkib hissələri daxili enerjiyə daxil olmurlar. Və deməli daxili enerji tam enerjinin proses zamanı dəyişən tərkib hissəsidir. Kirhoffa görə daxili enerji hal funksiyası olmaqla keçid funksiyaları (proses funksiyaları) olan iş və istiliklə bağlıdır. Digər sözlə, daxili enerji qapalı sistemlərdə gedən tarazlıq prosesləri ilə bağlıdır.

Dəyişən tərkibli aşıq sistemlərdə (kimyəvi termodinamika) termodinamikanın birinci qanunu aksioma kimi qəbul olunur və bu qanuna görə daxili enerji sistemin tərkib hissələrinin kütlələrindən asılı olan bir funksiyadır (Hibbs).

Karateodoriyə görə daxili enerji yalnız sistemin tam enerjisinin tərkib hissəsi kimi qəbul edilir və o müstəqil dəyişənlərdən asılı olan bir funksiya deyil.

Bu qanunun daha çox istifadə olunan riyazi ifadəsinə görə, cisimin (ümumi halda sistemin) 1 halından 2 halına keçməsi zamanı udulan istilik (Q_{12}) görülən işə (A_{12}) və daxili enerjinin (ΔU_{12}) artmasına sərf olunur:

$$Q_{12} = A_{12} + \Delta U_{12}$$

Ümumi halda birinci qanunun postulatının iteqral ifadəsi:

$$Q = \Delta U + A \qquad \text{(I.28.)}$$

Differensial ifadəsi:

$$\delta Q = dU + \delta A \qquad \text{(I.29.)}$$

Axırıncı iki ifadə termadinamikanın I qanununun riyazi ifadələri hesab olunurlar.

δQ və δA müvafiq olaraq sonsuz kiçik miqdarda istilik və elementar işdir. İstilik və iş hal funksiyası yox, keçid funksiyası (proses funksiyası) olduqlarından δQ və δA tam differensial ola bilməzlər. (I.28.) tənliyindəki kəmiyyətlərin hər üçünün vahidi eynidir (coul).

(I.28.) tənliyinə daxil olan kəmiyyətlərin hər biri istər müsbət, istərsə də mənfi qiymət (işarəcə) ala bilər. Əgər istilik sistem tərəfindən udulursa o müsbət, sistem tərəfindən verilirsə mənfi hesab edilir. Sistemin xarici qüvvələrə qarşı gördüyü iş müsbət, xarici qüvvələrin sistem üzərində gördüyü iş mənfidir. Əgər sistemin udduğu istilik görülən işdən çoxdursa onda daxili enerjinin dəyişməsi müsbət, əksinə, görülən iş udulan istilikdən çoxdursa (məsələn, adiabatik genişlənmə) daxili enerjinin dəyişməsi mənfi qəbul edilir.

(I.28.) ifadəsindən çıxan nəticələr:

1.Bu riyazi ifadə yeni kəmiyyətdən – daxili enerji kəmiyyətindən istifadə edir. Udulan istilik ilə görülən işin nisbətindən asılı olaraq daxili enerji artır və ya azalır.

2.Bu ifadədə istiliklə mexaniki işin ekvivalentliyi prinsipi öz əksini tapmışdır. Bu prinsipə görə istilik və iş sistemin xarici mühitlə enerji mübadiləsinin müxtəlif formalarıdır. Sistemin daxili enerjisinin dəyişməsi aşağıdakı yollarla baş verə bilər:

a)istiliyin udulması və ya verilməsi baş vermədən işin görülməsi hesabına (adiabatik proses)

b)iş görülmədən sistemlə xarici mühit arasında istilik mübadiləsi hesabına (izoxorik proses)

Xarici mühitdən istilik udulması hesabına sistem faydalı iş görə bilər. Əksinə, xarici qüvvənin sistem üzərində iş görməsi nəticəsində həmin sistemdən istilik ayrıla bilər.

3.Termodinamikanın I qanunu faktiki olaraq ümumiləşmiş formada enerjinin saxlanması qanunudur. Bu qanuna görə enerjinin istilik formasından mexaniki formasına keçməsilə reallaşan (və ya əksinə) bütün proseslərdə udulan istilik ilə görülən iş arasındakı fərq tam dəqiqliklə daxili enerjinin dəyişməsinə bərabər olur.

Termodinamikanın biribci qanununa görə iş yalnız istiliyin, ya da enerjinin digər bir formasının hesabına görülə bilər.

$$\Delta U = A + Q$$

tənliyindən daxili enerjinin saxlanması qanununu alınır. Əgər sistem xarici mühitin təsirindən tam izolə olunsa, yəni:

$$A = 0 \text{ və } Q = 0$$

$$\text{Onda: } \Delta U = 0$$

Deməli, izolə olunmuş sistemin daxilində hansı prosesin getməsindən asılı olmayaraq onun daxili enerjisi sabit qalır.

Əgər iş xarici qüvvələr tərəfindən yox, sistem tərəfindən görülürsə onda $\Delta U = A + Q$ tənliyi

$Q = \Delta U + A'$ *formasında yazılır.* *Deməli:* $A = -A'$

Termodinamikanın biribci qanunu birinci növ daimi mühərrikin mümkün olmaması kimi də ifadə olunur. Bu mühərrik heç bir mənbədən enerji almadan yalnız daxili enerji hesabına iş görə bilərdi. Doğrudan da, əgər cisimə kənardan istilik verilmirsə ($Q = 0$)

onda: $\Delta U = -A'$

Yəni mühərrik yalnız daxili enerjinin azalması hesabına iş görməli idi. Təbiidir ki, daxili enerji sərf olunub qurtardıqdan sonra mühərrik iş görə bilməz.

<u>Termodinamikanın biribci qanununun postulatından çıxan əsas nəticələr:</u>

1.Sistemin daxili enerjisi hal funksiyası olaraq yalnız xarici mühitin təsiri ilə dəyişə bilər (differensial yazılış)

2.Enerjinin saxlanması qanunu istilik proseslərin getmə istiqamətini təyin etmir. Bu qanun yalnız proses zamanı Q, U və A kəmiyyətlərinin əlaqəli şəkildə dəyişməsini müəyyənləşdirir.

3. Termodinamikanın biribci qanununun ifadəsi istər tarazlıq, istərsə də qeyri tarazlıq proseslərinə tətbiq edilə bilər. Bu qanun sistem tərəfindən xarici mühitdən alınan istilik miqdarının hamısının makroskopik işə çevrilməsinə qadağa qoymur.

4. Termodinamikanın biribci qanunu birinci növ daimi mühərrikin mümkün olmamasına qadağa qoyur. Ona görə də termodinamikanın biribci qanunu həm də birinci növ daimi mühərrikin mümkün olmaması kimi də ifadə olunur

<u>Termodinamikanın biribci qanununa görə:</u>

İzolə olunmuş sistemin enerjisi sabitdir. İzolə olunmuş sistemdə enerjinin dəyişməsi iki səbəbdən ola bilər: a)sistemin xarici mühit üzərində iş görməsi; b)sistemlə xaraici mühit arasında istilik mübadiləsi.

Göstərilən bu iki dəyişikliyi təsvir etmək üşün bir hal funksiyasından (daxili enerji U) və iki keçid (proses) funksiyasından (istilik Q və iş A) istifadə edilir.

Sonsuz kiçik miqdar İstənilən növ işi(mexaniki, elektrik, maqnit, səthi iş və s.) intensiv parametrlə həmin iş nəticəsində ekstensiv parametrin dəyişməsinin hasili kimi təsvir etmək olar. Məsələn:

1. $\delta A_{mex} = p \cdot dV$ p (intensiv parametr), V (ekstensiv parametr)

Qazın genişlənməsi zamanı onun p xarici təzyiqinə qarşı gördüyü mexaniki iş:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} pdV$$

2. $\delta A_{el} = \varphi \cdot de$; φ - elektrik potensialı (intensiv parametr); e – yük miqdarı (ekstensiv parametr)

3. $\delta A_{səthi} = \sigma \cdot dW$ σ-səthi gərilmə (intensiv parametr); W – səthin sahəsi (ekstensiv parametr)

I.8. Termodinamikanın I qanununun izotermik, izobarik və izoxorik proseslər üçün ifadələri

Termodinamikada sistemin gördüyü işləri adətən iki yerə bölürlər:

1.Həcmi genişlənmə işi: (PdV);

2.Yerdə qalan işlər $(\delta A')$: elektrik işi, maqnit işi və s.

Deməli: $$\delta A = PdV + \delta A'$$

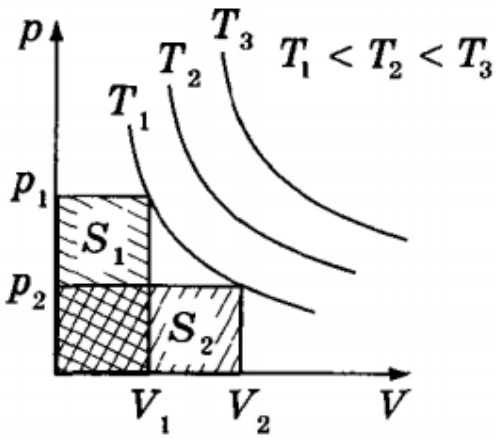
Termodinamikada ancaq həcmi genişlənmə işi nəzərdən keçirildiyindən və qalan bütün iş formaları şərti olaraq sıfra bərabər qəbul edilirldiyindən:

$$\delta A = PdV$$

Bu ifadəni tənliyini (I.29.) tənliyində nəzərə alsaq: $\delta Q = dU + PdV$ (I.30.)

(I.30.) tənliyi (I.28.) və (I.29.) tənlikləri kimi termodinamikanın I qanununun riyazi ifadələrindəndir.

<u>1.İzotermik proses:</u> *T* = const. Bu proses qrafiki olaraq izotermalar vasitəsilə ifadə olunur (Şəkil I.6.)



Şəkil I.6.*P*(V) izotermaları

Məlum olduğu kimi sistemin daxili enerjisi temperaturunun funksiyasıdır: *U = f(T)*
Əgər prosesdə *T* = const olarsa, onda $dU = 0$ olmalıdır. Bunu (I.30.) tənliyində nəzərə alsaq: $\delta Q_T = PdV$ (I.31.)

inteqrallama aparasaq: $Q_T = PdV$

1 mol qaz üçün Mendeleyev –Klayperon tənliyini yazsaq:

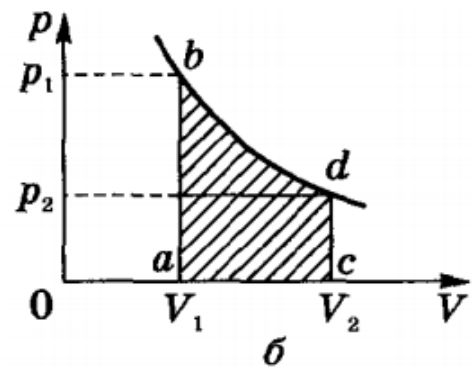
$$PV = RT \qquad P = RT/V$$

Axırıncı ifadəni (I.31.) tənliyində yerinə yazsaq: $\delta Q_T = RT\dfrac{dV}{V}$

Alınmış bu ifadəni ilkin (1) və son (2) hallar intervalında inteqrallasaq:

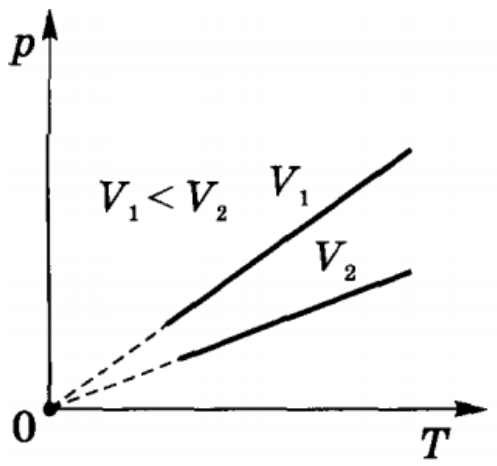
$$Q_T = RT\ln\frac{V_2}{V_1} = RT\ln\frac{P_1}{P_2} \qquad \text{(I.32.)}$$

Qeyd olunanlar göstərir ki, izotermiki genişlənmə zamanı qazın xarici mühitdən qəbul etdiyi istilik onun xarici qüvvələrə qarşı gördüyü işə sərf olunur. Əgər qaz izotermiki şəraitdə sıxılarsa, yəni onun temperaturu dəyişmirsə, xaraici qüvvələr qaz üzərində iş görürlər, qaz isə aldığı istiliyin bir hissəsini xarici mühitə ötürür. Qrafiki olaraq izotermiki prosesdə görülən iş p(V) əyrisi ilə absis oxu arasında qalan sahə ilə hesablanır.



Şəkil I.7. İzotermik prosesdə görülən iş

<u>II. İzoxorik proses: *V* = const.</u> Əvvəldə qeyd olunduğu kimi (şəkil I.3.) verilən şəraitdə *p(T)* asılılığının qrafiki təsvirindəki xətlər izoxora adlanırlər (şəkil I.8.)



Şəkil I.8. *p(T)* izoxora əyriləri

İzoxorik prosesdə *dV = 0* olur. Bu halda (I.30.) tənliyi aşağıdakı şəkli alır:

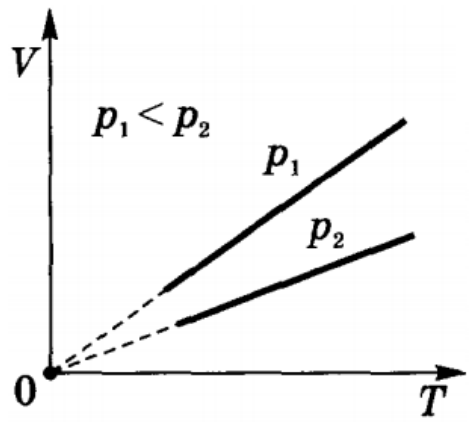
$$\delta Q_V = dU$$

Deməli, izoxorik prosesdə iş görülmədiyindən sistemin xarici mühitdən aldığı işin hamısı daxili enerjinin artmasına sərf olunur. Axırıncı ifadəni inteqrallasaq:

$$Q_V = \int_{ilkin}^{son} dU = \Delta U \qquad Q_V = \Delta U \qquad \text{(I.33.)}$$

Axırıncı aldığımız tənlik göstərir ki, sabit həcmə uyğun gələn istilik miqdarı hal funksiyası hesab edilməlidir.

<u>III. İzobarik proses: *P* = const.</u> Bu proses qrafiki olaraq izobaralarla təsvir edilir (şəkil I.9):



Şəkil I.9. V(T) izobaraları

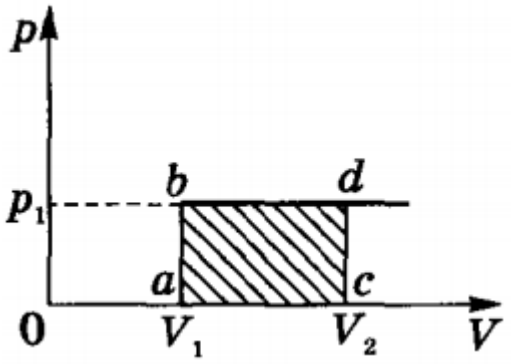
Izobarik proses üçün (I.30.) tənliyindən:

$$\delta Q_p = dU + PdV = dU + d(PV) = d(U + PV) = dH$$

İnteqrallama aparasaq:

$$Q_P = \int_{ilkin}^{son} dH = \Delta H \qquad Q_P = \Delta H \qquad \text{(I.34.)}$$

Axırıncı tənlik göstərir ki, izobarik prosesdə də istilik miqdarı hal funksiyasıdır. Kondensləşmiş sistemlərdə proseslər faktiki olaraq həcm dəyişikliyi olmadan gedir $(\Delta V = 0)$. Onda: $Q_P \approx Q_V$ olur. İzobarik prosesdə ideal qazın gördüyü iş *p(V)* qrafikində təyin edilir (şəkil I.10.):



Şəkil I.10. İzobarik prosesdə ideal qazın gördüyü iş ($A^I = p\Delta V$)

İzobarik prosedə həcm temperaturla mütənasibdir, real qazlarda isə sistemin xarici mühitdən qəbul etdiyi istiliyin bir hissəsi hissəciklərin orta qarşılıqlı təsir enerjisinin dəyişməsinə sərf olunur.

<u>IV. Adiabatik proses:</u> $\delta Q = 0$.

Adiabatik izolə olunmuş sistemlərə xarici mühitin temperaturunun dəyişməsi təsir etmir. Bu halda qaz xaricdən istilik almadığından onun daxili enerjisi ya sistemin özünün gördüyü, ya da sistem üzərində görülən iş hesabına dəyişir.

$$-\Delta U = P\Delta V \quad \text{(I.35.)}$$

I.9. Reaksiyaların istilik effekti. Hess qanunu

Termodinamikanın kmyəvi reaksiyaların, faza keçidlərinin, maddələrin həllolma proseslərinin, məhlulların durulaşma prosesinin istilik effektlərini öyrənən bölməsi termokimya adlanır. Kimyəvi reaksiyalar ya sabit həcmdə və ya sabit təzyiqdə aparılır.

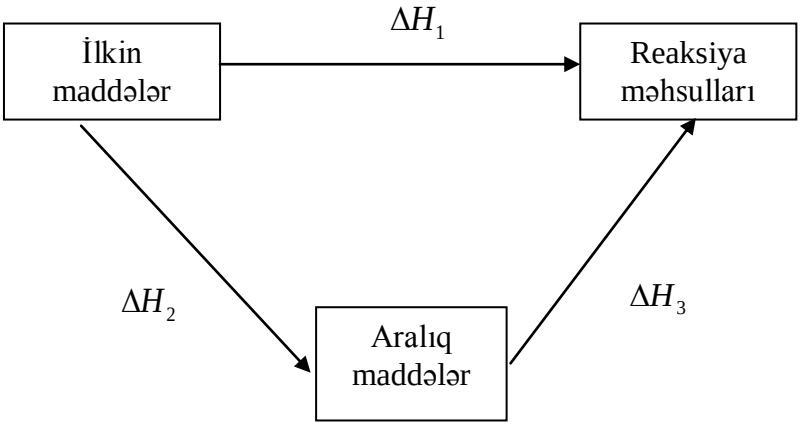
Məhz bu hallarda reaksiya zamanı udulan və ya ayrılan istilik miqdarı (I.33.) və (I.34.) tənliklərindən göründüyü kimi hal funksiyalarıdır.

Kimyəvi reaksiyanın istilik effekti dedikdə, sabit təzyiq və ya həcmdə qeyri-dönər proses zamanı ayrılan maksimum istilik miqdarı nəzərdə tutulur. Bu şərtlə ki, ilkin maddələr və reaksiya məhsulları eyni temperatura malik olsun və həcmi genişlənmə işindən başqa heç bir iş baş verməsin. Reaksiya zamanı ayrılan və ya udulan istiliyin istilik effekti hesab olunması üçün həmin istilik miqdarı reagentlərin stexiometrik miqdarlarına aid edilməlidir. Reaksiyanın istilik effefti kimyəvi reaksiyanın məhsullarının enerjilərinin ilkin maddələrin enerjilərindən fərqlənməsi nəticəsində müşahidə edilir.

Qeyd etdiyimiz kimi Q_V və Q_P hal funksiyalarıdır və buna əsaslanaraq 1836-cı ildə Hess tərəfindən sırf təcrübi olaraq müəyyənləşdirilmiş qanunu termodinamiki cəhətdən əsaslandırmaq olar. Bu qanuna görə reaksiyanın istilik effekti prosesin yolundan yox, yalnız ilkin və son hallarından asılıdır.

Tutaq ki, hər hansı götürülmüş ilkin maddələr reaksiya məhsullarına iki yolla keçə bilərlər (sxem).

1.Birbaşa çevrilmə yolu ilə (istilik effekti ΔH_1)



2.Birbaşa yox, aralıq mərhələdən keçmə yolu ilə (istilik effektləri ΔH_2 və ΔH_3).

Onda bu halda Hess qanununa görə yazmaq olar ki:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 \qquad \text{(I.36.)}$$

Məlumdur ki: $Q_V = \Delta U$ və $Q_P = \Delta H = \Delta U + P\Delta V$

Əgər axırıncı tənlikdən əvvəlki tənliyi çıxsaq, onda

$$Q_P - Q_V = P\Delta V$$

Axırıncı tənlikdə $P\Delta V$ ifadəsinin əvəzinə Mendeleyev-Klayperon tənliyinə görə $P\Delta V = \Delta nRT$ ifadəsini yazaq (Δn -reaksiya zamanı mol sayların dəyişməsidir). Onda bu halda :

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

Əgər $\Delta n = 0$ olarsa, onda $\Delta H = \Delta U$ olmalıdır. Reaksiyada bərk və ya maye maddələr iştirak edirsə, onda hesablamalarda onlar nəzərə alınmırlar:

$$\Delta n = \Delta \nu$$

$\Delta \nu$-son maddələrin stexiometrik əmsallarının cəmi ilə ilkin maddələrin stexiometrik əmsallarının cəminin fərqinə bərabərdir.

Əgər $\Delta H_{son} > \Delta H_{ilk}$ (endotermik reaksiya) olarsa, onda reaksiyanın istilik effekti müsbət qəbul edilir: $\Delta H > 0$.

Əgər $\Delta H_{son} < \Delta H_{ilk}$ (ekzotermik reaksiya) olarsa, onda reaksiyanın istilik effekti mənfi qəbu edilir: $\Delta H < 0$

I.10.Hess qanununun reaksiyaların istilik effektlərinin hesablanmasında tətbiqi

Termokimyada reaksiyaların yazılışı zamanı termokimyəvi tənliklərdən istifadə olunur. Bu tənliklərdə reaksiyanın istilik effekti və reaksiyada iştirak edən maddələrin molyar miqdarı göstərilir ki, bu miqdarlar əsasında da hesabatlar aparılır. Reaksiyanın istilik effekti reaksiyaya girən maddələrin təbiətindən və aqreqat halından asılıdır. Ona görə də termokimyəvi tənliklərdə maddənin aqreqat halı da yazılır. Məsələn:

$$H_2(q) + \frac{1}{2}O_2(q) = H_2O(m) - 284{,}6 \text{ kCoul/mol}$$

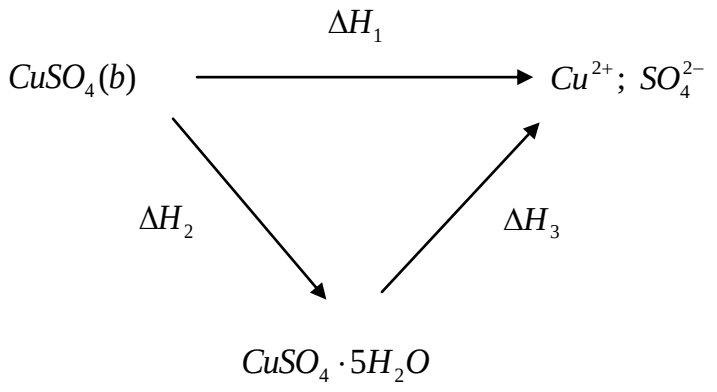
Reaksiyanın istilik effekti reaksiyada iştirak edən istənilən maddəyə aid edilə bilər. Məsələn, yuxarıdakı reaksiyada alınan istilik həm hidrogenənə, həm də H_2O molekuluna aid oluna bilər. Hess qanununun köməyi elə reaksiyaların istilik effektini hesablamaq mümkndür ki, onları təcrübi yolla təyin etmək mümkün olmur. Misal üçün aşağıdakı iki reaksiyanı nəzərdən keçirək:

1.Hidrat əmələgəlmə istiliyinin təyini.

Hidrat əmələgəlmə istiliyi dedikdə, davamlı kristalhidrat yaranana qədər 1 mol quru duza müvafiq miqdarda su molekullarının birləşməsi zamanı ayrılan istilik nəzərdə tutulur. Məsələn:

$$CuSO_4 + 5H_2O = CuSO_4 \cdot 5H_2O + Q$$

Bu reaksiyanı adi şəraitdə reallaşdırmaq mümkün deyil və onun istilik effektini Hess qanununun köməyi ilə təyin etmək olar.



Hess qanununa görə: $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$

Onda: $\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3$

ΔH_1-susuz $CuSO_4$-ün həllolma istiliyi;

$\Delta H_3 - CuSO_4 \cdot 5H_2O$-nun həllolma istiliyi;

ΔH_2- praktiki cəhətdən adi şəraitdə reallaşdırıla bilməyən hidrat əmələgəlmə istiliyidir. Həllolma istiliklərinin (o cümlədən bu reaksiyadakı ΔH_1 və ΔH_2-ın) qiymətləri müxtəlif maddələr üçün məlumat kitablarında verilir.

2. Neytrallaşma istiliyinin təyini.

Neytrallaşma istiliyi dedikdə H^+ və OH^- ionlarının birləşməsi ilə 1 mol maye suyun yaranması zamanı ayrılan istilik miqdarı nəzərdə tutulur. Yəni:

$$H^+ + OH^- = H_2O(m) + Q \qquad \text{(a)}$$

Güclü qələvi və turşular sulu məhlullarda tam dissosiasiya etdiklərindən onların neytrallaşma istilikləri bir-birinə çox yaxındır. Məsələn, *HCl*-un *NaOH*-la neytrallaşması:

$$Na^+_{hid.} + OH^-_{hid.} + Cl^-_{hid.} + H^+_{hid.} = Na^+_{hid.} + Cl^-_{hid.} + H_2O(m) + Q_1(b)$$

(b) reaksiyasında ayrılan Q_1 istiliyi (a) reaksiyasında ayrılan Q istiliyindən ilkin maddələrin (yəni, qələvi və turşunun) həllolma istiliyi (Q həllolma) və durulaşma istiliyinin (Q durulaşma) cəmi qədər fərqlidir.

Yəni,

$$Q_1 = Q - (Q_{h.o.} + Q_{durulasma})$$

$Q_{həllolma}$ və $Q_{durulaşma}$ – məlumat kitabında verilir. Buna görə son tənliyin köməyi ilə neytrallaşma istiliyini təyin etmək mümkündür.

I.10.Standart əmələgəlmə və yanma istiliklərinə görə kimyəvi reaksiyaların istilik effektlərinin hesablanması

Müxtəlif kimyəvi reaksiyaların istilik effektlərini bir-biri ilə müqayisə etmək üçün termodinamikaya standart şəraitdə istilik effekti anlayışı daxil edilmişdir. Standart şəraitdə istilik effekti dedikdə, $1{,}013 \cdot 10^5 Pa$ təzyiqdə, 298 *K* temperaturunda (bu halda 298 *K* standart temperatur kimi qəbul edilmişdir) reaksiya zamanı udulan və ya ayrılan istilik nəzərdə tutulur. Bu istiliyi standart əmələgəlmə və ya standart yanma istilikləri vasitəsilə hesablamaq mümkündür.

Standart əmələgəlmə istiliyi dedikdə standart $1{,}013 \cdot 10^5 Pa$ təzyiqdə 1 mol maddənin bəsit maddələrdən (və ya elementlərdən) əmələgəlmə istiliyi nəzərdə tutulur və o ΔH^0_{f298} ilə işarə olunur. (Müxtəlif ədəbiyyatlarda bu işarələmələr müxtəlif ola bilər). Bu halda reaksiyanın bütün iştirakçıları davamlı aqreqat hallarında olmalıdır. Termodinamikada bəsit maddələrin əmələgəlmə istiliyi şərti olaraq sıfır qəbul edilmişdir.

Standart yanma istiliyi dedikdə, $1{,}013 \cdot 10^5 Pa$ təzyiqdə oksigen atmosferində 1 mol maddənin bəsit oksidlərə qədər yanması zamanı ayrılan istilik nəzərdə tutulur (ΔH^0_{C298}). Bu halda reaksiyanın bütün iştirakçıları davamlı aqreqat hallarında olmalıdırlar. Termodinamikada bəsit oksidlərin standart yanma istilikləri şərti olaraq sıfır qəbul edilir.

Reaksiyanın standart istilik effektini qeyd etdiyimiz kimi ΔH^0_{f298} və ΔH^0_{C298} istilikləri əsasında hesablamaq mümkündür:

$$\Delta H_{r298} = \sum \nu_i \left(\Delta H^0_{f298}\right)_{son} - \sum \nu_i \left(\Delta H^0_{f298}\right)_{ilk} \quad \text{(I.37.)}$$

$$\Delta H_{r298} = \sum \nu_i \left(\Delta H^0_{C298}\right)_{ilk} - \sum \nu_i \left(\Delta H^0_{C298}\right)_{son} \quad \text{(I.38.)}$$

ΔH^0_{r298}-reaksiyanın standart şəraitdə istilik effektidir.

ν_i – stexiometrik əmsaldır.

I.11.İstilik tutumu

Məlumdur ki, istilik sistemə xarici mühitdən qızdırma prosesi zamanı keçir. Həmin istiliyin miqdari cəhətcə hesablanması üçün <u>istilik tutumu</u> anlayışından istifadə edilir. İstilik tutumu ümumi halda aşağıdakı formulla hesablanır:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad \text{(I.39.)}$$

C – istilik tutumu

δQ-sistemə verilən və onun temperaturunu *T*-dən $T + \Delta T$ - yə qədər yüksəldən sonsuz kiçik miqdarda istilikdir.
dT- bu istiliyin sistemdə yaratdığı temperatur dəyişikliyidir.
Bu tənlikdən görünür ki, sistem tərəfindən qızdırılma zamanı sistemin aldığı məhdud miqdarda istilik miqdarını aşağıdakı tənliyin köməyilə hesablamaq olar:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT$$

İstilik tutumu eksperimental şəkildə təyin olunan kəmiyyətdir. İstilik tutumu dedikdə *m* kütləli həmcins cismin (1q və ya 1 mol) udmuş olduğu *Q* istilik miqdarının, həmin istiliyiyin doğurduğu $\Delta T = T_2 - T_1$ temperatur artımına nisbəti nəzərdə tutulur. Bir sıra bəsit maddələr üçün bu kəmiyyət statistik termodinamika metodlarının köməyi ilə təyin edilir. Məsələn, biratomlu ideal qazlar üçün otaq temperaturunda:

$C_V = 3/2R$ və: $C_p = 5/2R$

İfadə formasından asılı olaraq müxtəlif istilik tutumu anlayışları mövcuddur.
1.Həqiqi istilik tutumu: (I.39.) tənliyi ilə ifadə olunur
2.Əgər istilik tutumu 1 qr maddəyə aid edilərsə, ona <u>xüsüsi istilik tutumu</u> 1 mol maddəyə aid edilərsə, ona <u>molyar istilik tutumu</u> deyilir. 1 mol maddə üçün <u>orta istilik tutumu</u>:

$$\overline{C} = \frac{Q}{\Delta T} \quad \text{(I.40.)}$$

$\Delta T = T_2 - T_1$ intervalında sistemin temperatur dəyişməsidir.
Məlumdur ki, *Q* proses funksiyasıdır, δQ prosesin yolundan asılıdır. Ona görə də müvafiq ifadələrdə istiliyin udulma prosesinin şəraiti göstərilməlidir. Bununla əlaqədar izoxorik və izobarik istilik tutumları anlayışları da mövcuddur. <u>İzoxorik istilik tutumu</u>:

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{dT}\right)_V \quad \text{(I.41.)}$$

Məlumdur ki (I.33.): $\partial Q_V = dU$

Onda: $$C_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V \quad \text{(I.42.)}$$

Məlumdur ki, ümumi halda daxili enerji həcmin və temperaturun funksiyasıdır.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

İdeal qaz modelinə görə daxili enerji həcmdən asılı olmamalıdır. Yəni:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

Buradan ideal qaz üçün kalorik hal tənliyi alınır.

$$dU = C_V\, dT \qquad U = \int C_V dT + const$$

<u>İzobarik istilik tutumu:</u> $C_P = \left(\frac{\partial Q}{dT}\right)_P$ (I.43.)

$\partial Q_P = dH$ olduğundan (I.34.): $C_P = \left(\frac{dH}{dT}\right)_P$ (I.44.)

Entalpiya ilə daxili enerjinin ifadələrinə görə yazmaq olar ki:

$$C_P = C_V + R \qquad \text{(I.45.)}$$

Bu tənlik <u>Mayer tənliyidir</u>.

Bildiyimiz kimi *R*-1 mol qazın izobarik şəraitdə 1^0C qızdırılması zamanı görülən həcmi genişlənmə işidir. (I.45.) tənliyi göstərir ki, sabit təzyiqdə qızdırılma zamanı udulan istilik tək daxili enerjinin artmasına yox, həm də qazın həcmi genişlənmə işinə (təzyiqin sabit qalması üçün) sərf olunur. İzotermik proseslərdə ideal qazın daxili enerjisi dəyişmədiyindən onların iştirakı ilə həcmi genişlənmə işi yalnız udulan istiliyin hesabına görülür.

Real qazlar üçün (I.45.) tənliyi yox, $C_p - C_v > R$ bərabərsizliyi qüvvədədir. Qazın təzyiqi artdıqca bu bərabərsizlik daha ciddi olur. Mayelər üçün C_p və C_v praktiki olaraq eynidir. Çox kiçik istilik genişlənməsinə malik olan bərk maddələrdə $C_p = C_v$ bərabərliyi qüvvədədir.

Mayelər və bərk maddələr üçün müvafiq təcrübi nəticələr olmadıqda bəzi hallarda istilik tutumunun qiymətləndirilməsində empirik qaydalardan istifadə edirlər. Məsələn, Dülonq və Piti qaydasına görə istənilən bərk maddə üçün sabit həcmdə atom istilik tutumu təxminən 25 coul/mol•K - ə bərabərdir.

Istilik tutumu həm istiliyi qəbul edən makrosistemin xassələrindən, həm də istiliyin xarici mühitdən sistemə ötürülmə prosesinin xarakterindən asılıdır.

İstilik tutumu yalnız *V* = const və *P* = const hallarında hal funksiyasıdır. Digər bütün hallarda o proses funksiyasıdır.

Temperaturun artması ilə bərk, maye və qaz maddələrin istilik tutumları artır. Yeganə inert qazlarda istilik tutumu praktiki olaraq temperaturdan asılı deyil.

<u>Politrop proseslər.</u> Əgər termodinamiki proses nəticəsində qazın istilik tutumu sabit qalırsa onda belə proses politrop proses adlanır. (I.39.) tənliyinə görə politrop prosesin sərhəd halları isotermik (δT), və adiabatik ($\delta Q = 0$) proseslərdir. İdeal qaz halında izoxorik və

izobarik proseslər də politrop proseslərdir. Termodinamiki diaqramda müvafiq əyriləq politroplar adlanır. İdeal qaz üçün politrop tənliyi:

$$PV^n = const$$

P-təzyiq, *V*-həcm, *n*-politrop göstəricisidir.

$$n = \frac{C - C_P}{C - C_V}$$

C – verilən pdosesdə qazın istilik tutumu
C_V *və* C_P – müvafiq olaraq cabit həcmdə və təzyiqdə həmin qazın istilik tutumlarıdır.
n-in qiyməti prosesin növündən asılı olaraq təyin edilir.

I.12. İstilik effektinin temperaturdan asılılığı. Kirxhoff tənlikləri

Qeyd etdiyimiz kimi Hess qanunu və standart əmələgəlmə və ya standart yanma istilikləri əsasında 298 K-də reaksiyanın istilik effektini hesablamaq mümkündür. Praktikada isə reaksiyaların çox müxtəlif temperaturlarda istilik effektini hesablamaq lazım gəlir. Misal üçün qaz fazalı aşağıdakı reaksiyanı nəzərdən keçirək:

$$\nu_A \cdot A + \nu_B \cdot B = \nu_G \cdot G + \nu_D \cdot D$$

Bu reaksiyanın hər hansı bir temperaturda istilik effektini yazsaq:

$$\Delta H_{rT} = (\nu_G H_G + \nu_D \cdot H_D) - (\nu_A H_A + \nu_B H_B) \qquad \text{(I.46.)}$$

Məlumdur ki, təzyiqin sabit olması şəraitində reaksiyanın istilik effekti entalpiyanın dəyişməsinə bərabərdir ($\Delta H_r(T)$).

Əgər *P* = const şəraitində (I.46.) tənliyini temperatura görə differensiallasaq:

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T}\right)_P = \nu_G \cdot \left(\frac{\partial H_G}{\partial T}\right)_P + \nu_D \cdot \left(\frac{\partial H_D}{\partial T}\right)_P - \nu_A \cdot \left(\frac{\partial H_A}{\partial T}\right)_P - \nu_B \cdot \left(\frac{\partial H_B}{\partial T}\right)_P$$

Artıq bizə məlumdur ki: $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$. Onda axırıncı tənliyi aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T}\right)_P = \nu_G C_{PG} + \nu_D C_P - \nu_A C_{P_A} - \nu_B C_{P_B} = \Delta C_p$$

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T}\right)_V = \Delta C_P \qquad \text{(I.47.)}$$

Əgər sabit həcmdə proses nəzərdən keçirilsəydi:

$$\left(\frac{\partial \Delta U_r}{\partial T}\right)_V = \Delta C_V \qquad \text{(I.48.)}$$

(I.47.) və (I.48.) tənlikləri differensial formada Kirxhof tənlikləri adllanır.
Bu tənliklər göstərir ki, istilik effektinin temperaturdan asılılığı ΔC_P-nin qiyməti ilə müəyyən edilir: $\Delta C_P > 0$ olduqda temperaturun artması ilə reaksiyanın istilik effekti artır, $\Delta C_P < 0$ olduqda azalır, $\Delta C_P = 0$ olduqda isə reaksiyanın istilik effekti temperaturdan asılı deyil.

Hesablamalarda Kirxhof tənliklərinin differensial yox, inteqral formalarından istifadə edirlər. Bunun üçün (I.47.) və ya (I.48.) tənliklərini 298-T intervalında inteqrallayırlar. Məsələn: (I.47.) tənliyi üçün:

$$\int_{298}^{T} \partial \Delta \mathrm{H}_r = \int_{298}^{T} \Delta C_p dT \quad \text{və ya} \quad \Delta \mathrm{H}_{CT} = \Delta \mathrm{H}_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_P dT \qquad \text{(I.49.)}$$

Çox geniş temperatur intervalında hesabatlar aparmaq üçün Kirxhof tənliyinin differensial formasını 0-T intervalında inteqrallayır və C_P-nin (və ya C_V-nin) temperaturdan empirik asılılığını nəzərə alırlar.

$$C_P = aT + bT^2 + cT^3 \quad \text{və ya} \quad \Delta C_P = \Delta aT + \Delta bT^2 + \Delta cT^3 \qquad (50)$$

Bu tənlikdə empirik *a, b, c* sabitləri, hər molekul üçün spektroskopik yolla təyin olunur və məlumat kitablarında verilirlər:

$$\Delta a = \sum (\nu_i a_i)_{reak.mahs.} - \sum (\nu_i a_i)_{ilk.madda}$$
$$\Delta b = \sum (\nu_i b_i)_{reak.mahs.} - \sum (\nu_i b_i)_{ilk.madda}$$
$$\Delta c = \sum (\nu_i c_i)_{reak.mahs.} - \sum (\nu_i c_i)_{ilk.madda}$$

(I.47.) tənliyini 0-*T* intervalında inteqrallasaq:

$$\Delta \mathrm{H}_{rT} = \Delta \mathrm{H}_0 + \int_0^T \left(\Delta aT + \Delta bT^2 + \Delta cT^3\right) dT \qquad \text{(I.51.)}$$

$\Delta \mathrm{H}_0$-inteqrallama sabitidir.

I.13 Termodinamikanın II qanunu. Karno tsikli

Termodinamikanın I qanunu müxtəlif proseslərdə enerjinin müxtəlif növlərinin bir-birinə çevrilməsi zamanı ekvivalentliyi təyin edir. Lakin həmin qanun hər hansı prosesin mümkünlüyünü və onun getmə istiqamətini müəyyənləşdirmir. Deməli, prosesləri daha tam ifadə etmək üçün başqa qanunauyğunluqların da müəyyən edilməsi zəruridir ki, onlar da termodinamikanın II qanununun predmetini təşkil edirlər. Bu qanun belə bir suala cavab verir ki, verilmiş temperatur, təzyiq və qatılıqda proseslərdən hansı öz-özünə enerji sərf etmədən gedir, öz-özünə gedən prosesin getmə həddi nə qədərdir. Bu cür proseslərdə mümkün olan işin qiyməti nəyə bərabərdir. Termodinamikanın ikinci qanunu göstərir ki, enerjinin bütün çevrilmə prosesləri həmin enerjinin bir hissəsinin istilik şəklində səpilməsi ilə gedir. Bu qanun konkret təbiətindən asılı olmayaraq istənilən qeyri-dönər (qeyri-tarazlıq) prosesin istiqamətinin birtərəfliliyini əks etdirən meyarları müəyyənləşdirir.Termodinamikanın II qanunu enerjinin müxtəlif növlərinin bir-birinə çevrilməsinə müəyyən məhdudiyyətlər qoyur. Bu məhdudiyyətlərdən biri ondan ibarətdir ki, dairəvi prosesdə *Q*-istiliyini *A* işinə təmamilə çevirmək mümkün deyil.Məsələ burasındadır ki, molekulların nizamsız hərəkətinin (*Q*) nizamlı hərəkətə (*A*) təmamilə keçmək ehtimalı cüzi dərəcədə azdır. Əksinə, nizamlı hərəkət (*A*) nizamsız hərəkətə (*Q*) təmamilə keçə bilər. Məsələn qaz öz-özünə enerji sərf etmədən genişlənə bilər, lakin öz-özünə sıxala bilməz. Molekulların xaotik hərəkətinin təbiiliyi enerjinin müxtəlif formalarının istiliyə çevrilməsinin və həmçinin istiliyin öz-özünə daha soyuq cismə verilməsinin səbəbidir.

Termodinamikanın bir mükəmməl elm kimi formalaşması prosesində II qanunun müxtəlif ifadələri verilmişdir:

–Termodinamikanın II qanununun ilk ifadəsi bilavasitə olmasa da I qanundan da əvvəl Karno tərəfindən ideal istilik maşınının faydalı iş əmsalına (f.i.ə.) aid edilərək verilmiş (1824) və Klapeyron tərəfindən riyazi şərh edilmişdir (1834). Əslində bu iki alim istilik materiyasının (çəkisi olmayan, məhv olunmayan, yox olmayan, mövcudluğu ilə cisimin temperaturunu təyin edən, bir cisimdən digərinə keçə bilən maye) saxlanma qanununu vermişlər. Karno postulatına görə: “Sabit temperaturda istiliyin hesabına iş görmək mümkün deyil”. Müasir elmi baxıma görə bu postulata aşağıdakı ifadə daxil olunmalıdır: “həmin sistemdə və onu əhatə edən cisimlərdə heç bir dəyişiklik baş vermədən.” Karnonun postulatında termodinamikanın II qanununun mahiyyətini ifadə edən əsas cəhət odur ki, bi ifadəyə görə iş və istilik eyni mövhum deyil. Bu postulat termodinamikanın II qanununun əsasını təşkil etmişdir və mahiyyəti odur ki, temperatur fərqi olmadıqda istilik işə çevrilə bilməz . Digər sözlə, Karnonun qeyd etdiyi kimi, istilik maşınının daim işləməsi üçün bir-birindən temperaturuna görə fərqlənən iki istilik çəninin – qızdırıcının və soyuducunun mövcudluğu zəruridir.

– Klauzius postulatına görə “İstilik öz-özünə daha soyuq cisimdən daha isti cismə keçə bilməz”. Qeyd edək ki, “termodinamikanın II qanununu” adının yaranması və bu qanunun ilk olaraq elmi qanun kimi ifadə edilməsi məhz Klauziusa məxsusdur (1850). Klauzius postulatının mahiyyəti ondan ibarətdir ki, elə bir proses mümkün deyildir ki, onun yeganə nəticəsi istiliyin bir cisimdən alıb temperaturu daha yüksək olan digər cisimə verilməsi olsun.

–Tomson (lord Kelvin) postulatına görə “Prosesdə iştirak edən cisimlərin ən soyuğunun istiliyi iş mənbəyi ola bilməz” (1851). Tomson Karnonun ideyasından kənarlaşaraq temperaturun mütləq termodinamiki şkalasını vermişdir. Termodinamikanın II qanununun Tomsonun təklif etdiyi ifadəsinə görə “elə bir proses mümkün deyildir ki, onun yeganə nəticəsi sistem tərəfindən istiliyin bir mənbədən (istilik çəni) alınması ilə həmin istilik hesabına ekvivalent

miqdarda iş görmək olsun”. Belə dairəvi proses Tomson-Plank prosesi adlanır. Göründüyü kimi, Karno postulatını Tomson postulatı əsasında almaq mümkündür.

Tomson postulatını Klauzius postulatı ilə birləşdirib aşağıdakı kimi ifadə etmək olar.

–Dairəvi prosesin son nəticəsi mənfi proses ola bilməz (Məsələn, istiliyin daha soyuq cisimdən daha isti cismə keçməsi). Mənfi proseslə yanaşı müsbət proses də getməlidir və həmin müsbət proses mənfi prosesin aparılması üçün enerji mənbəyi olmalıdır. Klazius və Tomson postulatlarını nəzəri sübut etmək mümkn deyil. Lakin onlar mövcud olan bütün proseslərdə özlərini doğruldurlar və postulatlara zidd olan heç bir proses yoxdur.

–Maks Plank postulatı: “Dövri çəkildə işləyən elə bir maşın düzəltmək olmaz ki, onun işi hər hansı bir yükü qaldırmaqdan və istilik mənbəyini soyutmaqdan ibarət olsun” Dövri çəkildə işləyən maşın dedikdə tsiklik prosesdə fazsiləsiz şəkildə istiliyi işə çevirən mühərrik nəzərdə tutulur. Əsas odur ki, belə proses termodinamikanın I qanununa görə mümkündür.

–Osvald (1892) termodinamikanın II qanununununu II növ daimi mühərrikin mövcud olmaması formasında ifadə etmişdir. Bu ifadəyə görə “dairəvi olaraq işləyə bilən elə bir izotermiki istilik maşını qurmaq mümkün deyildir ki, həmin maşın temperaturu sabit olan xarici mühitin (istilik çəninin) hesabına işləməklə aldığı enerjinin hamısını ekvivalent miqdarda işə çevirə bilsin”. Məsələn, gəminin çayın və ya okeanın suyunun soyudulması hesabına işləməsi mümkün deyil. Bu cür reallaşdırılması mümkün olmayan mühərrikləri Osvald II növ daimi mühərrik adlandırmışdır. Əlavə edək ki, Osvald postulatı da Tomson postulatından irəli gəlməklə ona ekvivalentdir.

–Termodinamikanın II qanununun ümumiləşdirilmiş hesab edilə biləcək ifadələrindən birinə görə “izolə olunmuş sistemdə öz-özünə gedən istənilən proses qeyri-dönərdirsə (qeyri-tarazlıq) o sistemin sərbəst enerjisinin azalmasına gətirib çıxarır, proses dönərdirsə (tarazlıq) sistemin enerjisi minimal olmaqla sabit qalır”.

Bu postulatlar göstərir ki,əgər bilavasitə təmas zamanı istilik öz-özünə A cismindən B cisminə keçirsə onda deməli elə bir proses mümkün deyil ki, onun <u>son nəticəsi</u> istiliyin öz-özünə B cismindən A cisminə keçməsi olsun. Bu ifadədə “proses” anlayışı geniş mənada başa düşülməlidir. Həmin proses eyni vaxtda və ya ardıcıl olaraq reallaşan elementar proseslərin məcmuu da ola bilər. Digər tərəfdən bu prosesə başqa cisimlər də cəlb oluna bilərlər. Bu ifadədə əsas şərt ondan ibarətdir ki, sonda prosesdə iştirak edən bütün cisimlər ilikn hala qayıtmalıdırlar. <u>Son nəticə</u> dedikdə məhz bu şərt nəzərdə tutulur.

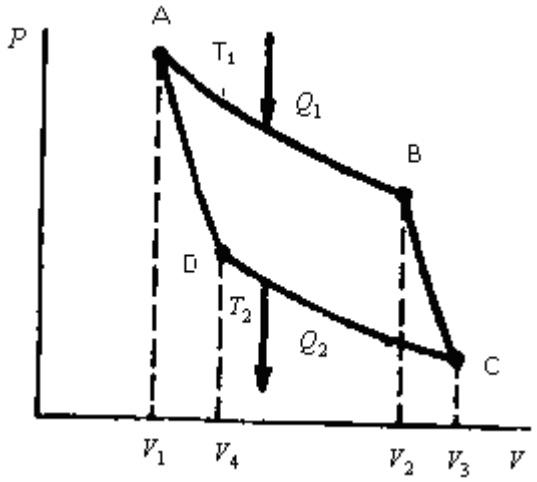
Termodinamikanın II qanununun yuxarıda qeyd olunmuş postulatlarının nəticələrinin biri olaraq termodinamikaya bir hal funksiyası kimi <u>entropiya</u> funksiyası daxil edilmişdir. Termodinamıkanın ilkin başlanğıcının daxil etdiyi temperatur (T), I qanunun daxil etdiyi daxili enerji (U) parametrləri (funksiyaları) ilə birlikdə entropiya termodinamiki proseslərin riyazi təsvirinə imkan yaradır.

Termodinamikanın II qanununun analitik ifadəsini müəyyənləşdirmək üçün istilik maşınının iş prinsipini nəzərdən keçirək. Əgər bu maşın hər hansı bir qızdırıcıdan *Q* – istiliyini alırsa və onun bir hissəsini *A* - işinə çevirirsə, onda:

$$\eta = \frac{A}{Q} \qquad \text{(I.52.)}$$

kəmiyyəti həmin maşının faydalı iş əmsalı adlanır (f.i.ə.) və o əmsal praktiki olaraq istiliyin işə çevrilmə dərəcəsini xarakterizə edir. İşçi maddəsi ideal qaz olan (məsələn, silindirdə sürtünməsiz yerdəyişən porşen altında olan ideal qaz) istilik maşınının işini nəzərdən keçirək

(şəkil I.11.). Bu maşın hər hansı bir qızdırıcıdan Q_1 istiliyi alır. Nəticədə qazın halı dəyişir və iş görülür. Dairəvi proses zamanı sistem ilkin vəziyyətinə qaydır və ətraf mühitdə heç bir dəyişiklik qalmır. Belə, işçi maddəsi ideal qaz olan, iki izotermadan və iki adiabatdan ibarət dönər dövrü proses (tsikl) Karno tsikli, bu əsasda işləyən istilik maşını isə Karno maşını adlanır.



Şəkil I.11. Karno tsikli

Karno tsikli aşağıdakı dörd prosesdən ibarətdir.
1. Qazın izotermik genişlənməsi:
AB- xətt üzrə qazın həcmi V_1- dən V_2- yə qədər artır.
2. Qazın adiabatik genişlənməsi:
BC- xətti üzrə V_2- dən V_3- ə qədər həcm artır.
3. Qazın izotermik sıxılması:
CD xətti üzrə həcm V_4- dən V_1- ə qədər azalır.
4. Qazın adiabatik sıxılması:
DA xətti üzrə həcm V_4- dən V_1- ə qədər azalır.

Dörd prosesin hər biri dönərdir və A nöqtəsində qaz öz ilkin halına qayıdır. Fərz edək ki, ilkin maddənin (tutaq ki, 1 mol ideal qazın) parametrləri: P_1, V_1, T_1- dir (A nöqtəsi).

1.Bu qaz V_1 həcmindən V_2 həcminə qədər T_1 temperaturunda izotermik genişləndikdə bizə məlum olduğu kimi (I.32.) aşağıdakı iş götürülməlidir.

$$Q_1 = A_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad \text{(I.53.)}$$

Bu halda izotermikliyin saxlanılması üçün qaz qızdırıcıdan Q_1 qədər istilik udur və bu hal üçün görülən iş artıq məlum olduğu kimi (bax: şəkil I.8.) $A_1 = Q_1 = V_1ABV_2$ müstəvisinin sahəsinə bərabərdir.

2. B nöqtəsindən C nöqtəsinə qədər adiabatik genişlənmə zamanı ətraf mühitlə istilik mübadiləsi olmadığından bu genişlənmə qazın daxili enerjisi hesabına baş verir və nəticədə T_1- dən T_2- yə qədər azalır. Bu halda görülən iş:

$$A_2 = C_V(T_1 - T_2) = V_2 \text{BC} V_3 \quad \text{müstəvisinin sahəsi.} \quad (I.54.)$$

3. Qazı C nöqtəsindən D nöqtəsinə qədər izotermikliyi saxlamaq üçün silindri temperaturu T_2 olan soyuducunun (istilik qəbuledicinin) içərisinə yerləşdirirlər. D nöqtəsi elə seçilmişdir ki, sonradan qazı adiabatik sıxdıqda o A nöqtəsinə gəlib çıxa bilsin.
CD üzrə izotermik sıxlıqda görülən iş:

$$A_3 = RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} = -Q_2 \qquad (I.55.)$$

Bu halda iş qiymətcə V_3 CD V_4 müstəvisinin sahəsinə bərabərdir.
4. DA-xətti üzrə adiabatik sıxılma . Bu zaman görülən iş:

$$A_4 = -CV(T_1 - T_2) = V_1 ADV_4 \quad \text{müstəvinin sahəsi.} \quad (I.56.)$$

Tam tsikl zamanı görülən ümumi iş:

$$A = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = ABCD \text{ -in sahəsi.}$$

(I.54.) və (I.56.) tənliklərindən görünür ki: $|A_2| = |A_4|$ və $A_2 = -A_4$.
Ümumi dairəvi proses üçün yazsaq:

$$Q_1 - Q_2 = A = A_1 + A_2 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \qquad (I.57.)$$

Əvvəldə adiabatik proseslər üçün müəyyən edilmişdir ki:

$$PV^{\gamma} = const \qquad (I.25.)$$

$$TV^{\gamma-1} = const\,; \ \gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

Əgər bu tənlikləri Karno dairəvi prosesində baş verən adabatik proseslərə tətbiq etsək:

$$\left.\begin{aligned} T_1 V_2^{\gamma-1} &= T_2 V_3^{\gamma-1} \\ T_1 V_1^{\gamma-1} &= T_2 V_4^{\gamma-1} \end{aligned}\right\} \qquad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

Axırıncı ifadəni (I.57.) tənliyində nəzərə alsaq: $\Rightarrow\Rightarrow$

$$Q_1 - Q_2 = A = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad (I.58.)$$

Axırıncı tənliyi (I.53.) tənliyinə bölsək:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \qquad \text{(I.59.)}$$

Dairəvi izolə olunmuş prosesdə daxili enerjinin qiyməti dəyişmədiyindən istiliyin hamısı işə keçir, yəni yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi: $Q_1 - Q_2 = A$. (I.59.) tənliyini (I.52.) tənliyində nəzərə alsaq:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \qquad \text{(I.60.)}$$

η-Karno tsiklinin iqtisadi effektidir və qeyd etdiyimiz kimi o faydalı iş əmsalı adlanır. Məhz η göstərir ki, qızdırıcının və istilik qəbuledicinin verilmiş (T_1- T_2) temperatur fərqində (Q_1-Q_2) istiliyinin hansı hissəsi işə çevrilə bilər.

Enerjinin saxlanma qanununa əsaslanaraq $Q_1 - Q_2 = A$ tənliyindən belə nəticə çıxarmaq olur ki, Karno maşını I termostatdan (temperaturu T_1 olan qızdırıcı) aldığı istiliyin bir hissəsini faydalı işə (*A*) çevirir və qalanını II termostata (temperaturu T_2 olan soyuducu) verir. Əlavə edək ki, qızdırıcı və soyuducunun sayı bir yox, çox olduqda belə bu nəticə qüvvədə qalır. Sadəcə olaraq qəbul edilməlidir ki, Q_1 istilik maşınının qızdırıcılardan qəbul etdiyi istiliklərin, Q_2 isə onun soyuduculara ötürdüyü istiliklərin cəmidir.

Nəzərdən keçirilən variantda istilik maşını *ABCDA* yolu üzrə - qızdırıcı yolu üzrə işləyir. Tsikl tam dönər olduğundan maşın əks yolla – *ADCBA* yolu üzrə də işlədilə bilər. Bu variantda maşın üzərində xarici qüvvələr tərəfindən iş görülür və o soyuducudan istiliyi alaraq qızdırıcıya ötürür. Belə halda deyilir ki, maşın soyuducu tsikli üzrə işləyir. Tsikl tam dönər olduğundan bu, iki bir-birinə əks olan yolda bütün proseslər eynilə təkrar olunurlar. Karno bu tsiklin tam simmetrikliyinə əsaslanaraq özünün I teoremini vermişdir:

–Maşının qurğusundan və işçi cismin növündən asılı olmayaraq iki termostat arasında Karno tsikli üzrə işləyən bütün maşınların f.i.ə. eynidir.

Məlum olduğu kimi tam dönər proses ideallaşdırılmış haldır. Real halda müxtəlif, məlum faktorların təsiri ilə bu dönərlik pozulur və tsikl xaraktercə qeyri dönər olur. Ümumiyyətlə götürdükdə, əgər tsiklə daxil olan proseslərin biri belə qeyri-dönərdirsə onda tsikl özü qeyri-dönər hesab edilir. Bu tsiklər üçün Karno özünün II teoremini vermişdir:

–Qeyri-dönər tsikl üzrə işləyən istənilən maşının f.i.ə. həmin termostatlar (qızdırıcı və soyuducu) arasında işləyən Karno maşınının f.i.ə.-dan çox ola bilməz.

Bu teoremin isbatı I teoremdəki ilə analojidir. Qeyd olunanlar göstərir ki, istənilən halda:

$$\eta_{karno} > \eta' \qquad \text{(I.61.)}$$

Burada, η' qeyri-dönər proseslərdən ibarət olan istənilən tsiklin faydalı iş əmsalıdır.

(I.60.) tənliyindən görünür ki, $T_1 = T_2$ olduqda:

$$\eta = 0 \quad \text{(I.62.)}$$

Buradan belə bir mühüm nəticə çıxır ki, temperatur fərqi olmadıqda istilik iş mənbəyi ola bilməz. $\eta = 1$ qiyməti yalnız praktiki cəhətcə reallaşdırıla bilməyən *T* = *OK* halında mümkündür.
(I.60.) tənliyində (T_1 - T_2) qiyməti həddən artıq kiçik olarsa, T_1 - T_2 = *dT* yazmaq olar. Onda:

$$\frac{\delta A}{Q} = \frac{dT}{T} \quad \text{və ya} \quad \delta A = Q\frac{dT}{T} \qquad \text{(I.63.)}$$

Axırıncı tənlik onu göstərir ki, istiliyin temperaturu *T*+*dT* olan cisimdən temperaturu *T* olan cismə dönər keçməsi zamanı δA işini reallaşdırmaq olar. Bu iş maksimal iş adlanır. Axırıncı tənlik dönər proseslər üçün termodinamikanın II qanununun riyazi ifadələrindən biri hesab olunur. İstənilən qeyri-dönər proses üçün:

$$\delta A < Q\frac{dT}{T} \qquad \text{(I.64.)}$$

(I.63.) ifadəsi onu göstərir ki, istənilən dönər prosesin maksimal işi həmin prosesin yolundan asılı deyil. Əgər proses istilik daşınması ilə gedirsə ($T_1 > T_2$) onda həmin proses zamanı iş görülür. Deməli istənilən öz-özünə gedən proses üçün $A > 0$ olmalıdır.

I.14.Entropiya

Artıq qeyd etdiyimiz kimi öz-özünə gedən proses zamanı istiliyin səpilməsi prosesi gedir. Deməli, bu səpilən istiliyi miqdari cəhətcə xarakterizə etmək üçün əlavə termodinamiki funksiya lazımdır. O funksiya göstərməlidir ki, sistem bir haldan digər hala keçdikdə səpələnmə enerjisi necə gəyişməlidir. Bu funksiyanı fiziki kimya elminə Klauzius daxil emiş və onu entropiya (yunanca-daxili çevrilmə) adlandırmışdır. Entropiyanın riyazi ifadəsini Karno tsikli əsasında almaq mümkündür. (I.59.) tənliyi:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Nəzərə alsaq ki, Q_2 sistemdən istilik qəbulediciyə verilir, onda həmin istiliyin qiyməti mənfi qəbul edilməlidir. Axırıncı tənliyin hər iki tərəfini 1- dən çıxsaq:

$$1 - \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

və ya:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

Buradan: $$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

Q_2 - nin qiymətinin mənfi qəbul edildiyini nəzərə alsaq:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \qquad \text{(I.65.)}$$

$\frac{Q}{T}$ kəmiyyəti gətirilmiş istilik adlanır. (I.65.) tənliyi göstərir ki, dönər Karno tsiklində gətirilmiş istiliklərin cəbri cəmi sıfra bərabərdir. İstənilən dönər dairəvi prosesi çoxlu sayda Karno tsiklinin cəmi hesab etmək olar. Əgər axırıncı ifadəni çox kiçik proses üçün yazsaq:

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0$$

Bu ifadəni aşağıdakı şəkildə yazmaq mümkündür:

$$\sum \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Həddən artıq kiçik proseslər üçün bu ifadəni

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \qquad \text{(I.66.)}$$

ilə əvəz etmək olar. (I.66.) ifadəsi <u>Klauziusun I inteqralı və ya Klauzius bərabərliyi</u> adlanır. Dönər prosesdə Klauziusun I inteqralının qiymətinin sıfır olması onu göstərir ki, bu inteqralın qiyməti prosesin yolundan asılı olmayıb sistemin ilkin və son halları ilə təyin edilir. Bu o deməkdir ki, inteqralaltı ifadə sistemin hansısa bir hal funksiyasının tam differensialıdır Əvvəldə qeyd edildiyi kimi Klauzius bu funksiyanı entropiya adlandırılmışdır və o *S* ilə işarə edilir. Entropiya ayrı-ayrı hissəciklərin yox, bütövlükdə sidstemin xassəsini xarakterizə edir. Sonsuz kiçik dönər proses üçün:

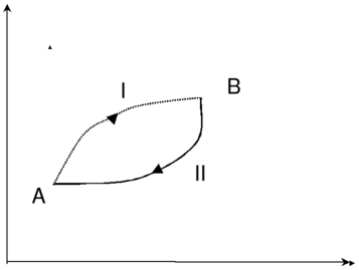
$$dS_{dönər} = \frac{\delta Q_{dönər}}{T} \qquad \text{(I.67.)}$$

Bu tənlikdən:

$$\delta Q_{dönər} = T \cdot dS_{dönər} \quad \text{(I.68.)}$$

Məlumdur ki, elementar istilik miqdarı δQ tam differensial ola bilməz, *dS* isə tam differensialdır. Burada mütləq temperatur T <u>inteqrallayıcı vuruq</u> adlanır və o tam olmayan differensialı (istilik) tam differensiala (entropiya) çevirir. Bu ifadə də göstərir ki, entropiya və temperatur qoşulmuş kəmiyyətlər olmaqla sistemin termiki xassələrinin və onlarda gedən istilik proseslərinin təsviri üçün zəruridirlər.

(I.68.) tənliyi istənilən dönər proses üçün termodinamikanın II qanununun riyazi ifadələrindən biri hesab olunur və o həm də <u>entropiyanın mövcud olma prinsipini</u> ifadə edir.



Şəkil I.12. Qeyri-tarazlıq prosesi

Şəkil I.12-də verilmiş qeyri-tarazlıq prosesini nəzərdən keçirək. Bu proses iki qanaddan ibarətdir: qeyri-dönər AIB prosesi və sistemi ilkin hala qaytaran dönər BIIA prosesi. Bu hal üçün Klauzius I inteqralını aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{AIB} \frac{\delta Q}{T} - \int_{BIIA} \frac{\delta Q}{T} < 0$$

BIIA dönər sahəsinə aid olan inteqral A və B nöqtələrinə aid entropiyaların fərqinə bərabərdir (ΔS). Onda axırıncı bərabərsizlikdən:

$$\int_{A}^{B} \frac{\delta Q}{T} < \Delta S \quad (\mathrm{I.69.})$$

(I.69.) ifadəsi Klauziusun II inteqralı və ya Klauzius bərabərsizliyi adlanır. Bu bərabərsizliyi differensial formada yazsaq:

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \quad (\mathrm{I.70.})$$

İzolə olunmuş sistemlər üçün: $\delta Q = 0$

olduğundan: $dS > 0 \quad (\mathrm{I.71.})$

(I.71.) bərabərsizliyi göstərir ki, izolə olunmuş sistemlərdə qeyri-dönər proseslərdə entropiya daima artır. Bu bərabərsizlik izolə olunmuş sistemlərdə entropiyanın artma prinsipini ifadə edir və o həm də qeyri dönər proseslər üçün termodinamikanın II qanununun riyazi ifadəsidir. (I.71.) bərabərsizlini başqa yaxınlaşma ilə də almaq olar. Fərz edək ki, sistem bir haldan o biri hala 2 yolla keçir: dönər və qeyri-dönər. Daxili enerji hal funksiyası olduğundan hər iki halda halda ΔU - nun qiyməti eyni olmalıdır. Bu halda termodinamikanın I qanununa əsasən yazmaq olar ki,

$$\delta A_{\text{dönər}} > \delta A_{\text{q/ dönər}}$$

və ya:

$$\delta Q_{\text{dönər}} > \delta Q_{\text{q/ dönər}}$$

Bərabərsizliyin hər iki tərəfini T-yə bölsək: $\frac{\delta Q_{dönər}}{T} > \frac{\delta Q_{q/dönər}}{T}$

və ya: $dS > \frac{\delta Q_{q/dönər}}{T}$

(I.67.) və (I.70.) ifadələrini birləşdirsək: $dS = \frac{\delta Q}{T} \geq 0$ (I.72.)

Qeyd olunanlar göstərir ki, sistemin elə bir hal funksiyası (entropiya) mövcuddur ki, onun müxtəlif proselərdə dəyişməsi aşağıdakı kimidir

1.Öz-özünə gedən proses: $\Delta S > \frac{Q}{T}$

2.Tarazlıq prosesi: $\Delta S = \frac{Q}{T}$

3.Öz-özünə getməyən proses: $\Delta S < \frac{Q}{T}$

<u>İzolə olunmuş (ΔQ=0) sistemlər üçün:</u>

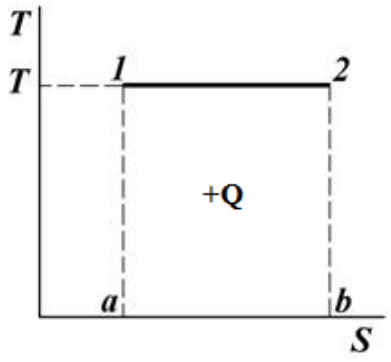
1.Öz-özünə gedən proses: $\Delta S > 0$

2.Tarazlıq prosesi: $\Delta S = 0$

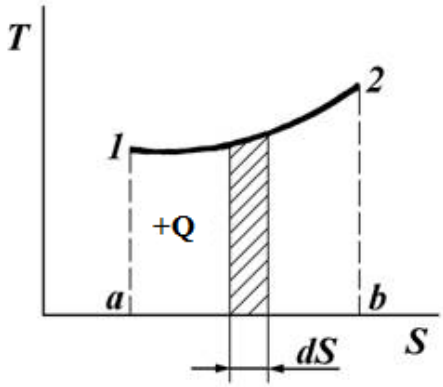
3.Öz-özünə getməyən proses: $\Delta S < 0$

Termodinamikanın II qanunu entropiyanın bir hal funksiyası kimi mövcud olmasını müəyyən etmiş və elmə <u>mütləq termodinamiki temperatur</u> anlayışını daxil etmişdir. Digər sözlə deyilsə, termodinamikanın II qanunu entropiya və onun xassələri haqda qanundur. Yuxarıda göstərildiyi kimi, izolə olunmuş sistemdə entropiya ya dəyişməz qalr, ya da qeyri-tarazlıq prosesləri nətıcısində artaraq tarazlıq halında maksimum qiymətə çatır (<u>entropiyanın artma qanunu</u>). Termodinamikanın II qanununun ədəbiyyatda istifadə edilən müxtəlif ifadələri əslində entropiyanın mövcud olma prinsipindən və entropiyanın artma qanununundan irəli gələn xüsusi hallardır.

Entropiya anlayışı termodinamiki proseslərin və tsikillərin təsviri üçün çox əlverişli olan T-S diaqramları qurmağa imkan verir. Bu qiaqramlarda absis oxunda entropiyanın, ordinat oxunda isə mütləq temperaturun qiymətləri verilir (şəkil I.13. və şəkil I.14.). T-S diaqramında işçi cismin halı nöqtələrlə, termodinamiki proseslər xətlərlə, prosesin istiliyi isə həmin prosesin xəttinin altında yerləşən sahənin qiyməti ilə təyin edilir.



Şəkil I.13.İzotermiki prosesin T-S diaqramı



Şəkil I.14. Dəyişən temperaturlu prosesin T-S diaqramı

T=const olan halda (şəkil I.13.): $S_2 - S_1 = \frac{Q}{T}$ və ya : $Q = T(S_2 - S_1)$

Şəkil I.13. – də 1–*a* parçasının uzunluğu T – yə, a–b parçasının uzunluğu isə (S_2 – S_1) - ə bərabərdir. Bu iki parçanın uzunluqlarının hasili T(S_2 – S_1) 1-2-b-a-1 düzbucaqlısının sahəsinə bərabərdir. Beləliklə bu diaqramın köməyi ilə 1–2 prosesinin istiliyini hesablamaq olur.

Şəkil I.14.-də prosesin istiliyinin hesablanması aşağıdakı kimi aparılır. Qəbul edilir ki, 1–2 prosesi sonsuz sayda sonsuz kiçik proseslərin məcmuudur və bu kiçik proseslərdə T sabit hesab oluna bilər. Onda elementer istilik miqdarı üçün: $\delta Q = TdS$.

1–2 prosesinin ümumi istiliyini hesablamaq üçün axırıncı ifadəni inteqrallamaq lazımdır:

$$Q = \int_1^2 TdS$$

Termodinamikanın I qanununun riyazi ifadəsini yazaq:

$$\delta Q = dU + PdV$$

və ya:

$$\delta Q = dU + \delta A$$

Bu 2 ifadəni termodinamikanın II qanununun ifadəsi ilə birləşdirsək, yəni (I.68.) tənliyindən $\delta Q = TdS$ qiymətini bu tənlikdə nəzərə alsaq:

$$\left.\begin{aligned} TdS &\geq dU + PdV \\ TdS &\geq dU + \delta A \end{aligned}\right\} \qquad (I.73.)$$

(I.73.) tənlikləri termodinamikanın I və II qanunlarının birləşmiş riyazi ifadəsidir.

Dönər proses üçün $dU = TdS - PdV$ (I.74.)

Tənliyin hər tərəfinə $PdV + VdP$ əlavə edək:

$$dU + PdV + VdP = TdS - PdV + PdV + VdP$$

$H = U + PV$ olduğunu nəzərə alsaq:

$$dH = TdS + VdP \qquad (I.75.)$$

(I.74.) və (I.75.) tənlikləri göstərir ki, entropiya daxili enerjinin və həcmin, entalpiyanın və təzyiqin funksiyasıdır.

I.15. Müxtəlif hallar üçün entropiya dəyişikliyinin hesablanması

Müxtəlif maddələrin entropiyalarını tutuçdurmaq, həmçinin müxtəlif proseslərdə entropiya dəyişikliyini təyin etmək üçün əmələgəlmə entalpiyasında və istilik effektində olduğu kimi entropiyanı da müəyyən şəraitlərə aid edirlər. P = 101,3 kPa qiymətində entropiyanı S_T^0 kimi işarə edirlər. Məlumdur ki, hər bir maddənin entropiyası temperaturun artması ilə artır, ona görə də hesablamalarda standart temperaturda (T=298K) entropiyadan istifadə edirlər (S_{298}^0). Standart şəraitdə maddənin bir moluna aid edilən entroriva standart molyar entropiya adlanır (vahidi: Coul·K^{-1}·mol^{-1}). Maddənin müxtəlif aqreqat halları üçün standart molyar entropiyanın qiyməti aşağıdakı sıra üzrə dəyişir:

bərk maddə < maye < qaz

Maddənin stsandart əmələgəımə entalpiyasından fərqli olaraq standart molyar entropiyalar mütləq entropiyalardır. Bu entropiyalar mahiyyətcə hər hansı bir maddənin müvafiq sərbəst elememententlərdən əmələ gəlmə prosesini xarakterizə etmirlər. Digər tərəfdən, sərbəst elementlərin (sadə maddələr şəklində) standart molyar entropiyalarının qiymətləri sıfıra bərabər qəbul edilmir (müvafiq entalpiyalardan fərqli olaraq). Termodinamikaya aid məlumat kitablarında 298K temperaturda maddələrin standart entropiyalarının qiymətləri verilir. Bu qiymətlər əsasında verilən maddələrin iştirak etdikləri bu və ya digər reaksiyanın standart entropiyası hesablanır.

Entropiyanın hal funksiyası olduğunu nəzərə alsaq müxtəlif proseslərdə (faza keçidləri, kimyəvi reaksiyalar və s.) onun dəyişməsini ümumi olaraq aşağıdakı ifadə əsasında aparmaq olar:

$$\Delta S = S_{son} - S_{ilk} = \int_{ilk}^{son} \frac{\delta Q}{T} \qquad (I.76.)$$

1.Faza keçidləri (ərimə, bərkimə, buxarlanma, kondensləşmə və s.).

Məlumdur ki, bu kimi proseslərdə $P = const$ və $T = const$ olur. Bu halda entropiya dəyişikliyi:

$$\Delta S = S_{son} - S_{ilk} = \int_{ilk}^{son} \frac{\delta Q_P}{T} = \frac{1}{T}\int_{ilk}^{son} \delta Q = \frac{1}{T}\int_{ilk}^{son} d(\Delta H) = \frac{\Delta H}{T} \qquad (I.77.)$$

ΔH -faza çevrilməsinin molyar istiliyidir.

2. Kimyəvi reaksiyalar.

Bu halda entropiya dəyişikliyi aşağıdakı formul üzrə hesablanır:

$$\Delta S_{r,298} = \sum(\nu_i, S_{298}^0)_{son} - \sum(\nu_i, S_{298}^0)_{ilk} \qquad (I.78.)$$

İstənilən maddənin standart entropiyası müsbət kəmiyyət olduğundan (S^0_{298} >0) istər reaksiya, istərsə də digər proseslər zamanı (ΔS_r) müsbət, mənfi və ya sıfır qiyməti ala bilər.

3.Entropiya dəyişikliklərindəki bəzi qanunauyğunluqlar

Entropiya ekstensiv xassə daşıyır. Yəni onun qiyməti sistemin kütləsindən asılıdır. Yəni, verilmiş hər hansı temperaturda sistemin kütləsi *n* dəfə artsa, onda gətirilmiş istiliyin qiyməti *n* dəfə artmalıdır. Entropiya sistemi təşkil edən sissəciklərin miqdarından, sərbəstlik dərəcələrindən, onların bütün hərəkət növlərindən, maddənin asılı olmaqla temoeraturun yüksəlməsi ilə artır. Buradan belə çıxır ki, hissəciklərin hərəkətini intensivləşdirə istənilən prosesdə, məsələn, qızdırma, buxarlanma, ərimə, atomlar arasındakı əlaqələrin qırılma prosesində entropiya dəyişikliyi müsbət olur. Əksinə, əlaqələrin davamlılığının artması, soyutma, kondensləşmə, kristallaşma proseslərində, sistemdə nizamlılığın artması ilə gedən proseslərdə entropiyanın qiyməti azalır.

Standart entropiya (S_{298}^{0}) anlayışından istifadə edilməsi entropiya dəyişliklərində bir sıra qanunauyğunluqları müəyyən etməyə imkan vermişdir:

–Molekulun mürəkkəbləşməsi sistemin entropiyasını artırır. Bu onunla izah edilir ki, mürəkkəb molekullarda irəliləmə hərəkətindən başqa müxtəlif, mürəkkəb təbiətli fırlanma və rəqsetmə hərəkətləri də baş verir. Mürəkkəbləşmə ilə əlaqədar entropiyanın artması həmçinin mayelərdə və kristallik maddələrdə də müşahidə olunur.

–Entropiya maddənin disperslik dərəcəsinə həssasdır

–Üzvi maddələrin homoloji sırasında molekul çəkisinin artması ilə entropiya artır (eyni aqreqat halları üçün). Eyni molekul çəkili birləşmələr üçün şaxələnmənin artması ilə entropiya azalır.

<u>Entropiya dəyişikliyinin təcrübi yolla təyin edilməsi</u>

Real təcrübəlrdə entropiyanın ölçülməsi çox çətindir. Sadəlik üçün termodinamiki halı həcm (V) və təzyiq (P) parametrləri ilə təyin edilən mexaniki sistemi nəzərdən keçirək. Bu halda entropiyanı təyin etmək üçün ilkin olaraq sabit həcmdə və sabit təzyiqdə istilik tutumları ölçülməlidir (C_V və C_P). Məlumdur ki , istilik tutumu entropiya S və temperaturla T aşağıdakı

ifadə ilə bağlıdır:
$$C_X = T\left(\frac{dS}{dT}\right)_X$$

X indeksi həcmin və ya təzyiqin sabit halına aiddir.

Axırıncı ifadəni inteqrallasaq:

$$\Delta S = \int \frac{C_X}{T} dT$$

Beləliklə biz, ilkin hala (P_0,V_0) nisbətən istənilən hal üçün (P_0,V_0) entropiyanın qiymətini təvin edə bilərik.

$$\Delta S = \int_{T(P_0,V_0)}^{T(P,V)} \frac{C_X}{T} dT$$

Hesablamalarda *T(P_0V_0)* temperaturunu elə seçirlər ki, həmin temperaturda sistem qaz halında olur.

<u>Truton qaydası.</u> Bu qaydaya görə normal qavnama temperaturunda müxtəlif maddələrin molyar buxarlanma entropiyası sabit kəmiyyət olub Truton sabitinə bərabərdir.

$$\Delta S_v = \frac{\Delta H_v}{T_v} = K_{Truton} \quad \text{(I.79.)}$$

$$K_{Truton} \approx 88 coul/(mol \cdot K)$$

Truton qaydası qaynama nöqtəsində buxarlanma entalpiyasını təyin etməyə imkan verir:

$$\Delta H_v = 88 T_v$$

Əlavə edək ki, Truton qaydasının ümumiləşdirilmiş şəkildəki $\frac{\Delta H_v}{T_v} = K$ ifadəsinə əsaslanaraq termodinamiki oxşarlıq metodunun köməyi ilə buxarlanma istiliyini hesablamaq mümkündür. Bu halda *K* tədqiq olunan maddə ilə eyni tipə mənsub ollmaqla onunla bir növ termodinamiki oxşar olan etalonun xassələrinə görə hesablanır.

I.16. Termodinamikanın II qanununun statistik xarakteri. Entropiyanın fiziki mənası

Makroskopik sistemin halı çox böyük sayda mikrohallar vastəsilə reallaşa bilər. Məsələn, ilkin halda qaz yeləşdiyi həcmin bir hissəsini tutmuş, sonra bütün həcm üzrə yayılmışsa onda onun ilkin hala qayıtmaq ehtımalı çox cüzidir. Sistemdə hissəciklərin sayı artdıqca bu ehtimalın qiyməti azalır. Buna görə də termodinamikanın II qanununun doğruluğu sistemdə hissəciklərin sayının çox olması ilə müəyyənləşir. Artıq məlumdur ki, termodinamikanın II qanununa görə sistemin halı xüsusi funksiya olan entropiya vasitəsilə ifadə edilir. Entropiya sistemin enerjisinin elə hissəsidir ki, o sabit temperaturda işin görülməsi üçün istifadə edilə bilməz. Bu yanaşmada entropiyanın rolu:

–Entropiya qeyri-dönər proseslərdə enerjinin səpələnmə ölçüsüdür. Entropiyanın qiyməti nə qədər çox olsa prosesin qeyri-dönərliyi bir o qədər çox olur.

–Entropiya prosesin reallaşma imkanının dərəcəsi, ölçüsüdür. Öz-özünə o proseslər gedə bilər ki, onların reallaşması zamanı entropiya artsın (qeyri-dönər proseslər), ya da sabit qalsın (dönər proseslər). Entropiyanın azaldığı proseslər öz-özünə gedə bilməzlər.

–Entropiya sistemin nizamlılıq ölçüsüdür. Sistemin nizamlılığı nə qədər çox olarsa, onun entropuyası bir o qədər az olar.

Hər hansı bir sistemin makro halını müyyən edən həcm, təzyiq, temperatur, kimyəvi tərkib və s. kimi makroparametrlər va təcrübi təyin edilir, ya da nəzəri hesablanır. Mikro halda isə sistemi təşkil edən bütün hissəciklər fasiləsiz dəyişən mikroxarakteristikalara malikdirlər. Bunlara aşağıdakılar daxildir: fəzada koordinatlar, fəzada hər üç istiqamətdə irəliləmə sürəti, enerji. Hər bir hissəciyin mikroparametrlərinin məcmuu həmin hissəciyin mikrohalı adlanır. Hər bir makroskopik hala mikroskopik halların yığımı uyğun gəlir. Verilən makrohalın reallaşmasını təmin edən mikrohalların sayı termodinamiki ehtimal adlanır(W). Mütləq sıfırdan yuxarı temperaturlarda verilən makroskopik hala uyğun gələn mikroskopik halların sayı həddən çoxdur. Vahidə bərabər olan və ya ondan kiçik olan riyazi ehtimaldan fərqli olaraq termodinamiki ehtimal çox böyük qiymətə malik ola bilər. Məsələn, cəmisi onlarla hissəcikdən ibarət olan sistem üçün W-in qiyməti 10^4 tərtibindədir. Digər tərəfdən maddənin 1 molunda $6{,}02 \cdot 10^{23}$ quruluş vahidi mövcuddur.

Qeyd edildiyi kimi özbaşına gedən proses nəticəsində sistem daha az ehtimallı haldan daha çox ehtimallı hala keçir. Bu zaman entropiya sisetmin halının ehtimalını göstərən parametr kimi istifadə edilə bilər. L. Bolsman entopiyanın artması qanununun statistik şərhini vermişdir:

–Hər dir sistem daha ehtimallı hala keçməyə çalışır və bununla bağlı sistemdə yalnız o proseslər öz-özünə gedir ki, onların nəticəsi sistemin daha az ehtimallı haldan daha çox ehtimallı hala keçməsi olsun

Bolsman tərəfindən entropiyanın atom-molekulyar səviyyədə nizamlılq-nizamsızlıq ölçüsü kimi şərh edilməsi bir çox vacib qanunauyğunluqları izah etməyə imkan vermişdir. Göstərilmişdir ki, bu qanunauyğunluqların şərhində "entropiya" termini "nizamsızlıq" termini ilə əvəz edilərsə onlar daha aydın şəkildə təsəvvür edilərlər. Bolsman makrosistemlərdə riyazi (S) ehtimalla və termodinamik (W) ehtimalı (statistik çəkini) əlaqələndirən tənlik təklif etmişdir:

$$S = k \ln W \qquad \text{(I.80.)}$$

W -termodinamik ehtimaldır və kifayət qədər böyük qiymət alır.

$$k = R/N = 1{,}38 \cdot 10^{-23} \text{ coul / K}$$

(*k* sabiti M.Plank tərəfindən Bolsman sabiti adlandırılmışdır). *k*

Bu tənlikdən belə alınır ki, $W = 1$ oludqda $S = 0$ olur. Bu isə faktiki olaraq termodinamikanın III qanununu xarakterizə edir. Termodinamik ehtimal özü ∞-dan 1- ə qədər azala bilməz, bu yalnız öz-özünə gedən proses hesabına reallaşa bilər. Deyilənlərdən belə alınır ki, entropiya həm sistemin halının dəyişməsinin parametri kimi, həm də termodinamik prosesin dönməməzlik meyarı kimi istifadə oluna bilər. İzolə olunmuş sistemlərdə entropiya nizamsızlığın ölçüsüdür. Sonradan müxtəlif alimlər tərəfindən də Bolsmanın bu ifadəsi ilə mahiyyətcə eynilik təşkil edən ifadələr verilmişdir:

–Kənardan heç bir təsirə məruz qalmayan sistem ehtimalı maksimum olan hal istiqamətində dəyişir (Lüis)

–Hər hansi bir sistemdə istənilən real prosesin gedişi zamanı o prosesdə iştirak edən cisimlərin (sistemlərin) hər birini ilkin vəziyyətə qaytara bilən bir vasitə ilə həmin sistemi təmin etmək mümkün deyil (Lüis)

–Təbiətdə istənilən fiziki və ya kimyəvi proses həmin prosesdə iştirak edən bütün cisimlərin entropiyalarının cəminin artması ilə gedir (Plank)

–İzolə olunmuş sistemin entropiyasının maksimum qiymətə malik olduğu hal onun ən davamlı halıdır (Fermi)

<u>Entropiya izotermiki prosesin xarakteristikası kimi</u>. İşi sıfıra bərabər olan izotermik proses üçün tarazlıq prosesinin istiliyinin ifadəsini inteqralladıqda daxili enerjinin dəyişməsinin aşağıdakı ifadəsi alınır:

$$\Delta U = Q + A = T\Delta S$$

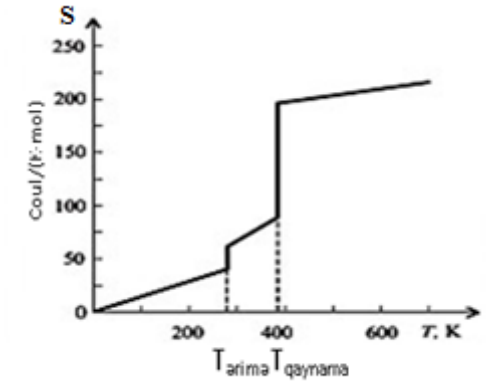
Bu tənlik göstərir ki, işi sıfır olan istənilən izotermik prosesdə enerji entropiyanın artmasına sərf olunur, entropiya azaldıqda isə enerji ayrılır. Axırıncı tənliyi aşağıdakı şəkildə yazaq:

$$S_2 - S_1 = \frac{U_2}{T} - \frac{U_1}{T}$$

və $\frac{U}{T}$ nisbəti <u>gətirilmiş daxili enerji</u> adlandırılır. Buradan entropiyanın fiziki mənasını müəyyənləşdirən daha bir ifadə yaranır: entropiya izotermiki sistemin gətirilmiş daxili

enerjisidir. Misal olaraq atmosfer təzyiqində suyun faza keçidlərini nəzirdən keçirək(şəkill.15.).

Şəkil I.15.Suyun xüsusi entropiyasının temperaturdan asılılığı



Buz əridikdə sistemə verilən enerji suyun quruluşunun dəyişməsi (buzun kristal qəfəsinin dağılması) nəticəsində entropiyanın artmasına sərf olunur. Bu proses buz + su sisteminin temperaturu 0^0C-yə (273K) yaxınlaşana qədər davam edir. Suyun donması zamanı tərsinə dəyişikliklər baş verir: 0°C-dən başlayaraq xarici mühitə enerji ayrılr. Buzun əriməsindən əmələ gəlmiş suyun qızdırılması 100^0C (373K) - yə qədər onun temperaturunun artmasına səbəb olur. Sabit atmosfer təzyiqində suyun qaynaması izotermiki prosesdir. Bu halda sistemə verilən istilik su – su buxarı sisteminin entropiyasının artmasına sərf olunur, sistemin temperaturu isə 100^0C-yə yaxın olub maye suyun tam itməsinə tədər sabit qalır.

Termodinamikanın II qanununun tətbiq olunma sərhədləri. Klauziusun və onun davamçılarının ideyaları sistemində entropiyanın mövcud olması və artması prinsipi qeyri-dönərlik haqda postulata (Klauzius, Tomson, Plank və b.)əsaslanır. Bu ideyalarda entropiyanın artma qanunu təbiətin universal qanunu səviyyəsinə qaldırılmış, enerjinin saxlanma qanunu ilə bərabər tutulmuşdur. Entropiyanın artma prinsipinin Klauzius tərəfindən mütləqləşdirilməsi "Kainatın istilik ölümü" adlanan antielmi konsepsiyanın yaranmasına səbəb olmuşdur. Sonrakı tədqiqatlar göstərmişdir ki, bu tip yalnış təsəvvürlərin yaranmasının əsas səbəbi tarixən entropiyanın mövcud olma prinsipi ilə entropiyanın artma prinsipinin bir qanun çərçivəsində birləşdirilməsi olmuşdur. Sonradan bir sıra alimlər tərəfindən göstərilmişdir ki, bu iki prinsipin bir səviyyədə tutulması düzgün deyildir. Termodinamikanın daha fundamental qanunu entropiyanın mövcud olma prinsipidir. İzolə olunmuş sistemlərdə entropiyanın artma prinsipi isə lokal, statistik xarakter daşıyır. Müasir təsəvvürlərə görə Kainat genişlənən qeyri-stasionar sistemdir və onunla bağlı istilik ölümü məsələsinin qoyulması düzgün deyildir.

XX əsrdə tədqiqatlar nəticəsində göstərilmişdir ki, entropiyanın mövcud olma prinsipi təbiətdə müşahidə olunan öz-özünə gedən proseslərin istiqamətini öyrənmədən də əsaslandırıla bilər. Digər tərəfdən, mütləq temperaturun və entropiyanın müəyyən ediməsi üçün dairəvi proseslərin öyrənilməsinə və ideal qazın mövcudluğunun fərz edilməsinə ehtiyac yoxdur. Şiller və Karateodori entropiyanın mövcud olmasını real termodinamiki sistemlərin halını öyrənmək yolu ilə yox, riyazi yolla əsaslandırmışlar. Bu əsasda Karateodori aşağıdakı postulatı vermişdir:

–Sistemin hər bir tarazlıq halının yaxınlığında onun elə halları ola bilər ki, o halların əldə edilməsi (o hallara çatılması) dönər adiabatik prosesin, yəni xarici mühitlə istilik qarşılıqlı təsiri olmadan reallaşa bilən prosesin köməyilə mümkün olmasın.

Klauzius metodu ilə müqayisədə Katateodori metodunun üstünlüyü ondan ibarətdir ki, bu metodda ideal qazın mövcud olmasının qəbul edilməsi ilə yaranan çətinliklər aradan qalxır. Lakin, qeyd etmək lazımdır ki, Katateodori prinsipi elə Klauzius prinsipindən alınır. Belə ki, Katateodori prinsipi reallaşa bilməyən adiabatik proseslərin mövcud olmasını qəbul etməklə məhdudlaşırsa, Klauzius prinsipi məhz hansı proseslərin adiabatik olaraq reallaşmadığını göstərir.

Belokonun təklif etdiyi metoda görə termodinamikanın II başlanğıcı (qanunu) iki müstəqil başlanğıca ayrılmalıdır:

1.Mütləq temperaturun və entropiyanın mövcud olma prinsipi (termostatikanın ikinci başlanğıcı)

2.Entropiyanın artma prinsipi (termodinamikanın ikinci başlanğıcı)

Bu prinsiplərin hər biri müstəqil postulatların köməyi ilə əsaslandırıla bilər.

– Belokona görə termostatikanın ikinci başlanğıcının postulatı: “Temperatur öz-özünə gedən istilik mübadiləsinin istiqamətini təyin edən yeganə hal funksiyasıdır”. Başqa sözlə, istilik tarazlığında olmayan cisimlər və cisimlərin elementləri arasında istiliyin eyni vaxtda öz-özünə bir-birinə əks istiqamətlərdə keçidi (daha isti cisimlərdən daha soyuq cisimlərə və tərsinə) mümkün deyildir.

–Belokona görə termodinamikanın ikinci başlanğıcının postulatı:”Sürtünmə və ya elektroqızdırma yolu ilə iş bilavasıtə və tamamilə istiliyə çevrilə bilməz”.

I.17. Termodinamiki potensiallar

Termodinamiki potensiallar termodinamikaya Hibbs tərəfində daxil edilmiş və onlar “Hibbsin fundamental tənlikləri”ndə əksini tapmışdır. “Temodinamiki potensial” terminin özü isə Dyügemə məxsusdur. Termodinamiki potensialların elmə daxil edilməsində əsas səbəb termodinamiki tənliklərdə konkret hallar üçün termodinamiki sistemin halını daha əlverişli şəkildə təsvir etməyə imkan verən təbii, müstəqil dəyişənlər dəstindən istifadə etməkdir. Bu halda enerji vahidinə malik xarakteristik funksiyaların tətbiqində mövcud olan üstünlüklər saxlanılır. Hər hansı bir sistem üçün termodinamiki potensialın ifadəsinin müəyyən formada verilməsi həmin sistem tarazlıq halı üçün müvüfiq kanonik tənliyin verilməsi ilə ekvivalentdir.

Termodinamikada ən çox tətbiq edilən termodinamiki funksiyalar aşağıdakılardır:

1.İzobar-izotermik potensial (G); $G = G(T,P)$

2.İzoxor-izotermik potensial (F); $F = F(T,V)$

3.Daxili enerji (U); $U = U(S,V)$

4.Entalpiya (H); $H = H(S,P$

5.Böyük termodinamiki potensial

U, H, və *S* funksiyaları ilə biz artıq tanış olmuşuq. Ona görə də birinci və ikinci funksiyaları nəzərdən keçirək.

Termodinamikanın I və II qanunlarının birləşmiş riyazi ifadəsinə görə:

$$TdS \geq \Delta U + A$$

$$A \le T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1)$$

$$A \le (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2) \qquad \text{(I.81.)}$$

Burada, bərabərlik işarəsinə uyğun gələn iş maksimal iş adlanır (A_{max}) və (I.81.) ifadəsindən görünür ki, A_{max} hər hansı bir *U-TS* funksiyasının proses zamanı azalmasına bərabərdir. Bu funksiya *F* hərfi ilə işarə edilir və izoxor-izotermik potensial və ya sabit həcmdə sistemin sərbəst enerjisi, Helmholts enerjisi adlanır:

$$F = U - TS \quad \text{(I.82.)}$$

Bu potensiala bəzi hallarda Helmholts enerjisi deyilir.
(I.81.) tənliyindən görünür ki,

$$A_{max} = F_1 - F_2 = -\Delta F \qquad \text{(I.83.)}$$

(I.82.) tənliyini başqa formada yazsaq:

$$U = F + TS \qquad \text{(I.84.)}$$

Bu tənlik göstərir ki, sisetmin daxili enerjisi 2 hissədən ibarətdir:
1) Sərbəst enerji (F);
2) Bağlı enerji (TS).
Bağlı enerji müxtəlif proseslərdə istilik şəklində ayrılır. Deməli, entropiya daxili enerjinin işə çevrilə bilməyən hissəsini xarakterizə edir.
Termodinamikanın I və II qanunlarının birləşmiş ifadəsindən (I.73.) yazmaq olar ki:

$$dU - TdS = -PdV$$

Bu tənliyin hər tərəfinə $-SdT$ əlavə etsək:

$$dU - TdS - SdT = -PdV - SdT$$

$$d\,(U - TS) = -PdV - SdT$$

(I.82.) tənliyini nəzərə alsaq:

$$dF = -PdV - SdT \quad \text{(I.85.)}$$

Təzyiqin və temperaturun sabitliyi şərti ilə gedən proseslərdə prosesin istiqaməti və həddi izobar-izotermik potensial vasitəsilə ifadə olunur (G).

$$G = H - TS \quad \text{(I.86.)}$$

G- Hibbs enerjisi adlanır.

Axırıncı tənlikdə $H = U + PV$ ifadəsini nəzərə alsaq:

$$G = U - TS + PV \qquad (I.87.)$$

Bu ifadədə (I.82.) tənliyini nəzərə alsaq:

$$G = F + PV \qquad (I.88.)$$

Təzyiqin sabitliyi şərti ilə gedən proseslərdə hər hansı bir məhdud dəyişikliklər üçün axırıncı ifadəni aşağıdakı şəkildə yazmaq mümkündür.

$$\Delta G = \Delta F + P\Delta V \text{ və ya } -\Delta G = -\Delta F - P\Delta V$$

Axırıncı ifadədə (I.83.) ifadəsini nəzərə alsaq:

$$-\Delta G = A_{max} - P\Delta V = A'_{max} \qquad -\Delta G = A'_{max} \text{ və ya: } \quad A'_{max} = A_{max} - P\Delta V \qquad (I.89.)$$

A'_{max} maksimal faydalı iş adlanır və (I.89.) tənliyindən göründüyü kimi bu iş maksimal iş ilə həcmi genişlənmə işinin fərqinə bərabərdir.
(I.73.) tənliyinin hər tərəfinə $-SdT + VdP$ əlavə edək və onu aşağıdakı kimi yazaq:

$$dU - TdS - SdT + PdV + VdP = -SdT + VdP$$

$$d(U - TS + PV) = -SdT + VdP$$

(I.87.) tənliyini nəzərə alsaq:

$$dG = -SdT + VdP \qquad (I.90.)$$

F və G hal funksiyalarıdır. İstənilən qapalı sistemdə öz-özünə gedən proseslər iş görülməsi ilə $(A > 0)$, yəni izoxor-izotermik potensialın (T, V=const) azalması ilə gedir. Tarazlıq halında F və G minimal qiymətlər alırlar. Bu hal üçün:

$$F_1 = F_2 \text{ yəni, } F_1 - F_2 = -\Delta F = A_{max} = 0 \quad (I.91.)$$

$$G_1 = G_2 \text{ yəni, } G_1 - G_2 = -\Delta G = A'_{max} = 0 \quad (I.92.)$$

Məlumdur ki,izolə olunmuş sistemdə gedən proseslərin istiqaməti və həddi entropiya ilə təyin edilir(I.72.).Temperaturun və həcmin sabitliyi şərti ilə bağlı sistemlərdə gedən proseslərdə prosesin istiqaməti və həddi izoxor-izotermik potensial ilə müəyyən edilir: əgər sistemdə həcmin sabitliyi şərtində izotermik proses baş verirsə və heç bir iş görülmürsə onda (I.81.-I.83.) tənlikləri əsasında yazmaq olar ki

$$\Delta F_{sistem} \leq 0 \qquad (I.93.)$$

(I.93.) tənliyindən: bağlı sistemlərdə həcmin sabitliyi şərtində izotermiki proses gedirsə və bu zaman heç bir faydalı iş görülmürsə onda qeyri-dönər prosesdə Helmholts enerjisi azalır (< işarəsi), dönər prosesdə isə sabit qalır (= işarəsi).
Anoloji olaraq yazmaq olar ki, temperaturun və təzyiqin sabitliyi şərti ilə bağlı sistemlərdə gedən proseslərdə prosesin istiqaməti və həddi izobar-izotermik potensial ilə müəyyən edilir: əgər sistemdə həcmin sabitliyi şərtində izotermik proses baş verirsə və heç bir iş görülmürsə onda : $\Delta G_{sistem} \leq 0$ (I.94..)

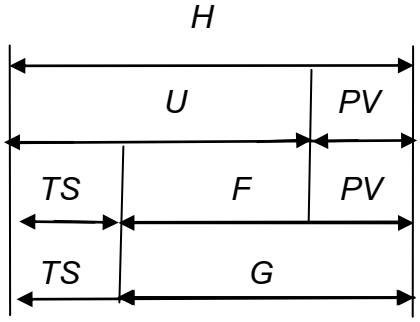
(I.94.) tənliyindən: bağlı sistemlərdə təzyiqin sabitliyi şərtində izotermiki proses gedirsə və bu zaman heç bir faydalı iş görülmürsə onda qeyri-dönər prosesdə Hibbs enerjisi azalır (< işarəsi), dönər prosesdə isə sabit qalır (= işarəsi).

Buradan belə bir praktiki əhəmiyyət daşıyan mühüm nəticə çıxır ki, tarazlıq sistemində heç bir öz-özünə gedən çevrilmələr baş verə bilməz. Çünki, bu çevrilmələr yalnız F və G – nin azalması istiqamətində gedə bilərlər. Bu halda isə F və G minimal qiymətə malik olduqlarından öz-özünə gedən çevrilmələr reallaşa bilməzlər (cədvəl).

Cədvəl

Potensial	Təbii dəyişənlər	Öz-özünə gedən prosesin şərti	Tarazlıq şərti
U	S = const, V = const	$dU < 0$	$dU = 0,\ d^2U > 0$
H	S = const, p = const	$dH < 0$	$dH = 0,\ d^2H > 0$
F	T = const, V = const	$dF < 0$	$dF = 0,\ d^2F > 0$
G	T = const, p = const	$dG < 0$	$dG = 0,\ d^2G > 0$

Yuxarıda nəzərdən keçirdiyimiz hal funksiyaları hamısı enerji ölçü vahidi ilə ifadə olduqlarından sistemin müəyyən halı üçün onların bir-biri ilə əlaqəsini aşağıdakı sxem şəklində göstərmək mümkündür. Şəraiti dəyişdikdə sxemdə göstərilən kəsiklərin qiyməti dəyişə bilər.



Tarazlıq halında termodinamiki potensialların müvafiq parametrlərdən asılılığı sistemin verilən halının kanonik tənliyi ilə təyin edilir. Lakin tarazlıq halından fərqli hallarda termodinamik potensialın özünün mövcud olmasına baxmayaraq bu ifadələr öz gücünü itirir. Buradan belə bir nəticə çıxır ki, öz paramatrlərinin verilmiş qiymətlərində termodinamiki potensiallar müxtəlif qiymətlər ala bilər və bunlardan yalnız biri termodinamiki tarazlığa uyğun gəlir. Əsas odur ki, bu halda potensialın qiyməti minimumdur və buna görə də tarazlıq halı

davamlı pıur. Termodinamiki sistemin verilmiş parametrləri dəstinin sabitliyi şərtində onun davamlı halı konkret termodinamiki potensialın minimum qiymətinə uyğun gəlir.

Böyük termodinamiki potensial (Landau potensialı).Bu potensial vasitəsilə hissəciklərinin sayı sabit qalmayıb dəyişən sistemlərin təsviri aparılır. Bu potensial termodinamikaya Hibbs tərəfindən daxil edilmiş və Ω hərfi ilə işarə edilmişdir. Bu səbəbdən böyük termodinamiki potensial həm də omeqa potensial adlanır. Onun analitik ifadəsi:

$$\Omega = U - TS - \mu n = F - \mu n \qquad \text{(I.95.)}$$

μ —kimyəvi potensial adlanır (bax:paraqraf I.18.)

Böyük potensialın differensialı: $$d\Omega = -SdT - PdV - nd\mu \qquad \text{(I.96.)}$$

Deməli: $$\Omega = \Omega(T, V, \mu) \qquad \text{(I.97.)}$$

Buradan belə nəticə çıxır ki, həcmi, temperaturu və kimyəvi potensialı sabit, lakin hissəciklərinin sayı dəyişkən olan sistemlərdə böyük termodinamiki potensialın minimum qiyməti termodinamiki tarazlığa uyğun gəlir.

I.18. Kimyəvi potensiallar

Məlumdur ki, bir çox proseslər zamanı sistemdə kimyəvi tərkibin dəyişməsi baş verir. Deməli, bu halda ümumi enerji dəyişikliyi həm də kimyəvi reaksiyalarda iştirak edən maddələrin mol miqdarının funksiyası şəklində ifadə edilməlidir. Sistemin hər bir fazasının xassələri maddələrin mol miqdarının və həmçinin sistemin halını xarakterizə edən hər hansı iki dəyişənin (*P, V, T, U, H, S, F, G* və s.) funksiyalarıdır. Məsələn, *i*-sayda komponentlərə malik olan sistem üçün daxili enerjinin qiymətini yazsaq:

$$U = f(V, S, n_1, n_2, ..., n_i)$$

$n_1, n_2, ..., n_i$ ayrı-ayrı komponentlərin mol miqdarıdır.

Bu halda $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j \neq n_i}$ kəmiyyəti fazanı təşkil edən başqa maddələrin mol miqdarlarının, entropiyanın, həcmin sabitliyi şərtində *i* komponentinin mol miqdarının bir vahid artmasına uyğun gələn enerji artımını göstərir. Məhz bu kəmiyyət kimyəvi potensial olub həmişə kütlə vahidinə aid edilir. Kimyəvi potensial termodinamiki potensial olub μ ilə işarə edilir və qeyd edildiyi kimi o dəyişən tərkibli termodinamiki sistemlərin təsvirində istifadə edilir. Kimyəvi potensial böyük termodinamiki potensialın təbii müstəqil dəyişəni rolunu oynayır. Mahiyyətcə bu potensial sistemdə hissəciklərin sayı dəyişdikdə termodinamiki potensialların dəyişməsini xarakterizə edir və iş görülmədikdə qiymətcə sistemə bir hissəciyin əlavə edilməsi zamanı enerjinin dəyişməsinə bərabərdir. Bu potensial aşağıdakı ifadədən təyin edilir:

$$dU = TdS - PdV + \mu dn \qquad \text{(I.98.)}$$

Göründüyü kimi bu ifadə vasitəsilə kimyəvi potensialdan başqa təzyiq və temeratur da təyin edilə bilər. Birkomponentli sistem üçün:

$$\mu = \frac{U - TS + PV}{n} = \frac{G}{n} \quad \text{(I.99.)}$$

G Hibbs potensialıdır. *i* = 1 olduqda $\mu = \frac{G}{n} = G$ olur.

Kimyəvi potensial Hibbs enerjisinin parsial molyar enerjisidir: $G = \sum_i n_i d\mu_i$

Əgər sistemin enerjisi həcmdən yox, $A_1, A_2 \cdots$ parametrlərindən asılıdırsa onda (I.98.) tənliyi aşağıdakı şəkildə yazılır.

$$dU = TdS - \sum_i a_i dA_i + \mu dn \quad \text{(I.100.)}$$

Sistemdə neçə tip hissəcik varsa o qədər də kimyəvi potensial olur. Kimyəvi potensialın termodinamikada əsas əhəmiyyətindən biri ondan ibarətdir ki, sistemdə termodinamiki tarazlığın əsas şərtlərindən biri kimi məhz həmin sistemin istənilən bir komponentinin istər sistemin bir fazası daxilində, istərsə də bütün fazalarda kimyəvi potensialının eyni olması qəbul edilir.

Məlumdur ki, istənilən növ enerjini aşağıdakı iki kəmiyyətin hasili şəklində ifadə etmək mümkündür: maddənin miqdarından asılı olmayan intensivlik faktoru; maddənin miqdarından asılı olan ekstensivlik faktoru. Məsələn, elektrik enerjisi- $E \cdot de$ şəklində ifadə olunur :

E-potensial (intensivlik faktoru);

e- yükdür (ekstensivlik faktoru).

Həcmi enerjinin artması: *PdV*

P- təzyiq (intensivlik faktoru);

V- həcm (ekstensivlik faktoru).

Bu baxımdan kimyəvi enerji belə ifadə oluna bilər: μdn.

μ -kimyəvi potensial (intensivlik faktoru);

n- maddənin mol miqdarı (ekstensivlik faktoru).

Deməli, kimyəvi potensiallar mürəkkəb sistemdə verilən maddənin kimyəvi enerjisinin gərginliyidir. Müxtəlif potensiallara malik olan sistemlərin qarşılıqlı təsiri zamanı müvafiq ekstensivlik faktorlarının dəyişməsi yolu ilə intensivlik faktorlarının bərabərləşməsi baş verir. Məsələn, təzyiq həcmin, temperatur entropiyanın, kimyəvi potensial isə qatılığın dəyişməsi hesabına bərabərləşir.

Tarazlıq halında heterogen sistemin tarazlıqda olan fazalarında istənilən komponentin kimyəvi potensialı eyni qiymətə malik olur və bu halda:

$$\sum \mu_i dn_i = 0 \quad \text{(I.101.)}$$

Hər hansı bir şərtlər daxilində *(T və V*- in və ya *T* və *P*- in sabitliyi şərtlərində) öz-özünə gedən proseslər zamanı sistemdə komponentlərin miqdarının dəyişməsi baş verirsə, onda həmin proseslər kimyəvi potensialın azalması istiqamətində getməlidirlər. Başqa sözlə, prosesin mümkünlüyü üçün $\sum \mu_i dn_i < 0$ şərti ödənilməlidir. Təzyiq, temperatur kimi

intensivlik faktorlarından fərqli olaraq kimyəvi potensialın qiymətinin bilavaistə ölçülməsi mümkün deyil. Kimyəvi potensial istənilən termodinamiki potensialın verilən komponentin mol sayına görə xüsusi törəməsi şəklində ifadə oluna bilər. Məsələn, hər hansı bir *i* komponenti üçün:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,S,j\neq i} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{P,S,j\neq 1} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{V,T,j\neq 1} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{PT,S,j\neq 1} \quad \text{(I.102.)}$$

Sadə fazalarda kimyəvi potensialın qiyməti maddənin Hibbs enerjisinin qiymətinə uyğun gəlir.

Kimyəvi potensial verilən komponentin qatılığından, sistemdəki digər komponentlərin növündən və qatılığından asılıdır. Yalnız ən sadə halda – ideal qazların qarışığında kimyəvi potensial təkcə verilən ionun qatılığından və temperaturdan asılıdır.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i \quad \text{(I.103.)}$$

P_i - ideal qaz qarışığında i komponentinin parsial təzyiqi *R*-universal qaz sabiti, μ_i^0 $P_i = 1$ atm təzyiqdə həmin komponentin kimyəvi potensialının qiymətidir. Real qazlar qarışığında təzyiq əvəzinə uşuculuq kəmiyyətindən istifadə edirlər.

Əgər sistemin müxtəlif fazalarında və ya eyni bir fazanın müxtəlif yerlərində verilən komponentin kimyəvi komponentinin qiymətləri müxtəlifdirsə onda həmin sistemdə xaricdən enerci sərf edilmədən hissəciklərin yenidən paylanması yolu ilə tarazlıq alınana qədər kimyəvi potensialın qiymətlərinin bərabərləşməsi baş verir.

Əgər sistem elektrik sahəsində yerləşirsə onda elektrik yükünə malik olan hissəciklərin kimyəvi potensialı elektrokimyəvi potensial adlanır. Sistemin elektrik yükünün *de* qədər dəyişməsi zamanı onun daxili enerjisi *Ede* (E-elektrik sahəsinin gərginliyi, e-yükün miqdarı) qədər dəyişir. Məlumdur ki, maddi daşıyıcı olmadan yük yerdəyişə bilməz. Ona görə də yükün saxlanma şərti olan

$e = F\sum_i z_i n_i$ (*F*-Faradey ədədidir) ifadəsini nəzərə almaqla (I.98.) tənliyi aşağıdakı kimi yazılır:

$$dU = TdS - PdV + Ede + \sum_i \mu_i dn_i = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i + EF\sum_i z_i dn_i =$$
$$TdS - PdV + \sum_i (\mu_i + z_i FE) dn_i$$

Bu halda

$$\chi_i = \mu_i + z_i FE = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j\neq n_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_j\neq n_i} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j\neq n_i}$$
$$= \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j\neq n_i} \quad \text{(I.104.)}$$

χ_i funksiyası sistemdəki *i* komponentinin (maddəsinin) tam elektrokimyəvi potensialıdır.

Əgər sistem qravitasiya sahəsində yerləşirsə onda komponentin cazibə sahəsindəki kimyəvi potensialı qravikimyəvi potensial adlanır. Əgər komponent cazibə sahəsilə yanaşı elektrik sahəsinin də təsiri altındadırsa onda həmin komponentin kimyəvi potensialı elektroqravikimyəvi potensial adlanır.
Hibbsin fundamental tənlikləri əsasında "kimyəvi potensial" anlayışını daha fundamental şəkildə şərh etmək mümkündür:
–Kimyəvi potensial təbii dəyişənlərin verilən qiymətlərində və digər maddələrin miqdarlarının sabitliyi şərtində hər hansı bir maddənin (komponentin) miqdarının dəyişilməsi nəticəsində müvafiq termodinamiki potensialın artmasını xarakterizə edən termodinamiki kəmiyyətdir.

I.19. Xarakteristik funksiyalar

Hər bir funksiya o vaxt xarakteristik hesab edilir ki, homogen sistemin bütün termodinamik xassələri o funksiyanın özünün və ya onun təbii dəyişənlərə görə törəmələrinin vasitəsilə aşkar şəkildə ifadə oluna bilsinlər. Funksiyanın xarakteristikliyi sırf riyazi məna daşıyır və bu dəyişənlərin müəyyən dəstinin seçilməsi ilə bağlıdır. Məsələn,

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{(I.105.)}$$

fundamental tənliyində *S,V* və *n* dəyişənləri vasitəsilə ifadə olunan daxili enerji *U* xarakteristik funksiyadır (tənliyin sağ tərəfindəki axırıncı kəmiyyət açıq sistemlərin təsvirində fundamental tənliyə əlavə edilir. Burada *n*-komponentlərin miqdarıdır). Əgər *U* bu göstərilən dəyişənlərlə yox, digər dəyişənlər vasitəsilə ifadə olunsa onda o xarakteristik funksiya hesab edilə bilməz. Bilavasitə (I.105.) fundamental tənliyinə daxil olmayan termodinamiki xassələri hesablamaq üçün qarışıq törəmələrin bərabərliyi şərtlərindən və bir sıra riyazi ifadələrdən (Lejandr çevrilmələri, Maksvell tənkiləri) istifadə edirlər.
Əgər hər hansı bir *F* funksiyası *x,y* və *z* dəyişənlərinin xarakteristik funksiyasıdırsa onda bu funksiyanın istənilən arqumenti həmin funksiyanın özünün və onun yerdə qalan arqumentlərinin xarakteristik funksiyasıdır:

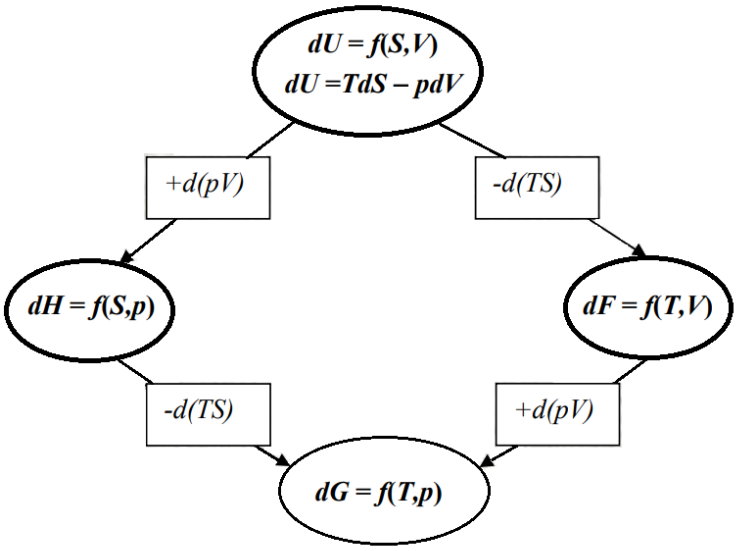
$$F(x,y,z) \rightarrow y(x,z,F) \rightarrow x(y,z,F) \rightarrow z(x,y,F) \quad \text{(I.106.)}$$

Məsələn, yuxarıdakı misalda entropiya daxili enerjinin, həcmin və sistem açıqdırsa komponentlərin miqdarının xarakteristik funksiyasıdır:

$$U(S,V,n) \rightarrow S(U,V,n)$$

Praktiki hesablamalarda təkcə xarakteristik funksiyanın məlum olması kifayət deyil. Həmin funksiyalar həm də hesablamalar üçün əlverişli formada ifadə olunmalıdır. Məsələn, yuxarıdakı *U(S,V,n)* və *S(U,V,n)* funksiyaları praktiki hesablamalar üçün əlverişli deyildir, çünki *P* və *T* dəyişənlərindən fərqli olaraq bu funksiyaların dəyişənlərini birbaşa ölçmək və ya lazım gəldikdə prosesin gedişi zamanı onları sabit saxlamaq qeyri mümkündür. Bununla bağlı praktiki hesablamalarda bir xarakteristik funksiyanın xarakteristikliyini saxlamaqla onun istifadəsində əlverişli olmayan təbii dəyişənlər vasitəsi ilə ifadəsindən digər dəyişənlərlə ifadəsinə keçmək zərurəti yaranır. Belə çevrilmələr Lejandr çevrilmələri adlanır.

Məsələn,Lejandr çevrilmələrini tətbiq etməklə U xarakteristik funksiyası əsasında üç yeni funksiya – entalpiya ($H = U + PV$); Helmholts enerjisi ($F = U – TS$) və Hibbs enerjisi ($G = U – TS + PV$) funksiyaları alınır (şəkil I.16.)



Şəkil I.16. Lejandr çevrilmələri

U(V,S) funksiyası kimi *H(P,S); F(V,T) və G(P,T)* funksiyaları da xarakteristik funksiyalar və ya termodinamiki potensiallar adlanlrlar. Əgər sistem açıqdırsa və ya sistemdə kimyəvi reaksiya gedirsə onda müvafiq tənliklərə sistemi təşkil edən maddələrin (sistemin komponentlərinin) miqdarları (n_i) da daxil edilir. Nəticədə müvafiq tənliklərdə $\sum_i \mu_i dn_i$ kəmiyyəti istifadə edilir:

$$S,V \qquad dU = TdS + PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$S,P \qquad dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$T,V \qquad dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$T,P \qquad dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

(I.105.) tənliyi kimi axırıncı tənliklər də Hibbsin fundamental tənlikləri (1875) adlanırlar. Qeyd etmək lazımdır ki, fundamental tənliklərə yeni dəyişənlərin ilk dəfə daxil edilməsi Masseyə məxsusdur (1869).

Əgər sistemdə kütlə daşınmsı ilə digər işlər də reallaşırsa tarazlıq hallarının təsviri üçün kimyəvi potensial əvəzinə “tam potensial” anlayışından da istifadə edirlər. Tam potensial dedikdə təbii dəyişənlərin sabitliyi şərtində xarakteristik funksiyaların maddələrin miqdarına görə elə xüsusi törəmələri nəzərdə tutulur ki, bu törəmələr özlərində bir-biri ilə əlaqəli olan və sistemin tarazlıq halını xarakterizə edən təzyiq, kimyəvi potensial, səthi gərilmə və s. kimi intensiv parametrləri (ümumiləşmiş qüvvələri) birləşdirmiş olsunlar. Tam potensialların termodinamiki hesamlamalara daxil edilməsinin mənası müstəqil olmayan dəyişənlərin müvafiq tənlikərdən istisna (təcrid) edilməsidir.

Termodinanikaya xarakteristik funksiyaları daxil edilməsi aşağıdakı iki mənanı daşıyır:
–Homogen sistemin bütün termodinamiki xassələrinin ölçülə bilən dəyişənlər vasitəsilə analitik şəkildə ifadə etmək imkanının əldə edilməsi
–Öz-özünə gedən proseslərin getmə (reallaşma) şərtlərinin sistemin öz xassələri vasitəsilə ifadə edilməsi
Sistemin termodinamiki xassələrinin fundamental tənliklər vasitəsilə ifadə etmək üçün Maksvell tənliklərindən isdifadə edilir (qarışıq törəmələrin bərabərliyi şərtləri).
Maksvell tənlikləri. Bu tənkilər müxtəlif termodinamiki kəmiyyətlərin törəmələri arasındakı eyniliklərdir. Bu eyniliklər faktiki olaraq riyaziyyatda Şvars teoreminin termodinamiki potensiallara tətbiq edilməsinə əsasında qurulurlar. Bu teoremə görə eyni bir funksiyanın qarışıq xüsusi törəmələri bir-birindən differensiallanmaq ardıcıllığına görə fərqlənirsə, onda fasiləsiz olmaları şərtində bu qarışıq törəmələr bir-birinə bərabərdir. *f*(*x,y*) funksiyası üçün:

$$\frac{\partial}{\partial \mathrm{y}}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{\mathrm{y}} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial \mathrm{y}}\right)_{x} \quad \text{(I.107.)}$$

Bu tənliyin termodinamiki potensiallara tətbiqi nəticəsində Maksvell tənlikləri alınır. Bu tənliklər riyazi hesablamalar apardıqda termodinamiki formulları başqa şəkildə vermək üçün istifadə edilirlər. Onlar çətin ölçülən və ya ölçülə bilməyən termodinamiki kəmiyyətlərin (məsələn, entropiya və ya kimyəvi potensial) eksperimental ölçülə bilən kəmiyyətlər vasitəsilə ifadə etməyə imkan verirlər. Qeyd edək ki, termodinamiki tənliklərdə mötərizənin sağ tərəfində aşağıda hər hansı bir kəmiyyət (və ya kəmiyyətlər) ifadə edilərsə bu yazılış verilən hal üçün həmin kəmiyyətin (və ya kəmiyyətlərin) sabit olduğunu göstərir.
1.Daxili enerji.Temodinamikanın I və II qanununlarının birləşmiş tənliyindən daxili termodinamiki potensial olan daxili enerjinin (U) ifadəsini yazaq:

$$dU = TdS - PdV$$

Bu ifadə müstəqil dəyişənlər olan S və V-yə görə tam differensialdır:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

Axırıncı iki tənlikdən:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \quad \text{(I.108.)}$$

(I.107.) tənliyində *f* = *U*, *x* = *S* və *y* = *V* kimi qəbul etsək:

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \quad \text{(I.109.)}$$

(I.108.) və (I.109.) ifadələrindən Maksvellin birinci tənliyi alınır:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad \text{(I.109.)}$$

Tərs funksiyanın töreməsi : $\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1/\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z$

Bu ifadədən istifadə etsək Maksvellin birinci tənliyi aşağıdakı kimi yazıla bilər:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V ; \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \qquad \text{(I.110.)}$$

2.Helmholts enerjisi. $F = U - TS$

$dF = -SdT - PdV$ tənliyindən: $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S; \qquad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P \qquad$ (I.111.)

(I.111.) ifadəsindən Maksvellin ikinci tənliyi alınır:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V ; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \qquad \text{(I.112.)}$$

3.Entalpiya. $H = U + PV$ $\qquad dH = TdS + VdP$ tənliyindən:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_V = T \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$$

Axırıncı ifadələrdən entalpiyanın qarışıq törəmələri üçün Maksvellin üçüncü tənliyi alınır:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = -\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P ; \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P \text{(I.113.)}$$

4.Hibbs enerjisi. $G = U - TS + PV$ $\qquad dG = -SdT + VdP$ tənliyindən:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

Axırıncı ifadələrdən Hibbs enerjisinin qarışıq törəmələri üçün Maksvellin dördüncü tənliyi alınır:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P ; \quad \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \qquad \text{(I.114.)}$$

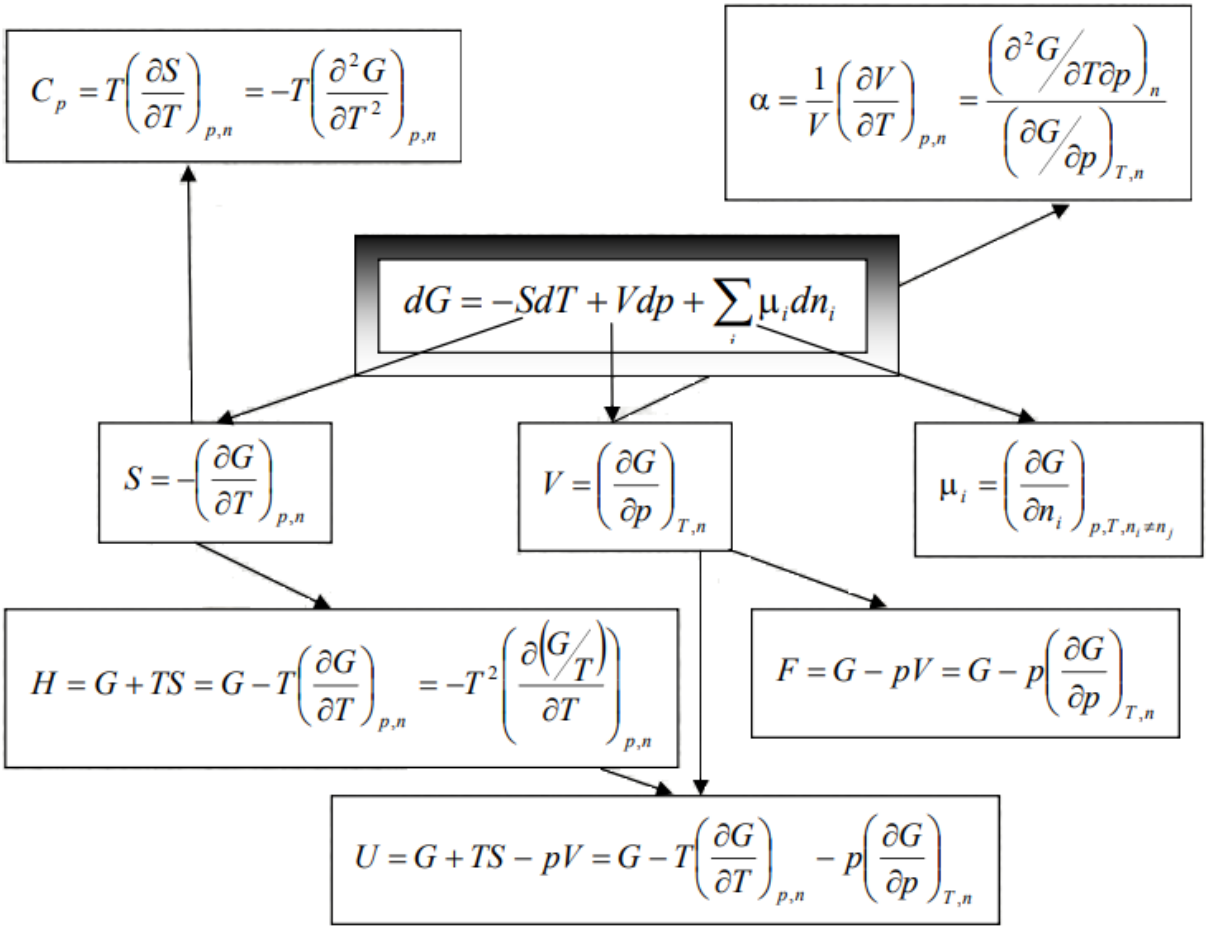
Bu dörd tənlikdən başqa müasir ədəbiyyatda aşağıdakı iki ifadə də Maksvell tənlikləri adlandırırlar:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V = 1$$

(I.115.)

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

Daha mürəkkəb termodinamiki sistemlərin halı iki yox, daha çox parametrlə təsvir edilir və təbiidir ki, bu halda termodinamiki eyniliklərin sayı da artır.
Şəkil I.17.-də Hibbs enerjisi (G) əsasında termodinamik sistemin bir sıra xassələrinin ifadə edilməsi əyani şəkildə təsvir edilmişdir.



Şəkil I.17. Xarakteristik funksiyalarla sistemin termödinamiki xassələri arasında əlaqə

Termodinamiki potensiallardan (*G, F, U, H*) başqa *P, T, S* və V kimi parametrlər də xarakteristik funksiya kimi istifadə edilə bilərlər.

$$S = f(V,U); \quad P = f(S,H) \quad \text{və s.}$$

Qeyd edək ki, öz-özünə gedən proseslərdə xarakteristik funksiyalar ekstremuma yaxınlaşırlar:

$$S \to S_{\max}; \quad G \to G_{\min}$$

Tarazlıq əldə edildikdə xarakteristik funksiyalar ekstremum nöqtəsində olurlar.

I.20. Hibbs – Helmholts tənlikləri

Bu tənliklər vasitəsilə Helmholts enerjisi (F) və Hibbs enerjisi (G) özlərinin temperatur törəmələri ilə əlaqələndirirlər. Bizə məlum olan $G = H - TS$ və $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ əsasında:

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad \text{(I.116.)}$$

Tutaq ki, sistem izotermik şəraitdə 1 halından 2 halına keçir. Onda:

$$G_1 = H_1 + T\left(\frac{\partial G_1}{\partial T}\right)_P$$

$$G_2 = H_2 + T\left(\frac{\partial G_2}{\partial T}\right)_P$$

Axırıncı tənlikdən əvvəlki tənliyini çıxsaq:

$$G_2 - G_1 = (H_2 - H_1) + T\left(\frac{\partial G_2 - G_1}{\partial T}\right)_P$$

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \quad \text{(I.117)}$$

Anoloji əməliyatları izoxor-izotermiki potensial (F) üçün yazsaq:

$$\Delta F = \Delta U + T\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_V \quad \text{(I.118.)}$$

(I.117) və (I.118.) tənlikləri Hibbs-Helmholts tənlikləri adlanırlar.

Bizə məlum olan $\Delta F = -A_{\max}$ və $\Delta U = -Q_V$ ifadəsini (I.118.) tənliyində nəzərə alsaq:

$$A_{max} = Q_V + \left(\frac{\partial A_{max}}{\partial T}\right)_V \quad (I.119.)$$

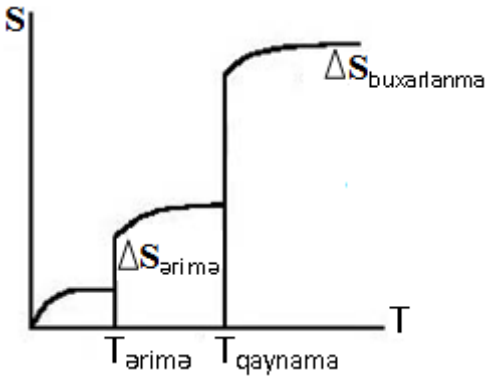
Digər tərəfdən: $Q_p = -\Delta H$ və $A'_{max} = -\Delta G$ $\quad A'_{max} = Q_P + \left(\frac{\partial A'_{max}}{\partial T}\right)_P \quad (I.120.)$

Bu tənliklər göstərir ki, dönər ekzotermik proseslərdə $A'_{max}(P = const)$ və $A_{max}(V = const)$ prosesin istilik effektinə bərabər deyillər. $A_{max} = Q_V$ yalnız reallaşması mümkün olmayan *T* = *OK* halında olur.

(I.117) və (I.118.) tənlikləri vasitəsi ilə ΔG və ΔF funksiyalarını təyin edərkən iki zəruri şərt qoyulur: proses bağlı sistemdə getməlidir; ilkin və son hallarda sistem termodinamiki tarazlıq vəziyyətində olmalıdır. Bu halda prosesin kimyəvi və ya fiziki, həmçinin və ya qeyri dönər olmasının fərqi yoxdur.

I.21. M.Plank postulatı

Qeyd edildiyi kimi, entropiya hal funksiyasıdır. Lakin, digər termodinamiki hal hal funksiyalarından fərqli olaraq entropiyanın yalnız dəyişməsini yox, həm də onun mütləq qiymətini təyin etmək mümkündür və bu Plank postulatına (1911) əsaslanır. Məlumdur ki, temperaturun azalması ilə maddənin entropiyası azalır. Bu onunla izah edilir ki, temperaturun azalması ilə müxtəlif növ hərəkətlərin sürəti, makrosistemi (maddəni) təşkil edən mikrosistemlərin sayı və bununla bağlı sistemin termodinamiki ehtimalı azalır. Temperaturun azalması ilə entropiyanın azalması faktına əsaslanaraq Plank (sonradan Luis və Rendal) termodinamikanın I və II qanunları ilə əlaqəsi olmayan və təcrübi sübut oluna bilməyən postulat şəklində qəbul etmişdir ki, ideal kristal qəfəsə malik istənilən fərdi bərk maddənin mütləq sıfır temperaturunda (T=0K) entropiyası sıfıra bərabər olmalıdır. Bu postulat sonralar faktiki olaraq termodinamikanın III qanunu kimi qəbul edildi. Bu təsəvvürlərə görə mütləq sıfır temperaturunda istənilən sistem yalnız molekulyar hərəkətə malik olmayan bir mikrohala malikdir. Bu temperaturda mütün molekullat statik vəzivvətdə olmaqla kristal qəfəsin təpələrində yerləşirlər. Təbiidir ki, temperaturun artması ilə molekulyar mütəhərriklik yarandığından mikrohalların sayı və ona görə də entropiyanın qiyməti artır. Şəkil I.18. -dən göründüyü kimi, sistem bir aqreqat halından digərinə keçdikdə entropiya monoton yox, sıçrayışla dəyişir. Bu xüsusən entropiyanın kəsgin artdığı maye – qaz keçidinə aiddir. Bu səbəbdən qazları bəzən "entropiya daşıyıcıları" da adlandırırlar.



Şəkil I.18. Maddənin entropiyasının temperaturdan asılılığı

Sadə maddələrin entropiyası elementin sıra nömrəsinin dövri funksiyasıdır. Molekulda atomlarının sayının artması və həmçinin molekulun mürəkkəbləşməsi ilə onun entropiyası da artır.Məlumdur ki:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_p dT}{T}$$

Bu tənliyi 0-T intervalında inteqrallasaq:

$$S_T = S_0 + \int_0^T \frac{C_p dT}{T} \qquad \text{(I.121.)}$$

Temperatur sıfıra yaxınlaşdıqca inteqralın qiyməti sıfra yaxınlaşır. Belə ki: $C_P = aT^3$ (Debayın kub qanunu). Bunu (I.121.) - də nəzərə alsaq:

$$S_T = S_0 + \frac{a}{3}T^3 \qquad \text{(I.122.)}$$

T=OK olduqda: $S_T = S_0$ olur. Əvvəldə qeyd edildiyi kimi Plank postulat şəklində qəbul etmişdir ki, $T \to 0$ olduqda $S_0 = 0$ olmalıdır. Bu faktiki olaraq termodinamikanın III qanununun ifadəsidir. Entropiya yeganə termodinamiki funksiyadır ki, onun mütləq qiyməti məlumdur.

I.22. Nernstin istilik nəzəriyyəsi

Məlumdur ki, standart şəraitdə:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^o - T\Delta S_T^0 \qquad \text{(I.123.)}$$

Mütləq sıfır temperaturunda Bertlo prinsipinə görə: *T=OK* olduqda:

$$\Delta H_0^0 = \Delta G_0^0 \quad \text{(I.124.) olur.}$$

Bu prinsip göstərir ki, kondensləşmiş fazalar arasında reaksiyanın getmə ehtimalı istilik effekti ilə müəyyən edilir. Reaksiyanın şəraitindən (V=const və ya *P* = const) asılı olaraq, kimyəvi reaksiyanın getmə imkanının (kimyəvi qohumluğun) həqiqi ölçüsü sərbəst Hibbs enerjisinin (*P* = const) və ya sərbəst Helmholts enerjisinin (V = const) azalmasıdır. Onda, məsələn, izobar-izotermik proses üçün $A_{\max} \approx Q_P$ və ya $\Delta G = \Delta H$ olmalıdır.

(I.124.) tənliyinin ödənilməsi onunla əlaqədardır ki, $\Delta G_T^0 = G(T)$ və $\Delta H_T^0 = H(T)$ asılılıqlarının əyriləri mütləq sıfır ətrafında üst-üstə düşərək ümumi toxunana malik olurlar. Bu əsasda Nernst öz teoremini vemişdir: mütləq sıfıra yaxın temperaturda kon-densləşmiş fazada maddələr arasında gedən reaksiyalar üçün istilik effekti Hibbs və ya Helmholts enerjilərinin dəyişilməsinə bərabərdir, bu funksiyaları-nın özlərinin törəmələri isə bir-birinə bərabər olub, sıfra bərabər olurlar:

$$\lim_{T\to 0}\frac{\partial}{\partial T}(\Delta G^0)_P = \lim_{T\to 0}\frac{\partial}{\partial T}(\Delta H^0)_P = 0 \qquad \text{(I.125.)}$$

Nernstin istilik teoremi əsasında kondensləşmiş maddələrin entropiyasının və istilik tutumunun dəyişməsinin $T \to OK$ halında sıfıra bərabər olmaları alınır:

$$\Delta S_T^0 = 0\,,\ \Delta C_P^0 = 0 \qquad \text{(I.126.)}$$

I.23. Termodinamikanın III qanunu

Məlumdur ki, entropiyanın mütləq qiyməti aşağıdakı tənliklə müəyyən edilir:

$$S_T^0 = \int_0^T \frac{C_P dT}{T} \qquad \text{(I.127.)}$$

$T \to O$ halında istilik tutumunun sıfıra yaxınlaşması sadə modellər üçün kvant statistikası metodu ilə sübut edilir. Metallar və qeyri-metallar üçün istilik tutumunun temperaturdan asılılıqları aşağıdakı kimidir:

Qeyri-metallar üçün: $C_P = aT^3$ (Debayın kub qanunu). Metallar üçün: $C_P = aT^3 + bT$. Bu formullar göstərir ki, $T \to O$ olduqda, $C_p \to O$.

(I.21.) paraqrafında göstərildiyi kimi, Plank postulat şəklində qəbul edilmişdir ki, $T \to OK$ halında $S_0^0 = 0$ olmalıdır. Bu postulat termodinamikanın III qanunu kimi qəbul edilir. Bu qanun statistik termodinamika yolu ilə müəyyən edir ki, *T=OK* halında verilmiş sistemin halı və quruluşu üçün termodinamiki ehtimal vahidə bərabərdir:

$$S = k\ln W\,,\ W = 1\,,\ S = 0$$

Termdinamikanın III qanununun daha çox yayılmış ifadəsi aşağıdakı kimidir: İstənilən maddə müəyyən müsbət entropiyaya malikdir, lakin mütləq sıfır temperaturunda bu entropiya sıfıra bərabər ola bilər. Ona görə də həmin temperaturda təmiz maddələr və düzgün kristallar üçün entropiyanın qiyməti eyni olur.

Maddələrin termiki xassələrinin mütləq sıfır yaxınlığında temperaturdan asılı olmaları sübut etdi ki, elə maşın qurmaq olmaz ki, o işci cismin mütləq sıfırı qədər soyudulmasında işləsin (III növ daimi mühərrikin qeyri-mümkünlüyü).

Termodinamikanın III qanunu I qanunun (*U* və *H* funksiyaları daxil edilib) və II qanun (S funksiyası daxil edilib) kimi ümumi xarakter daşımır. Bu qanun yalnız entropiyanın qiymətinin son aşağı həddini müəyyənləşdirir.

II. FAZA TARAZLIQLARININ TERMODİNAMİKASI.

II.1. Ümumi anlayışlar

Yalnız bir fazadan ibarət olan sistem homogen (qazlar qarışığı, həqiqi məhlul, təmiz kristal) bir neçə müxtəlif fazadan ibarət olan sistem isə heterogen sistem (çöküntü ilə məhlul, su və su buxarı və s.) adlanır. Faza heterogen sistemin bir hissəsi olub, müəyyən səthlə məhdudlanır və eyni bir fiziki xassələrlə xarakterizə olunur. Sistemlər bir fazalı, iki fazalı, üç fazalı və çox fazalı olurlar. Bundan başqa hər bir sistem bir və ya bir neçə maddələrdən təşkil oluna bilər. Əgər hər hansı maddə sistemdən ayrılıb ayrıca mövcud ola bilərsə, həmin maddə sistemi təşkil edən maddə adlanır. Fərdi maddələr sistemin fazalarını əmələ gətirirlər. Tarazlıq halında olan sistemin bütün fazalarının əmələ gəlməsi üçün lazım olan maddələrin minimal miqdarı sistemin komponentlərinin sayını müəyyən edir.

Asılı olmayan komponentlərin sayına görə termodinamiki sistemləri birkomponentli, ikikomponentli və s. sistemlərə ayırırlar. Məsələn, duzdan, sudan və bu duzun müxtəlif hidratlarından ibarət sistemlər ikikomponentli hesab olunurlar. Belə ki, bu hidratlar duzdan və sudan alına bilərlər. Mürəkkəb sistemlərdə asılı olmayan komponentlərin sayını təyin etmək üçün sistemdəki ümumi maddələrin sayından bu maddələri əlaqələndirən tənliklərin sayını çıxmaq lazımdır.

Termodinamikanın bu bölməsində vacib parametrlərdən biri də sistemin sərbəstlik dərəcəsi və ya variantlığıdır. Sistemin variantlığı elə intensiv hal parametrlərinin sayıdır ki, onları bir-birindən asılı olmadan dəyişdirdikdə tarazlıqda olan fazaların təbiəti və sayı dəyişməz qalır. Sistemləri termodinamiki sabitlik dərəcəsinə (C) görə invariant (C=0), monovariant (C=1), bivariant (C=2) və s. sistemlərə ayrılırlar.

Maddənin bir fazadan digərinə keçməsi faza keçidi (çevrilməsi) adlanır. Termodinamikada əsasən, tarazlıq halında olan heterogen sistemlərə baxılır:
bərk (1) ⇔ bərk (2); bərk ⇔ maye; bərk ⇔ qaz; maye (1) ⇔ maye (2); maye ⇔ qaz.
Tarazılıq halı üçün aşağıdakı şərtlər ödənilməlidir:

$$P' = P'' = ... = P^{\phi} \qquad \text{(II.1.)}$$

$$T' = T'' = .. = T^{\phi} \qquad \text{(II.2.)}$$

$$\mu' = \mu'' = .. = \mu^{\phi} \qquad \text{(II.3.)}$$

II.2. Hibbsin fazalar qaydası

Fərz edəki ki, sistem ϕ fazadan ibərətdir və onlardan hər biri *K* sayda komponentə malikdir. Həmçinin fərz edəki ki, sistemin parametrləri *P*, *T* və *c* (qatılıq)-dır. (II.1.)və (II.2.) tənliklərinə əsasən, *P* və *T* (iki parametr) sistemin bütün fazaları uçün eynidir. Bir fazanın tərkibini xarakterizə etmək üçün (*K-1*) sayda qatılıq, ϕ faza üçün isə ϕ(*K-1*) sayda qatılıq

məlum olmalıdır. Deməli, bu sistemin hal parametrlərinin ümumi sayı: ϕ (*K-1*)+*2* bərabər olmalıdır.

Hər bir komponentin qatılığı $(\phi-1)$ sayda, *K* sayda komponentin qatılıqları isə *K* (ϕ*-1*) sayda qarşılıqlı təsirlə əlaqələnirlər. Deməli, verilən sistemin sərbəstlik dərəcəsini təyin etmək üçün $[\phi(K-1)+2]$ asılı olmayan paramterlərin sayından bu paramterləri əlaqələndirən $[K(\phi-1)]$ tənliklərin sayını çıxmaq lazımdır:

$$C=\phi(K-1)+2-K(\phi-1)$$
$$C=K-\phi+2 \qquad \text{(II.4.)}$$

(II.4.) tənliyi fazalar qaydasının riyazi ifadəsidir. Bu qaydaya əsasən, sistemə *T* və *P* –dən başqa digər əlavə xarici qüvvələr (elektrik, maqnit) təsir etmirsə, onda termodinamiki sərbəstlik dərəcəsi bərabərdir: ümumi komponentlərin sayı çıxılsın fazaların sayı plyus iki.

Əgər sistemə n müxtəlif faktor təsir edirsə: $C=K-\phi+n$ (II.5.)

Əgər *T*=const və *P*=const onda (I.4.) - ə əsasən: $C=K-\phi$ (II.6.)

Əgər maye və onun buxarı heterogen tarazlıqdadırsa, onda (I.4.) tənliyində əlavə bir tənlik onların qatılıqlarını əlaqələndirən tənlik də nəzərə alınmalıdır:

$$C=K-\phi+1 \quad \text{(II.7.)}$$

Sərbəstlik dərəcəsinin qiyməti sıfırdan kiçik ola bilməz. Bu kəmiyyətin mənfi qiyməti o deməkdir ki, komponentlərin heç də hamısı bütün fazalarda tarazlıqlarda iştirak etmirlər.

II.3. Birinci və ikinci növ faza keçidləri

Birinci növ faza keçidi zamanı Hibbs enerjisinin temperatur və təzyiqə görə birinci (ola bilər ki, həm də ikinci) tərtib ölmələri sıçrayışla dəyişirlər:

$$-S=\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad \text{və} \quad V=\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$$

I və II fazalar arasında baş verən keçid zamanı $G'=f(T)$ və $G''=f(T)$ əyriləri faza keçidi temperaturunda kəsişirlər. Bu temperaturlar üçün

$$G'=G'' \quad \text{və} \quad dG=0 \quad \text{(II.8.)}$$

$T<T_{f.k.}$ olduqda $G'<G''$ (I faza daha davamlıdır);

$T > T_{f.k.}$ olduqda $G' > G''$ (II faza daha davamlıdır).

I növ faza keçidinə: ərimə-kristallaşma; qaynama-kondensləşmə; qovulma-sublimasiya keçidlərini, allotropik çevrilmələri misal göstərmək olar.

II növ faza keçidləri zamanı Hibbs enerjisinin temperatur və təzyiqə görə yalnız II tərtib törəmələri sıçrayışla dəyişir. Buna görə də C_P, α (həcmi genişlənmə əm-salı) və β (sıxılma) da sıçrayışla dəyişir:

$$C_P = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P; \quad \alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}\right) \quad \text{və} \quad \beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T$$

I növ faza keçidindən fərqli olaraq II növ faza keçidi zamanı hal parametrlərinin dəyişməsi zamanı *G* (həmçinin, birinci tərtib törəmələri *S* və *P*) fasiləsiz dəyişir. II növ faza keçidinə: ferromaqnit dəmir-paramaqnit dəmir; maye helium-ifrataxıcı keçidlərini misal göstərmək olar.

II.4. Birkomponentli sistemlər

Bu sistem üçün $C = K - \phi + 2$ tənliyinə əsasən *K=1* olduğuna görə $C = 3 - \phi$ olar. Buradan, bir komponentli sistemdə eyni zamanda maksimum 3 faza tarazlıqda ola bilər.

Əgər $\phi = 1$, onda, $C = 2$. Sistem bivariantlıdır;

$\phi = 2$, onda, $C = 1$. Sistem momnovariantlıdır;

$\phi = 3$, onda, $C = 0$. Sistem invariantlıdır.

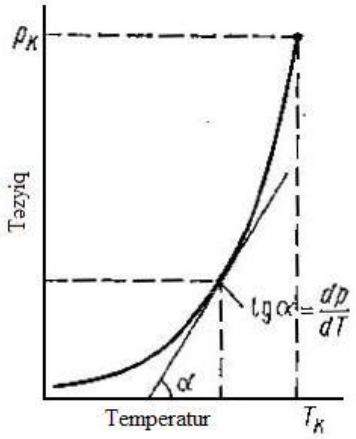
Deyilənlər yalnız davamlı fazalara aiddir. Metastabil fazalara isə aid deyil.

II.5. Bərk və maye cisimlərin buxar təzyiqi. Klauzius-Klapeyron tənliyi

Əgər təmiz maddə T=const şəraitində qapalı qabda yerləşirsə, onda onun (maye və ya bərk cismin) bir hissəsi qaz fazasına keçərək bu maddə ilə tarazlıqda olar. Bu buxar doymuş buxar, onun təzyiqi isə doymuş buxar təzyiqi temperaturundan asılıdır. Uyğun əyrilər buxarlanma (qaynama) və qovulma əyriləri adlanır (şəkil II.1.)

Buxarlanma əyriələri absis oxuna nəzərən qabarıq olduğundan istənilən maddənin buxar təzyiqinin temperatur əmsalı $\frac{dP}{dT}$ həmişə müsbət kəmiyyətdir. Bir komponentli sistemdə iki faza arasındakı tarazlıq Klauzius- Klayperon tənliyi ilə müəyyən olunur:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_2 - V_1)} \qquad \text{(II.9.)}$$



Şəkil II.1.Bərk və ya maye
maddənin dovmus buxar təzvidi

ΔH - verilmiş T və P- də faza keçidinin istiliyi, V_1 və V_2 fazaların həcmidir.

Sabit təzyiq və temperaturda bir maddənin iki fazası arasında tarazlıq şərti onların molyar *G*-nin eyni olmasıdır. Temperaturun *dT* və təzyiqin *dP* sonsuz kiçik dəyişməsi zamanı tarazlığın saxlanması üçün

$$dG_1 = dG_2 \quad \text{(II.10.)}$$

olmalıdır.

Birinci növ faza keçidi zamanı (xüsusi halda aqreqat çevrilmə zamanı) sistem qapalı olur, belə ki, sabit *P* və *T*- də maddənin bir fazadan digərinə *dn* molunun keçməsi sistemin ümumi kütləsini dəyişmir.

(I.90.) tənliyini 1 və 2 fazaları üçün yazaq:

$$dG_1 = V_1 dP - S_1 dT$$

$$dG_2 = V_2 dP - S_2 dT$$

Bunları (II.10.) tənliyində nəzərə alsaq:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{\Delta S}{V_2 - V_1} \qquad \text{(II.11)}$$

ΔS -dönər keçid zamanı entropiyanın dəyişməsidir (məsələn, I fazadan II fazaya 1 mol maddə keçdiyi zaman). Onda:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \qquad \text{(II.12)}$$

$\Delta H - T$ temperaturunda molyar faza keçidi istiliyidir. (II.12) tənliyini (II.11)- də nəzərə alsaq,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_2 - V_1)} \qquad \text{(II..13)}$$

Kritik temperaturda çox uzaq hallarda: 1) maye fazanın həcmini qaz fazasının həcminə nisbətən nəzərə almamaq olar; 2) aşağı təzyiqli buxarı ideal qaz kimi qəbul etmək olar.

$$PV_2 = RT \qquad V_2 = \frac{RT}{P}$$

Bunları axırıncı (II..13) tənliyində nəzərə alsaq:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \frac{RT}{P}}$$

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{bux}}{RT^2} \quad \text{(II.14)}$$

ΔH_{bux}-mayenin molyar buxarlanma istiliyidir.

(II.14) tənliyi Klauzius-Klayperon tənliyidir. Bu tənlik bərk-buxar faza tarazlığı üçün də istifadə oluna bilər (bu zaman $\Delta H_{bux.}$ əvəzinə ΔH_{qovma} olmalıdır).

<u>Klauzius-Klapeyron tənliyinin inteqrallanması.</u> Əgər qəbul etsək ki, kiçik temperatur intervalında $\Delta H_{bux.}$ (və ya ΔH_{qovma}) temperaturdan asılı deyil, onda (II.14) tənliyini inteqrallasaq:

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{bux}}{RT} + const \qquad \text{(II.15)}$$

$T = T_{qay}$ və $P = 1$ atm. olduqda (II.15)-dən:

$$\frac{\Delta H_{bux}}{T_{qay}} = const \cdot R = \Delta S_{bux}$$

və ya:

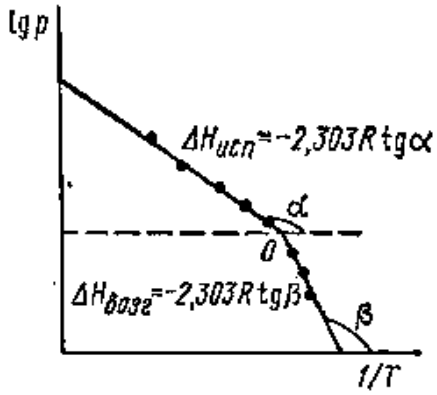
$$const = \frac{\Delta S_{bux}}{R}$$

ΔS_{bux} -1 mol buxar əmələ gəldikdə entropiyanın dəyişməsidir.

Bunu (II.15) tənliyində nəzərə alsaq: $\ln P = \frac{\Delta H_{bux}}{RT} + \frac{\Delta S_{bux}}{R}$ (II.16.)

və ya: $\ln P = \frac{\Delta H_{bux}}{2{,}303RT} + \frac{\Delta S_{bux}}{2{,}303R}$ (II.16.a)

(II.16.a) tənliyinə görə təcrübi nəticələrə əsasən, ΔH_{bux} və ΔS_{bux} təyin etmək olar. (II.15) tənliyinin qrafiki təsviri (II.2.) şəklində verilmişdir. Böyük temperatur intervalında (50-100^0 C) ΔH sabit deyil. Bu hallarda (II.14) tənliyini inteqrallamaq üçün C_P -nin temperatur asılılığını nəzərə almaq lazımdır.



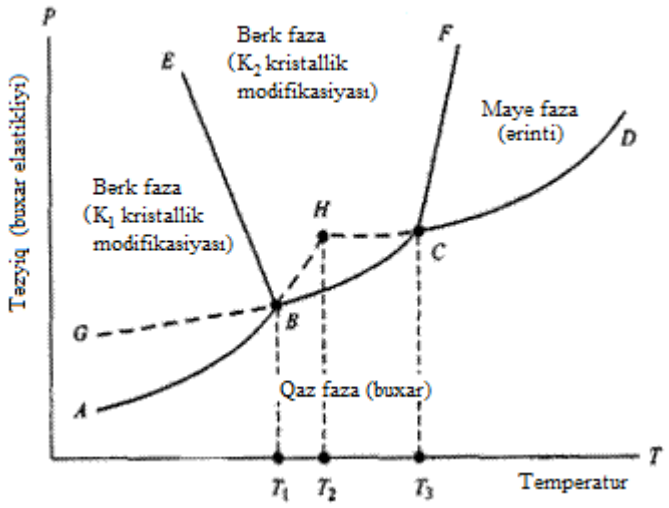
Şəkil II.2.Maddənin doymuş buxar təzyiqinin loqarifminin temperaturun tərs qiymətindən asılılığı (*O* nöqtəsi ərimə temperaturudur)

II.5.Hal diaqramları

Tarazlıqda olan sistemlərin tədqiqi zamanı fiziki-kimyəvi analizin əsas məqsədi sistemin halını xarakterizə edən parametrlər arasındakı əlaqələri müəyyənləşdirməkdən, parametrlərin verilmiş qiymətlərində tarazlıqda olan fazaların tərkibini müəyyənləşdirməkdən ibarətdir. Bu asılılıqlar iki formada təsvir edilə bilərlər: tənliklər şəklində analitik formada və ya müvafiq qrafiklər formasında. Bu qrafiklər termodinamiki hal diaqramları adlanırlar.

Termodinamiki diaqramlarda koordinat oxları üzrə termodinamiki parametrlər və ya hal funksiyaları qeyd edilir. Əgər diaqramın tərtibində xassə kimi temperatur götürülürsə onda qrafikdə alınan həndəsi obraz hal diaqramı və ya faza diaqramı adlanır. Mahiyyətcə hal diaqramı hal parametrlərinin verilən qiymətlərində sistemdə mövcudluğu mümkün olan bütün tarazlıq hallarının qrafiki təsviridir. Bu baxımdan hal diaqramında götürülmüş istənilən nöqtə konkret fiziki-kimyəvi mənaya malikdir. Belə ki, hər bir nöqtə maddənin müvafiq halını xarakterizə etməklə bu halın parametrlərinin ədədi qivmətlərini verir. Belə nöqtə fiqurativ nöqtə adlanır.

Birkomponentli sistemlərin hal qiaqramlarının sxematik quruluşu Bu quruluş aşağıdakı elementlərdən təşkil olunmuşdur: koordinat oxları, buxarın təzyiq (uşuculuq) xətləri (sərhəd xətləri), ayrı-ayrı fazaların davamlı mövcudluq oblastları, üçlü nöqtələr.



Şəkil II.3. Birkomponentli sistemlərin sxematik hal qiaqramları

şəkil II.3. – də iki polimorf modifikasiyaya-aşağıtemperaturlu K_1 və yüksəktemperaturlu K_2 modifikasiyalarına malik olan K komponentindən ibarət birkomponentli sistemin ümumi hal diaqramı verilmişdir. Müvafiq ölçmələrin çətinliyi ilə əlaqədar olaraq ordinat oxunda sadəcə olaraq konkret qiymətlər yox, yalnız təzyiqin (uçuculuğun) dəyişmə istiqaməti göstərilir.

Hal diaqramlrının əsas elementləri sərhəd xətləri adlandırılan buxarın təzyiq xətləridir (AB,BC, CD, BE, CF). Bu xətlər diaqramı elə oblastlara bölürlər ki, o oblastların hər birində fazalardan biri dayanıqlı şəkildə mövcud olur. ABCD xəttindən aşağıda qaz fazanın, ABE xəttindən solda K_1-in, EBCF xəttindən yuxarıda K_2-nin, FCD-dən yuxarıda mayenin (ərintinin) davamlı mövcudluq oblastları yerləşir. Bütün bu oblastlarda sistem birfazalıdır və fazalar qaydasına görə həmin oblastlar bivariantlıdırlar. Sərhəd xətləri üzrə iki faza

tarazlıqda olur: bərk faza K_1–buxar (AB); bərk faza K_2–buxar (BC); maye–buxar (CD); bərk faza K_1–bərk faza K_2(BE); bərk faza K_2–maye(CF). Bu xətlər üzərində istənilən nöqtədə sistem monovariantlıdır. Buradan belə çıxır ki, tarazlıq halının saxlanması şərtində istənilən fiqurativ nöqtə yalnız müvafiq sərhəd xətti boyunca yer dəyişə bilər.
Diaqramdan görünür ki, hər bir oblastda yalnız bir faza davanıqlı mövcud ola bilər. Lakin təcrübə göstərir ki, hər hansı polimorf modifikasiyanın dayanıqlı oblastında metastabil vəziyyətdə digər modifikasiyalar da mövcud ola bilər. Məsələn, əgər K_2 modifikasiyasının buxar təzyiqi əyrisi (BC) K_1 modifikasiyasının davamlılıq oblastına tərəf uzadılsa onda BG qırıq xətti metastabil vəziyyətdə olan K_2 modifikasiyasının buxar təzyiqinin temperatur asılılığını ifadə edəcəkdir. Ümumiyyətlə hal diaqramlarında metastabil fazalara aid əyrilər qırıq xətlərlə göstərilirlər. B və C üçlü nöqtələrində üç faza tarazlıqda olur və buna görə də fazalar qaydasına görə bu nöqtələrdə sistem invariantdır. C üçlü nöqtəsinə aid olan T_3 temperaturu üçfazalı sistemdə K_2 kristallik modifikasiyasının əriməsini xarakterizə edir.
İki tip polimorf çevrilmə mövcuddur: enantiotrop (dönər) və monotrop (qeyri-dönər). Şəkilində təsvir edilən çevrilmələr enantiotrop (dönər) çevrilmələrə aiddir. Müəyyən edilmişdir ki, verilən temperatur oblastında metastabil modifikasiyalar üzərində buxar təzyiqi davamlı modifikasiyalar üzərində buxar təzyiqindən çoxdur. Müvafiq əyrilərin kəsişmə nöqtəsinə uyğun gələn temperatur ya fazaların tarazlıq və ya qeyri-tarazlıq çevrilmələrini ($T_{çevr.}$) va da onların ərimə temperaturlarını ($T_{ərimə}$) xarakterizə edir. Enantiotrop çevrilmələr istənilən istiqamətdə dönər ola bilərlər.

II.6. Bir komponentli sistemlərin hal diaqramı

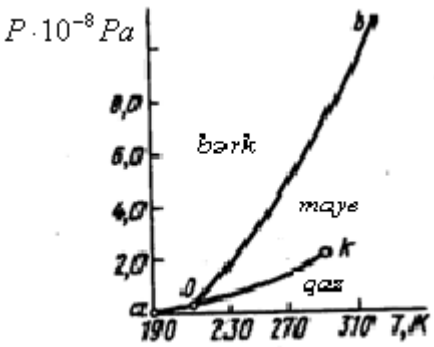
Bir komponentli sistemlərin halını xarakterizə etmək üçün hal diaqramı qurulur ki, bu zaman üç koordinat oxlarında R, T və V hal parametrləri götürülür (fəza diaqramı). Adətən, praktikada P-T müstəvi diaqramından istifadə edilir.

Kurnakov hal diaqramının köməyi ilə analizin əsasını təşkil edən iki hal müəyyən etmişdir:

1. Hal paramterlərinin fasiləsiz dəyişməsi z-amanı ayrı-ayrı fazaların xassələri əsiləsiz dəyişir (fasiləsizlik, kəsilməzlik prinsipi). Əgər hal paramterlərinin dəyişməsi zamanı mövcud fazalardan birinin və ya bir neçəsinin yox olması və ya yeni fazanın yaranması baş verirsə, onda sistemin xassəsi sıçrayışla dəyişir.
2. Tarazlıq zamanı hər bir faza və ya fazalar toplusuna müstəvi (bir faza), xətt (iki fazanın tarazlığı) və ya nöqtə (üç fazanın tarazlığı-üçlü nöqtə) uyğun gəlir. Bu hal uyğunluq prinsipi adlanır.

P-T diaqramları molyar həcm fazaları haqqında məlumat vermir, bunun üçün fəza diaqramlarının digər proyeksiyalarından istifadə edirlər: P-V və ya T-V.

Karbon - 4 - oksidin hal diaqrammı. Göründüyü kimi diaqram üç oblasta ayrılmışdır və bunlarda CO_2 bərk, maye və ya qaz halında davamlıdır. Sistemlərin halının mövcudluq şərtini göstərən üç oblastın hər birinin daxilindəki istənilən fiqurativ nöqtə bir fazalı sistemin birvariant olduğunu göstərir:C=3-1=2



Şəkil II.4. CO_2-nin hal diaqramı

Başqa sözlə iki fazanın tarazlıqda olduğu aO, bO və kO xətləri üzərində sistem monovariantdır, belə ki, və bu halda yalnız bir parametr sərbəst dəyişə bilər:

aO xətti: $CO_2(b) \Leftrightarrow CO_2(q)$ (qovulma xətti);

bO xətti: $CO_2(b) \Leftrightarrow CO_2(m)$ (ərimə xətti);

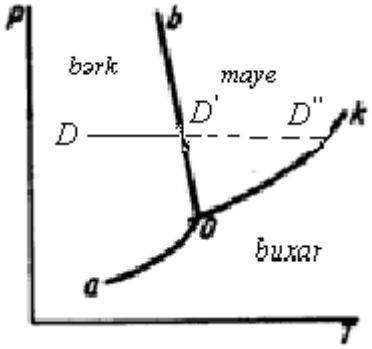
kO xətti: $CO_2(m) \Leftrightarrow CO_2(q)$ (buxarlanma xətti)

K-kritik nöqtədir və bu nöqtədə maye və qazın termodinamiki xassələri eynidir.

O nöqtəsi üçlü nöqtə adlanır və bu nöqtədə sistem invariantdır: C=3-3=0 ($T = 216.55K$ və $P = 5{,}18 \cdot 10^5 Pa$).

Maye CO_2 yalnız yüksək təzyiqlərdə alınır, belə ki, atmosfer təzyiqində $CO_2(b) \Leftrightarrow CO_2(q)$ keçidi baş verir.

<u>Suyun hal diaqrammı.</u> Bu diaqram şəkil II.5. - də təsvir edilmişdir. Yuxarıda qeyd edildiyi kimi diaqramın hər bir nöqtəsi tarazlıqda olan sistemin (*P,T*) şərtini göstərir. Hər bir oblastda *C*=2, belə ki, bu halda fazaların sayını dəyişmədən *P* və *T*-ni sərbəst dəyişmək olar. *AO, BO, KO* sərhəd xətləri üzrə iki faza tarazlıqda olur və bu xətlərdə: *C*=1. Ona görə də temperaturu sərbəst dəyişdikdə təzyiq elə dəyişməlidir ki, iki faza arasındakı tarazlıq saxlanılsın. *P*- nin *T*-dən asılılığı Klauzius-Klayperon tənliyi ilə müəyyən olunur (tarazlıq halında).



Şəkil II.5. Suyun hal diaqramı

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{f.k.}}{T_{f.k.} \cdot \Delta V}$$

$\Delta H_{f.k.}$ - faza keçidi entrapiyası;

ΔV - faza keçidi zamanı həcm dəyişməsidir.

AO xətti bərk və buxar fazalar arasındakı tarazlığı xarakterizə edir. Bu fazalar arasındakı keçid sublimasiya və ya qovulma adlanır. bu keçid üçün Klauzius-Klayperon tənliyibelədir:

\

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_S}{T(V_{bux.} - V_{bark})} > 0$$

Tərsinə çevrilmə zamanı ΔH və ΔV öz işarəsini dəyişir və nəticədə $\frac{dP}{dT}$ qovulmada olduğu kimi müsbət olur.

KO xətti maye-buxar tarazlığını xarakterizə edir. Bu proses üçün:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_V}{T(V_{bux} - V_m)} > 0$$

Bu halda baş verən faza çevrilməsi buxarlanma və kondensasiya adlanır. Ərimə və bərkimə zamanı (*OB* xətti) ΔH və ΔV həm eyni, həm də müxtəlif işarəli ola bilər, ona görə də iki haldan fərqli olaraq, $\frac{dP}{dT}$ mənfi və müsbət ola bilər (verilən diaqramda $\frac{dP}{dT} < 0$).

Ərimə temperaturundan fərqli olaraq, qaynama temperaturu təzyiqdən güclü asılıdır, bu isə bərk ⇔ buxar və maye ⇔ buxar keçidlərində bərk maye keçidinə nisbətən ΔV - nin böyük olması ilə əlaqədardır.

O nöqtəsində C=3 *F* tənliyinə əsasən sistem invariantdır. Şəkildə göstərildiyi kimi su üçün bu nöqtə aşağıdakı koordinatlara malikdir: P=4,58 tor və T=0,0098^0 C. Bu koordinatlar maddənin fundamental sabiti adlanır (bu halda su üçün).

Sistemə sabit təzyiq şəraitində istilik verdikdə onda baş verən dəyişikliklərə baxaq. İlkin nöqtə kimi *D* nöqtəsini götürək. *P* = const olduqda sistemə istilik verdikdə D fiqurativ nöqtəsi horizontal xətt üzrə sağa sürüşəcək. D' nöqətsində ərimə başlanır və sistemin həcmi dəyişir. Bu zaman D' nöqətsi *P-T* müstəvisinə perpendikulyar xətt üzrə sürüşəcək (ikiölçülü diaqramda bunu görmək olmur). Bərk maddənin (buzun) hamısının mayeyə keçməsindən sonra D'-in sağa sürüşməsi hiss olunacaq. D'' nöqtəsində maddə buxarlanmağa başlayır və bu halda da müstəvi diaqramda maddənin hamısı buxarlandıqdan sonra D'' sağa sürüşəcək. Temperatur artdıqca ΔH_V azalır və kritik temperatur adlanan nöqtədə $\Delta H_V = 0$. Bu halda maye və buxarın molyar həcmləri arasındakı fərq itir.

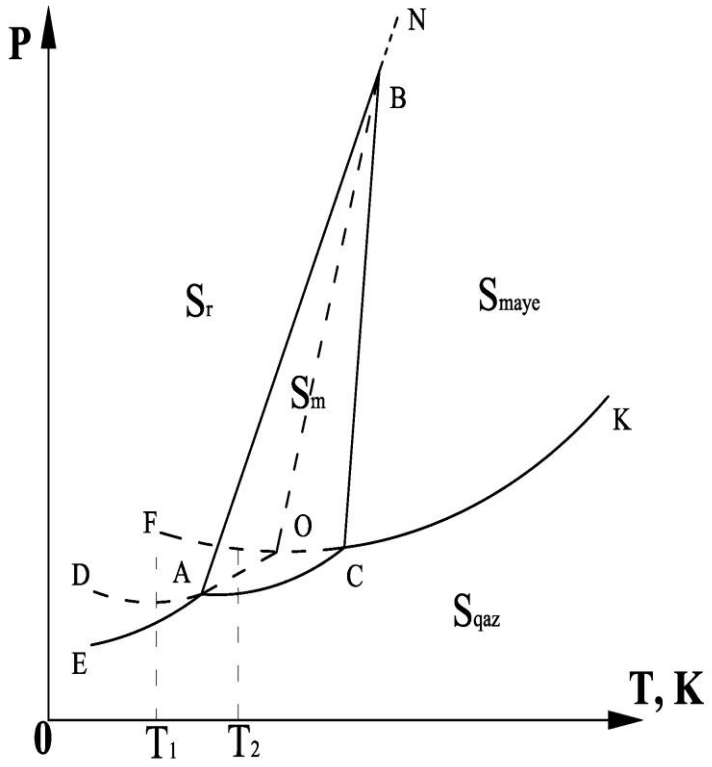
Kükürdün hal diaqramı. Bir sıra maddələr bərk halında müxtəlif modifikasiyalar şəklində mövcud ola bilər. Təbiidir ki, müvafiq hal diaqramlarında bu modifikasiyaların mövcudluğunu göstərən oblastlar müşahidə olunmalıdır. Bunu kükürdün hal diaqramının misalında nəzərdən keçirək. Kükürd iki kristallik rombik (alfa forma, sıxlığı 2,07 q/sm^3); monoklinik (beta forma, sıxlığı 1,96 q/sm^3) və plastik-amorf modifikasiyaları şəklində olur. Kristallik kükürd suda həll olmayan sarı bərk maddədir. Plastik kükürd rezin kimi dartıla bilən olub, tünd rənglidir. Onu almaq üçün kristallik kükürd qaynayana qədər qızdırılır və sonra soyuq suya tökdülür. Bunlardan əlavə, Mutman 1890-cı ildə kükürdün qamma-monoklinik formasının da mövcud olduğunu göstərmişdir. Bu formanı 423^{0}C temperatura qədər qızdırılmış kükürd ərintisinin tədricən soyudulması və ya kükürdün etanolda (və s. müvafiq həlledicilərdə) qatı, qaynar məhlullarının soyudulması yolu ilə alırlar. Qamma-kükürd otaq temperaturunda tədricən rombik modifikasiyaya keçir. Kükürd buxarlarının rəngi onların tırkibində müxtəlif formaların miqdari nisbətindən asılılı olaraq dəyişə bilər.

Yalnız ərimə temperaturlarına yaxın temperaturlarla kifayətlənsə kükürdün müvafiq stemlərdə mövcud olan formaları rombik ($S_{romb.}$) və monoklinik ($S_{monok.}$) formalardır. Şəkil I.-də kükürdün sxematik hal diaqramı verilmişdir. Əgər təbiətdə ən çox rast gəlinən rombik kükürdü 365,65K-dən (şəkil I.. A nöqtəsi) yuxarı temperaturda qızdırdıqda o tədricən monoklinik formaya keçir Soyudulma zamanı tərsinə proses reallaşır. Deməli, 365,65K temperaturunda bu iki forma tarazlıqda olur və bu qarşılıqlı çevrilmə polimorf çevrilmə adlanır.

$$S_{romb.} \Leftrightarrow S_{monok.} \text{ (polimorf çevrilmə)}$$

Bu keçid zamanı həcmin dəyişməsi baş verir. Bu onunla əlaqədardır ki, bu iki forma yuxarıda qeyd edildiyi kimi, bir-birindən sıxlıqlarına görə fərqlənirlər: Bu səbəbdən tarazlığın sürüşmə prinsipinə görə (Le-Şatelye prinsipi) təzyiq artdıqda keşid temperaturunun qiyməti daha yüksək temperaturlara tərəf sürüşməlidir. Təcrübə göstərir ki, təzyiqin qiyməti 1 bar artdıqda keçid temperaturu təxminən 0,05^0 artır.
Şəkildəki bütöv xətlər diaqramı dörd oblasta ayırır. Bu oblastlar buxarın, mayenin və iki kristallik modifikasiyanın ($S_{romb.}$ və S_{monok}) tarazlıq halında möcud olma şəraitlərinə uyğun gəlirlər. Şəkildən:
Kükürdün tarazlıqda mövcudluğu mümkün olan fazalarının sayı 4: S_r, S_m, S_{maye}, S_{buxar}
Oblastlar (fazaların sayı = 1):
EABN–dən solda: rombik kükürd
ABC üçbucağı daxilində: monoklinik kükürd
EACK–dən aşağı: buxar(qaz)
NBCK–dən sağda : maye
Diaqramın ayrı-ayrı xətləri müvafiq iki fazanın tarazlığını ifadə edirlər.
Xətlər (fazaların sayı = 2):
AB: rombik kükürd ↔ monoklinik kükürd
CB: monoklinik kükürd ↔maye
AC: monoklinik kükürd ↔ buxar(qaz)
EA: rombik kükürd ↔ buxar(qaz)
BN: rombik kükürd ↔ maye

CK: maye ↔ buxar(qaz)



A: T = 365,65 K
p = 0,496 Pa
C: T = 392,45 K
p = 3,346 Pa
B: T = 424,15 K
p = $1{,}305 \cdot 10^8$ Pa
o: T = 385,95 K
p = 2,67 Pa

Şəkil II.6. Kükürdün sxematik hal diaqramı

Xətlər üzrə sistem birvariantlıdır: C=1-2+2=1 Diaqramdakı qırıq xətlər sistemdə metastabil fazaların mövcud olmasının mümkünlüyünü əks etdirir. Bu fazalar sistemdə temperaturun kəskin dəyişməsi zamanı yaranırlar. Bütöv xətlərin davamları olan bu qırıq xətlər kristalların müvafiq metastabil formalarının təzyiqininin temperatur asılılığını göstərir:

AO – ifrat qızmış rombik kükürdün sublimasiya xətti
BO – ifrat qızmış rombik kükürdün ərimə xətti
CO – ifrat soyudulmuş maye kükürdün buxarlanma xətti

<u>Üçlü nöqtələr</u>:

A: S_r ↔S_m ↔ buxar(qaz)
B: S_r ↔S_m ↔ maye
C: S_m ↔ maye ↔ buxar(qaz)

Bu diaqramda dördüncü üçlü nöqtə S_r ↔ buxar ↔ maye şərtinə cavab verməlidir (*O* nöqtəsi). Dəqiq deyilsə, bu nöqtədə ifrat qızdırılmış rombik kükürd, ifrat soyudulmuş maye kükürd və monoklinik kükürdlə tarazlıqda olan buxara görə ifrat doymuş buxar tarazlıqda olmalıdır.

Lakin bu nöqtədə $S_r \rightarrow S_m$ keçidi mümkündür və bu səbəbdən həmin tarazlıq əhəmiyyətli dərəcədə metastabildir, yəni davamsızdır. Bu sistemdə heç bir halda $S_r \leftrightarrow S_m \leftrightarrow$ maye $\leftrightarrow$ buxar(qaz) tarazlığı fazalar qaydasına görə reallaşa bilməz, çünki bu halda sistemin sərbəstlik dərəcəsinin qiyməti mənfi alınır: C=1–4+2= –1.

Bu diaqramda EA, AC və CK xətləri müvafiq olaraq $S_{romb.}$, $S_{monok.}$, S_{maye} üzərində doymuş buxar təzyiqlərinin temperaturdan asılılıq əyriləridir. CB və BN xətləri müvafiq olaraq $S_{monok.}$ və $S_{romb.}$-in ərimə temperaturlarının xarici təzyiqdən asılılıq əyriləridir. $S_{romb.}$-in davamlılıq oblastı EA, AB və BN xətləri ilə məhdudlaşır. S_{monok}-.in davamlılıq oblastı CB, CA və AB xətləri ilə məhdudlaşır. Maye fazanın mövcudluq oblastı BC və BN xətlirindən sağda, CK xəttindən yuxarıda, buxar (qaz) kükürdün davamlılıq oblastı isə EA, AC və CK xətlərindən aşağıda yerləşir.

Rombik kükürdün monoklinikə keçməsi çox ləng baş verir. Buna görə də qızdırma sürətlə aparıldıqda polimorf çevrilmə temperaturundan (365,65K) yuxarı temperaturlarda da rombik kükürd möcud ola bilər. Bu halda deyilir ki, rombik kükürd metastabil haldadır. Digər sözlə, diaqramda metastabil üçlü nöqtə kükürdün bir kristallik modifikasiyasının digərinə keçmə prosesinin çox kiçik sürətə malik olması nəticəsində əmələ gəlir. Hal diaqramından görünür ki, əsas üçlü nöqtə olan C nöqtəsində (bu nöqtədə tarazlıqda olan bütün fazalar ayrı-ayrı aqreqat hallarında olurlar) rombik kükürd eyni zamanda maye (ərinti) və buxar ilə tarazlıqda olmur.

Kükürdün allotropik davamlı kristallik modifikasiyalarının mövcud olması həmin elementin S_2 molekulundakı S–S əlaqələsi ilə müqayisədə daha davamlı olan – S – S – əlaqələrindən ibarət, ziqzaq quruluşlu homozəncir yarada bilmək qabiliyyəti ilə əlaqədardır. Kükürdün standart şəraitdə davamlı olan $\alpha -$ rombik modifikasiyası tac formasında olan tsiklik S_8 molekullarından təşkil olunmuşdur. Həmin molekulda S – S əlaqəsinin uzunluğu 2,06 A^0, valent bucağı 108^0 (tetraedrik əlaqəyə yaxın) təşkil edir. Tədricən qızdırıldıqda $\alpha -$kükürd $\beta -$kükürdə keçir. $\beta -$kükürd eyni tərkibə malik olsa da (S_8), onun molekullarının fəzada yerləşməsi $\alpha -$kükürddən fərqlidir. Otaq temperaturunda vaxt keçdikcə istisna olmadan kükürdün bütün modifikasiyaları ən stabil olan $\alpha -$ rombik modifikasiyaya çevrilir.

O nöqtəsinə uyğun gələn təzyiq və temperaturda hər üç fazanın kimyəvi potensialları eyni olur. Məhz bu səbəbdən termodinamiki cəhətcə davamsız olan üç faza birlikdə nisbi davamlılığa malik metastabil sistem əmələ gətirirlər. Bu halda metastabillik ondan ibarətdir ki, bu üç fazadan heç biri digərinə keçmir. Lakin bu sistem çox qaldıqda və ya ona monoklinik kükürd kristalları əlavə edildikdə hər üç faza verilən şəraitdə termodinamiki cəhətcə yeganə davamlı olan monoklinik kükürdə keçirlər. Əlavə edək ki, diaqramlarında metastabil üçlü nöqtələr müşahidə olunan yalnız o maddələrdir ki, onlar bir neçə kristal modifikasiya əmələ gətirə bilirlər. *OA*,*OB* və *OC* xətlərinə uyğun gələn faza tarazlıqları da metastabil xarakter daşıyır.

Əgər tempetaturun yüksəldilməsi ilə bir kristallik faza digərinə keçməlidirsə onda davamlı tarazlıq temperaturundan yuxarı temperaturda sistemin ifrat qızması müşahidə oluna bilər. Bu hadisə bir kristallik modifikasiyanın digərinə keçmə prosesinin energetik səddə malik olması ilə əlaqədardır. Belə hallarda ifrat qızmış modifikasiya həmin temperaturda müəyyən qədər saxlanılır və bu müddətdə yeni kristal qəfəsin formalaşması başa çatır. Əgər kristalların temperaturu ərimə temperaturuna çatıbsa onda sonradan istiliyin verilməsi qəfəsin ani olaraq dağılmasına səbəb olur.

Rombik kükürdün və monoklinik kükürdün kimyəvi potensialları tarazlıqda olduqları buxarların tarazlıq təzyiqləri vasitəsilə ifadə oluna bilər:

$$\mu_r = \mu^o + RT \ln p_r \qquad \text{və} \qquad \mu_m = \mu^o + RT \ln p_m.$$

μ^o –in qiyməti hər iki modifikasiya eyni olduğu üçün buxar təzyiqinin qiyməti daha çox olan modifikasiyanın kimyəvi potensialı da çox olacaqdır.
Rombik kükürdün buxar təzyiqi əyrisi *EAO* ilə monoklinik kükürdün buxar təzyiqi əyrisi *DAC* A nöqtəsində (365,65K) kəsişirlər. Bu nöqtə maye üzərində buxar təzyiqi əyrisindən (KCO) aşağıda yerləşir. 365,65K temperaturundan aşağı temperaturlarda monoklinik kükürdün buxar təzyiqi rombik kükürdün buxar təzyiqindən çoxdur. Ona görə də məsələn hər hansı bir T_1 temperaturunda öz-özünə reallaşan $S_r \rightarrow S_m$ keçidi mümkün olur.
365,65K temperaturundan yuxarı hər hansı bir T_2 temperaturunda rombik kükürdün buxar təzyiqi daha çox olduğundan çevrilmə prosesi artıq əks istiqamətdə gedir: $S_m \rightarrow S_r$

II.7.Birkomponentli sistemlərdə enantiotrop və monotrop faza keçidləri

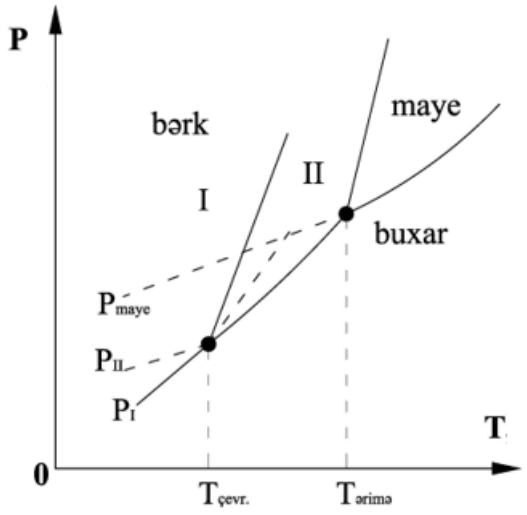
Əvvəldə qeyd edildiyi kimi, şəraitdən asılı olaraq eyni bir bərk maddə müxtəlif modifikasiyalarda kristallaşa bilər və bu hadisə polimorfizm adlanır. Başqa sözlə, polimorfizm hər hansı bir maddənin xarici şəraitin dəyişməsi nəticəsində öz kristal quruluşunu dəyişdirməsidir. Polimorfizm hadisəsi 1821-ci ildə Mitçerlix tərəfindən kəşf edilmişdir. Bundan sonra Osvald tərəfindən eyni bir tərkibə malik birləşmənin kristallik modifikasiyalarının nisbi davamlılıq nəzəriyyəsi (prinsipi) irəli sürülmüşdür. Pillələr qaydası adlanan bu prinsipin əsasında kristallaşma prosesində daha yüksək sərbəst enerjili fazadan daha aşağı enerjili fazaların əmələgəlmə ardıcıllığını müəyyənləşdirən nəzəri təsəvvürlər durur. Bu qaydaya görə hər hansı forma ümumi kristallaşma prosesində yalnız öz qarşısında duran energetik səddi dəf etdikdən sonra enerjisi daha az olan polimorf formaya keçir. Bu mürəkkəb, mərhələli proses nəticədə ən davamlı kristallik modifikasiya alınana qədər davam edir.

Karbon, silisium, fosfor, kükürd, dəmir, buz, kvars, kalsium karbonat və s. kimi maddələrdə polimorfizm mövcuddur. Müəyyən edilmişdir ki, əgər yüksək temperaturlu modifikasiya aşağı temperaturlu modifikasiyaya çevrilirsə adətən kristalın ilkin xarici forması (morfologiyası) saxlanılır. Bu zaman təbiidir ki, kristalın daxili quruluşunda dəyişikliklər baş verir. Daxili quruluşun dəyişməsinə baxmayaraq keçid nəticəsində kristalın xarici formasının saxlanması paramorfoza adlanır. β–kvars, kalsit və s. maddələrdə paramorfoza müşahidə edilir.

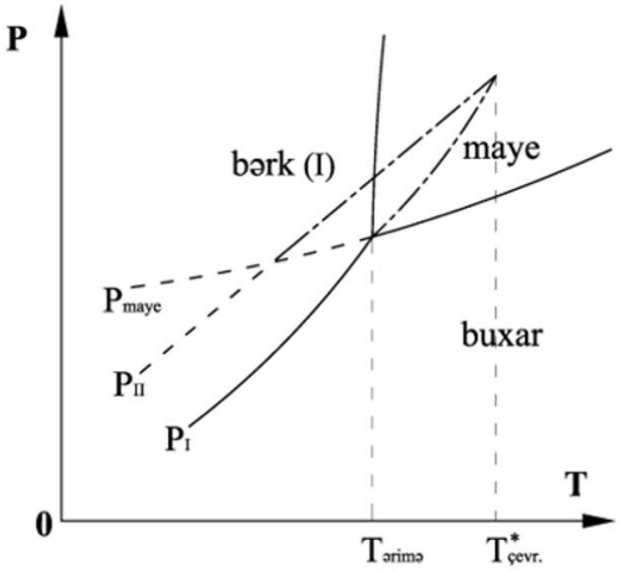
Polimorf keçdin iki tipi mövcuddur–enantiotrop və monotrop. Əgər maddənin hər iki modifikasiyası özünün davamlılıq oblastına malikdirsə, həmçinin temperatur və təzyiqin müəyyən qiymətlərində bu iki modifikasiya arasında dönər xarakterli çevrilmə mümkündürsə onda belə çevrilmə *enantiotrop* çevrilmə adlanır. Belə çevrilməyə misal olaraq rombik α–kükürdlə monoklinik β–kükürdün bir-birinə çevrilməsini (95,4^{0}C); α-kvars $\leftrightarrow$ β-kvars (575^{0}C); nefelin ($NaAlSiO_4$)$\leftrightarrow$karneqiit (1248^{0}C) və digər çevrilmələri göstərmək olar. Əgər bir modifikasiyanın digərinə çevrilməsi zamanı tərsinə proses mümkün deyilsə onda belə çevrilmə *monotrop* çevrilmə adlanır. Monotrop çevrilməyə rombik araqonitin ($CaCO_3$) kalsitə çevrilməsini (410^{0}C); ağ fosfor $\rightarrow$ qırmızı fosfor (44^{0}C) və s. çevrilmələri misal göstərmək olar.

Şəkil II.7.-də birkomponentli sistemdə enantiotrop və monotrop şevrilmələrin tipik hal diaqramları təsvir edilmişdir. Bu şəkillərdə bütöv xətlərlə davamlı modifikasiyalar, qırıq xətlərlə isə davamsız (metastabil) fazalar üzərində doymuş buxar təzyiqi əyrilərinin temperatur asılılığı verilmişdir.

Hər iki şevrilmə forması üçün ümumi olan cəhət kimi qeyd etmək olar ki, I və II kristallik modifikasiyalar üzərində buxar təzyiqi əyriləri maye fazalar üzərində təzyiq əyriləri ilə kəsişəndən sonra davam etmirlər. Bu təcrübi fakt ərimə prosesində kristal quruluşun dağılması ilə izah oluna bilər. Başqa sözlə, bu kristallik modifikasiyalar ifrat qızdırıla bilməzlər. Digər tərəfdən polimorf çevrilmələr zamanı belə ifrat qızma bir tip kristal qəfəsin digərinə yenidən kristallaşması nəticəsində müşahidə oluna bilər (misal kimi şəkil II.7.-də $T_{çevr.}$ nöqtəsindən sonra I modifikasiyanın qırıq xətli əyrisini göstərmək olar).

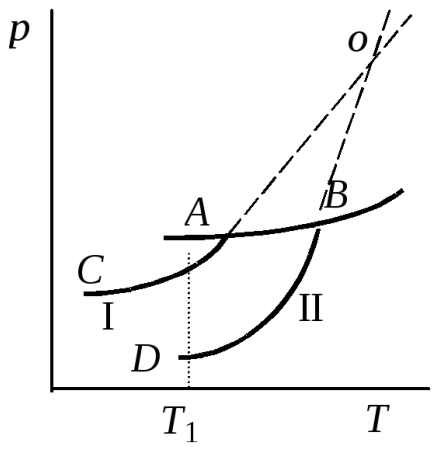


Şəkil II.7. Enantiotrop çevrilmələrə malik birkomponentli sistemin hal diaqramı

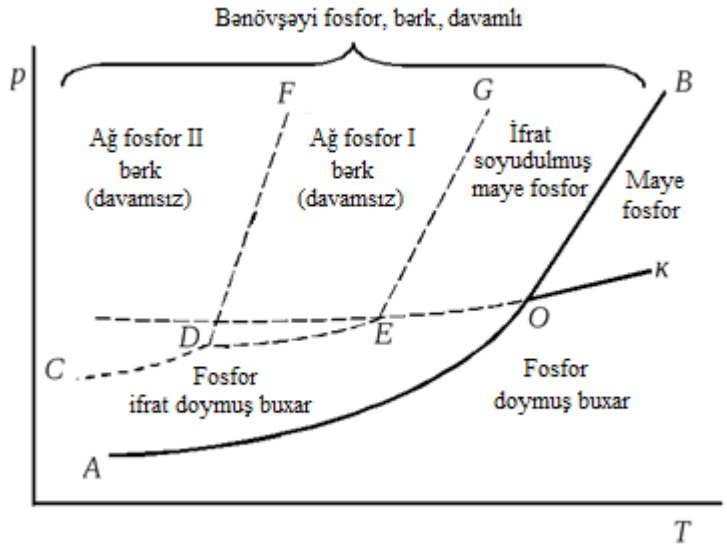


Şəkil II.8. Monotrop çevrilmələrə malik birkomponentli sistemin hal diaqramı

Elə hallar olur ki, hər iki kristallik modifikasiyanın buxar təzyiqlərinin temperaturdan asılılıq əyriləri maye üzərində buxar təzyiqi əyrisindən yuxarıda kəsişməli olurlar(şəkil II.9.).



ŞəkilII.9. Monotrop çevrilmələrdə buxar təzyiqinin temperaturdan asılılıq sxemi



Şəkil II.10. Fosforun sxematik hal diaqramı

Kristalları ərimə temperaturlarından yuxarı temperatura qədər qızdırmaq mümkün olmadığından bu modifikasiyalar müvafiq olaraq *A* və *B* nöqtələrində əriyirlər. Diaqramdan göründüyü kimi, I modifikasiyanın buxar təzyiqi kristalların mövcud olduqları bütün oblast boyu II modifikasiyanın buxar təzyiqindən böyükdür. Bu səbəbdən baxılan halda öz-özünə yalnız I→II istiqamətindəki çevrilmələr mümkündür. Məsələn, belə keçid T_1 temperaturuna qədər ifrat soyudulmuş maye fazadan I modifikasiya ayrıldıqdan sonra reallaşa bilər. Belə sistemlərdə kəsişmə nöqtəsi olan *O* nöqtəsi eksperimental yolla alına bilmədiyindən o təcrübi yolla alınmış *AC* və *BD* əyrilərinin kəsişənə qədər uzadılması vasitəsilə tapılır.

Əgər kristallik fazaların qarşılıqlı çevrilmələri öz-özünə yalnız bir istiqamətdə gedirsə belə çevrilmələr *monotrop* çevrilmələr adlanırlar. Buna misal olaraq fosforun hal diaqramını göstərmək olar (şəkil II.10.). Bu diaqramda davamsız fazaların buxar təzyiqi əyriləri qırıq xətlərlə göstərilmişdir. *O* nöqtəsi maye fosforun, bərk bənövşəyi fosforun və buxar halında

fosforun davamlı birgə mövcudluğuna uyğun gəlir. *E* və *D* nöqtələri üç fazanın davamsız birgə mövcudluğuna uyğun gəlirlər: *D* nöqtəsi – ağ fosforun iki modifikasiyasının (I və II modifikasiyalar) və buxarın; *E* nöqtəsi – ağ fosforun I modifikasiyasının, ifrat soyudulmuş maye fosforun və buxarın birgə mövcudluğuna uyğun gəlir. *BOA* əyrisindən solda bütün oblast davamlı bərk bənövşəyi fosfora uyğun gəlir.

Fosforun hal diaqramı göstərir ki, bu sistemdə istər monotrop çevrilmələr (ağ fosfor I-in bənövşəyi fosfora çevrilməsi), istərsə də enantiotrop çevrilmələr (ağ fosforun hər iki modifikasiyasının bənövşəyi fosforla müqayisədə daha davamsız olmalarına baxmayaraq ağ fosfor I-in ağ fosfor II-yə çevrilməsi) reallaşa bilər.

Bu diaqramın xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, bərk modifikasiyalardan biri olan ağ fosforun buxar təzyiqi bütün temperaturlarda bənövşəyi fosforun buxar təzyiqindən çox olur. Digər sözlə bütün temperaturlarda ağ fosforun kimyəvi potensialı daha yüksək qiymətə malik olur.

Enantiotrop çevrilmələr endotermik effektlə, verilən temperaturda davamsız modifikasiyanın davamlı modifikasiyaya keçməsini xarakterizə edən monotrop çevrilmələr isə ekzotermik effektlə müşayət olunurlar. Bu axırıncı onunla əlaqədardır ki, daxili eneryisi çox olan modifikasiya daxili enerjisi az olan daha stabil formaya keçdikdə enerji artıq hissəsi istilik şəklində ayrılır.

Monotrop çevrilmələrə misallardan biri kimi karbonun kristallarının çevrilməsini göstərmək olar. 1000^0C temperaturdan yuxarıda almaz asanlıqla qrafitə çevrilir. Tərsinə proses, yəni qrafitin almaza çevrilməsi yalnız 3000^0C-dən yuxarıda, təqribən $2\cdot10^8$ Pa təzyiqdə reallaşır. Bu oblast almazın termodinamiki davamlılıq oblastıdır. Mənz bununla bağlı yüksək təzyiqlər texnologiyası yaradılana qədər almaz kristallarının sintezi qeyri-mümkün olmuşdur.

Polimorf şevrilmələrin mexanizmi və sürəti ilkin və son quruluşların energetik xarakteristikaları ilə təyin edilir. Bu xarakteristikalar öz növbəsində kimyəvi əlaqənin tipindən, quruluşda atomların düzülmə formalarından və s. asılıdır. Məsələn, daha yüksək temperaturda davamlı olan və daxili enerjinin daha yüksək qiyməti ilə xarakterizə olunan modifikasiyada atomların koordinasiya ədədləri daha aşağıdır və müvafiq əlaqələrdə atomlararası məsafə daha çoxdur.

Polimorf çevrilmələr zamanı zəruri olan quruluş dəyişiklikləri nə qədər az olarsa bu şevrilmə bir o qədər asan reallaşır.

Bir modifikasiyanın digərinə monotrop çevrilmələri temperaturu onların hər birinin ərimə temperaturundan daha yüksək olur. Bir modifikasiyanın digərinə enantiotrop çevrilmələri temperaturu isə əksinə onların hər birinin ərimə temperaturundan daha aşağı olur.

Monotrop çevrilmələrdə davamsız modifikasiya yalnız ifrat soyudulmuş mayedən alınır və sonra o daha davamlı modifikasiyaya çevrilir. Bu çevrilmə mexanizmi Osvaldın pillələr qaydasına tabe olur. Bu qaydaya görə daha davamsız hallardan daha davamlı hallara fazalara keçidləri sırasında əvvəlcə daha yaxın olan, lakin ən davamlı olmayan hal alınır. Əlbəttə, bu mexanizm o hallara aiddir ki, ən davamsız modifikasia ilə ən davamlı modifikasiya arasında aralıq modifikasiyalar mövcud olsun. Şübhəsiz, Osvaldın pillələr qaydası ciddi xarakter daşımır. Lakin bu qayda bir səra təcrübi faktları izah etməyə imkan verir. Məsələn, bu qayda əsasında izah etmək olur ki, daha davamlı modifikasiyanın mövcud olmadığı halda metastabil monotrop modofikasiya kifayət qədər uzun müddətdə mövcud ola bilər.

II.8.İkikomponentli sistemlərin hal diaqramları

Birkomponentli sistemlərdən ikikomponentli sistemlərə keçdikdə xarici parametrlərin sayı dəyişmir (m=2). Bu halda təzyiqə (p) və temperatura (t) daha bir müstəqil parametr əlavə edilir. Bu parametr qarışıq fazada (maye və ya bərk məhlul) komponentlərdən birinin qatılığıdır (*x*). Digər komponentin qatılığı 100– *x* fərqinə görə təyin edilir və buna görə də o müstəqil deyildir. Bu halda sistemin maksimum sərbəstlik dərəcəsi Hibbsin fazalar qaydasına görə 3-ə bərabər olmalıdır.

İkikomponentli sistemlərin hal diaqramları üç asılı omayan parametrə malik olduqlarından fəza koordinat sistemində ifadə olunmalıdır. Burada dəyişən parametrlər təzyiq, temperatur və tərkibdir. Sistemi təşkil edən komponentlər yalnız maye və bərk aqreqat halında olarsa, belə sistemlərə kondensə olunmuş sistemlər deyilir və belə sistemlərin tarazılıq halı praktiki olaraq təzyiqdən asılı olmur. Onda *p*= const götürülə bilər və bu halda kondensə olunmuş sistemlərin halı iki dəyişəndən asılı olur və sistemin diaqramı müstəvi üzərində iki koordinatlı sistemdə ifadə edilə bilər. Adətən belə diaqramlarda ordinat oxu kimi temperatur, absis oxu kimi tərkib götürülür.

Bu hal diaqramlarının köməyi ilə ilk növbədə verilən sistemin istənilən tərkibi üçün kristallaşma və ərimə yolları təyin edilə bilər. “Kristallaşma yolu” dedikdə şərti olaraq verilən tərkibli ərintinin soyuması zamanı sistemdə baş verən faza dəyişikliklərinin, həmçinin maye və bərk fazaların tərkiblərinin dəyişmələrinin diaqramda təsvir edilən ardıcıllığı nəzərdə tutulur. “Ərimə yolu” dedikdə də faktiki olaraq həmin yol nəzərdə tutulur. Lakin bu halda yol elə bərk fazaya aid edilir ki, həmin faza tamamilə əriyənə qədər qızdırılır. Deməli, eyni bir tərkib üçün “kristallaşma yolu” və “ərimə yolu” istiqamətinə və faza çevrilmələrinin ardıcıllığına görə bir-birindən fərqlənir, lakin eyni faza keçidlərini əks etdirir. Ərimə və kristallaşma yolları şaquli xətlə ifadə edilir və bu xəttin diaqramın əyriləri ilə kəsişdiyi nöqtələrdə faza çevrilmələri baş verir.

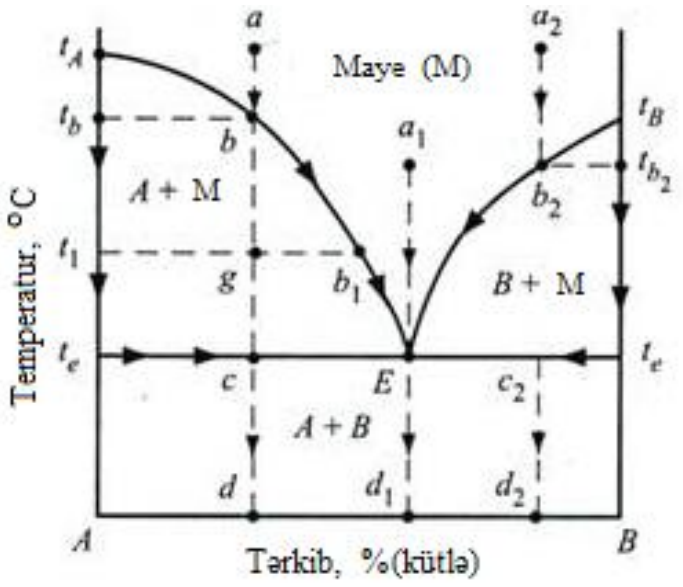
İki komponentin qarşılıqlı təsirinin xarakteri komponentlərin təbiətindəən asılı olaraq bir-birindən fərqlənir və müvafiq olaraq hal diaqramların tipləri də fərqli qruplara təsnif olunur. Bunlar evtektik, konqruent və inkonqruent birləşmə əmələ gələn, monotektik və s. hal diaqramlarıdır. Aşağıda bu diaqramlarda faza tarazılığı haqqında məlumatlar verilir.

<u>İkikomponentli evtektik sistemlərin hal diaqramları.</u> Evtektik sisemlərin hal diqramları sadə evtektik və məhdud həll olmaya malik olmalarilə fərqlənirlər. Sadə evtektik sistemin hal diaqramının tipik forması şəkil II.11.-də göstərilir.

Bu diaqramın əsas elementləri aşağıdakılardır:

–<u>Koordinat oxları.</u> Bu diaqramın koordinat oxlarında temperatur və komponentlərin qatılıqları əks olunur. Absis oxu üzərində B komponentinin kütlə (və ya mol) faizi göstərilir. (burada A komponentinin miqdarı %A = 100 – %B fərqinə görə təyin edilir). Absis oxunun uclarında qeyd olunmuş A və B nöqtələri müvafiq komponentin 100% miqdarına uyğun gəlirlər

–<u>*Likvidus xətləri* (diaqramda t_A-b-b_1-E *və* t_B-b_2-E)</u> Hal diaqramlarında likvidus (latınca “maye”) xətləri bərk fazaların tam əriməsinə uyğun gələn xətlərdir. Başqa sözlə, likvidus xətlərindən yuxarıda yalnız maye faza olur. İstənilən götürülmüş tərkibli ərintinin likvidus temperaturunda (T_l) *maye ərintidən* ilkin kristallar ayrılır ki onlar da maye faza ilə tarazlıqda olur. Başqa sözlə, likvidus temperaturu tarazlıq şəraitində ilkin kristalın çökmə



Şəkil II.11. İkikomponentli sadə evtetikalı sistemin hal diaqramı

temperaturudur. T_l –dən başlayaraq temperaturun sonradan azalması ilə daha çox bərk fazanın çökməsinə baxmayaraq $T < T_l$ temperaturunda sürətlə soyutma yolu ilə bircinsli maddə almaq mümkündür (bu üsul mahiyyətcə kristallaşma prosesinin kinetik ingibilləşdirilməsidir). Dəyişən tərkibli sistemlərdə likvidus xətti temperatur–tərkib koordinatlarında maye fazanın (ərintinin) bərk faza ilə maksimum doymasına uyğun gələn nöqtələrin həndəsi yeridir.

Hal diaqramında t_A-b-b_1-E *və* t_B-b_2-E likvidus xətləri verilən temperaturda (likvidus temperaturu) kristallik bərk fazaların birinə nəzərən doymuş olan maye fazanın (ümumi ərintinin) tərkibini göstərən nöqtələrin həndəsi yerləridir. Məsələn, t_A-b-b_1-E xətti üzrə maye faza ilə A komponentinin kristalları, t_B-b_2-E xətti üzrə maye faza ilə B komponentinin kristalları tarazlıqda olurlar. Bundan əlavə, likvidus xətləri üzərindəki nöqtələr ərintinin soyudulması zamanı onun ilkin kristallaşma temperaturunu, həmçinin bərk maddənin qızdırılması zamanı onun ərimə prosesinin son temperaturunu göstərirlər.

Likvidus xətləri üzrə bir maye və bir bərk faza tarazlıqda olduğundan fazalar qaydasına görə həmin xətlər üzrə sistemin sərbəstlik dərəcəsi C= 2+1–2 = 1 olmalıdır. Bu o deməkdir ki, verilən halda sistemin yalnız bir parametri sərbəst dəyişə bilər. Digəri isə elə dəyişməlidir ki, sistemin monovariantlılığı pozulmasın. Əks halda sistem likvidus xəttindən kənara çıxacaqdır və deməli tarazlıq pozulacaqdır. Likvidus xətlərindən üstdə yerləşən maye birfazalıdır və deməli bu oblastda sistem bivariantlıdır.

Likvidus əyriləri müvafiq olaraq təmiz halda A və B komponentlərinin ərimə temperaturlarına uyğun gələn t_A və t_B nöqtələrindən başlayaraq müvafiq əyri üzrə aşağı düşürlər. Likvidus xətlərinin aşağı düşmə xüsusiyyəti Raul-Vant-Hoff qanunu ilə təyin edilir. Bu qanuna görə müəyyən qatılığa qədər hər hansı ilkin maddəyə digər bir maddə əlavə edildikdə əlavə edilən maddə ilkin maddə ilə bərk məhlul əmələ gətirmirsə onda istənilən halda bu əlavəetmə nəticəsində qızdırma zamanı bərk fazanın ərimə temperaturunun aşağı

düşməsi, soyuma zamanı isə ərintinin kristallaşma temperaturunun azalması müşahidə edilir.

Evtektik tərkib sistemin ərintiləri arasında ən aşağı temperaturda kristallaşır. Binar evtektikanın tərkibində maye faza ilə iki bərk faza tarazlıqda olur və burada kristallaşma nonvariant baş verir.

A və B komponenlərinin ilkin kristallaşma likvidus əyriləri *evtektika* adlanan E nöqtəsində kəsişirlər. Sistemin bu nöqtəyə uyğun gələn tərkibi *evtektik tərkib* adlanır. Evtektika (yunanca "asanəriyən") dedikdə həm də elə maye nəzərdə tutulur ki, o kristallik fazalarla tarazlıqda olur və temperatur aşağı düşdükdə həmin fazaların sayı azalmır (temperatur yüksəldikdə həmin fazalar tamamilə məhlula və ya ərintiyə keçirlər). Baxılan ikikomponentli sistem üçün evtetik tərkib sabitdir. Evtetik tərkib absis oxunda bu sistemi əmələ gətirən birləşmələrin tərkib nöqtələri arasında yerləşir. Belə
sistemlərin istənilən tərkibinin əriməsi və ya kristallaşması eyni bir temperaturda baş verir (başlayır və başa çatır) və bu temperatur evtetik temperaturu adlanır (şəkil II.11-də t_e temperaturu).

Evtetik nöqtələrdə tarazlıqta üç faza olur: bir maye və iki bərk faza. Buna görə də fazalar qaydasına görə bu nöqtədə sistem nonvariant olur: C = 2+1–3 = 0. Bu o deməkdir ki, fazalardan heç olmasa biri itməyənə qədər sistem evtektik haldan digər hala keçə bilməz. Qeyd edək ki, evtektika nöqtəsində yalnız fiziki proseslər olan kristallaşma və ya ərimə prosesləri gedə bilər. Həm də, bu nöqtədə kristllaşma maye fazanın tam sərfinə qədər gedir.

Qeyd etmək lazımdır ki, A və B kristallarının istənilən qarışığının əriməsi evtektik temperaturda başlayır və şaquli xəttin kəsdiyi likvidus temperaturunda bu proses konkret tərkibli qarışığa uyğun gələn fərdi temperaturda başa çatır. Evtektik tərkib bir temperaturda əriyir və bu baxımdan o özünü fərdi kimyəvi birləşmə kimi aparır. Bunu aşağıdakı kimi izah etmək olar. A və B bərk komponentlərinin istənilən qeyri-evtektik qarışığı belə göstərilə bilər:

Evtektik qarışıq + A komponentinin (və ya B komponentinin) artığı

Tutaq ki, evtektik qarışığın tərkibi 25%A və 75%B-dən (yə ya A:B=1:3) ibarətdir. Əgər nəzərdən keçirmək üçün nümunə kimi 40%A + 60%B qarışığını götürsək onda bu qarışığı belə təsəvvür etmək olar: 20%A + 60%B (evtektik qarışıq) + 20%A komponentin artıq qalan miqdarı. Deməli qızdırılma zamanı bu qarışığın 20%A + 60%B hissəsi evtektik temperaturda əriyəcək, artıq qalan 20%A –ın əriməsi isə daha yüksək temperaturda (likvidusda) baş verəcəkdir.

Digər tərəfdən, A və B komponentlərindən ibarət olan istənilən tərkibli ərinti evtektik temperaturda tamamilə kristallaşır (ərintinin son damcıları da itir). Evtektik tərkib və təmiz komponentlərin özləri istisna olmaqla bu A və B komponentlərindən ibarət istənilən tərkibin kristallaşması likvidus üzərindəki müvafiq temperaturda başlayır. Bu temperatur ərintinin konkret tərkibindən asılıdır. Kristallaşma prosesində əvvəlcə komponentlərdən birinin artıq olan miqdarının kristallaşaraq ayrılması başlayır. Mayenin son damcısının itməsi (kristallaşmanın başa çatması) evtektik temperaturda baş verir.

–*İzotermlər.* İkikomponentli sistemlərin hal diaqramlarında absis oxuna paralel çəkilmiş xətlərdir. Məsələn, t_e–E–t_e xətti.

–*Konnodlar.* Qeyd edək ki, konnodlar verilən temperaturda tarazlıqda olan fazaların tərkibini təyin etmək üçün istifadə edilir. Bunlar elə xətt parçalarıdır ki, onlar öz ucları ilə verilən temperaturda tarazlıqda olan fazaların tərkibini göstərən nöqtələri birləşdirirlər. Məsələn, t_1–b_1 konnodu göstərir ki, t_1 temperaturunda A birləşməsinin kristalları ilə tarazlıqda olan mayenin tərkibi b_1 - dir. Əlavə edək ki, konnodlar absis oxuna paralel çəkildiyindən onlar mahiyyətcə izotermik xətlərdir.

–*Tərkib şaquli.* Bunlar hal diaqramının istənilən nöqtəsindən qatılıq oxuna endirilmiş perpendikulyar xətlərdir (məsələn, *a* – *d* xətti). Bu xəttin üzərindəki istənilən nöqtəyə komponentlərinin miqdarı eyni olan tərkiblər uyğun gəlir.

Şəkil II.11-də verilən diaqramın misalında ikikomponentli sistemlərdə reallaşan kristallaşma (ərimə) proeslərinin öyrənilməsində tətbiq edilən qaydaları nəzərdən keçirək.

Qayda 1. İkikomponentli sistemin verilən tərkibində komponentlərin qatılığını təvin etmək üçün bu tərkibi xarakterizə edən fiqurativ nöqtədən qatılıq oxuna tərkib şaquli endirilir və bu xətlərin kəsişmə nöqtəsinə görə komponentlərin axtarılan miqdarı hesablanır. Məsələn, maye fazadakı *a* nöqtəsində komponentlərin miqdarı qatılıq oxu üzərindəki *d* nöqtəsinə görə hesablanır. Verilən halda A komponentinin miqdarı *Bd* kəsiyinin, B komponentinin miqdarı isə *Ad* kəsiyinin uzunluğu ilə hesablanır. Qeyd edək ki, xətt kəsiyinin uzunluğunun təyin edilməsi qatılıq xəttinin o ucundan hesablanır ki, o nöqtədə həmin komponentin qatılığı sıfır olur.

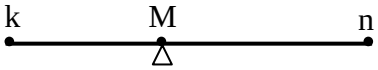
Qayda 2. Kristallaşmanın son məhsulları elə kristallallik fazalardır (birləşmələr) ki, ilkin ərintinin tərkib şaquli qatılıq oxunda həmin birləşmələrin tərkib nöqtələri arasına düşür (arasında yerləşir). Məsələn, bu qaydaya görə diaqramdakı ***a*** tərkibli ərintinin kristallaşmasının son məhsulu A və B komponentləri olmalıdır, çünki həmin ərintinin tərkib şaquli olan ***ad*** qatılıq oxunda bu birləşmələrin tərkiblərinin A və B nöqtələri arasına düşür. Büradan belə çıxır ki, eyni bir tərkib şaquli üzərində yerləşən tərkiblərin kristallaşmasının son məhsulları eyni kristallik fazalar olmalıdır. Göstərildiyi kimi verilən diaqramda ***a*** tərkibli ərintinin kristallaşmasının son məhsulu A və B komponentləridir və kristallaşma E evtektik nöqtəsində bitir. Həmin tərkib üçün soyuma prosesi zamanı maye fazanın tərkibnin dəyişməsi a→ $b \rightarrow E$ yolu, bərk fazanın tərkibinin dəyişməsi isə $t_B \rightarrow t_E \rightarrow c \rightarrow d$ yolu üzrə reallaşır.

Ling qaydası və çoxkomponentli sistemlərdə miqdari hesablamalarda onun tətbiqi.Çoxkomponentli sistemlərdə fazaların miqdari hesablamaları da hal diaqramlarının vasitəsilə aparılır və bu hesablamaların əsasında ling qaydası durur. Bu qaydanın ifadəsi aşağıdakı kimidir:

Əgər sistemin parametrlərinin dəyişməsi zamanı hər hansı bir faza iki fazaya parçalanırsa onda əmələ gələn fazaların miqdari nisbəti qatılıq xəttində ilkin fazanın tərkib nöqtəsi ilə əmələ gələn fazaların tərkib nöqtələri arasındakı xətt parçalarının uzunluğu ilə tərs mütənasibdir. Bu halda nəzərə almaq lazımdır ki, hal diaqramında hər üç fazanın tərkib nöqtələri bir xətt üzərində yerləşir. Həm də əmələ gələn fazaların tərkib nöqtələri ilkin fazanın tərkib nöqtəsinin sağ və sol tərəflərində (ancaq bir
tərəfində yox) yerləşirlər (şəkil II.12.)

Tutaq ki, **M** tərkibli ilkin faza (aşağıda) **k** və **n** tərkibli iki fazaya parçalanır, həmçinin tutaq ki, **M** tərkibli maye fazanın soyudulması zamanı onun qismən kristallaşması baş verir. Nəticədə ilkin mayenin bir hissəsi parçalanaraq **k** kristallik fazasını və **n** maye fazasını

əmələ gətirir. Ling qaydasına görə **k** və **n** fazalarının miqdari nisbəti Mn və Mk xətt parçalarının uzunluqları ilə tərs mütənasibdir.



Şəkil II.12. Ling qaydası ilə fazalarının miqdari nisbətinin təyini

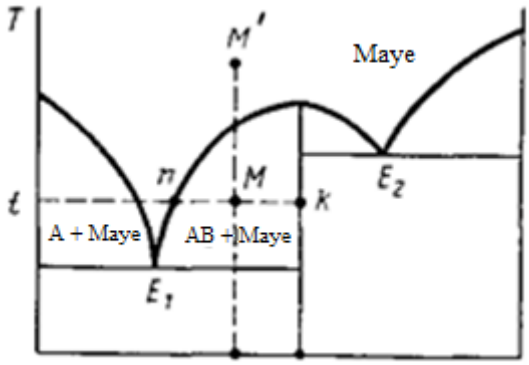
Bu halda k nöqtəsindən başlanan Mk xətt parçasının uzunluğu n fazasının, əksinə, n nöqtəsindən başlayan Mn xətt parçasının uzunluğu k fazasının miqdarlarını xarakterizə edir. Bu əsasda aşağıdakı ifadəni yazmaq olar:

$$\frac{k\ fazasının\ miqdarı}{n\ fazasının\ miqdarı} = \frac{Mn\ xətt\ parçasının\ uzunluğu}{Mk\ xətt\ parçasının\ uzunluğu}$$

Mk +Mn = kn olduğunu nəzərə alsaq fazaların faizlə ifadə olunmuş miqdarı:

$$k = \frac{Mn}{kn}100\% \qquad n = \frac{Mk}{kn}100\%$$

<u>Ling qaydasının ikikomponentli sistemlərin diaqramının şərhində tətbiqi.</u> Ling qaydasının ikikomponentli sistemlərə tətbiqi müvafiq konnodlardan istifadə edilməsinə əsaslanır. Bu konnodların ucları tarazlıqda olan fazaların tərkiblərini göstərir. Konnodun özü ilkin maddənin tərkib şaquli ilə iki parçaya bölünür. Qeyd edildiyi kimi, bu parçaların uzunluğu (tərs mütənasibliklə) tarazlıqda olan fazaların miqdarını xarakterizə edir



Şəkil II.13. Ling qaydasının ikikomponentli sistemlərə tətbiqi

Tutaq ki, **M'** tərkibli ilkin maye ərinti **t** temperaturuna qədər soyudulmuşdur (şəkil II.13.). Bu temperaturda **n** tərkibli maye faza ilə **k** tərkibli bərk faza (AB birləşməsinin kristalları) tarazlıqda olur. Həm də **k** nöqtəsi AB birləşməsinin tərkib şaqulinin üzərində yerləşir. İlkin tərkibi xarakterizə edən **M** nöqtəsi **nk** konnodu ilə ilkin tərkib şaqulinin (**M'** və **M**-də tərkib

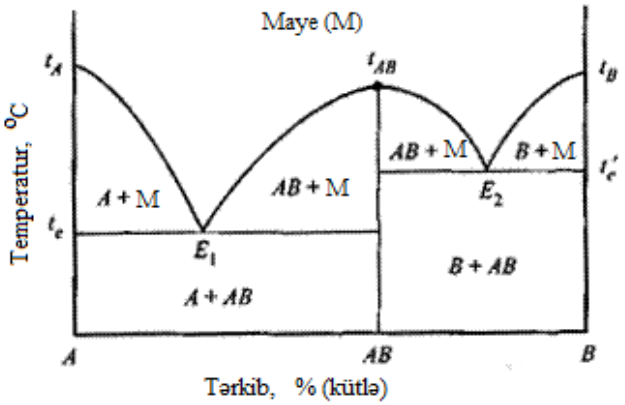
eynidir) kəsişməsində yerləşir. Ling qaydasına görə **t** temperaturunda maye faza (**n** nöqtəsi) ilə *AB* bərk fazanın (**k** nöqtəsi) tərkibi aşağıdakı kimi təyin edilir:

Bərk fazanın tərkibi: $k = \frac{Mn}{nk} 100\%$

Maye fazanın tərkibi: $n = \frac{Mk}{nk} 100\%$

Birləşmələrin qızdırılması zamanı baş verən proseslərin, həmçinin qızdırılma zamanı əmələ gələn birləşmələrin xarakterindən asılı olaraq kimyəvi birləşmələrin üç tipi mövcuddur: parçalanmadan (konqruent) əriyən birləşmələr, parçalanmaqla (inkonqruent) əriyən birləşmələr, temperaturun dəyişməsi zamanı bərk fazada əmələ gələn (parçalanan) birləşmələr.

<u>Konqruent əriyən birləşməli ikili sistemin hal diaqramı.</u> Konqruent ərimə (parçalanmadan ərimə) zamanı əmələ gələn maye fazanın tərkibi əriyən birləşmənin tərkibinə uyğun gəlir (şəkil II.14.) Parçalanmadan ərimək o deməkdir ki, müəyyən tərkibli kristallik birləşmələrin əriməsi zamanı yalnız həmin tərkibli maye (ərinti) əmələ gəlir.



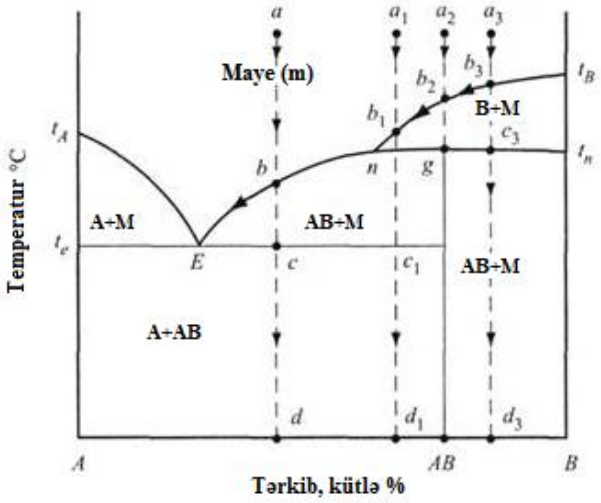
Şəkil II.14. Binar kimyəvi birləşməli konqruent əriyən ikikomponentli sistemin hal diaqramı

Bu sistemdə A və B komponentləri müəyyən tərkibli fərdi AB birləşməsini əmələ gətirirlər və qatılıq oxunda bu AB nöqtəsi ilə ifadə olunur. Belə sistemlərdə hal diaqramında yeni element – konqruent əriyən birləşmənin t_{AB} – *AB* tərkib şaquli əmələ gəlir. Bu elementin diaqramdakı vəziyyətinə əsasən 3-cü qayda formalaşır.

<u>Qayda 3.</u> Əgər binar birləşmənin tərkib şaquli maksimuma malik olan likvidus əyrisinə çatırsa və bu maksimum həmin xətlərin kəsişməsindədirsə onda həmin birləşmə parçalanmadan (konqruent) əriyir.

Likvidus əyrisində temperaturun maksimum qiymətinə uyğun gələn t_{AB} nöqtəsi <u>distektika</u> adlanır. Şəkil II.14.-dəki diaqrama faktiki olaraq, iki sadə evtektik sistem kimi baxıla bilər. Bunlar komponentləri *A, AB* və *B* olan *A – AB* və *AB – B* sistemləridir. Kristallaşmanın son məhsulları olan kristal fazaların təyin olunma qaydasına əsasən t_{AB} – *AB* tərkib şaqulindən solda yerləşən bütün tərkiblərin kristallaşması E_1 evtektika nöqtəsində, sağda yerləşən tərkiblərin kristallaşması isə E_2 evtektika nöqtəsində başa çatır. Bu halda kristallaşma yollarının araşdırılması evtektikalı ikikomponentli sistemin yuxarıda nəzərdən keçirilmiş (şəkil II.11.) hal diaqramlarında şərh edilənlərlə anologiya təşkil edir.

<u>İnkonqruent əriyən birləşməli ikili sistemin hal diaqramı</u>. İnkonqruent ərimə (parçalanmaqla ərimə) halında əmələ gələn maye fazanın tərkibi əriyən bərk maddənin tərkibindən fərqlənir. Bundan əlavə belə ərimədə maye faza ilə bərabər sistemdə ikinci bərk faza əmələ gəlir (şəkil II.15.).



Şəkil II.15.İnkonqruent əriyən kimyəvi birləşməli ikili sistemin hal diaqramı

İnkonqruent əriyən kimyəvi birləşməli ikili sistemin hal diaqramının xarakterik cəhəti onun **n** <u>peritektika nöqtəsinə</u> və *AB* birləşməsinin *g – AB* tərkib şaquli xəttə malik olmasıdır. Peritektika dedikdə sabit təzyiqdə kristallik fazalarla (kimyəvi birləşmələr və ya bərk məhlullar) tarazlıqda olan elə maye nəzərdə tutulur ki, həmin maye ilə tarazlıqda olan fazaların sayı sistemin komponentlərinin sayına bərabər olur, həm də mayenin temperaturu dəyişdikdə fazaların sayı 1 ədəd azalır. Axırıncı qeyd olunan xüsusiyyət peritektikanı evtektikadan fərqləndirir. Məlumdur ki, evtektikada da maye kristallik fazalarla tarazlıqda olur, lakin mayenin temperaturu aşağı düşdükdə fazaların sayı dəyişmir, temperatur yüksəldikdə isə onlar tamamilə məhlula və ya ərintiyə keçirlər. Bir sıra hallarda pertektika dedikdə həm də elə nöqtə nəzərdə tutulur ki, həmin nöqtədə peritektik tərkibli maye ilə tarazlıqda olan iki bərk fazanın (*B* və *AB*-nin) ilkin krisallaşma likvidus əyriləri kəsişirlər.

<u>Qayda 4.</u> Əgər maddənin tərkib şaquli (məsələn, AB maddəsinin tərkib şaquli *g* – AB) likvidus əyrisinə çatmayıb, həmin əyrini kəsən t_n izoterması ilə məhdudlaşırsa, həmçinin izoterma ilə kəsişmə nöqtəsində (diaqramda n nöqtəsi) likvidus əyrisi əyilməyə malik olursa onda bu birləşmə parçalanaraq (inkonqruent) əriyir.

n peritektik nöqtəsində, mayenin bu nöqtəyə uyğun gələn tərkibində və t_n peritektik temperaturunda sistemin soyudulması və ya qızdırılması zamanı aşağıdakı sxemlə ifadə oluna biləcək kimyəvi reaksiya baş verir.

$$\text{Maye (n)} + B \underset{t\uparrow}{\overset{t\downarrow}{\leftrightarrow}} AB$$

Təbiidir ki, peritektika nöqtəsində sistem nonvariantdır, çünki həmin nöqtədə üç faza tarazlıqda olur. Ərintini soyutduqda o daha əvvəl çökmüş *B* kristalları ilə reaksiyaya girərək *AB* maddəsini əmələ gətirir. Bərk maddənin qızdırılması zamanı *AB* birləşməsi **n** tərkibli mayeyə və *B* kristallarına parçalanır. Ərintinin soyudulması zamanı baş verən reaksiya nəticəsində *B* kristalları ya tamamilə, ya da qismən sistemdən çıxırlar (itirlər). Əvvəldən çökmüş bərk fazanın ya tamamilə, ya da qismən əriməsi rezorbsiya adlanır. Bərk qarışığın qızdırılması zamanı onun tərkibindəki *AB* birləşməsi peritektik temperaturda **n** tərkibli mayeyə və *B* kristallarına parçalanır. Ərintinin soyudulma prosesi zamanı isə peritektik temperaturda ərintinin *B* kristalları ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində həmin *AB* birləşməsi əmələ gəlir. Bu qeyd olunuanlar yalnız elə tərkiblər üçün qüvvədədir ki, onlar n peritektik nöqtəsindən sağda yerləşmiş olsunlar. Bu nöqtədən solda yerləşən tərkiblər üçün ya evtektik temperaturda bərk qarışıqların qızdırılması zamanı *AB* maddəsi parçalanmadan əriyir, ya da sadəcə olaraq ərintinin soyudulması zamanı *AB* maye fazadan kristallaşır.

Baxılan sistemdə ərintinin tamamilə kristallaşması ya *E* nöqtəsində evtektik temperaturda, ya da **n** nöqtəsində peritektik temperaturda başa çatır. *AB* birləşməsinin tərkib şaqulindən (**AB–g–a$_2$**) sağda yerləşən bütün tərkiblərin kristallaşması **n** peritektik temperaturunda başa çatır. Digər sözlə kristallaşma *AB* və B maddələrinin alınması ilə yekunlaşır. Bu xətdən solda yerləşən bütün tərkiblərin kristallaşması *E* evtektik nöqtəsində yekunlaşır. Əgər bu halda ilkin olaraq kristallaşan *B* maddəsidirsə onda reaksiya nəticəsində ilkin olaraq həmin kristallar itir, qalan mayedə kristallaşma evtektikaya qədər davam edir və bu nöqtədə *A* və *AB* kristalları ayrılır.

Bu sistemdə bir sıra tərkiblərin kristallaşma yollarına baxaq.

a tərkibi*:** **n** kəsişmə nöqtəsindən solda yerləşən bütün tərkiblər, o cümlədən ***a tərkibi, evtektikalı binar sistemin anoloji tərkibləri ilə eyni qaydada kristallaşırlar.

***a$_1$ tərkibi*:** a$_1$ tərkibli ərintinin soyudulması zamanı a$_1$b$_1$ sahəsində onun temperaturunun azalması baş verir. Likvidus əyrisi üzərindəki b$_1$ nöqtəsində *B* komponentinin kristallaşması başlayır. Bundan sonra *B* komponentinin eyni vaxtda kristallaşması ilə bərabər maye fazanın tərkibinin likvidus əyrisinin *b$_1$n* sahəsi üzrə tərkibinin dəyişməsi baş verir. n peritektik nöqtəsində sabit t_n temperaturunda peritektik *B*+maye→ AB reaksiyası reallaşır və onun nəticəsində *AB* ayrılır. Ərintinin bu ilkin tərkibində peritektika nöqtəsində kristallaşma başa çata bilməz çünki **a$_1$** tərkibinin kristallaşmasının yekun fazaları *A* və *AB* olmalıdır (bu onunla əlaqədardır ki, **a$_1$d$_1$** tərkibinin şaquli absis oxunda *A* və *AB* birləşmələrinin nöqtələri arasıda yerləşir). Peritektik temperaturda kristallaşmanın məhsulları arasında *A* maddəsi olmur. Buna görə də peritektik reaksiya nəticəsində maye qalır, *B* komponenti isə itir. Temperaturun sonrakı azalması ilə maye fazanın tərkibi *AB* kristallarının ayrılması ılı likvidus əyrisinin *nE* hissəsi üzrə davam edir. Nəhayət, evtektik *E* nöqtəsində kristallaşmanın son fazaları olan *A* və *AB* birləşmələrinin ayrılması ilə kristallaşma başa çatır. Evtektikadan aşağıda temperaturun azalması ilə **a$_1$d$_1$** tərkib şaquli üzrə *A* və *AB* kristallarının qarışığının soyuması baş verir. Beləliklə **a$_1$** tərkibinin soyudulması zamanı maye fazanın tərkibinin dəyişmə yolu aşağıdakı kimi təsvir edilə bilər:

$$a_1 \rightarrow b_1 \rightarrow n \rightarrow E.$$

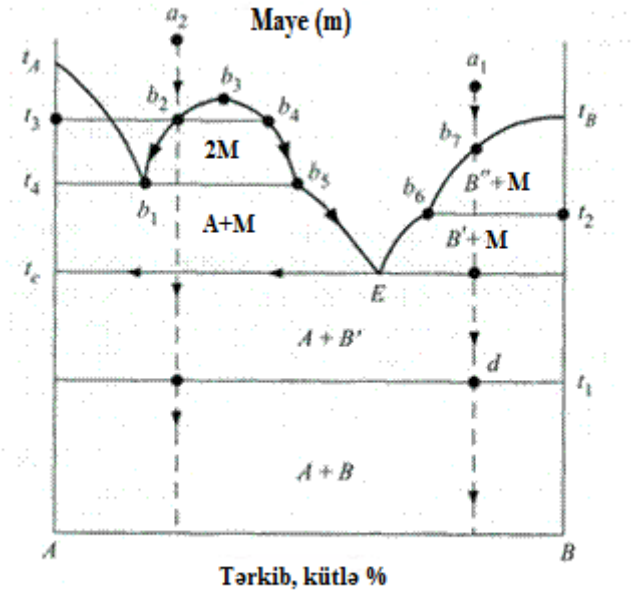
a$_2$ tərkibi: Əvvəlcə qeyd etmək lazımdır ki, bu tərkibin kristallaşmasının yeganə son məhsulu *AB* birləşməsidir. Bu onunla əlaqədardır ki, ərintinin ilkin tərkibi tamamilə *AB*

birləşməsinin tərkibi ilə eynidir (**a_2** ərintisinin tərkib şaquli AB nöqtəsinə düşür). **a_2** ərintisi soyudulduqda ***n*** nöqtəsinə qədər kristallaşma yolu **a_1** tərkibinin yolundan prinsibcə fərqlənmir. Peritektik temperatura çatdıqda, yəni maye fazanın tərkibi peritektik nöqtəyə uyğun olduqda *B*+maye→ AB peritektik reaksiyası gedir. Bu reaksiyanın nəticəsində eyni vaxtda *B*-nin kristalları və maye itir, vəni kristallaşma başa çatır. Sistemdə son faza olaraq yalnız reaksiya nəticəsində alınan *AB* kristalları olur. Beləliklə ***a_2*** tərkibli mayenin soyudulduqda dəyişmə yolu: ***a_2→b_2→ n***

a_3 tərkibi: Bu tərkibin kristallaşmasının son məhsulları *AB* və *B* birləşmələridir, çünki, onun tərkib şaquli ***a_3d_3*** absis oxunda *AB* və *B* birləşmələrinin nöqtələri arasına düşür. Peritektika nöqtəsinə qədər bu tərkibin kristallaşmasının başlanğıcı ***a_1*** və ***a_2*** tərkiblərininkindən fərqlənmir. Peritektik nöqtədə bu tərkibdə də *B*+maye→ AB peritektik reaksiyası gedir və onun nəticəsində maye tamamilə itir, yəni ***n*** nöqtəsində kristallaşma başa çatır. Bu halda B kristallarının və peritektik reaksiya nəticəsində əmələ gəlmiş *AB* kristallarının artıq qalan hissəsi kristallaşmanın son fazaları olaraq qalırlar (bu halda *E* evtektika nöqtəsinə qədər davam edə bilməz, çünki, bu nöqtədə *A* kristallarının əmələ gəlməsi zəruridir, lakin *A* birləşməsi kristallaşmanın son məhsullarına daxil deyildir). Beləliklə ***a_3*** tərkibli mayenin soyudulduqda dəyişmə yolu:

$$a_3 \rightarrow b_3 \rightarrow n$$

Polimorf keçidli və monotektik ikili sistemin hal diaqramı. Şəkil II.16.-da polimorf keçidli (*B* komponenti *B, B'* və *B''* kimi üç modifikasiya formasında mövcud olur) və monotektik ikili sistemin hal diaqramı verilmişdir.



Şəkil II.16. Polimorf keçidli və monotektik ikili sistemin hal diaqramı

Polimorf çevrilmələrin qrafiki təsvirində xarakterik cəhət ondan ibarətdir ki, ikikomponentli sistemin hal diaqramında müxtəlif polimorf modifikasiyaların davamlı mövcudluğunun temperatur oblastlarını bir-birindən ayıran izotermlər olur (məsələn, şəkildə **t_1** və **t_2**

izotermləri). Bu diaqrama görə aşağı temperaturlu **B** modifikasiyası t_1 temperaturuna qədər davamlıdır. Aralıq **B'** modifikasiyası t_1–t_2 intervalında, yüksək temperaturlu **B"** modifikasiyası isə t_2 temperaturundan ərimə temperaturuna qədər davamlıdır. Əgər polimorf çevrilmə t_e evtetik temperaturundan daha yüksək temperaturlarda baş verirsə likvidus əyrisində əyilmə nöqtəsi (b_6) əmələ gəlir. Bu nöqtəni əvvəldə nəzərdən keçirilmiş peritektika nöqtəsi ilə qarışdırmaq olmaz. Polimorf çevrilmələr temperaturlarında sistem nonvariant olur.

Əgər ikikomponentli sistemdə **təbəqələşmə** hadisəsi (bircinsli maye fazanın bir-biri ilə qarışmayan iki mayeyə ayrılması) mövcuddursa onda bu halda likvidus əyrisində kunbəzşəkilli əyri (b_1–b_3–b_5) əmələ gəlir. Bu əyri diaqramda maye fazanın təbəqələşmə shəsiilə bircins maye sahəsi arasında sərhəddi göstərir və əvvəldə qeyd edildiyi kimi binodal əyri adlanır. Bu əyrinin sağ və sol qanadlarındakı (budaqlarındakı) nöqtələr verilən temperaturda tarazlıqda olan maye fazaların tərkiblərini xarakterizə edirlər. Likvasiya oblastında ərintinin kristallaşması başlanana qədər ikikomponentli sistem monovariant, b_5 nöqtəsində isə nonvariantdır.

Bu sistemdə bir sıra tərkiblərin kristallaşma yollarını nəzərdən keçirək.

a_1 tərkibli ərintidən b_7 temperaturunda *B* birləşməsinin yuxarıtemperaturlu B'' polimorf formasının ilkin kristalları ayrılır, soyuma davam etdikcə B'' kristalları böyüyür və miqdarca artlr. b_7t_2 temperaturunda $B'' \leftrightarrow B'$ polimorf keçidi baş verir. b_7 tərkibi metatektika adlanır **və bu nöqtədə kristallaşma nonvariantdır.** B` polimorf formanın kristallaşması evtektikaya qədər davam edir. Solidusdan aşağıda t_1 temperaturunda $B' \Leftrightarrow B$ polimorf keçidi baş verir. t_1-dən aşağı temperaturlarda evtektik tərkib A kristallarından və aşağı temperaturlu B polimorf formanın kristallarından ibarət olur.

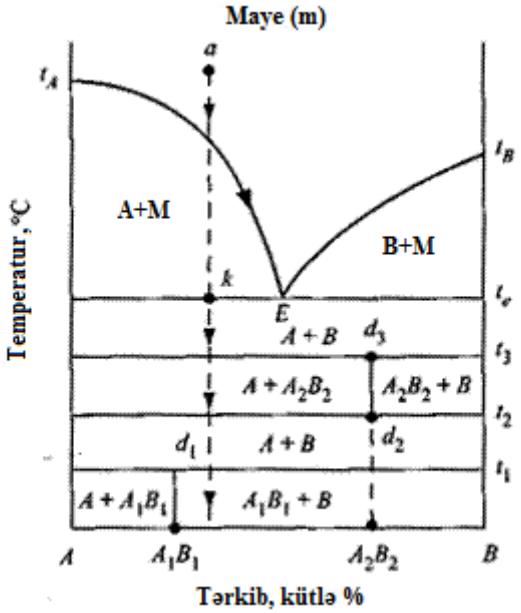
a_2 tərkibli ərintini t_3 temperaturuna qədər soyutduqda onun tərkib şaquli binodal əyrinin b_2 nöqtəsinə çatır və bu halda ilkin bircins maye bir-biri ilə qarışmayan iki mayeyə ayrılır. Bu mayelərin tərkibləri b_2 b_4 konnodunun uc nöqtələri ilə təyin edilir. Diaqramdan göründüyü kimi bu uc nöqtələri binodal əyrinin sol və sağ qanadlarında yerləşirlər.

Binodal əyrinin b_1b_5 konnodundan yuxarıda yerləşən nöqtələrində bir-biri ilə qarışmayan iki maye faza tarazlıqda olur və bu halda sistem monovariantdır ($f = 2 + 1 - 2 = 1$). Sistemin sonrakı soyudulması zamanı bu iki mayenin tərkibləri kristallaşma olmadan binodal əyrinin müvafiq qanadları üzrə dəyişirlər ($b_2 \rightarrow b_1$, $b_4 \rightarrow b_5$). t_4 temperaturuna çatdıqda (bu nöqtə binodal əyrinin əsası olan b_1b_5 xəttinə uyğundur) A komponentinin kristallaşması başlayır və b5 nöqtəsində sistem nonvariant olur çünki, bu nöqtədə iki maye faza və A komponentinin ilkin kristalları tarazılıqda olur ($f = 2 + 1 - 3 = 0$).

Bərk fazlı reaksiya ilə kimyəvi birləşmə əmələ gələn ikili sistemlərin hal diaqramı

Şəkil II.17.-də t_e evtektik nöqtəsindən aşağı sahədə (subsoliudusda) kimyəvi birləşmə (A_1B_1 və A_2B_2) əmələ gələn ikili sistemin hal diaqramı göstərilmişdir. Bu hal diaqramının fərqli cəhəti aşağıdakı kimidir:

- A_1B_1 birləşməsi t_1 izotermindən aşağı temperaturlarda davamlıdır;
- A_2B_2 birləşməsi t_1 və t_2 **temperatur intervalında** davamlıdır.



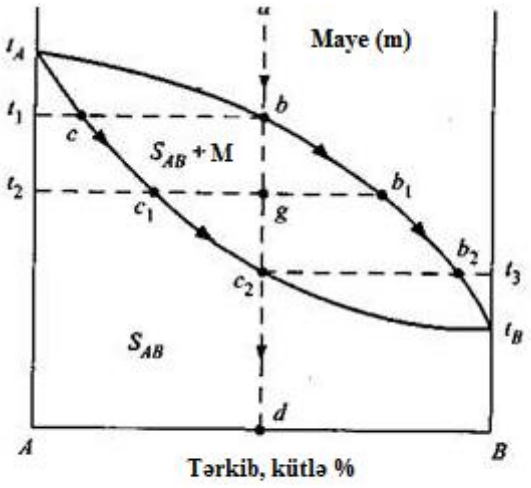
Şəkil II.17. Bərk fazlı reaksiya ilə kimyəvi birləşmə əmələ gələn ikili sistemlərin hal diaqramı

Bu sistemin hal diaqramında t_1 və t_2 izotermaları arasında həmin birləşmələrin tərkib şaqulləri (***A_1B_1* – d$_1$** və **d$_2$ – d$_3$**) yerləşir. Həmin izotermlər A_1B_1 və A_2B_2 birləşmələrinin davamlı mövcudluq oblastlarının sərhədlərini müəyyənləşdirir.
Məsələn, *A* və *B* komponentlərinin arasında əmələ gələn A_1B_1 birləşməsi ***t_1*** temperaturundan aşağıda davamlı olub həmin temperaturdan yuxarıda qızdırıldıqda *A* və *B* komponentlərinə parçalanır. Əksinə, həmin temperaturda soyudulduqda *A* və *B* komponentlərindən həmin birləşmə əmələ gəlir. Tamamilə eyni olaraq A_2B_2 birləşməsi yalnız ***t_2–t_3*** temperatur intervalında davamlıdır. Qeyd etmək lazımdır ki, həmin birləşmələrin əmələ gəlmə və parçalanma temperaturlarında sistem invariantdır, deməli həmin proseslər sabit temperaturda reallaşırlar.

<u>Arasıkəsilməz bərk məhlul əmələ gətirən ikili sistemin hal diaqramı</u>

Bəzi hallarda sistemin komponentləri maye və bərk halda bütün qatılıq intervalında bir-birində həll olur. Belə sistemlərə komponentləri arasıkəsilməz bərk məhlul əmələ gətirən sistemlər deyilir.

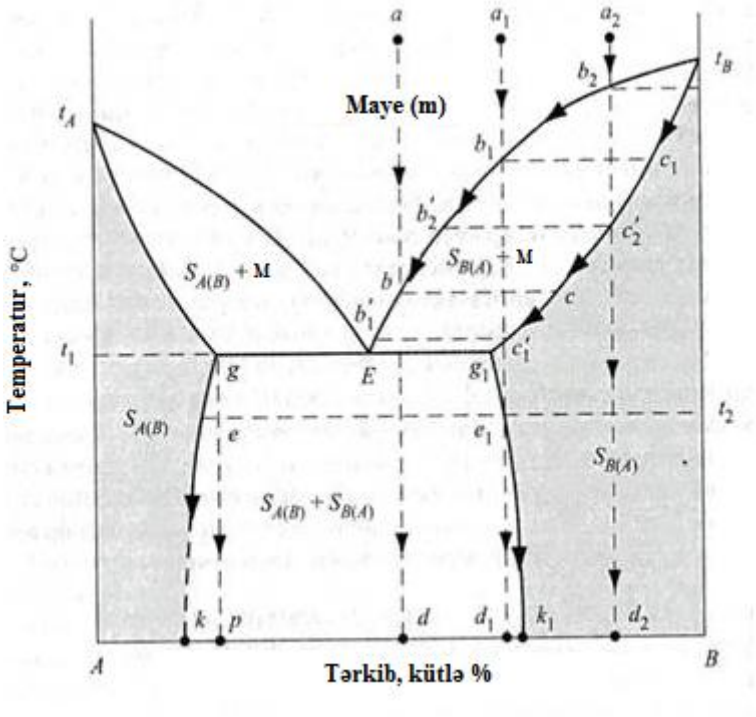
Belə sistemin hal diaqramının quruluşunun əsas elementləri ***t_Abt_B*** likvidus və ***$t_Ac_2t_B$*** solidus əyriləridir (şəkil II.18.). Əvvəldə qeyd edildiyi kimi, likvidus əyrisinin nöqtələri müvafiq temperaturda (likvidus temperaturunda) bərk fazayla (bərk məhlulun kristalları) doymuş maye fazanın tərkibini ifadə edirlər. Solidus (latınca “bərk”) əyrisinin nöqtələri maye faza ilə tarazlıqda olan bərk fazanın (doymuş bərk məhlul) tərkibini ifadə edirlər. Bu əyri üzərində ərintinin son damcıları itirlər. Digər halda solidus dedikdə ən tezəriyən komponentin ərimə temperaturu nəzərdə tutulur. Likvidus əyrisindən yuxarıda doymamış maye fazanın bir fazalı oblastı; likvidus əyrisi ilə solidus əyrisi arasında maye faza ilə *A* və *B* komponentlərinin əmələ gətirdikləri bərk məhlulun (S_{AB}) iki fazalı oblastı; solidus əyrisindən aşağıda bərk məhlulun (bərk məhlul bir fazalı sayılır) bir fazalı oblastı yerləşir. Qeyd etmək



Şəkil II.18. Arası kəsilməz bərk məhlul əmələ gətirən ikili sistemin hal diaqramı

lazımdır ki, bərk məhlullarının tərkiblərində fasiləsizliyin kəsilmədiyi belə sistemdə bütün hallarda dəyişən tərkibli, eyni bir quruluş tipinə aid, bir bərk məhlul əmələ gəlir. Bundan əlavə, sistemin bütün ikikomponentli tərkibləri S_{AB} bərk məhlulu şəklində kristallaşırlar və aralıq tərkiblərdən A, B komponentləri təmiz halda kristallaşmırlar.

<u>Məhdud bərk məhlullu ikili evtektik sistemlərin hal diaqramı</u>



Şəkil II.19. Məhdud bərk məhlullu ikili evtektik sistemlərin hal diaqramı

Bu sistemdə *A* və *B* komponentlərinin bir-birində həll olmaları müəyyən hədlərə qədər məhdudlaşmışdır (şəkil II.19.). Belə ki, *B* komponenti *A* komponentində bərk məhlul əmələ gətirməklə (bu məhlul diaqramda $S_{A(B)}$ ilə işarə edilmişdir) yalnız qatılığın sıfır (diaqramda *A* nöqtəsi) – **g** (və ya qatılıq oxunda ona uyğun ***p*** nöqtəsi) qiymətləri intervalında həll olur. Bu məhlul *A* komponentinin quruluşu əsasında yaranan məhlul hesab edilir. *A* komponenti *B* komponentində bərk məhlul əmələ gətirməklə (bu məhlul diaqramda bu $S_{B(A)}$ ilə işarə edilmişdir) yalnız qatılığın sıfır (diaqramda *B* nöqtəsi) – $\mathbf{g_1}$ qiymətləri intervalında həll olur. Bu məhlul *B* komponentinin quruluşu əsasında yaranan məhlul hesab edilir. Qeyd olunanlar göstərir ki, **g** və $\mathbf{g_1}$ tərkibləri bərk məhlulların evtehtika temperaturunda maksimum qtılıqlarıdır.

Diaqramda bir fazalı bivariant bərk məhlul sahələri ştrixlənmişdir. **g** və $\mathbf{g_1}$ nöqtələri arasındakı qatılıq intervalında *A* və *B* komponentləri arasında bərk məhlullar əmələ gəlmir (faziləsizliyin kəsilməsi). Digər sözlə, təmiz komponentlər bu nisbətlərdə qarşılıqlı hıllolma qabiliyyətinə malik olmurlar. $\boldsymbol{kgg_1k_1}$ oblastında bərk məhlullar davamlıdırlar, çünki verilən diaqramdakı sistemdə ikikomponentli ərintidən istənilən halda təmiz komponentlər yox, bərk məhlullar şökürlər. Bu bərk məhlulların tərkibləri **g** nöqtəsindən soldakı ***k*g** və $\mathbf{g_1}$ nöqtəsindən sağdakı $\mathbf{g_1}\boldsymbol{k_1}$ sərhəd əyrilərinin nöqtələri ilə ifadə olunurlar.

Qeyd etmək lazımdır ki, arasıkəsilməz bərk məhlul əmələ gətirən ikili sistemlərdən fərqli olaraq baxılan sistemdə bir yox, quruluş tipinə görə bir-birindən fərqlənən iki bərk məhlul sahəsi mövcuddur. Bunlardan biri A komponentinin quruluşu əsasında yaranan $S_{A(B)}$ məhlulu, digəri isə *A* komponentinin quruluşu əsasında yaranan $S_{B(A)}$ məhluludur.

Evtektik nöqtəyə anoloji olaraq məhdud sıralı bərk məhlullarlı sistemlərin hal diaqramında müşahidə olunan nonvariant *E* nöqtəsi evtektika nöqtəsi, bu nöqtəyə uyğun gələn temperatur isə evtektika temperaturu adlanır.

Məhdud sıralı bərk məhlullarlı sistemlərinin hal diaqramında müşahidə olunan, evtektika temperaturundan ($\mathbf{t_1}$) aşağı temperaturlarda bərk məhlulların tarazlıqda olan tərkiblərini xarakterizə edən əyrilər (məsələn, **kg** xətti) binodal xətlər və ya **solvus** xətləri adlanırlar.

<u>Bu sistemdə bir sıra tərkiblərin kristallaşma yollarını nəzərdən keçirək.</u>

<u>a tərkibi</u>: Likvidus əyrisinə çatdıqda (***b***) bu tərkibli ərintidən $S_{B(A)}$ bərk məhlulunun **c** tərkibli (solidus əyrisi üzərində) kristalları ayrılır. Bu sistemin sonrakı soyudulması zamanı mayenin tərkibi **b** nöqtəsindən E nöqtəsinə qədər likvidus əyrisi üzrə, çökərək ayrılan bərk məhlulların tərkibi isə **c** nöqtəsindən c'_1 nöqtəsinə qədər solidus əyrisi üzrə dəyişir. Evtektika temperaturunda ($\mathbf{t_1}$) E evtektika tərkibli maye tamamilə kristallaşır və nəticədə g tərkibli $S_{A(B)}$ və $\mathbf{g_1}$ tərkibli $S_{B(A)}$ kristalları əmələ gəlir. Sonrakı soyudulma zamanı tarazlıqda olan bu iki bərk məhlulun tərkibləri **gk** və $\mathbf{g_1k_1}$ xətləri üzrə dəyişir. Beləliklə **a** tərkibinin soyudulma zamanı tərkibinin dəyişməsi qrafikə əsasən aşağıdakı kimi göstərilə bilər:

$$a \rightarrow b \rightarrow \frac{b \rightarrow E}{\{C \rightarrow g1\} \rightarrow} \quad \frac{g \rightarrow k}{\{g1 \rightarrow k_1\}}$$

***a₁ tərkibi*:** Bu tərkibin kristallaşma yolunun başlanğıcı əvvəlki tərkibdə olduğu kimidir: soyudulduqda mayenin tərkibi $\mathbf{b_1}$-dən $\mathbf{b'_1}$-ə qədər, $S_{B(A)}$ bərk məhlulun tərkibi isə $\mathbf{c_1}$-dən $\mathbf{c'_1}$-ə qədər dəyişir. Sonrakı soyudulma zamanı bərk məhlulun temperaturu $\mathbf{c_1}$-dən $\mathbf{g_1k_1}$ binodal əyrisinin üzərində yerləşən e_1 temperaturuna qədər dəyişir. $\mathbf{e_1}$ nöqtəsinə uyğun gələn $\mathbf{t_2}$ temperaturunda $S_{B(A)}$ bərk məhlulu A komponentinə görə doymuş olur. Həmin temperaturda *A* komponenti təmiz halda yox, digər bir $S_{A(B)}$ məhlulu formasında ayrılmağa başlayır. $S_{A(B)}$ məhlulunun tərkibi (e nöqtəsi) **gk** binodal əyrisini üzərində yerləşən $\mathbf{e_1e}$ konnodunun ucu ilə təyin edilir (bu proses likvasiya prosesi ilə analoji olaraq bir bərk məhlulun iki, bir-biri ilə qarışmayan, bərk məhlula "təbəqələşməsi" kimi təsəvvür edilə bilər). Temperaturun sonradan soyudulması zamanı əmələ gəlmiş bərk məhlulların tərkibləri binodal əyrilər üzrə $\mathbf{e_1}$-dən $\mathbf{k_1}$-ə qədər və **e**-dən **k**-ya qədər dəyişir.

a₂ tərkibi: Bu tərkibli ərintinin kristallaşma yolu arası kəsilməz bərk məhlullu ikili sistemin hal diaqramında olduğu kimidir (şəkil II.18.).

II.9.Üçkomponentli sistemlər

Əgər üçkomponentli sistemdə tarazlığa xarici faktorlardan ikisi – təzyiq və temperatur təsir edirsə, onda həmin sistem üçün Hibbsin fazalar qaydası:

$$C = 5 - \Phi$$

Buradan aydın olur ki, tarazlıqda olan üçkomponentli sistemdə fazaların sayı 5-dən çox ola bilməz (Φ = 5 olduqda C = 0).Termodinamiki sərbəstlik dərəcəsinin, yəni sistemin müstəqil dəyişən parametrlərinin sayı dördə bərabərdir: təzyiq, temperatur, komponentlərdən iksinin kütlə,mol payları və ya faizlə ifadə olunmuş qatılıqları X_1 və X_2 (Φ = 5 olduqda C = 4). Sistemin seçilmiş parametrlərində (P,T,X_1,X_2) sistemin tam hal diaqramı dördölçülü olmalıdır. Bu diaqramlarda likvidus əyriləri artıq xətt yox, müəyyən xətlər üzrə kəsişən müstəvidirlər. Üç müstəvinin eyni vaxtda kəsişdiyi fəza hissəsində müxtəlif mahiyyətli üçlü nöqtələr əmələ gəlirlər.

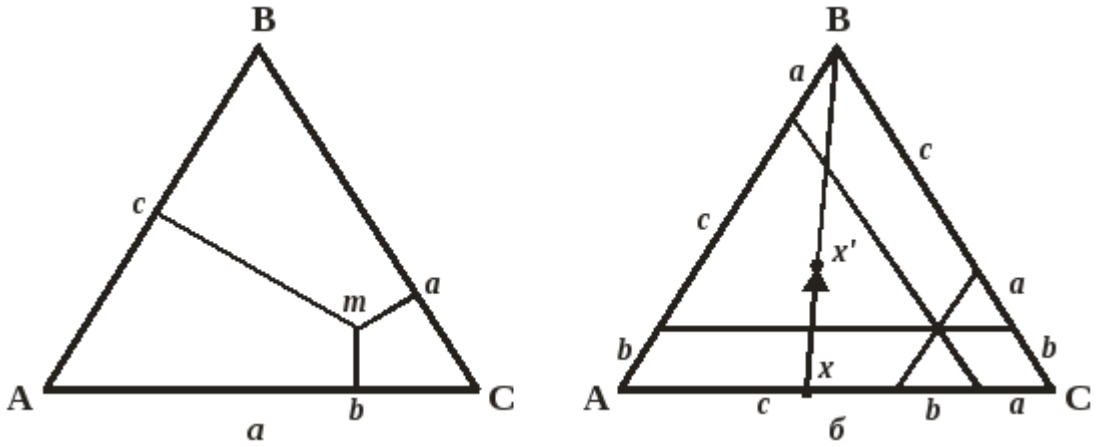
Bununla əlaqədar üçkomponentli sistemin halı və sistemdəki faza tarazlıqları təzyiqin sabitliyi şərtində araşdırılır və alınan nəticələr əsasında düzgün üçbucaqlı prizma formasında olan hal diaqramı qurulur. Bu prizmanın oturacağı bərabərtərəfli tərkib üçbucağıdır, hündürlüyü isə temperaturu ifadə olunur (P = 0 şərtində).

$$C = 4 - \Phi$$

Təzyiq və temperaturun sabitliyi şərtində üçkomponentli sistemdə tarazlığın öyrənilməsi daha da sadələşir. Bu halda tədqiqat üçün prizmanın oturacağa paralel olan müəyyən izotermik kəsiyindən (tərkib diaqramı) istifadə edilir:

$$C = 3 - \Phi$$

Təzyiq və temperaturun sabitliyi şərtində üçkomponentli sistemin tərkibini ifadə etmək üçün üçbucaqlı (qatılıq üçbucağı) və düzbucaqlı diaqramdan istifadə edilir. Üçbucaqlı diaqramlar Hibbs və ya Rozebom metodu ilə qurulur. Elmi ədəbiyyatda müvafiq üçbucaqlar həm də Hibbs üçbucağı və Rozebom üçbucağı adlandırılır. Bu metodların hər birində təpələri təmiz *A, B* və *C* komponentlərinə aid olan bərabərtərəfli üçbucaqdan istifadə edilir (şəkil II.20.). Üçbucağın istənilən tərəfi üzərində yerləşən hər bir fiqurativ nöqtə müvafiq ikikomponentli sistemin, üçbucağın daxilindəki hər bir nöqtə isə üçkomponentli sistemin tərkibini ifadə edir. Bu halda üçkomponentli sistemin analizində bərabərtərəfli üçbucağın həndəsədən məlum olan xassələrindən istifadə edilir. Üçkomponentli sistemin Hibbs metodu vasitəsilə



Şəkil II.20. Hibbisə (a) və Rozeboma (б) görə üçkomponentli sistemin hal diaqramları

təsvirində (şəkil II.20a.) üçbucağın hündürlüyü vahid olaraq (100%) qəbul edilir. Bu metodda bərabərtərəfli üçbucağın aşağıdakı xassəsindən istifadə edilir.

–Bərabərtərəfli üçbucağın daxilindəki istənilən nöqtədən onun tərəflərinə endirilmiş perpendikulyarların uzunluqlarının cəmi sabit olub onun hündürlüyünə bərabərdir.

Bu metoda görə üçbucağın daxilində götürülmüş hər hansı bir ***m*** nöqtəsində *A* komponentinin miqdarı *A* təpəsinin qarşısındakı tərəfə (*BC*) perpendikulyar endirilmiş ***ma*** parçasına; *B* komponentinin miqdarı *B* təpəsinin qarşısındakı tərəfə (*AC*) perpendikulyar endirilmiş ***mb*** parçasına;; *C* komponentinin miqdarı *C* təpəsinin qarşısındakı tərəfə (*AB*) perpendikulyar endirilmiş ***mc*** parçasına bərabərdir. Digər tərəfdən, üçbucağın xassəsinə görə:

$$ma + mв + mc = 100\ \%.$$

Üçkomponentli sistemin Rozebom metodu vasitəsilə təsvirində (şəkil II.20б.) üçbucağın hər hansı bir tərəfi vahid olaraq (100%) qəbul edilir. Bu metodda bərabərtərəfli üçbucağın aşağıdakı xassəsindən istifadə edilir:
–Bərabərtərəfli üçbucağın daxilindəki istənilən nöqtədən onun tərəflərinə paralel çəkilmiş düzxət parçalarının uzunluqlarının cəmi sabit olub onun tərəfinə bərabərdir.

Bu metoda görə üçkomponentli sistemin tərkibi bərabərtərəfli üçbucağın istənilən tərəfində çəkilmış paralel xətlərin ayırdıqları a (Akomponenti); b (B komponenti); c (C komponenti) parçalarına görə təyin edilir. Digər tərəfdən, üçbucağın xassəsinə görə:

$$a + b + c = AB = AC = BC$$

Qeyd edək ki, üçbucağın hər hansı bir təpəsindən özünün qarşısındakı tərəfə çəkilmiş xəttin üzərində həmin tərəfdə ifadə olunmuş komponentlərin qatılıqlarının nisbəti sabit qalır. Məsələn (şəkil II.20б.), A və C komponentlərinin x tərkibli binar sisteminə B komponenti əlavə edilsə onda həmin $\boldsymbol{x}$ fiqurativ nöqtəsi öz yerini $\boldsymbol{x^I}$ nöqtəsinə qədər dəyişəcəkdir. Lakin həmin $\boldsymbol{x^I}$ nöqtəsində də A və C komponentlərinin qatılıqlarının nisbəti x töqtəsində olduğu kimi dəyişməz olaraq qalacaqdır.
Üçkomponentli sistemin tərkibini düzbucaqlı diaqram vasitəsilə də ifadə edirlər. Bu üsul daha çox kiçik həllolmaya malik olah duzların məhlullarında tarazlıqları ifadə etmək üçün istifadə edilir. Düzbucaqlı diaqramın koordinat başlanğıcı təmiz suya uyğun gəlir. İki duzun qatılıqları isə absis və ordinat oxlarında qeyd olunurlar. Bu üsul Rozebom metodu ilə müqayisədə çox sadədir. Onun əsas çatışmazlığı ondan ibarətdir ki, duzların fiqurativ nöqtələri sonsuzluqda yerləşir.

III. İKİKOMPONENTLİ SİSTEMLƏRDƏ TARAZLIQ. MƏHLULLAR

Tutaq ki, ikikomponentli sistemə xarici parametrlərdən yalnız ikisi - təzyiq və temperatur təsir edir. Məlumdur ki, verilən halda K=2 olur. Onda bu hal üçün Hibbsin fazalar qaydası aşağıdakı kimi yazılacaqdır:

$$C=4 - F$$

Bu tənlikdən görünür ki, belə sistemlərdə fazaların maksimal sayı 4-ə, müstəqil dəyişən hal parametrlərinin sayı isə üçə (P,T və komponentlərdən birinin qatılığı) bərabərdir. Bu halda göründüyü kimi dəyişən parametrlərdən biri tərkibdir və onu adətən fiziki kimyada mol payı vasitəsi ilə ifadə edirlər: x_1; $x_2 = 1 - x_1$ (x_1 və x_2 müvafiq olaraq 1 və 2 komponentinin mol payıdır). Deməli , belə sistemlər üçün üçlü diaqramlardan aşağıdakılardan istifadə edilir: x_1; $x_2 = 1 - x_1$; P;T. Məsələ burasındadır ki, x_1 və x_2 bir ox üzərində göstərilir.

İkiölçülü diaqramlar:

a)P=const, temperatur - tərkib diaqramı

b)T=const, təzyiq - tərkib diaqramı

Bu fəsildə ikikomponentli sistemlərin tipik nümayəndəsi kimi məhlulların termodinamikasını nəzərdən keçirəcəyik. Yaxşı məlumdur ki, kimya texnologiyasının bir çox sahələrində tətbiq edilən proseslər (rektifikasiya, qovma, absorbsiya) bir və ya bir neçə məhlulun və həmçinin onların buxar faza ilə qarşılıqlı təsirinin iştirakı ilə gedir. Bu baxımdan məhlul - buxar tarazlığının öyrənilməsi kimya texnologiyasında xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Hibbsin fazalar qaydasına əsaslanaraq məhlulları aşağıdakı kimi xarakterizə etmək olar. Məhlullar sistemin çoxkomponentli homogen hissəsi olub, tərkibləri müəyyən hədd daxilində fasiləsiz və ixtiyari dəyişə bilir. Bu cür təyinolunmada həqiqi məhlulların iki mühim xassəsi meydana çıxır: onların homogenliyi və tərkiblərinin dəyişkənliyi.

Homogenlik halında bir maddənin molekulları digər maddənin molekullarının yaratdığı mühitdə paylanır.

Məlumdur ki, əksər təcrübələrə görə həll olan maddə ilə həlledici arasında qarşılıqlı təsirin təbiəti kimyəvi xarakter daşıyır, lakin kimyəvi birləşmədən fərqli olaraq məhlullar tərkibin sabitliyi qanununa tabe olmurlar, həm də həlledici – həll olan maddə arasında qarşılıqlı təsirin enerjisi kimyəvi əlaqə enerjisindən əhəmiyyətli dərəcədə azdır.

Məhlullar nəzəriyyəsində bu çoxkomponentli sistemlərin əsas istifadə edilən xarakteristikası onların qatılıqlarıdır. Məhlulların termodinamikasında qatılığın əsas iki ifadəsindən istifadə edilir: mol payı və molyallıq.

Mol payı dedikdə verilən komponentin mol sayının ümumi molların cəminə nisbəti nəzərdə tutulur.

$$N_i = \frac{n_i}{\Sigma n_i}$$

Molyallıq dedikdə 1000 qram həlledicidə həll olan maddənin qram mollarının sayı nəzərdə tutulur. Əgər həlledicinin g_1 qramında g_2 qram maddə həll olmuşdursa və həll olan maddənin molekul çəkisi M_2- dirsə, onda molyallıq – m aşağıdakı kimi təyin olunur:

$$m = \frac{g_2 / M_2}{g_1} 1000$$

Analitik kimyada molyarlıq, yəni molyar qatılıq ifadəsindən daha çox istifadə edilir. Molyar qatılıqla mol payı ifadələri arasında aşağıdakı asılılıq mövcuddur:

$$C = \frac{1000 \cdot \rho \cdot N_2}{M_1 + N_2(M_2 - M_1)}$$

burada ρ- məhlulun sıxlığı, M_1- həlledicinin molekul çəkisidir.

Məhlullar bəhsində həll olan maddə dedikdə, adətən miqdarı daha az olan komponent nəzərdə tutulur. Həll olan maddə ilə həlledicinin aqreqat halından asılı olaraq aşağıdakı məhlul tipləri mövcuddur.

I Q-Q (hava)	IV M-M (qliserin+H_2O)
II Q-M (O_2 + H_2O)	V B-M (kanifol+spirt)
III Q-B (H_2+Pd)	VI B-B (metallik ərinti)

Burada: Q- qaz, M- maye, B- bərk maddədir.

Məhlullar nəzəriyyəsinin əsas məqsədlərindən biri tərkibdən və fərdi komponentlərin xassələrindən asılı olaraq məhlulun ümumi xassələrini təyin etməkdir.

III.1.Uçucu maye maddələrin iki komponentli məhlullarının təsnifatı

Məlumdur ki, iki maye maddə bir - biri ilə qeyri – məhdud və ya məhdud nisbətlərdə qarışa bilərlər. Biz bu fəsildə kifayət qədər uçucu olan və bir – biri ilə qeyri – məhdud nisbətdə qarışa bilən mayelərin məhlullarını nəzərdən keçirəcəyik. Asetonun suda məhlulu bu cür maye binar sistemlərin tipik nümayəndəsidir.

Praktiki baxımdan daha çox əhəmiyyət kəsb edən tərkib – buxar təzyiqi və tərkib - qaynama temperaturu diaqramlarıdır və onlar maye sistemlərin qovma və rektifikasiya proseslərinin hesabatlarının əsasını təşkil edir. Əgər məhlul A və B komponentlərindən təşkil olunmuşdursa, onda məhlul üzərindəki ümumi buxar təzyiqi P komponentlərin parsial təzyiqləri (p_A və p_B) cəminə bərabər olmalıdır.

$$P = p_A + p_B$$

Təcrübə göstərir ki, istər ümumi buxar təzyiqinin, istərsə də parsial təzyiqlərin qatılıqdan asılılıqlarına, yəni

$$P=f(N) \text{ və } p_i=f(N)$$

asılılıqlarının formalarına komponentlərin fiziki, kimyəvi xassələri təsir göstərir. Məhz bu əsasda məhlulların aşağıdakı təsnifatını aparırlar: ideal, sonsuz durulaşdırılmış və qeyri – ideal məhlullar.

<u>İdeal məhlullar.</u>Bu halda həlledici molekulları arasındakı qarşılıqlı təsir qüvvəsi F_{A-A}, həll olan maddə molekulları arasındakı qarşılıqlı təsir qüvvəsi F_{B-B} və həlledici molekulları ilə həll olan maddə molekulları arasındakı qarşılıqlı təsir qüvvəsi F_{A-B} bir –birinə bərabər olurlar:

$$F_{A-A}= F_{B-B}=F_{A-B}$$

İdeal məhlullar halında maddələrin qarışma entalpiyası ΔH və həmçinin həcmin dəyişikliyi ΔV sıfra bərabər olur: $\Delta H=0$; $\Delta V=0$ ($V=V_A+V_B$)

Bunlara tipik misal kimi benzol və toluolun bir- birində məhlulunu göstərmək olar. Əgər n_1 mol həlledicidən və n_2 mol həll olan maddədən ideal məhlul yaranmışdırsa, onda bu halda müvafiq termodinamiki funksiyaların dəyişməsi aşağıdakı kimi olacaqdır.

$$\Delta S=-R(n_1\ell nN_1+n_2\ell nN_2) \qquad \text{(III.1)}$$

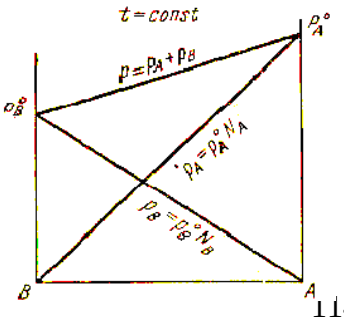
$$\Delta G=-RT(n_1\ell nN_1+n_2\ell nN_2) \qquad \text{(III.2.)}$$

Göründüyü kimi (III.1) və (III.2.) tənliklərində komponentlərin xarakteristikaları iştirak etmir. Deməli, ideal məhlul özünü xassələrinə görə ideal qaz kimi aparır. Başqa sözlə, ideal məhlulun xassəsi yalnız komponentlərin qatılıqlarından və temperaturdan asılıdır. İdeal məhlulun istənilən komponentinin parsial təzyiqi ilə onun maye fazadakı mol payı arasında aşağıdakı sadə asılılıq mövcuddur:

$$p_i=p_i^0N_i^m \text{ (T= const)} \qquad \text{(III.3)}$$

(III.3) tənliyi təcrübi şəkildə müəyyənləşdirilmiş Raul qanununun riyazi ifadəsidir. Bu qanuna görə sabit temperaturda ideal məhlulun istənilən komponentinin (məs: i komponentinin) parsial təzyiqi p_i həmin komponentin təmiz halda buxar təzyiqi p_i^0 ilə maye fazadakı mol payının hasilinə bərabərdir.

İdeal məhlulda maye üzərində olan buxar özünü ideal qaz kimi aparmalıdır. İdeallıq pozulan hallarda təzyiq əvəzinə uçuculuq kəmiyyətindən (f) istifadə edilir. Onda Raul



Şəkil III.1. İdeal məhlulda buxarın parsial təzyiqlərinin və ümumi təzyiqin tərkibdən asılılığı.

qanunu aşağıdakı kimi yazılmalıdır:

$$f_i = f_i^0 \cdot N_1^m \qquad \text{(III.4.)}$$

(III.3) tənliyinə müvafiq olan qrafik aşağıdakı formada olur (Şəkil III.1.). Bu qrafikdən görünür ki, məhlul üzərindəki ümumi təzyiq:

$$P = P_A + P_B$$

Komponentlər üçün Raul qanununun ifadəsini yazsaq:

$$p_A = p_A^0 \cdot N_A^m \qquad p_B = p_B^0 \cdot N_B^m = P_B^0 (1 - N_A^m)$$

Bunları ümumi təzyiqin qiymətində nəzərə alsaq:

$$P = p_A + p_B = p_B^0 + N_A^m \, (p_A^0 - p_B^0) \qquad \text{(III.5.)}$$

<u>Qeyri - ideal məhlullar.</u> Bu məhlullar üçün: $F_{B\text{-}B} \neq F_{A\text{-}A} \neq F_{A\text{-}B}$, $\Delta H \neq 0$, $\Delta V \neq 0$

Qeyri – ideal məhlullarda komponentlərin parsial təzyiqləri Raul qanununa tabe olmurlar. Bu məhlullar təbiətinə görə bir – birindən çox fərqlənən iki mayenin qarışdırılması zamanı yaranır. Bu məhlulların termodinamiki xassələri parsial təzyiqlərlə yox, parsial uçuculuqla və ya aktivliklə təyin edilir. Məs: kimyəvi potensial üçün:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \, \ell n \, f_i \qquad \mu_i = \mu_i^0 + RT \, \ell n \, a_i$$

<u>Sonsuz durulaşdırılmış məhlullar.</u> Bu halda adından göründüyü kimi həll olan maddənin miqdarı sonsuz azdır. Bu məhlullar üçün yalnız həlledicinin
(1 komponenti) parsial təzyiqi Raul qanununa tabe olur.

$$p_1 = p_1^0 \cdot N_1^m = p_1^0 \, (1 - N_2^m) \qquad \text{(III.6.)}$$

Həll olan maddənin (2 komponenti) isə parsial təzyiqi Raul qanunu ilə deyil, Henri qanunu ilə ifadə olunur.

$$p_2 = k_2 N_2^m \qquad \text{(III.7.)}$$

k_2- Henri sabiti adlanır, həmin sabit komponentin təbiətindən və temperaturundan asılı olub, təzyiqdən asılı deyildir.

Qeyri – ideal məhlul üçün: $k_2 \neq p_1^0$

Qeyri - uçucu maddələrin məhlulları sonrakı hissələrdə nəzərdən keçiriləcəkdir.

III.2. Maye məhlullarda doymuş buxar təzyiqinin tərkibdən asılılığı. Dyugem – Marqules tənliyi.

Qeyd etdiyimiz kimi Raul tənliyi təcrübi olaraq çıxarılmışdır və yalnız ideal məhlullar üçün ödənilir. Lakin ümumi termodinamiki nəzəriyyə göstərir ki, istənilən halda məhlulun

tərkibi ilə buxarın təzyiqi arasında müəyyən asılılıq olmalıdır. Bu dediklərimiz Hibbsin fazalar qaydasından da alınır. Sabit temperaturda ikikomponentli hər hansı bir məhlulu nəzərdən keçirək. Əgər temperatur sabitdirsə, onda sistemə təsir edən faktorların sayı birə bərabərdir. Bu sistemdə fazaların sayı ikidir. Deməli:

T=const, F=2, K=2

Bu sistem üçün Hibbsin fazalar qaydası aşağıdakı kimi yazılacaqdır:

C=K- F+1=2-2+1=1

Göründüyü kimi bu sistem monvariantlıdır. Yəni, məhlulun tərkibi istənilən formada dəyişdikdə doymuş buxarın təzyiqi istənilən qaydada dəyişə bilməz. Digər sözlə, onlar arasında asılılıq mövcuddur. Bu asılılığı çıxaraq. Bunun üçün bizə məlum olan aşağıdakı tənlikdən istifadə edək:

$$\sum n_i d\mu_i = 0$$

Bu tənlik Hibbs – Dyugem tənliyi adlanır.

n_i - i komponentinin mol sayı, μ_i - onun kimyəvi potensialıdır. Bu tənliyi ikikomponentli sistem üçün yazsaq:

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$$

Tənliyin hər iki tərəfini n_1+n_2 cəminə bölsək:

$$N_1 d\mu_1 + N_2 d\mu_2 = 0 \qquad \text{(III.8.)}$$

N_1 və N_2 müvafiq olaraq birinci və iknci komponentin mol paylarıdır. Bu tənliyi başqa cür yazsaq:

$$N_1 d\mu_1 = - N_2 d\mu_2 \qquad \text{(III.8a.)}$$

Məlumdur ki, maye fazada T=const şərtində komponentin kimyəvi potensialı onun uçuculuğu vasitəsi ilə ifadə edilir:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT\,\ell n f_i$$

μ_i^0- temperaturun sabitliyi şəraitində sabit olan kəmiyyətdir. f_i $-i$ komponentinin uçuculuğudur. Temperaturun sabitliyi şəraitində bu tənliyi diferensiallayaq:

$$d\mu_i = d\ell n f_i$$

Bu tənliyi hər iki komponent üçün yazsaq:

$$d\mu_1 = d\ell n f_1 \qquad d\mu_2 = d\ell n f_2$$

Aldığımız bu ifadələri (8a) tənliyində yerinə yazsaq:

$$N_1 d\ell n f_1 = -N_2 d\ell n f_2 \qquad \text{(III.9.)}$$

Bu tənlik Dyugem – Marqules tənliyi adlanır. Göründüyü kimi bu tənliyin çıxarılmasında istər maye fazanın, istərsə də buxar fazanın xassələrinə (məs: ideal və ya real olmasına) heç bir məhdudiyyət qoyulmadı. Dyugem – Marqules tənliyi ciddi termodinamiki tənlik olub, istənilən halda məhlulun tərkibi ilə buxar fazanın təzyiqi arasında asılılığı müəyyən etməyə imkan verir. Əgər buxar özünü ideal qaz kimi aparırsa, onda uçuculuq təzyiqə bərabər olmalıdır:

$$f_1 = p_1 ; f_2 = p_2$$

Bu ideallaşdırılmış halda Dyugem – Marqules tənliyi aşağıdakı formanı alır.

$$N_1 d\ell n p_1 = -N_2 d\ell n p_2 \qquad \text{(III.10.)}$$

Dyugem – Marqules tənliyindən aşağıdakı mühüm nəticələr alınır.

1) (III.10.) tənliyini aşağıdakı kimi yazsaq:

$$d\ell n p_2 = -\frac{N_1}{N_2} d\ell n p_1$$

İnteqrallama aparsaq: $\ell n p_2 = \int \frac{N_1}{N_2} d\ell n p_1 + const$

İnteqrallama sabiti $N_2 = 1$ və $p_2 = p_2^0$

şərtləri daxilində təyin edilir. Bu tənlikdən belə bir mühüm nəticə çıxır ki, əgər $p_1 = f(N_1)$ asılılığı məlum olarsa, onda $p_2 = f(N_1)$ asılılığını yəni, ikinci komponentin təzyiqinin məhlulun tərkibindən asılılığını təyin etmək mümkündür. Təcrübə yolu ilə çox asanlıqla

$$p_1 = f(N_1) \qquad p_2 = f(N_2)$$

asılılıqlarını almaq olar. Əgər alınan nəticələr Dyugem – Marqules tənliyini ödəyirsə, deməli ölçmələr düzgün aparılmışdır.

2)Göstərmək olar ki, Henri qanununun ifadəsi olan (III.7.) tənliyi Dyugem – Marqules tənliyinin (III.10.) xüsusi halıdır. (III.10.)tənliyindən:

$$d\ell n p_2 = -\frac{N_1}{N_2} d\ell n p_1 = -\frac{1-N_2}{N_2} d\ell n p_1 = -\frac{1-N_2}{N_2} \cdot \frac{dp_1}{p_1}$$

Raul qanunundan 1 komponenti üçün:

$$p_1 = p_1^0 N_1 = p_1^0 (1 - N_2)$$

Diferensiallama aparsaq:

$$dp_1 = -p_1^0 dN_2$$

dp_1-in qiymətini yuxarıdakı tənlikdə yerinə yazsaq:

$$d\ell np_2 = -\frac{1 - N_2}{N_2} \cdot \frac{p_1^0 dN_2}{p_1} = \frac{dN_2}{N_2} \cdot \frac{p_1^0 (1 - N_2)}{p_1}$$

$p_1 = p_1^0 (1 - N_2)$ olduğunu nəzərə alsaq,

$$d\ell np_2 = \frac{dN_2}{N_2} = d\ell nN_2 \qquad \text{(III.11.)}$$

İnteqrallama aparsaq:

$$\ell np_2 = \ell nN_2 + \ell nk_2$$

ℓnk_2 inteqrallama sabitdir. Axırıncı tənlikdən yazmaq olar ki:

$$p_2 = k_2 N_2$$

Göründüyü kimi axırıncı tənlik (III.7.) tənliyi ilə, yəni Henri qanununun tənliyi ilə eynidir.

3) Dyugem – Marqules tənliyindən görünür ki, əgər ideal məhlul qatılığın bütün qiymətlərində Raul qanununa tabe olursa, onda o Henri qanununa da tabe olur. Henri qanununun tənliyi:

$$p_2 = k_2 N_2$$

İkinci komponentin təmiz halında: $N_2 = 1$

$$p_2 = k_2 = p_2^0$$

Göründüyü kimi, Henri qanununun tənliyi Raul qanununun tənliyinə çevrilir. Deməli, ideal məhlullarda komponentlərdən biri Raul qanununa tabedirsə, digəri də tabe olmalıdır.

4) Raul qanunundan bir komponent üçün yazmaq olar ki:

$$p_1 = p_1^0 N_1 \qquad \ell np_1 = \ell np_1^0 + \ell nN_1$$

Diferensiallasaq:

$$d\ell np_1 = d\ell nN_1$$

Yuxarıda göstərilmişdir ki, bu tənlik əsasında aşağıdakı ifadəni almaq mümkündür:

$$p_2 = k_2 N_2$$

Deməli, durulaşdırılmış məhlullarda həlledici Raul qanununa tabedirsə, həll olan uçucu maddə Henri qanununa tabe olmalıdır və ya əksinə

III.3.Raul qanunundan müsbət və mənfi kənaraçıxmalar

Qeyd etdiyimiz kimi, Raul qanunu ideal məhlullara aiddir. Həmin məhlullar üçün aşağıdakı şərtlər ödənilməlidir:

$$\Delta V=0 \quad , \quad \Delta H=0 \qquad F_{A-A} = F_{A-B} = F_{B-B}$$

Lakin real məhlullarda bu şərtlər ödənilmir və onlar Raul qanununa tabe olmurlar. Tutaq ki, hər hansı bir real məhlul üçün aşağıdakı şərtlər ödənilir:

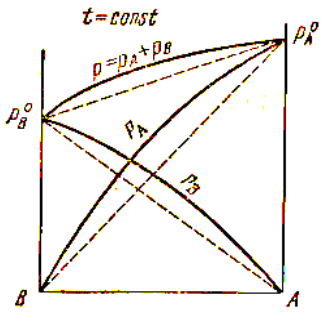
$$F_{A-A} > F_{A-B} < F_{B-B} \qquad \Delta V>0 \quad , \quad \Delta H>0$$

Bu halda həcm artlr və istilik udulur. Bu cür hallarda məhlulda istər eyni tip, istərsə də müxtəlif tip hissəciklərin yaratdığı assosiatlar parçalanmağa məruz qalmalıdırlar. Deməli, məhlulda hissəciklərin sayı ayrı – ayrı komponentlərin mayelərinin müvafiq həcmlərindəki hissəciklərin sayı cəmindən çoxdur. Belə halda həmin məhlul üçün Raul qanunu ödənilmir və tərkib - təzyiq diaqramı aşağıdakı şəkildə olur (şəkil III. 2.):

Digər bir halda aşağıdakı şərtlər ödənilə bilər:

$$F_{A-A} < F_{A-B} > F_{B-B}\,, \qquad \Delta V<0 \quad , \quad \Delta H<0$$

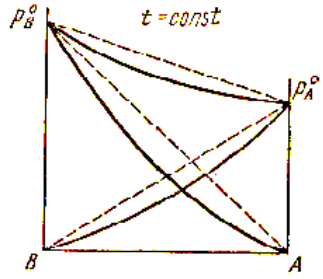
Belə halda komponentlərin mayelərinin qarışdırılması zamanı istilik ayrılmalıdır. Belə məhlullar üçün tərkib - təzyiq diaqramı şəkildəki kimidir (şəkil III. 3):



Şəkil III. 2. Raul qanunundan müsbət kənaraçıxma halında buxarın ümumi və parsial təzyiqlərinin tərkibdən asılılığı

Birinci hal Raul qanunundan müsbət kənara-

çıxmalar, ikinci hal isə mənfi kənaraçıxmalar adlanır. Əgər məhlulun komponentləri bir-birindən təbiətinə görə çox fərqlənirsə, lakin doymuş buxar təzyiqləri çox yaxındırsa, onda bu halda Raul qanunundan kənaraçıxmalar çox kəskin olur, təzyiq-tərkib diaqramlarında ümumi təzyiq əyrisində



Şəkil III. 3. Raul qanunundan mənfi kənaraçıxma halında buxarın ümumi və parsial təzyiqlərinin tərkibdən asılılığı.

ekstremumlar müşahidə edilir (müsbət kənaraçıxma halında mak kənaraçıxmada isə minimum). Ekstremum nöqtəsində bir-birilə tarazlıqda olan (maye və buxar) fazaların tərkibi eyni olur. Tərkibi ekstremumlara uyğun gələn maye qarışıqlar azeotrop qarışıqlar və ya sadəcə azeotroplar adlanır. Azeotrop qarışıqları adi distillə yolu ilə bir – birindən ayırmaq mümkün deyil, çünki bu halda alınan distillat ilk qarışıqla eyni tərkibdə olur. Buna görə də bəzən belə qarışıqlara, ayrılmadan qaynayan qarışıqlar deyilir.

III.4.Konovalov qanunları

Artıq qeyd etdiyimiz kimi, real məhlullar Raul qanununa tabe olmur və bu halda müsbət və mənfi kənaraçıxmalar müşahidə olunur. Bu kənaraçıxmalar Hibss və Konavalovun bir – birindən asılı olmayaraq kəşf etdikləri iki qanunla riyazi şəkildə ifadə olunurlar.

I qanun. Ümumi halda ikikomponentli sistemdə (konkret olaraq məhlulda) komponentlərdən hər hansı birinin buxar fazadakı nisbi miqdarı onun maye fazadakı nisbi miqdarından fərqlənir. Buxar faza elə komponentlə zəngin olur ki, onun məhlula əlavə edilməsi ümumi buxar təzyiqini artırır və ya məhlulun qaynama temperaturunu aşağı salır.

Məlum olduğu kimi, Raul qanununa əsasən aşağıdakıları yazmaq olar:

$$p_1 = p_1^0 N_1^m \qquad p_2 = p_2^0 N_2^m = p_2 (1 - N_1^m)$$

Birinci tənliyi ikinci tənliyə bölsək;

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{p_1^0}{p_2^0} \frac{N_1^m}{1 - N_1^m} \qquad \text{(III.12.)}$$

N_1^m - və ya N_2^m 1 və 2 komponentlərinin maye fazadakı mol paylarıdır. 1 və 2 komponentləri üçün buxar fazada Mendeleyev- Klapeyron tənliyini yazsaq:

$$p_1 V = N_1^b RT \qquad p_2 V = N_2^b RT = (1 - N_1^b) RT$$

$N_1{}^b$ və $N_2{}^b$ uyğun olaraq 1 və 2 komponentlərinin buxar fazadakı mol paylarıdır. Axırıncı iki tənliyi bir - birinə bölsək:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{N_1^b}{1 - N_1^b} \qquad \text{(III.13.)}$$

Bu ifadəni (III.12.) tənliyində nəzərə alsaq:

$$\frac{N_1^b}{1 - N_1^b} = \frac{p_1^0}{p_2^0} \cdot \frac{N_1^m}{1 - N_1^m} \qquad \text{(III.14.)}$$

Bu ifadə göstərir ki, verilən halda bir komponentin maye və buxar fazalarındakı mol payları o vaxt eyni olur ki, $p_1^0 = p_2^0$ olsun, bu isə praktiki olaraq mümkün deyil. Tutaq ki, $p_1^0 > p_2^0$. Onda yazmaq olar ki:

$$\frac{N_1^b}{N_2^b} > \frac{N_1^m}{N_2^m}$$

Deməli, $N_1{}^b > N_1{}^m$ (I qanun)

<u>II qanun</u>. Ümumi buxar təzyiqi (və ya qaynama temperaturu**)** əyrilərində müşahidə olunan ekstremumlar maye ilə onun doymuş buxar təzyiqinin elə tarazlığına uyğun gəlir ki, həmin halda hər iki fazanın tərkibi eyni olur.
İkinci qanun azeotrop qarışıqlara aiddir.

III.5. Konvalov qanunlarının termodinamiki əsaslandırılması

Bu məqsədlə artıq bizə məlum olan Dyugem – Marqules tənliyindən istifadə edilir.

$$N_1 d\ell np_1 = N_2 d\ell np_2$$

Tutaq ki, 2 komponenti daha uçucudur. Həmin komponentin maye fazadakı mol payını x-la , buxar fazadakı mol payını isə y - lə işarə edək.

$$N_2^m = x \ , \ N_2^b = y$$

Bu işarələnməni Dyugem – Marqules tənliyində nəzərə alsaq və həmçinin nəzərə alsaq ki:

$$d\ell np = \frac{dp}{p}$$

Onda:

$$(1-x)\frac{dp_1}{p_1} = -x\frac{dp_2}{p_2}$$

Buradan: $$dp_1 = -\frac{x}{1-x}\,\frac{p_1}{p_2}dp_2$$

Dalton qanununa görə:

$$p_i = N_i^b p$$

$N_i^b - i$ komponentinin buxar fazada mol payıdır. Bu ifadəni 1 və 2 komponentləri üçün yazsaq və $N_2^b = y$ olduğunu nəzərə alsaq:

$$p_1 = N_1 p = (1-N_2^b)p = (1-y)p$$

$$p_2 = yp$$

Bu axırıncıları yuxarıdakı tənlikdə nəzərə alsaq:

$$dp_1 = -\frac{x}{1-x}\cdot\frac{1-y}{y}dp_2$$

Məlumdur ki, $dp = dp_1 + dp_2$. dp_1 -in yuxarıda aldığımız ifadəsini nəzərə alsaq:

$$dp = dp_1 + dp_2 = -\frac{x(1-y)}{y(1-x)}dp_2 + dp_2 = \left[1-\frac{x(1-y)}{y(1-x)}\right]dp_2 = \frac{y-x}{y(1-x)}dp_2$$

Tənliyin hər iki tərəfini dx- a bölsək:

$$\frac{dp}{dx} = \frac{(y-x)}{y(1-x)}\cdot\frac{dp_2}{dx} \qquad \text{(III.15.)}$$

Məlumdur ki, istənilən komponentin (verilən halda 2 komponentinin) sistemə əlavə edilməsi onun özünün buxar təzyiqini artırır. Deməli, $dp_2/dx > 0$ olmalıdır. Digər tərəfdən, 2 komponenti daha uçucu olduğundan onun sistemə əlavə edilməsi ümumi buxar təzyiqini artırmalıdır. Yəni , $dp_2/dx > 0$ olmalıdır. Bu dediklərimiz əsasında yazmaq olar ki:

$y > x$ (I qanun)

Dediyimiz kimi azeotrop qarışıqlar $p = f(x)$ əyrisində ekstremum (maksimum və minimum) müşahidə olunması halına uyğun gəlirlər. Ekstremum halında $dp/dx = 0$ olur. Onda axırıncı tənlikdən yazmaq olar ki:

$y = x$ (II qanun)

Yəni ekstremum nöqtəsində bir – biri ilə tarazlıqda olan maye və buxar fazaların tərkibi eynidir.

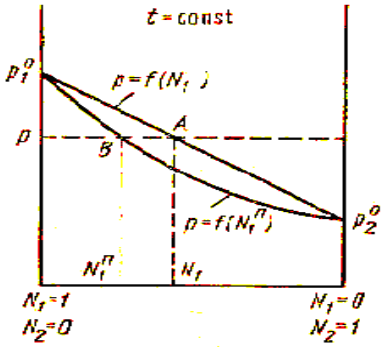
III.6. Buxar təzyiqi – tərkib diaqramları.

Bu halda diaqramlar T= const, yəni izotermiki şəraitdə qurulur və ümumi buxar təzyiqinin mayenin və həmçinin buxarın tərkibindən asılılıqları qrafiki təsvir edilir. İdeal məhlullar halında bu asılılıqlar nəzəri şəkildə müvafiq tənliklərdən istifadə etməklə hesablana bilər (Şəkil III.4.).

$p = f(N_1^m)$ asılılığını almaq üçün xətti (III.5.) tənliyindən istifadə edilir (bu halda A əvəzinə 1, B əvəzinə 2 işarələnmələrindən istifadə edilir).

$$P = p_2^0 + N_1^m(p_1^0 - p_2^0) \qquad \text{(III.5.)}$$

$P = f(N_1^b)$ asılılığını almaq üçün (III.5.) tənliyindən və həmçinin



Şəkil III.4 İkikomponentli ideal sistemdə tərkib-buxa təzyiqi diaqramı.

$$\frac{N_1^b}{1 - N_1^b} = \frac{p_1^0}{p_2^0} \cdot \frac{N_1^m}{1 - N_1^m} \qquad \text{(III.14.)}$$

*

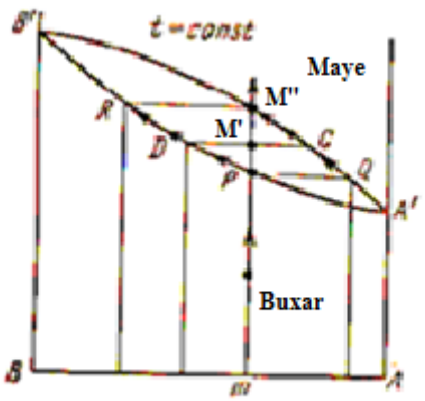
tənliyindən istifadə edilir. Bu halda aşağıdakı tənlik alınır:

$$p = \frac{p_1^0 \cdot p_2^0}{p_1^0 - N_1^b(p_1^0 - p_2^0)} \qquad \text{(III.16.)}$$

Bu tənlikdən görünür ki, $p = f(N_1^b)$ asılılığı xətti deyildir və bu, qrafikdə öz əksini tapır.

Qeyri – ideal, yəni real məhlullar üçün müvafiq asılılıqlar təcrübi nəticələr əsasında qurulur. İkikomponentli maye sistemin ekstremumsuz tərkib – buxar təzyiqi diaqramını nəzərdən keçirək(Şəkil III.5.):

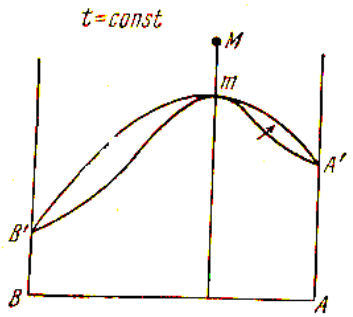
Şəkil III.5. Ekstremumsuz ikikomponentli maye sistemdə tərkib-buxar təzyiqi diaqramı.



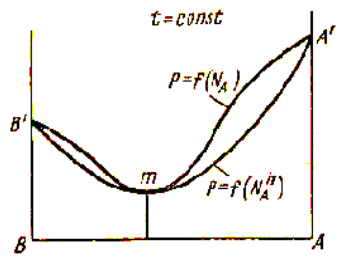
Şəkildəki diaqramda B′CA′ əyrisi buxar təzyiqinin maye fazanın tərkibindən, B′DA′ əyrisi isə buxar fazanın tərkibindən asılılığını xarakterizə edir. B′CA′ əyrisi maye əyrisi, B′DA′ əyrisi isə buxar əyrisi adlanır. B′və A′ nöqtələri təmiz komponentlərin buxarlarının təzyiqinə uyğun gəlir. Tərkib – buxar təzyiqi diaqramlarında da əvvəlki diaqaramlarda olduğu kimi uyğunluq prinsipi gözlənilir. Yəni, buxarın əyrisindən aşağıda yerləşən BB′DA′A oblastı doymamış buxara (quru buxar), maye əyrisindən yuxarıda yerləşən oblast isə maye fazaya uyğun olur. Əyrilərin arasında qalan B′CA′ DB′ oblastı maye və buxar fazanın qarışığından ibarət olan heterogen sahədir (doymuş buxar). Sabit temperaturda iki- fazalı sistem monovariantlı olduğundan ixtiyari olaraq seçilmiş hər bir təzyiqə hər iki fazanın müəyyən bir tərkibi uyğun olur ki, onlar da buxar və maye əyriləri üzərində yerləşirlər. Fiqurativ nöqtəsi M olan buxar götürək. Təzyiqin artması ilə buxarın tərkibi dəyişmirsə bu nöqtə $m-M$ xətti boyunca hərəkət edir. P nöqtəsinə, yəni buxarın əyrisinə çatdıqda buxarın kondensləşməsi baş verir. İlk maye damlaları Q nöqtəsində yaranır. Təzyiq M' nöqtəsinədək artırıldıqda sistem maye (C nöqtəsi) və buxarın (D nöqtəsi) qarışığından ibarət olur. Onların nisbi miqdarı ling qaydası ilə müəyyən oluna bilər.

$$\frac{mayenin\ miqdarı}{buxarn\ miqdarı} = \frac{DM'}{M'C}$$

Təzyiq M''nöqtəsinə çatdıqda buxar tamamilə maye halına keçir. Son buxar qabarcığının tərkibi R nöqtəsinə uyğun olur. Təzyiqin sonrakı artımı ilə fiqurativ nöqtə maye sahəsinə keçir.



Şəkil III.6. Maksimuma malik ikikomponentli maye sistemdə tərkib-buxar tazyiqi diaqramı



Şəkil III.7. Minimuma malik ikikomponentli maye sistemdə tərkib-buxar tazyiqi diaqramı

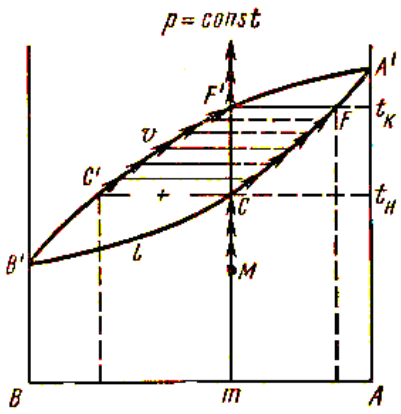
Şəkil III.6. və şəkil III.7.- dəki diaqramlarda şəkil III.5. - dəki faza sahələri və əyrilər təsvir olunmuşdur. Fərq ondan ibarətdir ki, bu şəkillərdəki maye və buxar əyrilərinin kəsişdiyi m nöqtəsində ekstremumlar vardır. Deməli, maye azeotrop (şəkil III.6., M nöqtəsi) götürülərək onun üzərindəki təzyiqi azaltsaq m nöqtəsi buxara çevrilir. Konavalovun ikinci qanununa əsasən bu nöqtədə buxar və maye faza eyni tərkibə malik olacaqdır. Bu səbəbdən də verilmiş iki fazalı sistem özünü birkomponentli kimi aparır və invariantdır.

$$C=K+F+1 = 1-2+1=0$$

İstənilən digər qarışıqlardan fərqli olaraq azeotrop qarışıq sabit təzyiqdə də tərkibin dəyişməməsi ilə buxar halına keçir.

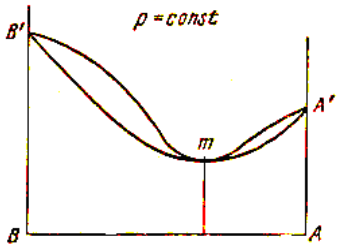
III.7.Tərkib – qaynama temperaturu diaqramları

Tərkib – qaynama temperaturu izobar diaqramları tərkib – buxar təzyiqi diaqramlarına oxşar olub, bir növ onların əksidir. Bu hal buxarın təzyiq və qaynama temperaturu arasında əks mütənasiblik olması ilə əlaqədardır. Mayenin buxarının təzyiqi nə qədər kiçik olarsa, o, bir o qədər yüksək temperaturda qaynayır. İki mayenin qarışığı temperaturun müəyyən intervalında qaynayır. Belə ki, qaynama zamanı qarışığın tərkibi dəyişir.

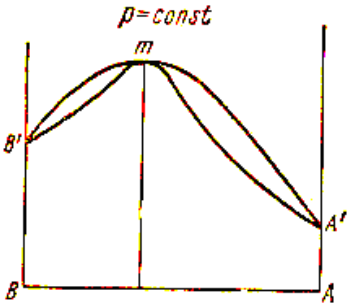


ŞəkilIII.8.Ekstremumsuz ikikomponentli maye sistemdə tərkib-qaynama temperaturu diaqramı

Tərkib – qaynama temperaturu diaqramında (şəkil III.8.) aşağıda olan $A'\ell B'$ xətti (maye xətti) müxtəlif tərkibli məhlulların qaynama başlanğıcı temperaturunu, $A'\upsilon B'$ əyrisi (buxar xətti) isə buxar əyrisi olub qaynama sonu temperaturunu əks etdirir. Bu əyrilər üzərində olan eyni izotermalara uyğun olan nöqtələr (məs: C və C′ F və F′) bir – biri ilə tarazlıqda olan maye və buxar fazaların tərkibini əks etdirir. B′ və A′ nöqtələri təmiz komponentlərin qaynama temperaturlarıdır. Tərkib – buxar təzyiqi diaqramından fərqli olaraq tərkib - qaynama temperaturu diaqramında maye əyrisi buxar əyrisindən aşağıda yerləşmişdir. Buna uyğun olaraq da maye sahəsi maye əyrisindən aşağıda, buxar sahəsi isə buxar əyrisindən yuxarıda yerləşir. Bütün qalanlarda buxar təzyiqi və qaynama temperaturu diaqramları oxşardır. Tərkibi m olan məhlulunun buxarlanması t_H temperaturunda başalyır (diaqramda C nöqtəsi). Maye – buxar sistemi monovariantlıdır. Buna görə də buxarlanma gedişində məhlulun və buxarın bir – biri ilə əlaqəli olan tərkibi maye və buxar əyriləri boyunca dəyişir. Eyni zamanda mayenin miqdarı azalır, buxarın miqdarı çoxalır. t_k - temperaturunda buxarlanma başa çatır və ondan daha yüksək temperaturda yalnız buxar mövcud olur. Bir hala diqqət yetirmək lazımdır ki, əgər sistemdə buxarın təzyiqi maksimaldırsa (şəkil III.6.), həmin tərkibdə qaynama temperaturu minimaldır (şəkil III.9.). Minimal buxar təzyiqinə isə (şəkil III.7.) maksimal qaynama temperaturu uyğun gəlir (şəkil III.10.).



Şəkil III.9. Minimumlu ikikomponentli maye sistemin tərkib - temperatur diaqramı

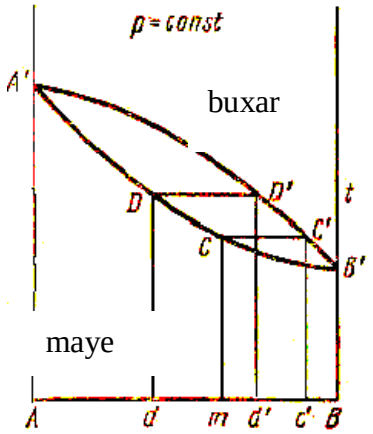


Şəkil III.10.Maksimumlu ikikomponentli maye sistemin tərkib - temperatur diaqramı

III.8.Distillə və rektifikasiya

Uçucu maddələrdən ibarət qarışıqları komponentlərinə ayırmaq üçün (birkərəlik) və ya çoxdəfəlik (fraksiyalı) distillə (rektifikasiya) metodlarından istifadə edirlər. Bu metodlar o vaxt tətbiq edilir ki, qaynama temperaturu-tərkib diaqramında ekstremum müşahidə olunmasın.

Birkərəlik distilləni verilmiş şəklin üzərində nəzərdən keçirək (Şəkil III.11.). Tutaq ki, ilkin halda qarışığın tərkibi m nöqtəsi ilə verilir. $A^{'}CB^{'}$ xəttindən aşağı oblast maye oblastı, $A^{'}C^{'}B^{'}$ xəttindən yuxarı isə buxar oblastıdır. m – tərkibli mayeni (məhlulu) qızdırdıqda qaynama nöqtəsi C vəziyyətinə uyğun gəlir.



Şəkil III.11.Birkərəlik va fraksiyalı distillə zamanı maye və buxar fazanın tərkibinin dəyişməsi

Bu halda ilkin əmələ gələn buxar qabarcığının tərkibi $C^{'}$ nöqtəsinə uyğun gəlir. Bu proses zamanı maye məhlulun tərkibi A komponenti ilə zənginləşdiyindən onun qaynama temperaturu artmalıdır. Məs: əgər buxar məhluldan ayrılmırsa, onda hər hansı bir t temperaturunda D nöqtəsinə uyğun məhlulun tərkibi d nöqtəsi ilə, $D^{'}$ nöqtəsinə uyğun buxarın tərkibi $d^{'}$– lə ifadə olunur.

Əgər buxar məhluldan ayrılırsa (məs: soyuducuda kondensləşdirilərək qəbulediciyə verilir) onda verilən halda məhlul qalığının tərkibi d nöqtəsinə uyğun gəlir (A komponenti ilə zənginləşmiş qalıq). Buxarın tərkibi isə $c^{'}$ və $d^{'}$ nöqtələri arasında hər hansı bir nöqtəyə uyğun gəlir (B- komponenti ilə zənginləşmiş faza). Əgər buxarı fasiləsiz ayırma yolu ilə distillə prosesini davam etdirsək, onda maye qaldıqda çox az miqdarda da olsa təmiz A komponentini ala bilərik.

Nəzərdən keçirdiyimiz adi distillə metodu elə hallarda istifadə olunur ki, o halda komponentlərin bir – birindən tam ayrılması tələb olunmasın. Digər tərəfdən, bu üsul o halda effektlidir ki, buxar faza ilə maye faza bir - birindən kəskin fərqlənirlər, yəni A komponenti ilə B komponenti qaynama temperaturlarına görə bir – birindən kəskin fərqli olurlar. Ümumilikdə götürdükdə fraksiyalı distillə metodu daha effektlidir. Bu metodu tətbiq etdikdə distilləni faktiki olaraq A komponentindən ibarət olan kiçik miqdarda maye məhlul alınana qədər davam etdirmirlər. Verilən halda hər hansı bir t nöqtəsində distillə dayandırılır və nəticədə 1 və 2 fraksiyaları alınır:

1.A komponenti ilə zəngin olan maye qalıq

2.Buxarın kondensləşməsi nətcəsində alınmış və B komponenti ilə zəngin olan maye.

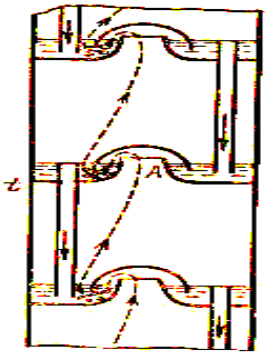
Sonra 1 və 2 komponentlərinin sadə distilləsi yolu ilə dörd fraksiya alınır.

A komponenti ilə zəngin olan fraksiya, B komponenti ilə zəngin olan fraksiya və iki aralıq fraksiya.

Daha sonra iki aralıq fraksiyası qarışdırılır və proses təkrar olunur. Təkmilləşmiş halda bu çoxsaylı əməliyyatları fasiləsiz davam edən buxarlanma – kondensləşmə prosesi şəklində birləşdirmək olar. Bu cür fasiləsiz, qismən (kəsri şəkildə) davam edən distillə prosesi rektifikasiya, onun reallaşdırıldığı cihaz isə rektifikasiya kalonkası adlanır (Şəkil III.12.).

Cihaz işləyərkən kalonkanın qaynadıcısında əmələ gələn buxar xüsusi qurğular – “boşqablar” (A) ardıcıllığından keçərək yuxarı hissəyə qalxır. Təbiidir ki, hər bir boşqabdan keçdikdən sonra buxar müəyyən dərəcədə soyuyur. Bu zaman daha uçucu olan komponent buxar fazaya keçir, az uçucu olan komponent isə kondensləşir. Nəticədə alınmış buxar daha yuxarıdakı boşqaba keçir və s. Bu ardıcıl reallaşan buxarlanma – kondensləşmə prosesləri nəticəsində daha uçucu komponentlə zənginləşmiş buxar kalonkanın yuxarı hissəsinə yığılır, az uçucu komponentlə zənginləşmiş maye (fleqma) yenidən qaynadıcıya qaytarılır. Hər bir boşqab üçün buxarlanma– kondensləşmə prosesinin texniki rejimi qaynama temperaturu – tərkib diaqramına uyğun seçilir. Bu iki komponentin bir – birindən ayrılma tamlığı boşqabların sayından, qarışan komponentlərin təbiətindən, kalonkanın quruluşundan və s. faktorlardan asılıdır.

Qeyd etdiyimiz kimi, bu cür distillə metodları o vaxt tətbiq edilir ki, qaynama temperaturu – tərkib diaqramlarında ekstremum müşahidə edilməsin. Əgər bu diaqramda məs: maksimum varsa, onda distillədən alınan məhlul təmiz şəkildə komponentlərin birindən, maye qarışıq isə azeotrop qarışıqdan ibarət olur. Buna misal olaraq HCl- H_2O sistemini göstərmək olar.



Şəkil III.12.Reftifikasiya kolonkasının iş sxemi.

III.9.Məhdud həll olan uçucu qarışıqlar. Su buxarı ilə qovma

Bir sıra uçucu mayelər, məsələn su və izobutanol bir - birində yalnız qatılığın çox kiçik intervalında tam həll olurlar. Bu intervaldan kənarda onları qarışdırarkən iki maye təbəqəsi əmələ gəlir: bir komponentlə doymuş məhlul (1), digər komponentlə doymuş məhlul (2). Bu halda yaranmış məhlul 1-məhlul 2-buxar üçfazalı sistemi P= const, T= const şəraitində invariantdır. Çünki

$$C = K + 1 – F= 2 + 1 – 3 = 0$$

Əgər ikifazalı maye qarışığı ayrılmadan sabit temperaturda qaynayırsa belə qarışıq heteroazeotrop adlanır. Heteroazeotropun qaynama temperaturu onun komponentlərinin fərdi qaynama temperaturlarından aşağı olur. Qaynama temperaturunun belə aşağı düşməsi su buxarı ilə distillənin əsasını təşkil edir. Bu üsul qızdırıldıqda parçalanan üzvi maddələrin distilləsində istifadə edilir. Bu halda distillə 100^0C- dən aşağıda baş verir.

Qəbuledicidə su buxarı və qovulmuş üzvi maddə iki təbəqəyə ayrılır. Sonra üzvi maddə təbəqəsi ayrılır və qurudulur.

III.10. Maddələrin həllolma proseslərində tarazlıq
Qazların mayelərdə həll olması

Həllolma dedikdə verilən təzyiq və temperaturda tarazlıq halında doymuş məhlulda həll olan maddənin qatılığı nəzərdə tutulur.

Qazlar mayelərdə məhdud həll olurlar və bu həllolma həm qazların, həm də onların həll olduqları mayelərin təbiətindən asılıdır. Qeyri – polyar qazlar, qeyri – polyar mayelərdə daha yaxşı həll olurlar. Əvvəldə qeyd etdiyimiz kimi, qazların həllolmasının təzyiqdən asılılığı Henri qanunu ilə müəyyən edilir:

$$N_2 = \frac{1}{k_2} p_2$$

Deməli, sabit temperaturda qazın mayedə qatılığı məhlul üzərində qazın parsial (və ya ümumi) təzyiqi ilə mütənasibdir.

Durulaşmış məhlullarda mol payı N_2 əvəzinə molyar qatılıq, faizlə qatılıq və digər qatılıq ifadələri istifadə edilə bilər. Qazın təzyiqi qatılıqla mütənasib olduğundan Henri qanunu müvafiq formada da ifadə oluna bilər.

Henri qanunu yalnız ideal məhlullarla yaxın olan çox duru məhlullar üçün ödənilir. Buna görə də pis həll olan qazların məhlulları hətta çox aşağı temperaturlarda belə bu qanuna tabe olurlar. Çox yüksək təzyiqlərdə təzyiq əvəzinə uçuculuq kəmiyyətindən istifadə edilir.

$$N_2 = \frac{1}{k_2} f_2$$

Həllolma prosesi zamanı assosiasiya və ya dissosiasiya prosesi gedirsə belə məhlullar Henri qanununa tabe olmurlar.

Əksər hallarda həll olan maddə molekullarının solvatlaşma prosesi səbəbindən həllolma zamanı istilik ayrılır. Ona görə də Le-Şatelye prinsipinə görə temperaturun artması ilə qazların həllolması azalmalıdır və ya əksinə.

Sistemdə elektrolitlər iştirak etdikdə qazların mayelərdə həllolması azalır. Elektrolitlərin qazların mayelərdə həllolmasına təsiri Seçenov tənliyi ilə ifadə edilir:

$$\ell g\,(x_0 / x) = kC \qquad \text{(III.17.)}$$

x_0 və x müvafiq olaraq qazın suda və elektrolitin sulu məhlulunda həllolması, C- elektrolitin mol/ l- lə qatılığıdır. Qazların suda həllolmasının elektrolit iştirakında azalması məhlulun “duzlanması” ilə əlaqələndirilir. İonun yükü artdıqca onun həllolmaya təsiri də artır, radiusu artdıqda isə - əksinə, azalır.

İdeal qaz qarışığının mayedə həll olması Dalton qanunu ilə müəyyənləşdirilir. Bu qanuna görə qaz qarışığında hər hansı bir i komponentinin həll olması digər komponentlərin iştirakından asılı olmayıb, yalnız öz parsial təzyiqindən asılıdır.

III.11. Bərk maddələrin mayelərdə həll olması

Bu proses həm həll olan maddənin, həm də həlledicinin təbiətindən və həmçinin temperaturdan asılıdır. Əgər həllolma zamanı ideal və ya sonsuz duru məhlul alınarsa onda həllolma termodinamiki olaraq əvvəldən müəyyən edilə bilər.

Yazmaq olar ki:

$$\frac{\partial \ell n N_2}{\partial T} = \frac{\Delta \bar{H}_{hellolma}}{RT^2} \qquad \text{(III.18.)}$$

N_2 - bərk maddənin həllolması, $\Delta \bar{H}_{hellolma}$ – 1 mol bərk maddənin doymuş məhlul əmələ gətirərək həllolması zamanı ayrılan differensial (parsial) istilikdir. Bu tənliyin çıxarılması üçün aşağıdakı iki şərt qəbul edilmişdir:

1) doymuş məhlulla tarazlıqda sırf bərk faza olur və 2 komponentinin kimyəvi potensialı onun doymuş məhlulda kimyəvi potensialına bərabərdir; 2) məhlul özünü ideal məhlul kimi aparır və həllolma istiliyi tərkibdən asılı deyil.

Bərk maddənin həllolmasını iki mərhələdə reallaşan proses kimi təsvir etmək olar: 1) bərk maddənin əriməsi, 2) maye maddənin ideal məhlul ilə qarışması. Təbiidir ki, ikinci mərhələnin istiliyi sıfra bərabərdir.

Onda Hess qanununa görə:

$$\Delta H_{həllolma} = \Delta H_{ərimə} + \Delta H_{qarışma} = \Delta H_{ərimə}$$

Bunu (III.18.) tənliyində nəzərə alsaq:

$$\frac{\partial ln\, a_2}{\partial T} = \frac{\Delta H^0_{ərimə}}{RT^2} \qquad \text{(III.19.)}$$

a_2 - həll olan maddənin aktivliyidir.

(III.19.) tənliyi Şreder tənliyi adlanır.

Məlumdur ki, $\Delta H_{ərimə} > 0$. Onda: $\frac{d\,\ell n a_2}{dT} > 0$

Deməli, bərk maddənin ideal həllolması temperaturun yüksəlməsi ilə artır.

(III.19.) tənliyini $\Delta H^0_{ərim\,ə} = const$ şərtində $1-N_2$ və $T_{ərim\,ə} - T$ intervallarında inteqrallasaq:

$$lgN_2 = -\frac{\Delta H^0_{ərim\,ə}(T_{ərim\,ə} - T)}{2{,}303 T_{ərim\,ə} \cdot T} \quad \text{(III.20)}$$

Təmiz bərk faza – doymuş məhlul tarazlığına iki nöqteyi - nəzərdən baxmaq olar:
1)Əgər bərk faza çox kiçik qatılıqlı məhlulda həmin məhluldan ayrılan komponentidirsə, onda məhlulun verilən T və P-də tarazlıq qatılığı komponentinin həllolmasıdır.
2) Əgər bərk faza məhluldan ayrılan və qatılığı nisbətən çox olan həlledicidirsə (komponent 1), onda həmin ayrılma prosesinin baş verdiyi tarazlıq temperaturu verilən P-də məhlulun donma nöqtəsi hesab olunur.

III.12. İkikomponentli və üçkomponentli maye sistemlərində məhdud həllolma

Əgər anilin- su sistemini T= const şəraitində çalxalasaq davamsız emulsiya yaranacaq. Vaxt keçdikcə bu emulsiya bir – biri ilə əlaqəli olan iki məhlul təbəqəsinə ayrılır: anilinin suda doymuş məhlulu (yuxarı təbəqə) və suyun anilində doymuş məhlulu (aşağı təbəqə). Temperatur dəyişdikdə bu maddələrin qarşılıqlı həllolması da dəyişir. Çox vaxt məhdud həllolma qeyri - məhdud həllolmaya keçir. Bir sıra sistemlərdə bu keçid temperaturun artması, digərlərində isə azalması zamanı baş verir. Məhdud həllolmanın qızdırma və ya soyutma yolu ilə qeyri- məhdud həllolmaya keçid temperaturları müvafiq olaraq həllolmanın yuxarı və ya aşağı böhran temperaturları adlanırlar.

Sistemə üçüncü maddə əlavə edildikdə bir- birində məhdud həllolan mayelərin həllolması əhəmiyyətli dərəcədə dəyişə bilər.

III.13.Paylanma qanunu. Ekstraksiya

Əgər hər hansı bir üçüncü i komponenti ikifazalı maye sistemində fazalar arasında paylanırsa, onda bu komponentin ayrı – ayrı fazalardakı qatılıqlarının nisbətinə 3-cü komponentin paylanma əmsalı deyilir (K_3) və bu əmsal müxtəlif miqdari vahidlərlə ifadə edilə bilər. Məsələn, A komponenti B və D fazalarında paylanırsa:

$$K_A = \frac{A\,komponentinin\,B\;fazada\,qatiligi}{A\,komponentinin\,D\;fazada\,qatiligi}$$

Əgər üçüncü komponent hər iki fazada ideal məhlul əmələ gətirirsə və onların qarşılıqlı həllolmasına təsir etmirsə, onda K_3 sabit temperaturda sabitdir və qiymətcə universal qaz sabitinə bərabərdir. Bu ifadə paylanma qanununun ifadəsidir. Bu qanuna görə verilən temperaturda K_3 maye fazaların nisbi miqdarından asılı deyil.

Faza tarazlığı şərtinə görə yazmaq olar ki:

$$\mu_3^1 = \mu_3^2$$

Digər tərəfdən:

$$\mu_3 = \mu_3^0 + RT\,\ell n\,N_3$$

Onda:

$$\mu_3^{01} + RT\,\ell n\,N_3^1 = \mu_3^{02} + RT\,\ell n\,N_3^2$$

N_3^1 və N_3^2 i komponentinin 1 və 2 fazalarında mol paylarıdır. Yazmaq olar ki:

$$\ell n\frac{N_3^1}{N_3^2} = \frac{\mu_3^{02} - \mu_3^{01}}{RT} = \ell nK = const$$

$$\frac{N_3^1}{N_3^2} = K \qquad (\text{III.}21.)$$

3 komponenti fazaların birində və ya hər iksində assosiasiyaya, dissosiasiyaya və ya kimyəvi qarşılıqlı təsirə məruz qalırsa K sabit olmur. Təcrübədə K_3-ün sabitlikdən kənaraçıxmaları əsasında yuxarıda qeyd olunan proseslər haqda fikir söyləmək mümkündür.

Əgər iki və daha çox maddənin homogen qarışığına (məhluluna) digər bir maddə məhlulunun (ekstragent) əlavə edilməsi nəticəsində qarışıq komponentlərinə ayrılırsa bu proses ekstraksiya adlanır. Paylanma qanununa görə qarışığın hər hansı bir komponentinin ikinci maye fazaya keçmə dərəcəsi Ki- nin vahiddən nə qədər fərqli olmasından asılıdır.

Əgər sistem maye halındadırsa proses maye ekstraksiya adlanır. Qazın maye ilə ekstraksiyası fiziki adsorbsiya, bərk maddənin maye tərəfindən ekstraksiyası isə yuyulma adlanır.

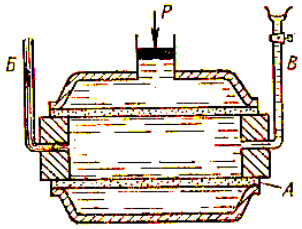
III.14.Qeyri – elektrolitlərin duru məhlulları

Raul, Vant- Hoff və Arrenius müəyyən etmişlər ki, qeyri - uçucu qeyri- elektrolit maddələrin məhlullarının elə xassələri vardır ki, onlar həll olan maddənin təbiətindən asılı olmayıb, yalnız məhlulda onun hissəciklərinin sayı ilə müəyyən edilir. Belə xassələr kolliqativ xassələr adlanır və onlara aşağıdakılar aiddir: osmos, həlledicinin buxar təzyiqin

azalması, məhlulun donma temperaturunun aşağı düşməsi və məhlulun qaynama temperaturunun yüksəlməsi. Raul və Vant- Hoff qanunlarına tabe olan qeyri- elektrolit məhlullarında $N_2 << 0{,}005$ olur. Belə məhlulların öyrənilməsi ideal qazların öyrənilməsi ilə anologiya təşkil edir və real məhlulların tədqiqində xüsusi əhəmiyyətə malikdir.

III.15.Osmos və osmos təzyiqi

Məhlulda həll olan maddə molekulları ilə hərlledici molekullarının qarşılıqlı diffuziyası nəticəsində məhlulun bütün hissələrində qatılıq eyni olur. Əgər məhlulda yalnız hərlledici molekullarının hərəkəti üçün şərait yaradılsa məhlulda osmos adlanan xüsusi növ təzyiq yaranır. Osmos təzyiqi osmometrdə təyin olunur (şəkil III.13.)



Şəkil III.13.Osmometr

Bu cihazın əsas hissəsi olan A yarımkeçirici membranı xüsusi materiallardan hazırlanır (sellofan, kolloid plyonka və s). Bu arakəsmədən yalnız hərlledici molekulları keçə bilir.

Hərlledici molekulları diffuziya nəticəsində hər iki tərəfə keçə bilir. İlkin halda məhlul olan qaba daha çox keçid olur, nəinki əksinə. Nəticədə məhlul tərəfindən P porşeninə təzyiq göstərilir və o yuxarı qalxır. Xaricdən bu halda elə təzyiq göstərmək olar ki, porşen hərəkətsiz qalsın (B borusunda da mayenin səviyyəsi dəyişməməlidir). Hərlledicinin bu cür birtərəfli hərəkəti osmos adlanır. Porşenin yerdəyişməməsi üçün xaricdən göstərilən təzyiq osmos təzyiqi adlanır və o, yarımkeçirici membrandan asılı deyil. O, bir növ hərlledici ilə məhlulun təbiətləri arasındakı fərqi qiymətləndirmək meyarıdır. Osmos bitki və heyvan orqanizmlərinin fəaliyyətində xüsusi rol oynayır.

Təcrübələr nəticəsində Vant- Hoff belə nəticəyə gəlmişdir ki, maddənin çox duru məhlullarda halı ilə onun qaz vəziyyətindəki halı arasında formal oxşarlıq vardır:

1. Sabit temperaturda osmos təzyiqi həllolan maddənin qatılığı ilə düz, molyar həcmlə tərs mütənasibdir (Boyl qanunu ilə analogiya)
2. Veilən qatılıqda osmos təzyiqi mütləq temperaturla düz mütənasibdir (Gey-Lüssak qanunu ilə analogiya)
3. Eyni temperatur və qatılıqda müxtəlif maddələrin osmos təzyiqləri eyni olur (Avaqadro qanunu ilə analogiya)

Duru məhlullar üçün osmos təzyiqi Vant- Hoff tənliyi ilə təyin edilir:

$$\Pi = \frac{n_2}{V} RT = CRT \qquad \text{(III.22.)}$$

P- məhlulun osmos təzyiqi, n_2- həll olan maddənin mol sayı, C - həll olan maddənin molyar qatılığı, T- mütləq temperatur, R- həlledicinin və həll olan maddənin təbiətindən asılı olmayan universal sabitdir və qiymətcə universal qaz sabitinə bərabərdir.

Göründüyü kimi bu tənlik formaca Klapeyron – Mendeleyev tənliyi ilə üst- üstə düşür, lakin nəzərə almaq lazımdır ki, osmos təzyiqi təbiətcə qazın təzyiqindən tamamilə fərqlidir.

Təcrübə göstərir ki, (III.22.) tənliyi $1 \cdot 10^{-2}$ kmol/m^3-dən yuxarı olamayan qatılıqlarda ödənilir. Daha yuxarı qatılıqlarda T=const halında P/C nisbətinin sabitliyi pozulur. (III.22.) tənliyi osmometriyada müxtəlif qeyri-elektrolit maddələrin, o cümlədən yüksəkmolekullu birləşmələrin molekul çəkisini təyin etmək üçün istifadə edilir. Bu halla C molyar qatılığı m molyar qatılığı ilə əvəz edilir.

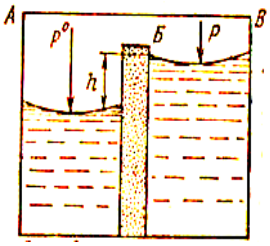
$$m_2 = g_2 \frac{1000}{M_2 g_1}$$

$$\frac{1}{M_2} = \frac{\Pi}{RT} \frac{g_1}{g_2 \cdot 1000} \qquad \text{(III.23.)}$$

Adətən $C' = \frac{g_1}{g_2} \cdot 1000$ - in bir neçə qiymətində P ölçülür, sonra qrafiki ekstrapolyasiya yolu ilə $\left(\frac{\Pi}{C'}\right)_{C' \to 0}$ təyin edilir və bu M_2-ni tapmaq üçün (III.23.) tənliyindən istifadə olunur.

III.16.Məhlul üzərində həlledicinin doymuş buxar təzyiqi

Əgər təmiz həlledicisə hər hansı bir qeyri - uçucu maddə əlavə edilsə, onda alınan məhlulun buxar təzyiqi təmiz həlledicinin buxar təzyiqindən aşağı olacaqdır. Tutaq ki, içi vakuum şəraitində olan hər hansı bir qab B yarımkeçirici arakəsməsi ilə tən iki yerə bölünmüş-dür (şəkil III.14.). Arakəsmə qabın yuxarı divarına qədər çatmır və həl-ledicini məhluldan ayırır. Məhlul və həlledici eyni tem-peratura malikdirlər. Osmosla əlaqədar məhlulun səviy-yəsi həlledicinin səviyyəsindən yuxarı olacaqdır. AB səviyyəsində hər iki maye üçün buxar təzyiqi müxtəlif



Şəkil III.14.Osmos təzyiqinin doymuş buxar təzyiqi ilə əlaqəsi

ola bilməz. Əks halda sistem tarazlıqda olamzdı və həlledici qabın bir hissəsindən o birinə keçərdi. Aydındır ki, məhlulun doymuş buxar təzyiqi p həlledicinin doymuş buxar təzyiqi p^0-dan h hündürlüyü qədər az olacaqdır. h

hündürlüyü osmos təzyiqindən, o isə öz növbəsində məhlulun qatılığından asılıdır. Bu səbəbdən məhlulda həll olan maddənin qatılığı çox olduqca $\Delta p = p^0 - p$ fərqi də çox olacaqdır.
Yazmaq olar ki:

$$p^0 - p = \beta C$$

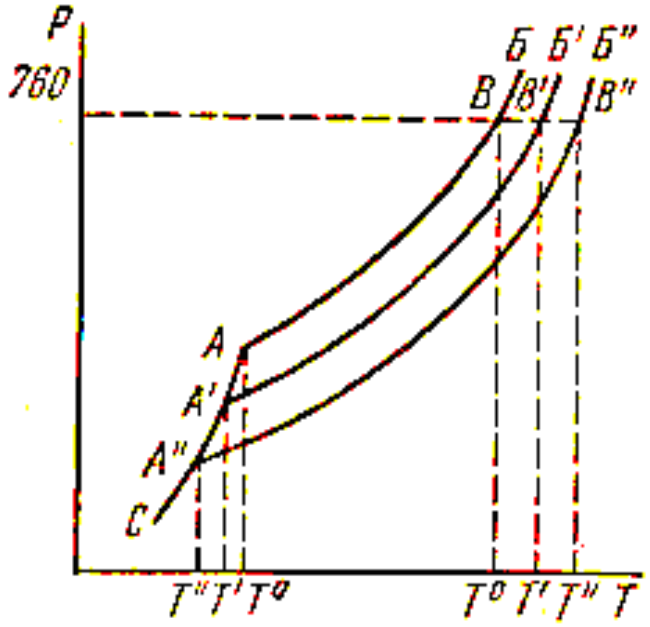
β- mütənasiblik əmsalıdır.
Əgər qatılıq ifadəsi kimi həll olan maddənin (2 komponenti) mol payı N_2-ni götürsək, onda β fiziki mənaca təmiz həlledicinin buxar təzyiqi olacaqdır. Yəni: β= p^0. Onda:

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = N_2 \qquad \text{(III.24.)}$$

$\frac{p^0 - p}{p^0}$ - doymuş buxar təzyiqinin nisbi azalmasıdır. (III.24.)) tənliyi göstərilən tip məhlullar üçün Raul qanununun ifadəsidir. Bu qanuna görə sabit temperaturda qeyri-uçucu maddənin duru məhlulu üzərində həlledicinin doymuş buxar təzyiqinin nisbi azalması həlledicinin təbiətindən və temperaturdan asılı olmadan həll olan maddənin mol payına bərabərdir. Bu qanun qeyri-elektrolitlərin sonsuz duru məhlulları üçün ödənilir, qatılıq artdıqda isə kənaraçıxmalar müşahidə edilir.

III.17. Duru məhlulların donma və qaynama temperaturları

Məhlulun doymuş buxar təzyiqinin aşağı düşməsi təmiz həlledici ilə müqayisədə məhlulun donma temperaturunun yüksəlməsinə səbəb olur. $T - P$ diaqramını nəzərdən keçirək (şəkil III.15.) $AБ$ əyrisi təmiz maye həlledici üzərində doymuş buxar təzyiqinin temperaturdan asılılığını ifadə edir; *AC* xətti təmiz bərk həlledici üzərində doymuş buxar təzyiqinin temperaturdan asılılığıdır.Təmiz mayenin donma temperaturu elə sabit temperaturdur ki, həmin temperaturda kristallar maye ilə tarazqda olurlar, yəni onların üzərində doymuş buxar təzyiqi mayenin doymuş buxar təzyiqi ilə eyni olur. Şəkil III.14 - də təmiz həlledicinin donma temperaturuna A nöqtəsi uyğun gəlir. $A'Б'$ və $A''Б''$ xətləri müxtəlif qatılıqlı məhlulların doymuş buxar təzyiqlərinin temperturdan asılılığını ifadə edirlər. Raul qanununa uyğun olaraq məhlulun qatılığı artdıqca bu tip xətlər $AБ$ xəttindən daha aşağıda yerləşirlər.



Şəkil III.15. Müxtəlif qatılıqlı duru məhlullar üzərində doymuş buxar təzyiqinin temperaturdanasılılığı:donmatemperaturunun(T_d) aşağı düşməsi və qaynama temperaturunun(Tq) yüksəlməsi

Təmiz həlledicidən fərqli olaraq məhlullar bir temperaturda yox, müəyyən temperatur intervalında tam donurlar. Buna görə məhlulda ilk kristalların yarandığı temperatur məhlulun donma temperaturu kimi qəbul edilir (A' və A'' nöqtələri). Şəkil III.15. - dən göründüyü kimi məhlullar təmiz həlledici ilə müqayisədə daha aşağı temperaturlarda donurlar.

Raul təcrübi yolla müəyyən etmişdir ki, kifayət qədər duru məhlullarda təmiz həlledicinin donma temperaturu (T_d^0) ilə məhlulun donma temperaturu (T_d) arasındakı fərq buxarın təzyiqinin azalması və deməli, məhlulda həll olan maddənin qatılığı ilə mütənasibdir.

$$\Delta T_d = T_d^0 - T_d = K_k m \quad \text{və ya:} \quad \Delta T_d = K_k \frac{g_2 1000}{M_2 g_1} \qquad \text{(III.25.)}$$

ΔT_d - donma temperaturunun aşağı düşməsi və ya krioskopik depressiya adlanır. m - molyal qatılıqdır. K_K - həll olan qeyri – elektrolitin təbiətindən asılı olmayıb, həlleicinin təbiətini xarakterizə edən sabitdir və o, krioskopik sabit adlanır. Termodinamiki yolla göstərmək olar ki:

$$K_k = \frac{R(T_d^0)^2}{1000l} \qquad \text{(III.26.)}$$

ℓ-həlledicinin xüsusi ərimə istiliyidir.

Məlumdur ki, təmiz mayenin və ya məhlulun qaynama temperaturu elə temperatura deyilir ki, həmin temperaturda doymuş buxar təzyiqi xarici təzyiqə bərabər olur. Tutaq ki, xarici təzyiq 760 mm.c.st.-a bərabərdir. Onda şəkil III.14 -də doymuş buxar təzyiqi əyrisinin p=760 mm. c.st. izobarası ilə kəsişmə nöqtələri təmiz həlledicinin (B) və müxtəlif qatılıqlı məhlulların (B' və B'') qaynama temperaturuna uyğun gəlir. Şəkildən göründüyü kimi, həlledicyə nisbətən məhlullar daha yuxarı temperaturda qaynayılar. Həm də məhlulun qatılığı artdıqca bu fərq də artır. Təcrübi və nəzəri yolla müəyyən edilmişdir ki, kifayət qədər duru məhlullarda qaynama temperaturunun həlledicinin qaynama temperaturu ilə müqayisədə artması doymuş buxar təzyiqinin azalması və deməli, məhlulun qatılığı ilə mütənasibdir.

$$\Delta T_q = T_q - T_q^o = Em \quad \text{və ya:} \quad \Delta T_q = E\frac{g_2 1000}{M_2\, g_1} \qquad \text{(III.27.)}$$

Mütənasiblik sabiti E ebulioskopik sabit və ya qaynama temperaturunun molekulyar artması adlanır. Çünki m =1 olduqda $E = \Delta T_q$ olur. Ebulioskopik sabit həmçinin aşağıdakı termodinamiki ifadə ilə hesablana bilər:

$$E = \frac{R\left(T_q^0\right)^2}{1000l} \qquad \text{(III.28.)}$$

T_q^0 - təmiz həlledicinin qaynama temperaturu, ℓ - onun xüsusi buxarlanma istiliyidir. Buradan görünür ki, E yalnız həlledicinin təbiətini xarakterizə edir və həll olan maddənin təbiətindən asılı deyil, bu şərtlə ki, sonuncu məhlulda assosiasiyaya və ya dissosiasiyaya uğramasın.

(III.25.) və (III.27.) tənlikləri qeyri-elektrolitlərin sonsuz duru məhlulları üçün ödənilir. Elektrolit məhlullarında həll olan maddə dissosiasiyaya uğradığından onlar üçün təcrübədə təyin olunan ΔT_d və ΔT_q (III.25.) və (III.27.) tənliklərindən alınan qiymətlərdən çox olur. Ona görə də həmin məhlullar üçün ifadələrdə düzəliş əmsalı olan i - dən istifadə edilir.

$$i = \frac{(\Delta T_d)tecrubi}{(\Delta T_d)nezeri} \quad \text{və ya} \quad i = \frac{(\Delta T_q)tecrubi}{(\Delta T_q)nezeri}$$

Dissosiasiya halında $i >> 1$ olur. Əgər həll olan maddənin molekulları assosiasiyaya uğrayırsa, onda $i < 0$. i - izotonik əmsal adlanır. Bu əmsalın təyin olunması həll olan maddənin molekulyar halının, elektrolitik reaksiyaların təbiətinin aydınlaşdırılmasında, zəif elektrolitlərin dissosiasiya dərəcəsinin və sabitinin təyin olunmasında xüsusi əhəmiyyət kəsb edir.

Krioskopiya və ebulioskopiya. (III.25.) və (III.27.) tənliklərindən həll olan maddənin molekul çəkisi M_2-ni təyin etmək üçün istifadə edilir. Bunun üçün ebulioskopik və ya krioskopik sabiti məlum olan həlledici seçilir, sonra g_1və g_2 çəki nümunələrindən elə məhlul hazırlayırlar ki, onların qatılığı 0,5 $m-$dan çox olmasın. Sonra tətbiq olunan metoddan asılı olaraq ya donma temperaturunun aşağı düşməsini, ya da qaynama temperaturunun yüksəlməsini təyin edirlər. Birinci metod krioskopiya, ikinci isə ebulioskopiya adlanır. Texniki rahatlığına görə daha çox krioskopiya istifadə edilir.

Krioskopiyada seçilmiş həlledici həll olan maddəni ionlaşdırmamalı, onunla reaksiyaya girməməli və həmçinin donma zamanı onunla bərk məhlul-əmələ gətirməməlidir. Əgər bu hallar baş verərsə, onda nəzəri cəhətdən əsaslandırılmış aşağıdakı tənlikdən istifadə edirlər:

$$\Delta T_k = K_k(1-z)m \qquad \text{(III.28.)}$$

z - həll olan maddənin bərk fazada mol payının onun məhluldakı mol payına nisbətidir.