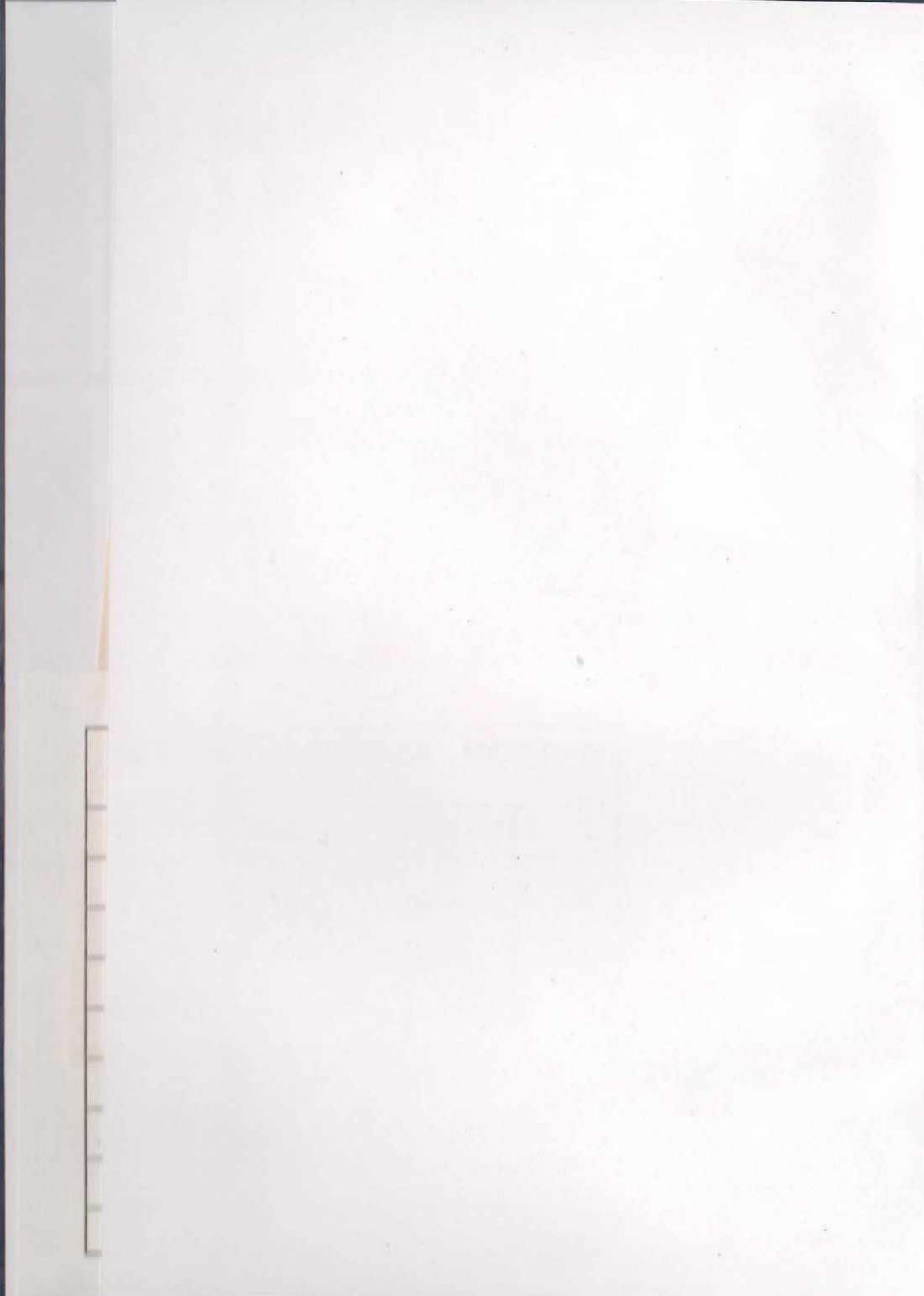


24.5

A-40

H.I. Akbarov
B.U. Sagdullayev
A.J. Xoliqov

FIZIKAVIY KIMYO



24.5
A-40

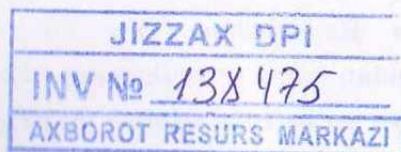
**O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIIY VA O'RTA
MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI**

**MIRZO ULUG'BEK NOMIDAGI
O'ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI**

**H.I. Akbarov
B.U. Sagdullayev
A.J. Xoliqov**

FIZIKAVIY KIMYO

darslik



**Toshkent
"Universitet"
2019**

Akbarov H.L., Sagdullayev B.U., Xoliqov A.J.

Fizikaviy kimyo. Darslik. –T.: “Universitet”, 2019. 540 bet.

Ushbu darslik universitetlarning kimyo fakultetlarida o‘qitiladigan “Fizikaviy kimyo” fani o‘quv dasturi asosida tayyorlangan bo‘lib, unda kimyoviy termodinamika, statistik termodinamika, nomuvozanat jarayonlar termodinamikasi, gomogen va geterogen muvozanatlar, kimyoviy kinetika va kataliz, eritmalar haqidagi ta’limot va elektrokimyo bo‘limlari bayon etilgan. Uning har bir bobi fanning tugallangan mustaqil qismini tashkil qiladi va alohida ma’ruzaning mavzusi bo‘lishi mumkin.

Darslik universitetlarning kimyo fakultetlarida tahsil olayotganlar uchun mo‘ljallangan bo‘lib, undan kimyo-texnologiya institutlarining talabalari hamda ilmiy xodimlar va o‘qituvchilar ham foydalanishlari mumkin.

Taqrizchilar:

**Rahmonberdiyev G‘affor Rahmonberdiyevich, kimyo fanlari
doktori, professor**

**Muhamediyeu Muxtor G‘aniyevich, kimyo fanlari doktori,
professor**

**O‘zbekiston Respublikasi Oliy va o‘rta-maxsus ta’lim
vazirligi tomonidan universitetlarning kimyo fakultetlarida
5140500 – Kimyo yo‘nalishida tahsil olayotgan talabalar uchun
darslik sifatida tavsiya etilgan.**

ISBN: 978-9943-5601-1-6

© “Universitet” nashriyoti, Toshkent, 2019-y.

SO'Z BOSHI

“Fizikaviy kimyo” fani zamonaviy kimyoning nazariy asosini tashkil etadi. Juda ham jadallik bilan rivojlanayotgan ushbu soha kimyo va fizika o'rtasida chegaraviydir. Fizikaviy kimyo ikkala fanning nazariy va tajribaviy usullaridan hamda o'zining xususiy usullaridan foydalanib, kimyoviy reaksiyalar va ular bilan birgalikda boruvchi fizikaviy jarayonlar ustida ko'p qirrali tadqiqotlar o'tkazadi. Ilm-fanning rivojlanishi bilan fizikaviy kimyo kursining ahamiyati tobora ortib bormoqda. Ushbu kursning asosiy vazifasi fanning zamonaviy holatini chuqur tushunish, talabalarda fikrlash qobiliyatini rivojlantirish va olingan nazariy bilimlarni amaliyotga tatbiq qilish ko'nikmalarini hosil qilishdan iboratdir.

Ushbu darslik Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston Milliy universitetining kimyo fakultetida fizikaviy kimyo umumiy kursidan o'qilayotgan materiallar asosida tayyorlangan. Mualliflar fizikaviy kimyoni nisbatan qisqa va tushunarli ko'rinishda yoritishni hamda o'quvchilarni fizikaviy kimyo kursini mustaqil ravishda chuqurroq o'zlashtirishga yo'naltirishni o'zining oldiga maqsad qilib qo'yganlar. Darslikda fizikaviy kimyoni fan sifatida tushunish uchun mukammal bilish talab qilingan eng muhim masalalarga ko'proq e'tibor qaratilgan.

Darslikni tayyorlashda shu kungacha bosmadan chiqqan qator darsliklardan unumli foydalanilgan. Darslik kimyoviy termodinamika, statistik termodinamika, nomuvozanat jarayonlar termodinamikasi, gomogen va geterogen muvozanatlar, eritmalar termodinamikasi, kimyoviy kinetika va kataliz hamda elektrokimyo bo'limlarini o'z ichiga qamrab olgan.

Mualliflar kitobxonlarning darslik haqidagi fikr-mulohazalari va uni yanada takomillashtirish bo'yicha bildirgan istaklarini samimiyat bilan qabul qiladilar.

KIRISH

“Fizikaviy kimyo” kimyoviy muammolarni yechishda termodinamik usullarni qo‘llash bilan bog‘liq ravishda XX asrning boshida fan sifatida vujudga kelgan. Termodinamik yondashuv juda ham samarali bo‘lib chiqdi va empirik kimyoning o‘rganib qolingan tamoyillarini tubdan o‘zgartirib yubordi. Kimyoviy o‘zgarishlar muammosiga umuman yangi qarash hosil qildi. Moddalarning kimyoviy reaksiyalarga kirishishi faqat reagentlarning tabiatigagina bog‘liq bo‘lmasdan, balki jarayonni olib borishning fizikaviy sharoitlariga, ya’ni bosim va haroratga ham bog‘liqligini ko‘rsatib berishga muvaffaq bo‘lindi. Muvozanatdagi sistemalar uchun bunday bog‘lig‘likni miqdoran ifodalashga erishildi va bu zamonaviy kimyoviy texnologiyaning rivojlanishiga asos bo‘ldi. Termodinamikaning katta yutuqlaridan yana biri – kimyoviy tajribalar o‘tkazmasdan turib, kimyoviy muvozanatlarni hisoblash mumkinligi ko‘rsatilganidir. Alohida reagentlarning termodinamik xossalari haqidagi ma’lumotlarga asoslanib, reaksiya mahsulotlarining unumlarini oldindan aytib berish imkoniyati paydo bo‘ldi. Shundan keyin termodinamika nazariy kimyoda o‘zining mustahkam o‘rnini egalladi va har qanday fizikaviy kimyo kursining birinchi qismi bo‘lib qoldi. Modda tuzilishi nazariyasining rivojlanishi va kvant mexanikasining paydo bo‘lishi termodinamikaning kimyodagi o‘rnini bo‘shashtira olmadi, balki aksincha, uning qo‘llanish sohalarini kengaytirdi. Zamonaviy statistik termodinamika molekulalarining tuzilishi haqidagi ma’lumotlarni jalb qilgan holda xuddi shu muammolarni hal qiladi. Bu esa, moddaning kimyoviy o‘zgarishlari muammosini muhokama qilishda, reagent molekulalarining xossalari haqidagi model tushunchalarni reagentlarning termodinamik funksiyalari qiymatlariga tayanuvchi fenomenologik termodinamik yondashuv bilan birlashtirishga olib keldi. Shu sababli zamonaviy fizikaviy kimyo kursi klassik va statistik termodinamika natijalari-

ning umumlashuvidir, desak adashmaymiz. Nazariy fizikaning ushbu qismlari klassik bo'lib, ular hech qachon eskirmaydi. Vaqt o'tishi bilan ularni kimyoda qo'llash uslublari, ayrim masalalarni bayon qilishning o'zaro nisbatlari va ularni amaliyotga unumli qo'llash sohalari o'zgaradi, xolos.

“Fizikaviy kimyo” fanining ta’rifi birinchi bor 1752-yil M.V.Lomonosov (1711-1765) tomonidan berilgan: “Fizikaviy kimyo” fani kimyoviy hodisalarni fizika fani yordamida o’rganuvchi va bu hodisalarning qonuniyatlarini nazariy jihatdan ochib beruvchi hamda tushuntiruvchi fandır. M.V.Lomonosov fizikaviy kimyoni “kimyoning falsafasi” deb atagan. Uning nazariy va tajribaviy tadqiqotlari hozirgi kunlarda ham o’z ahamiyatini yo’qotmagan kashfiyotlarga olib kelgan. U materiya va harakatning saqlanish prinsipini to’g’ri talqin qilishga juda yaqinlashgan. Lomonosovning atomistik tushunchalari issiqlikning kinetik tabiati haqidagi xulosaga olib keldi va u “eng katta va oxirgi sovuqlik darajasi” mavjudligini taxmin qildi, ya’ni zarrachalarning harakati to’liq to’xtashiga mos keluvchi juda kichik harorat borligini ta’kidladi hamda termodinamika ikkinchi qonunining ta’riflaridan biri bo’lmish “issiqlik sovuqroq jismdan issiqroqqa o’z-o’zidan o’ta olmasligini” ta’kidlagan.

XIX asrning boshlarida Angliyada Daltonning (1801), Fransiya Gey-Lyussakning (1802), Italiya Avogadroning (1811) ishlari natijasida gaz-simon holatning qonunlari ochildi va atomistik tushunchalar keng rivojlandi. Gessning termokimyo bo’yicha qilgan ishlari ham ushbu davrga tegishlidir. Galvanik elementlar, elektroliz, elektrolitlarda tokni tashib o’tish tadqiqotlari tufayli elektrokimyoning asoslari tashkil topgan. 1799-yilda Italiya Galvani va Volt galvanik element yaratdilar. 1802-yili V.V.Petrov elektr yoyi hodisasini ochdi. 1805-yil Grotgus (Rossiya) elektroliz nazariyasining asoslarini ishlab chiqdi. 1800-yilda Devi moddalarni ta’sir-

lashishining elektrokimyoviy nazariyasini ilgari surdi va kimyoviy tadqiqotlarda elektrolizni keng qo'lladi. Devining o'quvchisi Faradey 1833-1834-yillarda elektrolizning miqdoriy qonunlarini ta'rifladi. Yakobi 1836-yili (Rossiya) elektroliz jarayonini tajribaga qo'llash masalalarini hal qilib, galvanoplastikani ochdi.

XIX asrning ikkinchi yarmida Guldberg va Vaage (Norvegiya) va Gibbs (AQSH) kimyoviy muvozanat haqidagi ta'limotni rivojlantirdilar. Le Shatele (Fransiya) tashqi sharoitlar o'zgarishi bilan muvozanatning siljishi umumiy prinsiplarini ochdi. Vant-Goff (Gollandiya) kimyoviy muvozanat nazariyasini rivojlantirdi. U suyultirilgan eritmalarning miqdoriy nazariyasini ham ishlab chiqqan. Gittorf va Kolraush (Germaniya) eritmalarda elektr tokini tashib o'tishni o'rgandilar. Arrenius (Shvetsiya) 1883-1887-yillarda elektrolitik dissotsiatsiylanish nazariyasini rivojlantirdi. Organik moddalarning tuzilish nazariyasini yaratgan A.M.Butlerov (1861) ham fizikaviy kimyoning rivojlanishida katta iz qoldirgan olimlardandir. Buyuk rus olimi D.I.Mendeleyev kritik haroratning mavjudligini ochgan (1860), gazlar holatining umumiy tenglamasini keltirib chiqargan (1874), eritmalarning kimyoviy nazariyasini ishlab chiqqan (1887). Mendeleyevning o'quvchisi D.P.Konovalov eritmalar nazariyasining asoschilaridan biridir.

XIX asrning oxiridagi buyuk kashfiyotlar atom tuzilishining murakkabligini isbot qildi va fizikaviy kimyoning rivojlanishiga juda katta hissa qo'shdi. Ularga Perren (1895) va Tomson (1897) tomonidan elektronning kashf qilinishi, 1895-yili Rentgen X-nurlarni va 1896-yilda Bekkerel radioaktivlikni ochishini aytish mumkin. Bundan tashqari, Plank (1900) nurning kvant tabiatini, 1889-yilda Lebedev nur bosimi mavjudligini hamda Pyer Kyuri va Mariya Kyuri (Skladovskaya) tomonidan radioaktivlik hodisasini o'rganishni misol qilsa bo'ladi.

XX asrning boshiga kelib fizikaviy kimyo modda tuzilishi, kimyoviy termodinamika, eritmalar, kimyoviy kinetika va elektro-kimyolarni o'rganuvchi fan sifatida namoyon bo'ldi. Yangi nazariy usullarning qo'llanilishi bilan atom, molekula va kristallarning tuzilishini tadqiqot qilish birinchi o'ringa chiqdi. Ushbu sohada Rezerford tomonidan taklif qilingan atomning yadro tuzilishi (1911) va Bor (1913) tomonidan vodorod atomining birinchi miqdoriy nazariyasining yaratilishi juda katta yutuq bo'ldi. Kimyoviy bog'ning tabiati va molekulalarning tuzilishini o'rganish atom tuzilishini o'rganish bilan birgalikda olib borildi. 1920-yillarda Kossel va Lyuis kimyoviy bog'ning elektron nazariyasini ishlab chiqdilar. 1927-yilda Geytler va London kimyoviy bog'ning kvant-mexanik nazariyasini rivojlantirdilar. Keyinchalik atom tuzilishidagi katta kashfiyotlarga asoslanib, kvant mexanikasi va statistik fizikaning nazariy usullarini hamda rentgen, spektroskopiya, mass-spektrometriya, magnit usullari kabi tajribaviy usullarga asoslanib, molekula va kristallarning tuzilishini o'rganish va kimyoviy bog' tabiatini tushunishda katta yutuqlar qo'lga kiritildi.

XX asrning o'rtalarida kimyoviy reaksiyaning tezligi haqidagi ta'limot, ya'ni kimyoviy kinetika jadal rivojlandi va u molekulalar tuzilishi va molekuladagi atomlararo bog'larning mustahkamligi bilan bog'liq ravishda olib borildi. Fizikaviy kimyoning yangi bo'limlari paydo bo'ldi va muvaffaqiyatli rivojlandi. Ularning ayrimlari alohida fan sifatida universitetlarda o'rganilmoqda. Masalan, kvant kimyo, modda tuzilishi, kinetika va kataliz, elektrokimyo, radiatsion kimyo, radiokimyo, magnetokimyo, yuqori molekulyar birikmalarning fizik kimyosi, silikatlarining fizik kimyosi va boshqalar. Shunisi e'tiborliki, fizikaviy kimyo va uning bo'limlari sanoatning rivojlanishi va buning uchun chuqur nazariy asoslar talab qilinganda, ayniqsa, muvaffaqiyatli rivojlangan. Kurnakovning fizik-kimyoviy analiz bo'yicha yirik tadqiqotlarini, Frumkinning

elektrokimyo sohasidagi ishlarini, Semyonovning zanjirli reaksiyalar va Balandinning geterogen kataliz nazariyalarini yaratganliklari buning yaqqol misolidir.

Fizikaviy kimyoning hozirgi vaqtda ham jadal rivojlanayotganligining dalili sifatida qator olimlarning Nobel mukofoti laureatlari bo'lganligini keltirish mumkin: energiyaning kalta impulsi ta'sirida muvozanatni siljitish orqali o'ta tez boruvchi kimyoviy reaksiyalar ustida olib borgan tadqiqotlari uchun (M.Eygen va R.Norrish, 1967); nomuvozanat jarayonlardagi o'zarolik munosabatlarining ta'riflanishi uchun (L.Onzager, 1968); makro-molekullarning fizik kimyosi sohasidagi nazariy va tajribaviy tadqiqotlari uchun (P.Flori, 1977); nomuvozanat jarayonlarning termodinamikasiga va ayniqsa, dissipativ sistemalarning nazariyasiga qo'shgan hissasi uchun (I.Prigojin, 1977); biologik energiyani tashishning molekulyar asoslarini tadqiqot qilgani uchun (P.Mitchell, 1978); kimyoviy reaksiyalar mexanizmlarining nazariyasini rivojlantirgani uchun (K.Fukui, R.Xofman, 1981); metallarning komplekslarida elektron o'tishlari bilan boruvchi reaksiyalarning mexanizmlarini o'rgangani uchun (G.Taube, 1983); polimer sistemalarining termodinamikasiga skeyling konsepsiyasini qo'llagani uchun (De Jen, 1987), fotosintetik reaksiya markazining uch o'lchamli strukturasi aniqlagani uchun (Y.Dayzenxofer, R.Xuber, X.Mishel, 1988), magnit maydoni yuqori kuchlanganlikka ega bo'lgan YAMR-spektroskopiya metodologiyasini rivojlantirishga qo'shgan hissasi uchun, (R.Ernst, 1991), fullerenni kashf etgani uchun (X.Kroto, 1996), kvant kimyoning hisoblash usulini ishlab chiqqani uchun (A.Zevayl, 1999), biologik makromolekulalarning eritmalardagi uch o'lchamli strukturasi aniqlash maqsadida YAMR-spektroskopiya usulini ishlab chiqqani uchun (K.Vyuxrich, 2002), hujayra membranalarda kanallarni, suv kanallarini ochgani uchun (P.Egr, 2002), ion kanallarni strukturaviy va mexanistik o'rgangani uchun

(R.MakKinnon, 2003), qattiq yuzalarda boruvchi kimyoviy jarayonlar sohasidagi tadqiqotlari uchun (G.Ertl, 2007).

Fizikaviy kimyo mustaqil fan bo'lib, u o'zining tadqiqot usullariga ega va kimyo-texnologik fanlarning nazariy bazasidir. Fizikaviy kimyoning ishlab chiqarishdagi ahamiyati katta, chunki biror kimyoviy jarayonni amalga oshirishda uning mexanizmini mukammal bilish lozim. Shu sababli fizikaviy kimyo faqatgina nazariy fan sifatidagina rivojlanmasdan, balki ko'pgina ishlab chiqarish jarayonlarining paydo bo'lishiga ham sabab bo'lgan. Fizikaviy kimyoning ko'pgina amaliy yo'nalishlari texnik fanlarning bo'limlariga aylangan (metallurgiya jarayonlarining nazariyasi, metallar korroziyasi haqidagi ta'limot). Kimyoviy texnologiya rivojlanishida ham fizikaviy kimyoning ahamiyati katta: jarayon va apparatlarning barcha nazariyasi amaliy fizik kimyodir.

Hozirgi kunda, yuqorida ta'kidlaganimizdek, "Kvant kimyo", "Modda tuzilishi", "Kolloid kimyo" va "Yuqori molekulyar birikmalar kimyosi" kurslari mustaqil fanlar sifatida universitetlarda alohida o'qitilayotganligi tufayli, zamonaviy fizikaviy kimyoning asosiy bo'limlari quyidagilardan iborat: kimyoviy termodinamika (fenomenologik termodinamika, kimyoviy muvozanat, statistik termodinamika, nomuvozanat jarayonlarning termodinamikasi), eritmalar termodinamikasi, geterogen fazaviy muvozanatlar, kimyoviy reaksiyalarning kinetikasi va kataliz, elektrokimyo.

Ushbu darslik universitetlarning Kimyo fakultetlari uchun "Fizikaviy kimyo kursi" bo'yicha tuzilgan dastur asosida yozilgan. Darslik fizikaviy kimyoda hozirgi kunda tashkil topgan holatni aks ettiradi va O'zbekiston Milliy universitetining avval "Fizikaviy kimyo" va oxirgi yillarda "Fizikaviy va kolloid kimyo" deb nomlanuvchi kafedra professor-o'qituvchilarining ko'p yillik ilmiy-pedagogik tajribasiga asoslangan.

I BOB. KIMYOVIY TERMODINAMIKA

I.1. Termodinamikaning rivojlanish bosqichlari, vazifalari va qo'llanilish chegaralari

Termodinamika fizik, texnik va kimyoviy termodinamikalariga bo'linadi. Termodinamika issiqlik bilan ishning o'zaro o'tish hodisalarini ifodalaydigan makroskopik nazariyadir. Termodinamikada ko'riladigan makroskopik sistemalarning muhim tomoni shundaki, ularning energiyasini bevosita o'lchab bo'lmaydi, faqat sistema alohida zarrachalari (atom, molekula, ion) energiyasining o'zgarishini o'lchash imkoniyati bor. Makroskopik sistema energiyasining o'zgarishi issiqlik yoki ish ko'rinishida aniqlanadi. Avval issiqlik va ish bir-biridan mustaqil ravishda ko'rib chiqilar edi. Faqat XIX asrning o'rtalaridagina makroskopik sistemada ichki energiyaning qandaydir fizik kattalik sifatida mavjud ekanligini o'rnatishga muvaffaq bo'lindi. Buning uchun esa, avval noma'lum bo'lgan tabiat qonuni – termodinamikaning birinchi qonunini ochish talab qilindi. Keyinchalik boshqa o'lchab bo'lmaydigan kattaliklardan (entropiya, kimyoviy potensial) foydalanish zarurati tug'ildi. Bunday o'lchab bo'lmaydigan kattaliklarning termodinamikaning matematik apparatida keng qo'llanilishi termodinamika fanining o'ziga xos tomoni bo'lib, uni o'rganishni juda ham qiyinlashtiradi. Ammo har bir o'lchab bo'lmaydigan kattalik termodinamikada o'lchanadigan kattaliklarning funksiyalari sifatida aniq belgilangan va termodinamikaning barcha xulosalarini tajribada tekshirish mumkin. Sistema xossalarini ifodalash uchun maxsus termodinamik o'zgaruvchilardan yoki termodinamik parametrlardan foydalaniladi. Ular yordamida issiqlik va ishning o'zaro o'tishlari bilan bog'liq bo'lgan hodisalar fizik kattaliklar orqali ifodalanadi. Bularning hammasi makroskopik kattaliklar

bo'lib, molekulalar katta guruhining xossalarini ifodalaydi. Ushbu kattaliklarning hammasini bevosita o'lchab bo'lmaydi.

Kimyoviy termodinamikaning vazifasi termodinamika qonunlarini kimyoviy va fizik-kimyoviy hodisalarga qo'llashdan iborat. Kimyoviy termodinamika, o'z navbatida, klassik (fenomenologik) termodinamika, nomuvozanat jarayonlarning termodinamikasi, statistik termodinamika bo'limlaridan iborat. Termokimyó va kimyoviy muvozanatlar ham kimyoviy termodinamika ta'limotining asosiy qismlaridir. Fenomenologik termodinamikada termodinamikaning nazariy asoslari bayon qilinadi hamda ularni fizikaviy muammolarni hal qilishda qo'llash imkoniyatlari ko'rib chiqiladi. Statistik termodinamika ham aslida statistik fizikaning bir qismi bo'lib, spektrokimyoviy ma'lumotlar yordamida turli moddalarning asosiy termodinamik funksiyalarini hisoblash usullari ishlab chiqilganligi sababli kimyoviy termodinamika uchun ahamiyatlidir. U statistik mexanika qonunlariga asoslangan bo'lib, statistik usullar yordamida rivojlanadi. Nomuvozanat jarayonlarning termodinamikasi relyativistik termodinamikadan ham yoshroq fan, lekin hozirdayoq amaliy ahamiyat kasb etmoqda. Qaytmas jarayonlarning umumiy termodinamikasi hozirgacha yaratilmagan, ammo ayrim tashish hodisalari uchun barcha savollarga juda ham ishonchli javoblar olinganligi qaytmas jarayonlarning zamonaviy chiziqli termodinamikasini ishlab chiqish imkoniyatini berdi. Qaytmas chiziqli jarayonlar termodinamikasi klassik termodinamika bilan chiziqli qonunlarning umumlashuvidir.

Termodinamika – o'zining barcha jihatlarini bo'yicha to'la hayotiy fan. Termodinamikaning rivojlanishiga falsafa va shisha-sozlik san'atidan tortib, nazariy mexanika, issiqlik texnikasi, fizika va kimyo kabi fanlarga ta'sir ko'rsatgan. Termodinamika tabiatning ikkita, nazariy tarzda ishlab chiqish mumkin bo'lmay, balki insoniyatning ko'p asrlik tajribasini umumlashtirish natijasi

bo'lgan, umumiy qonunlarini qo'llashga asoslangandir. Ushbu qonunlarning to'g'riligi tabiatda ularni inkor etuvchi jarayonlarning yo'qligi bilan tasdiqlanadi. Termodinamikada borayotgan jarayonlarning mexanizmlarini, ularni keltirib chiqarayotgan kuchlarning tabiatini bilish shart emas. Bunda o'rganilayotgan sistemaning bir holatdan boshqasiga o'tish yo'li emas, balki boshlang'ich va oxirgi holatlarigina ahamiyatlidir. Shuning uchun klassik termodinamikada jarayonlarning tezligi o'rganilmaydi va uni kimyoviy kinetikaga qo'llab bo'lmaydi. Termodinamikaning bunday chegaralanganligi, vaqt o'tishi bilan, albatta, yo'qotiladi. Hozirgi kunlardayoq qaytmas jarayonlar termodinamikasi tezlik bilan rivojlanayotgan soha bo'lib, kinetik masalalarni termodinamik nuqtai nazardan ko'rib chiqmoqda.

Termodinamikaning rivojlanish bosqichlarini bilmasdan turib, uning hozirgi zamondagi holatini o'zlashtirish juda murakkabdir. Termodinamikani o'rganish harorat bilan tanishishdan boshlanishi kerak. Termometrlar va termometrik shkalalarning yaratilish tarixini bilish ham termodinamikani tushunishda juda muhimdir.

"Termodinamika" fani harorat, issiqlik va issiqlik bilan ishning bir-biriga aylanishi haqidagi fandır: "termo"— issiqlik, "dynamis"— kuch, ish. Keyinchalik "dynamis" so'zida faqat "kuch" tushunchasi saqlanib qolgan va shuning uchun termodinamika so'zi bilan uning mazmuni orasida qarama-qarshilik vujudga kelgan. "Termodinamika" atamasini birinchi bor 1854-yili Tomson taklif qilgan. "Dinamika" so'zining ishlatilishi nomuvozanat holatlarni ko'z oldimizga keltiradi, ammo bunda termodinamika bilan butunlay tanish bo'lmagan odamgina chalg'ishi mumkin. Fanga "termodinamika"ning o'rniga "termostatika" atamasini kiritish takliflari ham bo'lgan, lekin ushbu takliflar qabul qilinmasdan qolib ketdi. Bu yerda "dinamika" so'zi harakatdagi sistemalarni o'rganishni bildirmaydi, balki jarayon natijasida sistema bir muvozanat holatdan

ikkinchisiga o'tganda uni termodinamik parametrlarining o'zgarishini, turli jarayonlarda bajarilgan ish, issiqlik va ichki energiyaning o'zgarishini, ya'ni sistemadagi energiya balansini ko'rsatadi. Bundan tashqari, termodinamika jarayonning yo'nalishini, borish-bormasligini ham ko'rsatib beradi.

Haroratni tushunish manbai – issiqlikni “sezish” dir. Issiqlikni “sezish” orqali aniqlash odamni aldab qo'yishi mumkin, degan fikrlar noto'g'ri ekanligini quyidagi tajribadan bilishimiz mumkin. Bir qo'limizni issiq suvli, ikkinchisini sovuq suvli idishga tiqaylik, so'ngra ikkala qo'limizni issiq va sovuq suvlar aralashtirib yuborilgan idishga tiqaylik. Birinchi qo'limiz uchun suv sovuq tuyulsa, ikkinchisi uchun issiq bo'lib tuyuladi. Ushbu tajriba haqida fikr yuritgan buyuk A. Eynshteyn issiqlik tuyg'ularimizning ishonch-sizligi degan fikrni aytgan. Ammo tajribaning noto'g'ri qo'yilganligini shunday katta olim ham nazarga olmagan ekan. Uchta idishdagi suv bilan o'tkazilgan tajribada ikkala qo'limizda, albatta, turlicha issiqlik tuyg'ulari bo'ladi. Lekin haroratni o'lchash yoki u haqida fikr yuritish uchun tajribani bunday o'tkazish mutlaqo noto'g'ridir. Mazkur tajribaning xatosi nimada? Haroratni termometr yordamida o'lchaganimizda ham termometrdagi suyuqlik harakatdan to'xtaguncha kutib turishimiz shart. Shunda ikkala termometr ham uchinchi idishdagi suvning haroratini bir xilda ko'rsatadi. Termometrda haroratni o'lchayotganimizda qo'llashimiz zarur bo'lgan tartibni qo'limiz orqali tajriba qilayotganimizda ham tatbiq qilishimiz shartdir.

Birinchi termometrni italiyalik olim G. Galiley yaratgan bo'lib, uni **termoskop** deb atagan va unda termometrik modda sifatida havo olingan. Termometrik shkala hali o'ylab topilmagani sababli, bir haroratni ikkinchisiga solishtirish uslubidan foydalanilgan. Keyinroq G. Galiley shogirdlari bilan birgalikda hozirgi termometr-larga o'xshash termometrni yaratdi va

termometrik shkala tuzish uchun ikkita doimiy nuqtani taklif etdi: quyi nuqta sifatida qorning va yuqori nuqta sifatida hayvonlar tanasining haroratlari olindi. Farengeyt tomonidan kiritilgan termometrda (1714) quyi nuqta sifatida muz, tuz va novshadillarning aralashmasi olingan va ushbu harorat sun'iy ravishda erishish mumkin bo'lgan eng quyi harorat, deb hisoblangan va nol sifatida qabul qilingan. Yuqori doimiy nuqta sifatida odam tanasining harorati olingan bo'lib, uni Farengeyt 12 deb belgilaydi. Ikkita doimiy nuqtalar oralig'i 12 ta teng qismlarga bo'lingan va xuddi shunday teng bo'limlar doimiy nuqtalarning ikki tarafga ham belgilangan. Keyinchalik, har bir gradusning qiymatini qulayroq qilish maqsadida, ushbu sonlar 8 ga ko'paytirilgan. Shundan so'ng, yangi shkala bo'yicha suvning muzlash harorati $32^{\circ}F$ ga ($0^{\circ}C$), qaynash harorati esa, $212^{\circ}F$ ga ($100^{\circ}C$) teng bo'ldi: $1F=5/9C$ va Farengeytdan Selsiyga o'tish $C=5/9 (F-32)$ munosabat orqali amalga oshiriladi.

Juda muhim xulosalarga olib kelgan tadqiqotlarni 1817-yilda Dyulong va Pti amalga oshirganlar. Ular termometrik modda sifatida havo, simob, temir, mis va shishalarni qo'llab, termometrik moddaning hajmi yuzdan bir qismga oshishini [ushbu modda suyuqlanayotgan muz bilan (hamma moddalar uchun 0°) va atmosfera bosimi ostidagi qaynayotgan suv bilan (hamma moddalar uchun 100°) termik muvozanatga kelgan sharoitlarda], termometrik shkalaning bir gradusi bilan solishtirganlar. Turli termometrik moddalar solingan termometrlar qandaydir sistema bilan termik muvozanat sharoitida bir xil holatning o'zida turli haroratlarini ko'rsatdi. Demak, termometrik shkalani tuzishning prinsipi bir xil bo'lgan taqdirda ham haroratning son qiymati termometrik moddaga bog'liq. Faqat gaz termometrlarining ko'rsatishi gazning tabiatiga deyarli bog'liq emas.

Hozirgi termometrlarning ko'pida termometrik suyuqlik sifatida simob ishlatiladi. Shkala normal bosimdagi suvning muzlash va qaynash haroratlari bo'yicha belgilanadi. Farengeytning zamonaviy termometrlarida odam tanasining harorati (og'izda o'lchangan) 96° ni emas, balki $98,6^{\circ}$ ni tashkil qiladi. Ilmiy tadqiqotlarda ishlatilayotgan zamonaviy termometr shved olimi Selsiy (1742) tomonidan yaratilgan. Unda doimiy nuqtalar sifatida 1 atm. bosim ostidagi suvning muzlash (0°) va qaynash (100°) haroratlari olingan. Shuning uchun eski xalqaro skala – Selsiy shkalasi yuz gradusli skala deyiladi. Hozirgi kunda ikkinchi haroratlar shkalasi ham amaliyotda qo'llaniladi: 1954-yilda taklif qilingan haroratlarning absolyut termodinamik shkalasi bo'yicha asosiy reper (tayanch) nuqta sifatida suvning uchlamchi nuqtasi olingan va u aniq $273,1600\text{K}$ ga teng deb belgilangan. Shunday qilib, zamonaviy harorat shkalasi bitta doimiy nuqtaga asoslangan (ikkinchi nuqta absolyut noldir). Birgina reper nuqtaga asoslangan harorat shkalasining prinsipial afzalligini birinchi bo'lib Tomson (Kelvin) 1854-yilda aytgan va bu fikrning to'g'riligi faqat 100 yildan keyingina tan olingan. Shu sababli, haroratlarning absolyut termodinamik shkalasi **Kelvin shkalasi** deyiladi. Selsiy shkalasining 0°C gradusi Kelvin bo'yicha aniq $273,15\text{K}$ ga mos keladi. Kelvin shkalasining har bir gradusi absolyut noldan suvning uchlamchi nuqtasigacha bo'lgan haroratlar intervalining $1/273,15$ qismini tashkil qiladi. Eng yangi tadqiqotlarning ko'rsatishicha, haroratlarning absolyut termodinamik shkalasi bo'yicha suvning normal qaynash harorati $373,148\text{K}$ ga, Selsiy shkalasining nol nuqtasi bilan suvning normal qaynash harorati orasidagi interval esa, aniq 100K ga emas, balki $99,998\text{K}$ ga teng. Termodinamikaning ikkinchi qonuni asosida keltirib chiqarilgan termodinamik skala va ideal gazning haroratlar shkalasi bir-biri bilan mos kelishini ko'rsatib berish mumkin. Demak, ideal gazlarning xossalari

bog'lamagan holda, ular asosidagi harorat shkalasidan foydalanish mumkin.

Hozir qo'llanilayotgan termometrlarni sozlash standart gaz termometrlari yordamida amalga oshiriladi, chunki vodorod va geliy gazlari keng haroratlar oralig'ida ideal gaz qonunlariga bo'ysunadi. Bu ikkita harorat shkalasi bir-biridan mustaqil ravishda aniqlangan bo'lib, 1 atm bosim ostidagi muzning suyuqlanish va suvning qaynash haroratlari oralig'ida Kelvin shkalasidagi TK bilan Selsiy shkalasidagi $t^{\circ}C$ orasidagi bog'liqlik $T=273,15+t$ tenglama orqali katta aniqlikda ifodalanadi. Ushbu tenglama Sharl va Gey-Lyussak qonunining $V=V_0 (1+bt)$ tenglamasiga ekvivalentdir (bu tenglamada $b=1/273$). Termometrik modda sifatida ideal gazlarni qo'llab, termometrik shkalani tuzish imkoniyati bo'lganligining ahamiyati juda kattadir. Aslida, ideal gazlarning qonunlaridan absolyut nol haroratning mavjudligi haqidagi tushuncha paydo bo'lgan, bu esa absolyut harorat haqidagi tushunchaning kiritilishiga olib kelgan. Gey-Lyussak gazlarning termik kengayish qonunini ochayotganda haroratni o'lchashda Selsiy shkalali simob termometridan foydalangan. Yuqori haroratlarda simob va gaz termometrlarining ko'rsatkichlari orasidagi farq ortib, Gey-Lyussak qonuni tobora taxminiy bo'lib boradi.

Termometrning yaratilishi termik muvozanat haqidagi qonunning kashf qilinishiga olib keldi. Termik muvozanat haqidagi qonun termodinamikaning nolinchi qonunidir. Haroratni termometrlar yordamida o'lchash ushbu qonunning qo'llanishiga bir misoldir.

Termometrik parametr sifatida haroratga bog'liq bo'lgan har qanday fizikaviy kattalik olinmaydi. Buning uchun tanlangan funksiya uzluksiz, olingan natijalar qayta takrorlanuvchan va o'lchash uchun qulay bo'lishi kerak. Bunday funksiyalar sifatida doimiy bosimdagi jismning hajmi, doimiy hajmdagi jismning bosimi, elektr o'tkazuvchanlik, termoelektr yurituvchi kuch kabi

parametrlar olinadi. Doimiy haroratning etaloni, ya'ni reper nuqtalar sifatida fazaviy o'tish haroratlaridan foydalaniladi. Haroratlarning har qanday empirik shkalasini tuzish uchun quyidagi shartlardan foydalaniladi: gradusning o'lchami ikkita reper harorat nuqtalari orasidagi farqning qiymati bo'yicha tanlanadi; empirik shkalalarda nol haroratning holati ixtiyoriydir; ushbu haroratlar intervalida termometrik funksiya chiziqli deb qabul qilinadi. Ammo termometrik funksiyalarning ko'pchiligi chiziqli emas, shu sababli nazariy termodinamikada haroratlarning empirik shkalasi qo'llanilmaydi.

Nazariy tarzda aniqlangan (yoki absolyut) har qanday termometrik funksiyadan foydalanib, obyektiv fizikaviy harorat shkalasini tuzish mumkin. Bunday maqsad uchun termodinamikada ideal gaz holati tenglamasi qo'llaniladi:

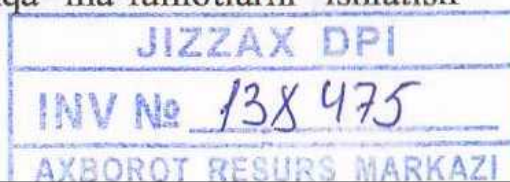
$$pV=nRT \quad (I.1)$$

Agar p , V va n tajribadan ma'lum bo'lsa, ushbu sharoitlar uchun T ni hisoblash oson. Lekin hech bir real gaz ushbu tenglama orqali aniq ifodalanmaydi. Tenglama faqat bosim nolga intilgan chegaraviy holat uchungina bajariladi:

$$\lim_{p \rightarrow 0} (pV) = nRT \quad (I.2)$$

Bunda pV kattalikning o'zi haroratdan chiziqsiz va bir tekis bo'lmagan ravishda bog'langan bo'lishi mumkin. Kichik bosimlarga ekstrapolyatsiya qilish esa, juda og'ir tajribaviy masaladir. Shuning uchun gaz termometrining shkalasi bo'yicha haroratni aniqlash ancha murakkab ish bo'lib, bunday tajribalarni etalon uchun qabul qilingan fazaviy o'tish reper nuqtalarining absolyut haroratlarini o'rnatish uchungina o'tkaziladi. Oraliq haroratlar, odatda, empirik termometrik usullarida aniqlanadi.

1954-yilda qabul qilingan termodinamik shkala hozirgi bosqichda haroratlarning absolyut shkalasiga eng aniq yaqinlashishdir. (I.2) tenglamadan boshqa ma'lumotlarni ishlatish



zaruriyati (pV) $p \rightarrow 0$ ning chegaraviy qiymatini tajribaviy aniqlash xatoligi bilan bog'liq. Bunday tajribalarning aniqligi uzluksiz ortib bormoqda, bu esa o'lchanayotgan haroratlarning qiymatiga doimo aniqlik kiritib borishni talab qiladi. Reper haroratlari son qiymatlarining bunday o'zgaruvchanligining oldini olish uchun reper nuqtalardan birining qiymatini doimiy deb qabul qilishga qaror qilindi. Bunday nuqta sifatida suvning uchlamchi nuqtasi haroratidan foydalanildi. Gaz termometri bilan ishlash aniqligi ortib borishiga qarab boshqa barcha reper nuqtalari haroratining son qiymatlari uzluksiz o'zgartirilmoqda. 1968-yilda haroratlarning etalon nuqtalari sifatida vodorodning uchlamchi nuqtasidan boshlab oltinning suyuqlanish haroratigacha bo'lgan oraliqni o'z ichiga oluvchi o'n ikkita boshqa reper nuqtalaridan foydalanish tavsiya qilingan.

Haroratni fizikaviy kattalik sifatida aniqlash turli jarayonlar uchun issiqlik va ishlarni aniqlash bilan bog'liq. Moddaning turli fazaviy holatlardagi individual xossalari holat tenglamasi deb ataluvchi $p(V, T)$ funksiyaning ko'rinishi belgilaydi. Hozirgi kunda juda ko'p, turli ko'rinishdagi holat tenglamalari qo'llaniladi. Gazlar uchun (I.1) tenglama boshlang'ichdir.

I.2. Asosiy tushunchalar

Termodinamik sistema moddiy borliqning haqiqiy yoki xayoliy chegara sirt bilan ajratilgan makroskopik qismidir. Termodinamika juda ko'p zarrachalardan iborat bo'lgan sistemalarni o'rganadi. Alohida molekulalar, atomlar yoki elementar zarrachalarga nisbatan termodinamikani qo'llab bo'lmaydi. Agar sistema ning tashqi muhit bilan hech qanday o'zaro ta'sirlanishi bo'lmasa, bunday sistema izolyatsiyalangan (tashqi muhitdan ajratilgan) deyiladi. Agar chegaradan modda almashinishi kuzatilsa, unda

sistema ochiq bo'ladi, aks holda, ya'ni hech qanday modda chegara orqali o'tmasa, unda yopiq sistema deyiladi. Izolyatsiyalangan sistemadan farqli ravishda yopiq sistema tashqi muhit bilan energiya almashishi mumkin.

Agar sistema barcha nuqtalarda bir jinsli bo'lsa, u **gomogen** deyiladi, aks holda fazalar haqida so'z yuritiladi. Bir necha fazalardan tuzilgan sistema **geterogen** deyiladi. Sistemaning boshqa qismlaridan sirt chegarasi bilan ajratilgan gomogen sistemaning bir jinsli gomogen material qismlarning to'plamiga **faza** deyiladi. Sistemani tavsiflovchi fizikaviy va kimyoviy xossalarning to'plami sistemaning holatidir. Termodinamik sistema holatning termodinamik parametrlari (T, P, V, C, U, S va boshqalar) bilan tavsiflanadi. Termodinamikaning asosiy qonunlarini tushunish va talqin qilishni ta'minlaydigan umumiy belgilariga qarab termodinamik parametrlar sinflarga birlashtirilgan. Son qiymatlari jihatdan doimiy kimyoviy tarkibli sistemaning massasiga proporsional bo'lgan termodinamik parametrlar **ekstensiv parametrlar** deyiladi. Ekstensiv parametrlarga hajm (V), massa (m), elektr zaryadining miqdori (Z), ichki energiya (U), entropiya (S) va boshqalar misol bo'ladi. Son qiymatlari jihatidan sistemaning massasiga bog'liq bo'lmagan parametrlar **intensiv parametrlar** deyiladi. Intensiv parametrlarga bosim, harorat, elektr zaryadining potentsiali, solishtirma ekstensiv kattaliklar (moddaning birlik miqdori uchun olingan) hamda barcha umumlashgan kuchlar kiradi. Umumlashgan kuchlar va umumlashgan koordinatalar ham termodinamik parametrlar bo'lib, mexanik kuch (yoki bosim), elektr potentsiali, kimyoviy potentsial va boshqalar umumlashgan kuchlarga va geometrik koordinata, hajm, zaryad, ma'lum komponentning massasi umumlashgan koordinatalarga kiradi. Termodinamik parametrlardan hattoki bittasining o'zgarishi bilan bog'liq bo'lgan sistemadagi har qanday o'zgarish **termodinamik jarayon** deyiladi. Agar parametrlarning o'zgarishi

faqat boshlang'ich va oxirgi holatlargagina bog'liq bo'lib, jarayonning yo'liga bog'liq bo'lmasa, bunday parametr **holat funksiyasi** deyiladi.

Harorat — termometriyada aniqlanadigan obyekt, uni bevosita o'lchab bo'lmaydi, faqat issiqroq yoki sovuqroq jism haqida tushuncha hosil qilish mumkin. Harorat sistema zarrachalarining o'rtacha kinetik energiyasi bo'lib, jism qanchalik isitilganligining o'lchovidir. U haroratga bog'liq bo'lgan boshqa fizikaviy parametrlarning son qiymatlari bo'yicha aniqlanadi, bu esa, yuqorida ta'kidlaganimizdek, empirik harorat shkalalarini tuzishning asosi qilib olingan.

Issiqlik — moddaning harorati, massasi va tabiatiga bog'liq bo'lgan kattalik bo'lib, alohida zarrachaning kinetik energiyasini belgilaydi. Sistemaga issiqlik berilganda, molekulalarning o'rtacha kinetik energiyasi ortishi hisobiga, sistemaning harorati ortadi. Demak, issiqlik energiya uzatishning bir turidir. Sistemaga berilgan issiqlik har doim ham haroratni oshirmaydi. Masalan, muz suyuqlanayotganda yoki suv qaynayotganda sistemaga issiqlik berish haroratni o'zgartirmaydi va jarayon doimiy haroratda boradi, bunda sistemadagi molekulalarning o'rtacha kinetik energiyasi o'zgarmasdan faqat potensial energiyasi ortadi. Ushbu issiqlik muzning kristall panjarasini buzishga yoki suvni bug'lantirish jarayoniga sarflanadi (eski adabiyotlarda "**yashirin issiqlik**" deb atalgan).

Ish — bir sistemadan ikkinchi sistemaga energiya uzatishning yana bir turi bo'lib, bunda ish bajarilayotgan sistemaning ichki energiyasi kamayadi, ta'sir qilinayotgan sistemaning energiyasi esa, bajarilgan ishga mos ravishda ortadi. Ish va issiqlik o'zaro ekvivalentdir. Issiqlikning o'lchov birligi kaloriya va ishning o'lchov birligi **joul** deb qabul qilingan. $1 \text{ kal.} = 4,1875 \text{ J}$ teng bo'lib, **issiqlikning mexanik ekvivalenti** deyiladi.

Ichki energiya – jism barcha zarrachalarining bir-biri bilan o‘zaro ta’sirlashish potensial energiyasi va alohida zarrachalar harakatining kinetik energiyalari yig‘indisidan tashkil topgan, ya’ni molekulalarning ilgarilanma va aylanma harakati energiyasi, molekulani tashkil qilgan atom va atom guruhlarining ichki molekulyar tebranma harakati energiyasi, atomlardagi elektronlarning aylanish energiyasi, atom yadrolaridagi energiya, molekulalararo o‘zaro ta’sirlashish energiyasi va mikrozarrachalarga tegishli bo‘lgan boshqa turdagi energiyalardan iboratdir. Ichki energiya sistema energiyasining umumiy zaxirasi bo‘lib, uning tarkibiga to‘liq, bir butun sistemaning kinetik energiyasi va uning holatining potensial energiyasi kirmaydi. Jism ichki energiyasining absolyut qiymati ma’lum emas, uni to‘g‘ridan-to‘g‘ri o‘lchash ham mumkin emas. Sistema energiyasini bir butunligicha bevosita o‘lchaydigan hech qanday usullar mavjud emas. Ammo kimyoviy termodinamikani kimyoviy hodisalarni o‘rganishga qo‘llashda sistema bir holatdan ikkinchisiga o‘tayotgandagi ichki energiyaning o‘zgarishini bilish kifoyadir. Ish yoki har qanday ko‘rinishdagi energiya intensivlik va ekstensivlik omillarining ko‘paytmasi sifatida ifodalanadi.

Issiqlik sig‘imi – sistemaning haroratini bir gradusga ko‘tarish uchun talab qilingan issiqlik miqdori bo‘lib, u sistemaga berilgan issiqlikning harorat o‘zgarishi nisbatiga teng. “Issiqlik sig‘imi” tushunchasining kiritilishi termodinamika tarixida eng katta yutuqlardan biri bo‘lgan.

Bosim – birlik sirt yuzasiga ta’sir qiluvchi kuch bo‘lib, turli birliklarda ifodalanadi: Paskal, n/m^2 , bar va mm.sim.ust. Bunda doimo sistema bosimining atmosfera bosimi bilan farqi emas, balki absolyut bosim ko‘rsatiladi.

Termodinamik sistema qandaydir boshlang‘ich holatdan chiqib, qator o‘zgarishlarga uchragandan so‘ng yana avvalgi

holatiga qaytadigan jarayon **aylanma** yoki **siklik jarayon** deyiladi. Bunday jarayonda har qanday holat parametrlarining o'zgarishi nolga tengdir. Jarayonning borish sharoitlariga qarab izobarik, izotermik, izoxorik, adiabatik jarayonlar bir-biridan farqlanadi, ular-da mos ravishda bosim, harorat, hajm yoki entropiyalar o'zgarmas bo'ladi. Adiabatik sharoitda sistema tashqi muhit bilan issiqlik almashmasligi sababli, termodinamikaning ikkinchi qonunidan entropiyaning o'zgarmas bo'lishi kelib chiqadi.

Atrof muhitda hech qanday o'zgarishlarsiz sistemaning boshlang'ich holatga qaytish imkoniyatini beruvchi jarayon qaytar (muvozanat) jarayon deyiladi. Xossalari (harorat, bosim, tarkib, elektr potentsiali) vaqt o'tishi bilan o'z-o'zidan o'zgarmaydigan va alohida fazalarning barcha nuqtalarida bir xil qiymatga ega bo'lgan sistemaning holatlari qaytar jarayonlar termodinamikasida ko'rib chiqiladi. Sistemaning bunday holatlari **muvozanat holatlar** deyiladi. Muvozanat jarayonda sistema muvozanat holatlarning uzluksiz qatoridan o'tadi va **kvazistatik jarayon** deb ham ataladi.

Harorat, bosim va fazalarning ichki tarkibi teng taqsimlanmagan va vaqt o'tishi bilan o'zgaruvchan bo'lgan holatlar **nomuvozanat holatlar** deyiladi. Ular qaytmas (nomuvozanat) jarayonlar termodinamikasida ko'rib chiqiladi va unga termodinamikaning asosiy qonunlaridan tashqari qator qo'shimcha postulatlar kiritiladi. Jarayonning termodinamik jihatdan qaytar yoki qaytmasligini kimyoviy reaksiyalarning qaytarligi yoki qaytmasligi tushunchalari bilan chalkashtirmaslik kerak. Kimyoda ushbu atamalar to'g'ri va teskari yo'nalishlarda borishi mumkin bo'lgan har qanday reaksiyalarga qo'llanishi mumkin bo'lib, bunda sistemaning boshlang'ich holatga qaytib kelishida atrof muhitdagi o'zgarishlar e'tiborga olinmaydi.

I.3. Termodinamikaning matematik apparati

Sistemaning barcha termodinamik parametrlarini o'zaro bog'lab turuvchi birgina umumiy differensial tenglamadan kelib chiqadigan natijalar tahlili termodinamikaning matematik apparati yordamida amalga oshiriladi. Bu tenglama **Gibbsning fundamental tenglamasi** deb ataladi. Ammo, ushbu umumiy tenglamani yozish uchun, avvalambor, tajribada o'lchab bo'lmaydigan ikkita juda ham muhim kattalik – "energiya" va "entropiya" tushunchalarini kiritishimiz shart. Buni termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlari yordamida amalga oshirishimiz mumkin. Nazariyani tuzish uchun termodinamikaning qonunlaridan tashqari, qo'shimcha isbotlarsiz, apriori ravishda qabul qilinadigan qator farazlardan foydalaniladi. Avvalambor, sistemaning termodinamik muvozanati haqidagi postulat kiritiladi. Ushbu postulat bo'yicha sistemaning tashqi parametrlari vaqt o'tishi bilan o'zgarmasa, muvozanat o'z-o'zidan buzilmaydigan holatga keladi. Ushbu holat statsionar (vaqtga bog'liq bo'lmagan, lekin nomuvozanat) holat deyiladi. Klassik termodinamika faqat muvozanat holatidagi sistemalarni o'rganadi. Statsionar sistemalarning nomuvozanat (qaytmas) jarayonlar termodinamikasi usullarida ifodalanadi. Ikkinchi postulat haroratning mavjudligi yoki termik muvozanat haqidagi postulat bo'lib, yuqorida ta'kidlaganimizdek, u termodinamikaning **nolinchi qonuni** ham deyiladi. Termik muvozanatda bo'lgan sistemalar o'zaro issiqlik almashmaydilar va sistemaning umumlashgan kuchlari o'zaro teng bo'ladi. Ushbu postulat bo'yicha haroratni issiqlik almashinish jarayonlari uchun umumlashgan kuch sifatida kiritishimiz mumkin. Nihoyat, o'rganilayotgan sistemaning barcha xossalari tashqi parametrlar, harorat va sistema tarkibining bir qilymatli funksiyasidir.

Sistemaning asosiy parametrlari bevosita tajribada aniqlanadigan parametrlardir. Bular bosim (birlik yuzaga ta'sir qiluvchi kuch), harorat (sistemadagi molekular issiqlik harakati jadalligining o'lchovi) va molyar hajmlar hamda chin eritmalarda asosiy parametrlarga konsentratsiya ham kiradi. Qolgan parametrlar asosiy parametrlarning funksiyalari hisoblanadi. Sistemaning parametrlari holat tenglamalari orqali o'zaro bog'langan bo'lib, fizikaviy kimyoning asosiy vazifalaridan biri sistemaning holat tenglamalarini topishdan iboratdir. Ushbu muammo hal bo'lganda edi, har qanday sistemani termodinamik ifodalash masalasi yechilgan bo'lar edi. Sistemaning holat tenglamasini keltirib chiqarish uchun uni tashkil qilgan zarrachalar orasidagi o'zaro ta'sir kuchlarini bilish shartdir. Hozircha holat tenglamasining aniq ko'rinishi faqat ideal gazlar uchun ma'lum (I.1). Agar holat tenglamasi ma'lum bo'lsa, individual moddaning xossalarini ifodalash uchun ikkita parametrning qiymatlarini bilish kifoya qiladi, uchinchisini holat tenglamasidan hisoblasa bo'ladi. Sistemaning parametrlari sistema ushbu holatga qanday yo'l bilan kelganiga bog'liq bo'lmaganligi sababli, ushbu kattaliklarning cheksiz kichik o'zgarishi dz to'liq differensialdir (qolgan ikkita parametrning cheksiz kichik o'zgarishlari bo'yicha). Ushbu xususiyat termodinamikaga to'liq differensiallar xossalariga asoslangan matematik apparatni beradi. To'liq differensiallarning keyingi muhokamalarda keng ishlatiladigan ayrim xossalarini ko'rib chiqamiz. Quyidagi:

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

funksiya to'liq differensial bo'lsin. Unda

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

bo'ladi. (I.4) dan $A=(\partial z/\partial x)_y$ va $B=(\partial z/\partial y)_x$ yoki $(\partial A/\partial y)_x=\partial^2 z/\partial x \partial y$ va $(\partial B/\partial x)_y=\partial^2 z/\partial y \partial x$.

Hosilaning qiymati differensiallash tartibiga bog'liq bo'lmaganligi sababli

$$(\partial A/\partial y)_x = (\partial B/\partial x)_y \quad (1.5)$$

Ushbu xossa termodinamikada keng qo'llaniladi. (1.4) tenglamani ko'rib chiqamiz. Agar $z = \text{const}$ bo'lsa, unda $dz = 0$ va (1.4) tenglamadan:

$$(\partial z/\partial x)_y(dx)_z + (\partial z/\partial y)_x(dy)_z = 0 \quad (1.6)$$

yoki dy ga bo'lib yuborsak, $(\partial z/\partial x)_y (\partial x/\partial y)_z + (\partial z/\partial y)_x = 0$, bundan $-c/(\partial z/\partial y)_x = (\partial z/\partial x)_y (\partial x/\partial y)_z$

Yuqoridagini $(\partial y/\partial z)_x$ ga ko'paytirsak

$$(\partial z/\partial x)_y (\partial y/\partial z)_x (\partial x/\partial y)_z = -1 \quad (1.7)$$

ni olamiz, ya'ni aylana bo'yicha olingan uchta xususiy hosilalarning ko'paytmasi doimo -1 ga teng. To'liq differensiallarning boshqa xossalardan quyidagilari

$$\int_1^2 dz = z_2 - z_1 = f(x_2, y_2) - f(x_1, y_1) \quad (1.8)$$

ham ishlatiladi, ya'ni (1.8) dagi integral jarayon borayotgan yo'lga bog'liq bo'lmasdan, sistemaning faqat boshlang'ich va oxirgi holatlari bilan belgilanadi. Buning aksini ham ko'rsatish oson. Agar integralning qiymati yo'lga bog'liq bo'lmasa, u holda integral ostidagi kattalik to'liq differensial bo'ladi. (1.8) tenglamadan $\oint dz = 0$ ekanligi kelib chiqadi, ya'ni to'liq differensialdan yopiq aylana bo'yicha olingan integral nolga tengdir. Barcha mana shu xossalar termodinamik sistemalarning parametrlariga tavsifli bo'lib, kelgusida qo'llaniladi.

1.4. Ichki energiya va termodinamikaning birinchi qonuni

Ichki energiya, ish va issiqlik orasidagi o'zaro bog'lanish termodinamikaning birinchi qonuni asosida o'rnatiladi. Termodinamikaning birinchi qonuni insoniyatning ko'p asrlik tajribasidan kelib chiqqan postulatdir. Termodinamika birinchi qonunining bir

nechta ta'rifi bo'lib, ular o'zaro ekvivalent va bir-biridan kelib chiqadi. Agar ulardan birini boshlang'ich deb olsak, boshqalari uning xulosasi sifatida paydo bo'ladi.

Termodinamikaning birinchi qonuni energiyaning saqlanish qonuni bilan bevosita bog'langan: har qanday izolyatsiyalangan sistemada energiya zaxirasi doimiydir. Ushbu ta'rifdan energiya-ning turli ko'rinishlari bir-biriga qat'iy ekvivalent miqdorlarda o'tishi kelib chiqadi. Termodinamikaning birinchi qonunini quyidagicha ta'riflash ham mumkin: energiya sarf qilmasdan turib, ish bajara oladigan mashina yasab bo'lmaydi. Texnika rivojlanishining boshlang'ich davrida energiya sarflamasdan turib, foydali ish beradigan mashinani yaratish g'oyasi paydo bo'lgan edi. Hozir bunday mashina birinchi tur abadiy dvigatel, ya'ni **"perpetuum mobile"** deb ataladi. Termodinamikaning ikkinchi qonunini bayon etilayotganda boshqa bir fantastik mashina – ikkinchi tur abadiy dvigatelni ham yaratib bo'lmasligi haqida to'xtalib o'tamiz.

Kimyoviy termodinamika uchun juda ham muhim bo'lgan ta'riflardan biri ichki energiya orqali ifodalanadi: ichki energiya holat funksiyasi bo'lib, uning o'zgarishi jarayonning yo'liga bog'liq bo'lmasdan, sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatlarigagina bog'liqdir. Sistema ichki energiyasining o'zgarishi dU atrof muhit bilan issiqlik Q va ish W almashinish hisobiga sodir bo'lishi mumkin. Agar sistema olgan issiqlikni va sistema bajargan ishni musbat desak, unda termodinamikaning birinchi qonunidan sistemaning tashqaridan olgan issiqligi ichki energiyaning o'zgarishiga va sistema bajargan ishga sarflanadi. Termodinamika birinchi qonunini matematik nuqtai nazardan integral ko'rinishda

$$Q = \Delta U + W \quad (I.9)$$

differentensial ko'rinishda

$$dQ = dU + dW \quad (I.10)$$

va faqat tashqi bosimga qarshi kengayish ishi bajarilayotgan xususiy hol uchun

$$dQ = dU + pdV \quad (I.11)$$

ko'rinishlarda analitik ifodalash mumkin. (I.10) va (I.11) tenglamalarda dU sistema ichki energiyasining to'liq differensialidir, to'liq differensialning xossalari esa, holat funksiyasining xossalariga mos keladi, bunda funksiyaning o'zgarishi faqat boshlang'ich va oxirgi shartlarga bog'liqligi hamda jarayonning yo'liga bog'liq emasligini ta'kidlab o'tamiz. Ichki energiyadan farqli ravishda, issiqlik va ish holat funksiyalari emas, ular jarayonning yo'liga bog'liq, ammo ularning ayirmasi jarayonning yo'liga bog'liq emas ekanligi yuqoridagi tenglamalardan kelib chiqadi.

I.5. Holat tenglamalari va termik koeffitsiyentlar

Sistemaning holat tenglamalarini topish fizikaviy kimyoning asosiy vazifalaridan biri ekanligi yuqorida alohida ta'kidlab o'tildi. Holat tenglamasi sistemaning termodinamik tenglamalari va uning fazalari bilan chambarchas bog'langan. Ammo uni aniq ko'rinishda termodinamikaning asosiy tenglamalaridan chiqarib bo'lmaydi. Holat tenglamasi tajriba yo'li bilan yoki statistik fizika usullarida alohida molekulalarning tuzilishi va xossalarini ifodalovchi kattaliklar orqali keltirib chiqariladi. Eng sodda holat tenglamalari past bosimlardagi gazlar uchun chiqarilgan: Klapeyron-Mendeleyev, Van-der-Vaals, Bertlo va boshqa tenglamalar. Vaqt o'tishi bilan massasi hamda tarkibi doimiy va bir jinsli eng sodda sistemaning holatini aniqlash uchun uchta mustaqil o'zgaruvchidan ikkitasini bilish kifoyadir. Murakkab sistemalarda mustaqil o'zgaruvchilarga konsentratsiya, elektr zaryadi, elektrostatik potensial, magnit maydonining kuchlanganligi va boshqalar kirishi mumkin.

Eng sodda sistemaning p, V, T o'zgaruvchilarini bog'lab turuvchi holat tenglamasining mavjudligiga asoslanib, holat parametrlarining xususiy xossalari orasidagi munosabatlarni topamiz. Holat tenglamasining umumiy ko'rinishi quyidagicha:

$$f(p, V, T) = 0 \quad (I.12)$$

Ushbu tenglamani hajmga nisbatan yechsak:

$$V = f_1(p, T) \quad (I.13)$$

Ikkita o'zgaruvchining to'liq differensialini topamiz:

$$dV = (\partial V / \partial p)_T dp + (\partial V / \partial T)_p dT \quad (I.14)$$

$V = \text{const}$ shartini kiritamiz ($dV = 0$):

$$(\partial V / \partial p)_T dp + (\partial V / \partial T)_p dT = 0 \quad (I.15)$$

(I.15) ni dT ga bo'lamiz:

$$(\partial V / \partial p)_T \cdot (\partial p / \partial T)_V + (\partial V / \partial T)_p = 0 \quad (I.16)$$

(I.16) ni quyidagi ko'rinishga keltiramiz:

$$(\partial V / \partial p)_p \cdot (\partial p / \partial T)_V = -(\partial V / \partial T)_p \quad (I.17)$$

(I.17)ning ikkala tarafini $(\partial T / \partial V)_p$ ga ko'paytiramiz va quyidagini olamiz:

$$(\partial V / \partial p)_T (\partial p / \partial T)_V (\partial T / \partial V)_p = -1 \quad (I.18)$$

(I.18) tenglama umumiy xususiyatga ega. Xuddi shunday ifodalar o'zaro funksional bog'langan istalgan uchta o'zgaruvchiga olinishi mumkin. (I.18) tenglama ideal gaz holat tenglamasining differensial ko'rinishi bo'lib, unga kiruvchi xususiy hosilalar fazalarning ma'lum muhim xossalari bilan bog'liq. Masalan, jismning termik kengayish koeffitsiyenti α xususiy hosilalar bilan quyidagicha bog'langan:

$$\alpha \equiv (\partial V / \partial T)_p \cdot 1 / V_0 \quad (I.19)$$

bu yerda V_0 – standart T_0 haroratdagi (odatda, 0°C) fazaning hajmi.

Bosimning ortish ν (yoki gazning elastiklik koeffitsiyenti) va izotermik siqilish κ koeffitsiyentlari bilan xususiy hosilalar o'rtasida quyidagicha bog'liqlik mavjud:

$$\beta = (\partial p / \partial T)_V \cdot 1/p_0 \quad (I.20)$$

$$\gamma = (\partial V / \partial p)_T \cdot 1/V'_0 \quad (I.21)$$

bu yerda: p_0 – standart bosim (odatda, 1 atm); V'_0 – berilgan harorat va p_0 bo'lgandagi jismning hajmi.

(I.19-I.21) tenglamalardan (I.18) tenglamaga xususiy hosilalarning qiymatlarini qo'ysak, α , β va γ termik koeffitsiyentlar orasidagi o'zaro munosabatni keltirib chiqaramiz:

$$\beta p_0 \gamma V'_0 / \alpha V_0 = 1 \quad (I.22)$$

V_0 va V'_0 kattaliklar qattiq jism va suyuqliklar uchun oddiy haroratlarda yaqin, shu sababli qisqartirilishi mumkin va $p_0 = 1$ da

$$\beta \gamma / \alpha = 1 \quad (I.23)$$

munosabat kelib chiqadi. (I.23) tenglama termik koeffitsiyentlar orasidagi munosabatni ko'rsatadi va ularning ikkitasi tajribada topilsa (odatda, α va β), uchinchisini ushbu tenglamadan hisoblasa bo'ladi.

Termik koeffitsiyentlarni bilish ideal gaz qonunlari va absolyut haroratning kelib chiqishini tushunishga yordam beradi. Masalan, termik kengayish koeffitsiyentini holat tenglamasidan va Sharl-Gey-Lyussakning qonuni $V = V_0(1 + \alpha t)$ tenglamasidan aniqlash bir xil natijaga olib keladi.

I.6. Termodinamikaning birinchi qonuni va kalorik koeffitsiyentlar

Sistemaning holatini aniqlash va termodinamikaning birinchi qonunini (I.9-I.11) tenglamalardagidan boshqacha ko'rinishda analitik ifodalash uchun kalorik koeffitsiyentlardan foydalaniladi. Ichki energiya holat funksiyasi bo'lib, sistemaning mustaqil o'zgaruvchilarining (holat parametrlarining) funksiyasidir. Eng sodda sistemalarda:

$$U=f(V,T) \quad (I.24)$$

$$dU=(\partial U/\partial V)_T dV+(\partial U/\partial T)_V dT \quad (I.25)$$

(I.25) tenglamadan dU ning qiymatini $dU=\delta Q-dW$ ga qo'ysak:

$$\delta Q=(\partial U/\partial V)_T dV+(\partial U/\partial T)_V dT+dW \quad (I.26)$$

Agar faqat kengayish ishi bajarilsa $\delta W=p dV$:

$$\delta Q=[(\partial U/\partial V)_T+p]dV+(\partial U/\partial T)_V dT \quad (I.27)$$

Mustaqil o'zgaruvchilar differensial oldidagi koeffitsiyentlarni α va C_V lar bilan belgilasak:

$$dQ=\alpha dV+C_V dT \quad (I.28)$$

(I.27) va (I.28) lardan:

$$(\partial Q/\partial V)_T=\alpha=(\partial U/\partial V)_T+p; (\partial Q/\partial T)_V=C_V=(\partial U/\partial T)_V \quad (I.29)$$

$(\partial Q/\partial V)_T$ va $(\partial Q/\partial T)_V$ lar qandaydir funksiyaning hosilalarini ifodalamaydi (issiqlik holat funksiyasi emas). $(\partial Q/\partial V)_T$ jismning izotermik kengayish issiqligidir (ayrim hollarda hozirgacha yashirin issiqlik, masalan, yashirin suyuqlanish issiqligi, deyiladi). Shu sababli α **kengayishning yashirin issiqligi** deyiladi. Ushbu atama teplorod zamonining qoldig'idir, undan foydalanish kerak emas. α kalorik koeffitsiyent bo'lib, o'zgarmas haroratda sistemaning hajmini bir birlik o'zgartirish uchun sarf bo'lgan issiqlik miqdorini ko'rsatadi. Ushbu kattalik (o'lchov birligi bosimnikidek) tashqi bosim va $(\partial U/\partial V)_T$ yig'indidan tashkil topgan. $(\partial U/\partial V)_T$ molekullarning o'zaro tortilishini ko'rsatadi va ichki bosim deb atalishi mumkin. U real gazlar uchun kichik va suyuqlik, qattiq jismlar uchun juda kattadir.

(I.29) va (I.25) tenglamalardan

$$dU=(\alpha-p)dV+C_V dT \quad (I.30)$$

bu yerda: $(\partial U/\partial V)_T=\alpha-p$ ichki bosimdir (Joul qonuni bo'yicha ideal gazlar uchun nolga teng).

Mustaqil o'zgaruvchilar sifatida p va T yoki V va p larni tanlab, ichki energiyani shu juft o'zgaruvchilarning funksiyasi hisoblab, xuddi yuqorida ko'rsatilgandek,

$$dQ = hdp + C_p dT \quad (I.31)$$

$$dQ = \chi dV + \lambda dp \quad (I.32)$$

larni olamiz, bu yerda h , C_p , χ , λ lar ichki energiyaning hosilalari bilan (I.29) ga nisbatan murakkab bog'langan: $S_p = (\partial Q / \partial T)_p$ – o'zgarmas bosimdagi issiqlik sig'imi; h – o'zgarmas haroratda sistemaning bosimini bir birlik o'zgartirish uchun kerak bo'lgan issiqlik miqdori bo'lib, katta manfiy qiymatlarni qabul qiladi.

l , h , C_v , C_p , χ , λ lar **kalorik koeffitsiyentlar** deyiladi. Ular mustaqil ravishda fizik ma'noga ega bo'lgan holda termodinamik xulosalar va hisoblarda juda foydalidir.

Shunday qilib,

$$\delta Q = l dV + C_v dT = h dp + C_p dT \quad (I.33)$$

(I.33) dan kalorik koeffitsiyentlar o'rtasida aloqa o'rnatish mumkin. Haqiqatdan, p va T mustaqil o'zgaruvchilarda:

$$dV = (\partial V / \partial p)_T dp + (\partial V / \partial T)_p dT \quad (I.34)$$

(I.34) dagi dV ning qiymatini (I.33) ga qo'ysak,

$$l (\partial V / \partial p)_T dp + l (\partial V / \partial T)_p dT + C_v dT = h dp + C_p dT \quad (I.35)$$

va

$$l (\partial V / \partial p)_T dp + [C_v + l (\partial V / \partial T)_p] dT = h dp + C_p dT \quad (I.36)$$

Bundan

$$l (\partial V / \partial p)_p = h; C_p = C_v + l (\partial V / \partial T)_p; \quad (I.37)$$

yoki l o'rniga (I.29) ni qo'ysak,

$$C_p = C_v + [(\partial U / \partial V)_p + p] (\partial V / \partial T)_p \quad (I.38)$$

(I.37) tenglamadan

$$C_p - C_v = l (\partial V / \partial T)_p \quad (I.39)$$

hosil bo'ladi. Ushbu tenglama tajribada aniqlanuvchi C_p ning qiymatlaridan suyuq va qattiq jismlarning C_v qiymatlarini hisoblash

uchun foydalidir. (I.37) tenglamadagi munosabatlar termodinamik tadqiqotlarda keng qo'llaniluvchi koeffitsiyentlarni solishtirish usulida keltirib chiqarilgan.

I.7. Termik va kalorik koeffitsiyentlar orasidagi bog'liqlik

Termodinamikaning 1 va 2-qonunlarining birlashgan tenglamalarini qo'llash dU va dS kattaliklarning to'liq differensial ekanligiga asoslangan. Bu moddalarning xossalari tavsiflovchi turli kattaliklar orasida o'zaro bog'liqlikni topishga imkoniyat beradi. Termik va kalorik koeffitsiyentlar o'rtasidagi bog'liqlikni ko'rib chiqamiz.

Mustaqil o'zgaruvchilar deb V va T larni qabul qilamiz,

Unda

$$\delta Q = l dV + C_v dT \quad (\text{I.40})$$

bu yerda: l va C_v – kalorik koeffitsiyentlar; $l = (\partial Q / \partial V)_T$ – izotermik kengayish issiqligi; $C_v = (\partial Q / \partial T)_v$ – o'zgarmas hajmdagi issiqlik sig'imi. Ushbu qiymatni termodinamikaning 1 va 2-qonunlarining tenglamalariga qo'ysak,

$$dU = dQ - p dV = C_v dT + (l - p) dV \quad (\text{I.41})$$

$$\text{va } dS = dQ/T = l dV/T + C_v dT/T \quad (\text{I.42})$$

dU va dS larning to'liq differensialligini hisobga olib, quyidagicha yozish mumkin (xususiy hosilalarning yig'indisi to'liq differensialni beradi, ularning o'rnini almashtirish mumkin).

(I.41) dan:

$$(\partial C_v / \partial V)_T = \partial(l - p) / \partial T = (\partial l / \partial T)_v - (\partial p / \partial T)_v \quad (\text{I.43})$$

(I.42) dan:

$$(\partial / \partial T)(l/T)_v = \partial(C_v/T) / \partial V \text{ yoki } [T(\partial l / \partial T)_v - l] / T = (\partial C_v / \partial V)_T \quad (\text{I.44})$$

bundan:

$$(\partial C_v / \partial V)_T = (\partial l / \partial T)_v - l/T \quad (\text{I.45})$$

(I.43) dan (I.45) ga $(\partial C_v / \partial V)_T$ ning qiymatini qo'yamiz:

$$(\partial l / \partial T)_v - (\partial p / \partial T)_v = (\partial l / \partial T)_v - l / T \quad (I.46)$$

bundan:

$$l = T(\partial p / \partial T)_v \quad (I.47)$$

yoki

$$\beta = (l / p_0)(\partial p / \partial T)_v; \quad l = \beta p T.$$

Ideal gaz uchun $(\partial p / \partial T)_v = R / V$ bo'lgani bois (I.47) dan:

$$l = RT / V = p \quad (I.48)$$

(I.48) va (I.40) tenglama quyidagi ko'rinishni oladi:

$$dQ = p dV + C_v dT \quad (I.49)$$

(I.46) tenglamani differensiallaymiz:

$$(\partial l / \partial T)_v = (\partial p / \partial T)_v + T(\partial^2 p / \partial T^2)_v \quad (I.50)$$

(I.50) va (I.45) tenglama bilan solishtiramiz:

$$(\partial C_v / \partial V)_T = T(\partial^2 p / \partial T^2)_v \quad (I.51)$$

(I.51) tenglama C_v ning hajmdan bog'liqligini beradi.

Uni ideal gaz uchun qo'llab,

$$p = RT / V; \quad (\partial p / \partial T)_v = R / V \text{ va } (\partial^2 p / \partial T^2)_v = 0,$$

bundan $(\partial C_v / \partial V)_T = 0$ ekanligi, ya'ni ideal gazning issiqlik sig'imi hajmdan bog'liq emasligi kelib chiqadi.

Mustaqil o'zgaruvchilar p va T bo'lganda,

$$\delta Q = h dp + C_p dT \quad (I.52)$$

va

$$dS = h dp / T + C_p dT / T \quad (I.53)$$

bundan

$$\partial(h/T)_p / \partial T = 1/T \cdot (\partial C_p / \partial p)_T \quad (I.54)$$

yoki

$$(\partial h / \partial T)_p - h / T = (\partial C_p / \partial p)_T \quad (I.55)$$

hosil bo'ladi.

Birinchi qonunga binoan $h = l$ $(\partial V / \partial p)_T$ ekanligini e'tiborga olib, (I.46) va (I.47) tenglamalarni hisobga olsak,

$$h = T(\partial p / \partial T)_V (\partial V / \partial p)_T \quad (1.56)$$

$$\text{Ammo } (\partial p / \partial T)_V (\partial V / \partial p)_T (\partial T / \partial V)_p = -1,$$

Undan

$$(\partial p / \partial T)_V (\partial V / \partial p)_T = -(\partial V / \partial T)_p \text{ va } h = T(\partial V / \partial T)_p = -\alpha VT \quad (1.57)$$

Ideal gaz uchun $(\partial V / \partial T)_p = \partial / \partial T (RT/p)_p = R/p$, shuning uchun $h = -RT/p = -V$ va $\delta Q = C_p dT - V dp$. (1.57) tenglamani T bo'yicha differensiallaymiz:

$$(\partial h / \partial T)_p = -T(\partial^2 V / \partial T^2)_p - (\partial V / \partial T)_p$$

U holda (1.55) tenglamadan foydalanib,

$$(\partial C_p / \partial p)_T = -T(\partial^2 V / \partial T^2)_p \quad (1.58)$$

tenglamani olamiz.

Ideal gaz uchun $(\partial^2 V / \partial T^2)_p = 0$ va $(\partial C_p / \partial p)_T = 0$, ya'ni ideal gazning C_p si bosimga bog'liq emas.

Xuddi shunday mustaqil o'zgaruvchilar sifatida sistemaning boshqa 2 ta parametrini olib (masalan, V va p), barcha kalorik va termik koeffitsiyentlar orasida o'zaro bog'lanishni topish mumkin.

1.8. Ideal gazning turli jarayonlardagi kengayish ishi, jarayon issiqligi va ichki energiyaning o'zgarishi

Izobarik jarayon uchun:

$$W_p = p \Delta V = nR(T_2 - T_1) \quad (1.59)$$

$$Q_p = nC_p(T_2 - T_1) = \Delta H \quad (1.60)$$

$$\Delta U = nC_v(T_2 - T_1) \quad (1.61)$$

O'zgarmas bosimda sistemaga berilgan issiqlik sistemaning ichki energiyasini o'zgar tiradi va ish bajaradi:

$$\delta Q_p = dU + p dV \quad (1.62)$$

$$dU = C_v dT \quad (1.63)$$

$$\delta Q_p = C_v dT + p dV \quad (1.64)$$

Izotermik jarayon uchun:

$$W_T = nRT \ln(V_2/V_1) = nRT \ln(p_1/p_2) \quad (I.65)$$

$$Q_T = W_T \quad (I.66)$$

$$\Delta U = 0 \quad (I.67)$$

Adiabatik jarayon uchun:

$$W_s = -\Delta U \quad (I.68)$$

$$\Delta U = nC_V(T_2 - T_1) \quad (I.69)$$

$$Q_s = 0 \quad (I.70)$$

$$W_s = nC_V(T_1 - T_2) \quad (I.71)$$

Izoxorik jarayonda kengayish ishi bajarilmaydi

$$W_V = 0 \quad (I.72)$$

ideal gazning ichki energiyasi faqat haroratning funksiyasidir. Joule qonuni bo'yicha

$$(\partial U / \partial V)_T = (\partial U / \partial p)_T = 0; \quad U_T = \text{const} \quad (I.73)$$

Ichki energiyaning o'zgarishi izobarik va izoxorik jarayonlarda bir xil bo'ladi:

$$\Delta U = nC_V(T_2 - T_1) \quad (I.74)$$

Jarayon issiqligi ichki energiyaning o'zgarishiga teng bo'ladi:

$$Q_V = \Delta U = nC_V(T_2 - T_1) \quad (I.75)$$

I.9. Puasson tenglamalari

Ideal gazning adiabat tenglamasini chiqarish uchun $\delta Q = pdV + C_V dT$ dan $\delta Q = 0$ bo'lganligi sababli, $-nC_V dT = pdV$ tenglamadan:

$$pdV + C_V dT = 0 \quad (I.76)$$

(I.76) ga $p = RT/V$ qo'yib, T ga bo'lsak, $(RdV/V) + C_V dT/T = 0$ va $R = C_P - C_V$ bo'lgani uchun

$$(C_P - C_V)dV/V + C_V dT/T = 0 \quad (I.77)$$

(I.77) ni C_V ga bo'lib, $C_P/C_V = \gamma$ deb belgilaymiz:

$$(\gamma - 1)dV/V + dT/T = 0 \quad (I.78)$$

(I.78) ni integrallasak,

$$\ln V^{\gamma-1} + \ln T = \text{const} \text{ yoki } TV^{\gamma-1} = \text{const} \quad (\text{I.79})$$

hosil bo'ladi.

Xuddi shu yo'l bilan

$$Tp^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{const} \quad (\text{I.80})$$

tenglamasini chiqaramiz. (I.79) ni (I.80) ga bo'lsak,

$$pV^{\gamma} = \text{const} \quad (\text{I.81})$$

ni olamiz. (I.79), (I.80) va (I.81) tenglamalar **Puasson tenglamalari** deyiladi.

L10. Issiqlik sig'imi va uning haroratga bog'liqligi

Termokimyoviy va termodinamik hisoblarda gazsimon, qattiq va suyuq jismlarning issiqlik sig'imlaridan foydalaniladi. Bir birlik moddani $1K$ ga isitish uchun zarur bo'lgan issiqlik miqdori **issiqlik sig'imi** deyiladi. Solishtirma va molyar issiqlik sig'imlari bor. Fizik-kimyoviy va termodinamik hisoblarda molyar issiqlik sig'imlaridan foydalaniladi. Gazsimon moddalar uchun o'zgarmas hajmdagi C_V va o'zgarmas bosimdagi C_p issiqlik sig'imlari farqlanadi.

Dyulong va Pti qonuni kristall oddiy moddalarning (metallar-ning) issiqlik sig'imi C_V bir xil va taxminan $\sim 6,4 \text{ kall/(g.atom.grad)}$ ga tengligini ko'rsatadi. Ammo Dyulong va Pti qonuni juda ham taxminiydir. Bundan tashqari, Dyulong va Pti bo'yicha issiqlik sig'imi haroratga bog'liq emas. Ushbu qonun faqat yuqori haroratlardagina to'g'ri natijalarga olib keladi. Harorat pasayganda, ayniqsa, absolyut nol yaqinida, kristall moddalarning issiqlik sig'imi C_V keskin kamayadi. Juda past haroratlarda kinetik nazariyaning xulosalari mutlaqo ishlamay qoladi. Ushbu natijalarni kvant nazariyasi asosidagina tushuntirish mumkin. 1907-yilda Eynshteyn birinchi bor kvant nazariyasini qattiq jismlarning issiqlik sig'imlarini hisoblash uchun qo'llagan. Keyinchalik Debay uni rivojlan-

tirgan va tajriba bilan juda yaqin natijalarni olgan. Eynshteyn va Debay formulalaridan turli qattiq moddalar uchun C_v ni yetarli aniqlikda hisoblash mumkin. C_v ning qiymatlaridan empirik tenglamalar yordamida C_p ni topish mumkin (masalan, $C_p = C_v + \alpha T^{3/2}$ tenglamadan).

Suyuqliklar uchun issiqlik sig'imi nazariyasi hozirgi kungacha yaratilmagan bo'lib, faqat ayrim qonuniyatlar mavjud. Suyuqliklarning issiqlik sig'imi qattiq moddalarnikidan yuqoridir. Suyuqliklar kichik haroratlar oralig'ida mavjud bo'lganligi sababli, ularni issiqlik sig'imlarining haroratga bog'liqligini hisobga olmasa ham bo'ladi (juda ham aniq bo'lmagan hisoblarda).

Chin va o'rtacha issiqlik sig'imlari mavjud:

1 mol moddaga berilishi kerak bo'lgan cheksiz kichik issiqlik miqdorini haroratning cheksiz kichik ortishiga nisbati **chin molyar issiqlik sig'imi** deyiladi:

$$C = \delta Q / dT, J / (mol \cdot K) \quad (I.82)$$

1 mol moddaga berilgan ma'lum miqdordagi issiqlikni $T_2 - T_1$ haroratlarning farqiga nisbati T_1 dan T_2 gacha bo'lgan haroratlar oralig'idagi o'rtacha molyar issiqlik sig'imi $\bar{C}$ deyiladi:

$$\bar{C} = Q / T_2 - T_1 \quad (I.83)$$

O'zgarmas hajmda jismga uzatilgan issiqlik miqdori uning ichki energiyasining ortishiga teng:

$$Q_v = \Delta U \quad (I.84)$$

O'zgarmas bosimda jismga uzatilgan issiqlik miqdori uning entalpiyasi ortishiga teng:

$$Q_p = \Delta H \quad (I.85)$$

Bundan o'zgarmas hajm va bosimda chin molyar issiqlik sig'imi uchun:

$$C_v = (\partial U / \partial T)_v; \quad C_p = (\partial H / \partial T)_p \quad (I.86)$$

Agar hajm va bosimning o'zgarmasligi ko'rsatilgan bo'lsa, harorat bo'yicha xususiy hosilani to'liq differensial bilan almashtirib bo'ladi va n mol modda uchun:

$V=const$ da:

$$dQ_v = dU = nC_v dT \quad (I.87)$$

$p=const$ da:

$$dQ_p = dH = nC_p dT \quad (I.88)$$

deb yozish mumkin. Yoki integral ko'rinishda:

$$Q_v = \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \quad Q_p = \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (I.89)$$

Agar ko'rilayotgan haroratlar oralig'ida issiqlik sig'imini o'zgarmas deb (taqriban) hisoblasak,

$$Q_v = \Delta U = nC_v(T_2 - T_1); \quad Q_p = \Delta H = nC_p(T_2 - T_1) \quad (I.90)$$

Hisob-kitoblarda C_p ni tajribada aniqlangan C_v qiymatlari bo'yicha va aksincha, topiladi. Buning uchun $(C_p - C_v)$ issiqlik sig'imlarining farqini bilish kerak.

Buning uchun $H = U + pV$ tenglamadan harorat bo'yicha ($p=const$ da) xususiy hosila olamiz (1 mol modda uchun):

$$(\partial H / \partial T)_p = (\partial U / \partial T)_p + p(\partial V / \partial T)_p \quad (I.91)$$

kelib chiqadi.

Yuqoridagi $C_v = (\partial U / \partial T)_v$; $C_p = (\partial H / \partial T)_p$ tenglamalardan

$$C_p - C_v = (\partial H / \partial T)_p - (\partial U / \partial T)_v \quad (I.92)$$

hosil qilamiz va (I.91) qiymatlarni (I.92) ga qo'ysak:

$$C_p - C_v = (\partial U / \partial T)_p - (\partial U / \partial T)_v + p(\partial V / \partial T)_p \quad (I.93)$$

chiqadi.

Qattiq va suyuq moddalar uchun $C_p - C_v$ farq kichik, chunki ularning hajmlari harorat ta'sirida deyarli o'zgarmaydi.

Gazlar uchun $C_p - C_v$ farq katta va uni hisobga olish kerak. Ideal gazning ichki energiyasi hajm va bosimga bog'liq emas. Shuning

uchun (I.93) tenglamaning o'ng tarafidagi 1- va 2-hadlar orasidagi farq nolga teng.

1 mol ideal gazning holat tenglamasini T bo'yicha differensiallasak,

$$\partial V/\partial T)_p=R \quad (I.94)$$

kelib chiqadi.

Ushbu (I.94) tenglamani (I.93) ga qo'yib, ideal gaz uchun $C_p - C_v = R = 8,314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ hosil qilamiz.

Termodinamik hisoblarda reaksiyada qatnashayotgan moddalarning issiqlik sig'imini va uning haroratga bog'liqligini bilish kerak. Turli haroratlarda uchun issiqlik sig'imi tajribada aniqlanadi yoki nazariy hisoblanadi.

Issiqlik sig'imining turli haroratlardagi tajribaviy qiymatlari quyidagi empirik darajali qatorlar bilan ifodalanadi (interpolyatsion tenglamalar):

$$C_p = a + bT + c'/T^2 \quad (I.95)$$

yoki

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (I.96)$$

bu yerda a, b, c, c', d – empirik konstantalar.

I.11. Gaz va qattiq jismlar issiqlik sig'imining molekulalar harakati bilan bog'liqligi

Ideal gazning o'zgarmas hajmdagi molyar issiqlik sig'imini quyidagicha ifodalash mumkin:

$$C_v = C_{il.} + C_{ayl.} + C_{tebr.} + C_{el.o'tish} \quad (I.97)$$

bu yerda: $C_{il.}$ – molekulalarning ilgarilanma harakati bilan bog'liq bo'lgan gazning issiqlik sig'imi; $C_{ayl.}$ – molekulalarning aylanma harakati bilan bog'liq issiqlik sig'imi; $C_{tebr.}$ – molekulalardagi atomlarning tebranma harakati bilan bog'liq issiqlik sig'imi;

$C_{el.o'tish}$ — molekulalardagi elektronlarning o'tishi bilan bog'liq issiqlik sig'imi.

Elektronlarning yuqori energiyali pog'onaga o'tishi nisbatan yuqori haroratlarda sodir bo'ladi ($2000K$ dan katta). Bunday haroratlar bilan amalda duch kelmaganligimiz sababli, (1.97) dagi oxirgi qo'shiluvchini e'tiborga olmasak bo'ladi. Molekulyar-kinetik nazariyaga binoan 1 mol gaz uchun 1 ta erkinlik darajasiga to'g'ri keladigan issiqlik sig'imi $\frac{1}{2}R$ ga teng. Molekulyar kinetik nazariyada erkinlik darajasi deb, molekulaning murakkab harakatidagi alohida ajratib qarash mumkin bo'lgan mustaqil harakat turlarining soni tushuniladi. Gazlarning molekulalari 3 ta ilgarilanma erkinlik darajasiga (3 ta perpendikulyar yo'nalishlardagi koordinata o'qlari) ega. Shuning uchun gazning molyar issiqlik sig'imi $\frac{2}{3}R$ ga teng (ilgarilanma harakat uchun). Chiziqli bo'lmagan ko'p atomli molekulalar 3 ta ilgarilanma erkinlik darajasidan tashqari, 3 ta aylanma erkinlik darajasiga ega. Shuning uchun ko'p atomli chiziqli bo'lmagan molekulalardan iborat gazning molyar issiqlik sig'imi $\frac{6}{2}R$ ga teng. 2 atomli va 3 atomli chiziqli molekulalar 2 ta aylanma erkinlik darajasiga ega, chunki atomlarning markazidan o'tuvchi o'qning atrofidagi molekulaning inersiya momenti juda kichik va uni hisobga olmasa bo'ladi. Shuning uchun chiziqli molekulalardan iborat aylanma harakat bilan bog'liq gazning issiqlik sig'imi R ga teng.

Shunday qilib, chiziqli bo'lmagan molekulalarning molyar issiqlik sig'imi

$$C_V = 3R + C_{tebr}. \quad (1.98)$$

va chiziqli molekulalar uchun

$$C_V = \frac{5}{2}R + C_{tebr}. \quad (1.99)$$

Molekuladagi atomlarning tebranma harakati bilan bog'liq bo'lgan gazning issiqlik sig'imi $C_{tebr.}$ kvant mexanika qonunlariga bo'ysunadi va energiyaning erkinlik darajalari bo'yicha teng taqsimlanish qonuniga bo'ysunmaydi (juda kichik haroratda molekulaning aylanma harakati ham molekulyar-kinetik nazariyaga bo'ysunmaydi).

Gazning $C_{tebr.}$ bilan bog'liq issiqlik sig'imi Eynshteyn keltirib chiqargan tenglama yordamida hisoblanadi (ushbu mavzu kvant mexanikada batafsil yoritiladi).

I.12. Entalpiya

Faqat kengayish ishi bajariladigan jarayonlar uchun termodinamikaning 1-qonunidan:

$$\delta Q = dU + p dV \quad (I.100)$$

$V = const$ da (I.100) ni integrallasak,

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U \quad (I.101)$$

$p = const$ da (I.100) ni integrallab, o'zgartirish kiritsak,

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1)$$

yoki

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \quad (I.102)$$

Qavs ichidagi ifodani H bilan belgilasak,

$$H \equiv U + pV \quad (I.103)$$

Ushbu funksiya **entalpiya** deyiladi, uni ko'pincha **issiqlik saqlami** deb ham atashadi. Ammo ushbu atama noto'g'ri tushunchani keltirib chiqarishi mumkin, chunki absolyut nolda ham $H_0 > 0$, ammo issiqlik yutilmaydi va chiqarilmaydi. Entalpiya, ichki energiya kabi, holat funksiyasidir (chunki pV ham holat funksiyasi). (I.102) va (I.103) lardan:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (I.104)$$

Shunday qilib, izobar jarayonning issiqligi sistema entalpiyasining o'zgarishiga teng. Issiqlikning juda kichik o'zgarishlari uchun (izoxor va izobar jarayonlar uchun)

$$\delta Q_V = dU \text{ va } \delta Q_p = dH \quad (I.105)$$

(I.101) va (I.104) tenglamalardan izoxor va izobar jarayonlarda jarayonning issiqligi holat funksiyasi xossasiga ega bo'lib qoladi, ya'ni u jarayonning yo'liga bog'liq bo'lmasdan, sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatlariga bog'liq bo'ladi.

H funksiyasining to'liq differensialini topish uchun (I.103) tenglamani differensiallaymiz:

$$dH = dU + p dV + V dp \quad (I.106)$$

dU ning o'rniga (I.100) tenglamadan, so'ngra δQ ning o'rniga $\delta Q = h dp + C_p dT$ tenglamadan qiymatlarini qo'yib quyidagini olamiz:

$$dH = \delta Q + V dp = h dp + C_p dT + V dp = (h + V) dp + C_p dT \quad (I.107)$$

Agar bosim o'zgarmas bo'lsa, funksiyaning to'liq differensiali quyidagiga teng bo'ladi:

$$dH = C_p dT \quad (I.108)$$

Entalpiyaning o'zgarishi ko'p hollarda osongina o'lchanishi mumkin, shuning uchun ushbu funksiya termodinamik tadqiqotlarda keng qo'llaniladi. Termodinamikaning tenglamalaridan foydalanib, entalpiyaning absolyut qiymatini hisoblab bo'lmaydi, chunki u o'z ichida ichki energiyaning absolyut qiymatini tutadi.

I.13. Gess qonuni

Gess qonuni termodinamika 1-qonunining matematik mahsuli bo'lib, termokimyoning nazariy asosini tashkil qiladi. Gess qonunining quyidagi ta'riflari bor:

– kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti (ichki energiya o'zgarishi) dastlabki va oxirgi moddalar holati bilan tarkibiga bog'liq bo'lib, reaksiya olib borilgan yo'lga bog'liq emas;

– har qanday yopiq jarayon uchun (sistema dastlabki holatga qaytadigan) izoxorik yoki izobarik jarayonlarda chiqarilgan yoki yutilgan issiqlikning algebraik yig‘indisi har doim nolga tengdir.

Yopiq siklik sistemalarda holat funksiyalari o‘zgarmaganligidan

$$\oint dU = 0; \quad \oint dH = 0 \quad (\text{I.109})$$

yuqoridagi ikki ta’rif kelib chiqadi.

Termokimyoviy tadqiqotlarda termodinamikaning 1-qonunini turli fizik-kimyoviy jarayonlarning (kimyoviy reaksiyalar, fazaviy o‘tishlar, kristallanish jarayonlari, erish, bo‘kish, ho‘llanish va boshqa jaryonlar) issiqlik effektlarini hisoblashga tatbiq qilinishi ko‘rib chiqiladi.

Izoxorik va izobarik jarayonlardagi reaksiya issiqligi **reaksiyaning issiqlik effekti** deyiladi (ushbu jarayonlarda faqat kengayish ishi bajarilishi mumkin). Endotermik reaksiya issiqlik yutilishi bilan boradi va musbat bo‘ladi. Ekzotermik reaksiya issiqlik chiqishi bilan boradi va manfiy deb qabul qilingan.

(I.103) tenglamadan $p = \text{const}$ da

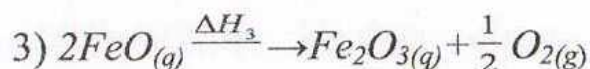
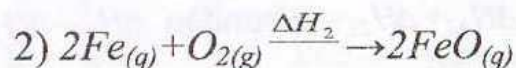
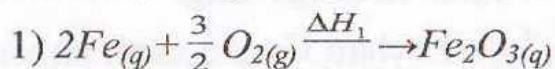
$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \text{ va } W = \Delta nRT \quad (\text{I.110})$$

tenglamadan:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \quad (\text{I.111})$$

Agar reaksiya kondensirlangan (suyuq va qattiq) fazalarda borayotgan bo‘lsa, ΔH va ΔU lar orasidagi farqni hisobga olmasa bo‘ladi, chunki hajm o‘zgarishi deyarli kuzatilmaydi.

Termokimyoviy tenglamalarni yozayotganda reagentlarning agregat holatlari va reaksiyaning issiqlik effekti ko‘rsatiladi:



$$\Delta H_1 = -821 \text{ kJ}; \Delta H_2 = -527 \text{ kJ}; \Delta H_3 = -294 \text{ kJ}.$$

Gess qonuni bo'yicha ikkita reaksiyaning issiqlik effekti ma'lum bo'lsa, uchinchisini aniqlash mumkin:

1-yo'l bo'yicha borayotgan reaksiyaning issiqlik effekti 2-yo'ldan borayotgan 2 ta reaksiya issiqlik effektlarining yig'indisiga teng.

Gess qonunidan quyidagi xulosalar kelib chiqadi.

Lavuazye-Laplas qonuni. Kimyoviy birikmaning parchalanish issiqlik effekti ΔH_{21} , uning hosil bo'lish issiqlik effekti ΔH_{12} ga, absolyut son jihatidan teng bo'lib, ishora unga qarama-qarshi qiymatga egadir. Yopiq jarayon bo'lgani uchun (1-2-1), Gess qonuni bo'yicha:

$$\Delta H = \Delta H_{12} + \Delta H_{21} = 0, \text{ bundan}$$

$$\Delta H_{12} = -\Delta H_{21} \quad (\text{I.112})$$

– Ikkita reaksiya borayotgan bo'lsa va u har xil oxirgi holatga olib kelsa, bu ikki reaksiya issiqlik effektlarining ayirmasi 1-oxirgi holatdan 2-siga o'tish issiqlik effektiga ΔH_{32} teng.

Gess qonuni ta'rifidan:

$$\Delta H = \Delta H_{12} + \Delta H_{23} + \Delta H_{31} = 0; \Delta H_{12} - \Delta H_{13} = -\Delta H_{23},$$

chunki 1-xulosadan $\Delta H_{31} = -\Delta H_{13}$; $-\Delta H_{23} = \Delta H_{32}$.

Shuning uchun,

$$\Delta H_{12} - \Delta H_{13} = \Delta H_{32} \quad (\text{I.113})$$

– Har xil boshlang'ich holatga ega bo'lgan ikki reaksiya issiqlik effektlarining ayirmasi bir boshlang'ich holatdan ikkinchisiga o'tish issiqlik effektiga teng.

Yopiq sikl (1-3-2-1) uchun Gess qonuni bo'yicha

$$\Delta H = 0 \text{ yoki } \Delta H_{13} + \Delta H_{32} + \Delta H_{21} = 0 \text{ bundan } \Delta H_{13} - \Delta H_{23} = \Delta H_{12} \quad (\text{I.114})$$

– Kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti mahsulotlar hosil bo‘lish issiqliklarining yig‘indisi bilan boshlang‘ich moddalar hosil bo‘lish issiqliklari yig‘indisi orasidagi ayirmaga teng:

$$\Delta H_{reaksiya}^0 = \sum \nu_{mahs.} \Delta H_f^{mahs.} - \sum \nu_{b.m.} \Delta H_f^{b.m.} \quad (I.115)$$

Bu yerda: $\Delta H_{reaksiya}^0$ – reaksiyaning issiqlik effekti; $\sum \nu_{mahs.} \Delta H_f^{mahs.}$ – mahsulotlarning hosil bo‘lish issiqliklari yig‘indisi; $\sum \nu_{b.m.} \Delta H_f^{b.m.}$ – boshlang‘ich moddalar hosil bo‘lish issiqliklari yig‘indisi; $\nu_{mahs.}$ va $\nu_{b.m.}$ – stexiometrik koeffitsiyentlar.

– Har qanday reaksiyaning issiqlik effekti boshlang‘ich moddalar yonish issiqliklari yig‘indisi bilan mahsulotlar yonish issiqliklari yig‘indisining ayirmasiga teng:

$$\Delta H_{reaksiya} = \sum \nu_{b.m.} \Delta H^{b.m.} - \sum \nu_{mahs.} \Delta H^{mahs.} \quad (I.116)$$

I.14. Kirxgoff qonuni

Kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti faqat ta’sirlashayotgan moddalarning tabiatigagina emas, balki tashqi sharoitlarga ham bog‘liq, avvalambor, haroratga. Kirxgoff qonuni jarayon issiqlik effektining haroratga qarab o‘zgarishini ko‘rsatadi va unga ko‘ra biror jarayon issiqlik effektining termik koeffitsiyenti sistema umumiy issiqlik sig‘imining o‘zgarishiga tengdir. Kirxgoff tenglamasini keltirib chiqarish uchun

$$Q_V = -\Delta U_V = -(U_2 - U_1) \quad (I.117)$$

deb qabul qilamiz, bu yerda U_2 va U_1 – sistemaning boshlang‘ich va oxirgi holatlari ichki energiyasi. (I.117) tenglamadan harorat bo‘yicha xususiy hosilasini olsak,

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = -\left[\left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial U_1}{\partial T}\right)_V\right] = -[\Sigma C_V'' - \Sigma C_V'] = -\Delta C_V \quad (I.118)$$

bo‘ladi, bu yerda $\Sigma C_V''$ va $\Sigma C_V'$ – reaksiya tenglamasidagi stexiometrik koeffitsiyentlarni hisobga olgan holda, reaksiya

mahsulotlari va boshlang'ich moddalarning o'zgarish hajmdagi issiqlik sig'implarining yig'indilari; $\Delta C_V = \Sigma C_V^{\text{II}} - \Sigma C_V^{\text{I}}$ — issiqlik sig'implarining algebraik yig'indisi bo'lib, reaksiyaga kirishayotgan moddalarning issiqlik sig'implari manfiy ishora bilan, hosil bo'layotganlarniki musbat ishora bilan olinadi. Issiqlik effektining absolyut qiymati o'zgarish hajmda ichki energiyaning o'zgarishiga tengligini (I.117) hisobga olib, (I.118) tenglamani integrallasak,

$$\Delta U_T = \Delta U_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_V dT \quad (\text{I.119})$$

hosil bo'ladi, bu yerda ΔU_{298}^0 — harorat 298K bo'lganda sistema ichki energiyaning o'zgarishidir. O'zgarish bosimda boruvchi jarayonlar uchun xuddi yuqoridagiga o'xshash:

$$Q_p = -\Delta H_p = -(H_2 - H_1) \quad (\text{I.120})$$

$$\left(\frac{\partial Q_p}{\partial T}\right)_p = -\left[\left(\frac{\partial H_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial H_1}{\partial T}\right)_p\right] = -[\Sigma C_p^{\text{II}} - \Sigma C_p^{\text{I}}] = -\Delta C_p \quad (\text{I.121})$$

Issiqlik effektining absolyut qiymati o'zgarish bosimda entalpiyaning o'zgarishiga tengligini (I.120) hisobga olib, (I.121) tenglamani integrallasak:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (\text{I.122})$$

Kirxgoffning I.119 va I.122 tenglamalari kimyoviy termodinamikada keng qo'llaniladi, chunki ular standart sharoitdagi ma'lumotlar asosida turli haroratdagi issiqlik effektlarini topish imkoniyatini beradi. Kirxgoff tenglamalarini yechish uchun ta'sirlashayotgan moddalar C_V va C_p qiymatlarining haroratga bog'liqligini (I.95, I.96) bilish kifoyadir.

Issiqlik effektining berilgan T haroratdagi qiymatini aniqlash uchun yuqoridagi integralning quyi va yuqori chegaralari quyidagi tenglamalardan foydalanib hisoblanadi:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta a \cdot dT + \int_{298}^T \Delta b \cdot T dT + \int_{298}^T \Delta c \cdot T^{-2} dT + \int_{298}^T \Delta d \cdot T^2 dT + \int_{298}^T \Delta e \cdot T^3 dT$$

(I.123)

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta a \cdot T - \Delta a \cdot 298 + \Delta b \cdot \frac{T^2}{2} - \Delta b \cdot \frac{298^2}{2} - \Delta c' / T + \frac{\Delta c'}{298} + \\ + \frac{\Delta c \cdot T^3}{3} - \Delta c \cdot \frac{298^3}{3} + \Delta d \cdot \frac{T^4}{4} - \Delta d \cdot \frac{298^4}{4}$$

(I.124)

va ularning farqi standart sharoitda aniqlangan issiqlik effektiga tuzatma sifatida qo'shiladi.

I.15. Jarayonlarning o'z-o'zidan borish imkoniyati va yo'nalishi

Tabiatda o'z-o'zidan boruvchi jarayonlarning yo'nalishi qonuniyatlarini termodinamikaning ikkinchi qonuni ko'rsatib beradi. Termodinamikaning birinchi qonuni sistemada turli energiyalarning ekvivalentligini hamda sistema qabul qilayotgan yoki berayotgan issiqlik, bajarilayotgan ish va ichki energiyaning o'zgarishi orasidagi bog'lanishlarni ko'rsatib, har qanday jarayonlarning energetik balansini o'rnatganda, bu jarayonlarning o'z-o'zidan borishi mumkinligi va yo'nalishi haqida hech qanday ma'lumot bermaydi. Termodinamikaning birinchi qonuniga binoan issiqlikning issiq jismdan sovuq jismga va aksincha o'tish imkoniyati bir xildir. Ammo tabiatda haqiqatdan ham boruvchi real jarayonlar ma'lum yo'nalishga ega ekanligi bizlarga ayon. Masalan, issiqlik issiq jismdan sovuqqa o'z-o'zidan o'tadi, suyuqlik balandlikdan quyiga oqadi, gaz yuqoriroq bosimdan kamroqqa o'tadi, sistemada doimo konsentratsiyalarning tenglashishi (diffuziya) kuzatiladi va yetarli darajadagi katta sistemalarda¹ boruvchi real jarayonlarda hech qachon teskari jarayon o'z-o'zidan bormaydi. Barcha real jarayonlar nomuvozanat (qaytmas)dir. Ular yuqori, ayrim hollarda katta tezliklarda boradi, bunda nomuvozanat holatdagi sistema o'zgarib borib, muvozanatga yaqinlashadi. Muvozanat

¹ Termodinamikaning ikkinchi qonunini kam sonli zarrachalardan iborat sistemalarga qo'llash mumkin emas, chunki u statistik xususiyatga ega.

holatda jarayon to'xtaydi. Hamma nomuvozanat jarayonlar muvozanatga erishish yo'nalishida o'z-o'zicha, ya'ni tashqi kuchlar ta'sirisiz boradi. Teskari yo'nalishdagi jarayonlar sistemani muvozanatdan uzoqlashtiradi va ularning tashqi kuchlar ta'sirisiz borishi mumkin emasligi aniq. Sistemani muvozanat holatga yaqinlashtiradigan va atrof muhitning ta'sirisiz boradigan jarayonlar **o'z-o'zidan boruvchi, tabiiy yoki musbat jarayonlar** deyiladi. Tashqi ta'sirlarsiz o'z-o'zidan bora olmaydigan jarayonlar, **tabiiy bo'lmagan yoki manfiy jarayonlar** deyiladi. Izolyatsiyalangan sistemalarda, tashqi ta'sirlar umuman ko'zda tutilmaganligi sababli, faqat o'z-o'zidan boruvchi (musbat) jarayonlar kuzatiladi.

Jarayonlar qaytar va qaytmas bo'lishi mumkin. Agar jarayonni to'g'ri tomongagina emas, balki teskari tomonga ham olib borish mumkin bo'lsa va bunda sistema ham, atrof muhit ham o'zining ilgarigi holatiga qaytib kelsa, bunday jarayon qaytar jarayon deyiladi. Jarayon sodir bo'lgandan keyin sistemani va atrof muhitni bir vaqtning o'zida avvalgi holatiga qaytarish mumkin bo'lmagan jarayonlar qaytmas deyiladi. Qaytmas jarayonda sistemani avvalgi holatga qaytarish mumkin, lekin atrof muhitda qandaydir o'zgarishlar qoladi (masalan, atrof muhitda jismlarning energiyasi o'zgaradi).

Jarayonning qaytar yoki qaytmasligi ushbu jarayonni o'tkazish sharoitlari va usullari bilan belgilanadi. Masalan, idishning bir qismiga ma'lum miqdorda gaz yuborilgan, ikkinchi qismida esa, yuqori vakuum hosil qilingan bo'lsin. To'siqni bir onda olib tashlasak, gaz "bo'shliqqa" kengayadi. Ushbu jarayon qaytmas, chunki teskari jarayonni o'tkazish uchun (gazni siqish uchun) ish talab qilinadi, ishni esa atrof muhit energiyasining o'zgarishi hisobiga olish mumkin.

Xuddi shu gazning kengayishi jarayonini qaytar olib borish mumkin: agar gazni porshen tagiga joylab, porshenga berilgan bosimni kamaytirish yo'li bilan gazni kengaytirsak va bunda har bir

ondagi porshenga berilayotgan tashqi bosim gazning bosimidan cheksiz kichik miqdorga kichik bo'lsin. Agar porshen inersiyaga ega bo'lmasa va ishqalanishsiz harakatlansa, jarayon qaytar bo'ladi. Porshen harakatlanayotganda kengayayotgan gaz ma'lum ish bajaradi. Agar ushbu ish yig'ilsa (masalan, prujina siqilsa), unda yig'ilgan energiya teskari jarayonga (gazni siqishga) aniq yetishi kerak. Qaytar jarayonda bajarilayotgan ish eng katta bo'ladi va u maksimal ish deyiladi.

Shunday qilib, qaytar jarayonni teskari yo'nalishda borishga majbur qilish mumkin, bunda qandaydir mustaqil o'zgaruvchi (masalan, bosim) cheksiz kichik qiymatga o'zgartiriladi. Qaytar jarayonlar real jarayonlarning ideallashtirilishidir. Amalda unga yaqinlashish mumkin, lekin yetishish mumkin emas, chunki vaznga ega bo'lmagan va ishqalanishsiz ishlaydigan porshenni yaratib bo'lmaydi. Maksimal ish faqat qaytar jarayonda hosil bo'ladi. Buning ma'nosi shuki, sistema qanchalik muvozanatga yaqin bo'lsa, shunchalik katta ish olish mumkin. Bunda ushbu o'zgarish qanchalik qaytarlikka yaqin bo'lsa, ish shunchalik sekin ishlab chiqiladi, chunki qaytar kengayish cheksiz sekin boradi, lekin maksimal miqdorda ish bajariladi.

Agar issiq va sovuq jismlar tutashtirilsa, unda issiqlik issiq jismdan sovuqqa o'tadi. Ushbu jarayon termik muvozanat o'rnatilguncha, ya'ni ikkala jism harorati tenglashguncha boradi va u qaytmasdir. Vodorod bilan kislorod orasidagi kimyoviy reaksiya, uni oddiy usulda, masalan, aralashmani uchqun bilan portlatish yo'li bilan o'tkazilsa, qaytmas bo'ladi. Ammo ushbu reaksiya qaytar ishlaydigan elektrokimyoviy elementda olib borilsa, qaytar bo'ladi.

Ayrim jarayonlar haqiqiy qaytmas bo'ladi. Ularni hech qanday yo'l bilan qaytar o'tkazish mumkin emas. Bu shunday jarayonlarki, ularning borishida birdan-bir natija ishning issiqlikka aylanishidir:

qattiq sirtlarning mexanik ishqalanishi, suyuqlik va gazlardagi ichki ishqalanish, issiqlik o'tkazuvchanlik va boshqalar.

Har qanday qaytmas jarayonlarda sistemadagi bosim, harorat, konsentratsiya va boshqa intensiv parametrlarning tenglashuvi sodir bo'ladi, ya'ni energiya va modda tengroq taqsimlanishga intiladi. Bunday jarayonlar energiyaning dissipatsiyasi, ya'ni energiyaning sochilishi deyiladi.

O'z-o'zidan boruvchi qaytmas jarayonlar sistemani muvozanat holatiga yaqinlashtirish yo'nalishida boradi. Bundan tashqari, ushbu jarayonlar issiqlik uzatilishi yoki molekulalarning tartibsiz harakati bilan bog'liq. Murakkab jarayonda bitta bosqich qaytmas bo'lsa, butun jarayon ham qaytmas bo'ladi. Real jarayonlarda bunday bosqichlar ishqalanish, issiqlik uzatish yoki massa uzatish (diffuziya, konveksiya) jarayonlaridir. Ularning natijasida real jarayonlar qaytmas bo'ladi.

I.16. Termodinamikaning ikkinchi qonuni

Jarayonlarning yo'nalishi va borish chegaralarini aniqlash uchun termodinamikaning birinchi qonuni yetarli emasligi haqidagi xulosa termodinamikaning ikkinchi qonunini o'rnatishga olib keldi. Termodinamikaning ikkinchi qonuni tabiatning umumiy qonunidir va u birinchi qonunga o'xshab postulat hisoblanadi. Termodinamikaning ikkinchi qonunini nazariy keltirib chiqarib bo'lmaydi, u termodinamikaning birinchi qonunidek, insoniyat barcha tajribasining umumlashuvidan iboratdir. Termodinamika ikkinchi qonunining isboti bo'lib, undan kelib chiqadigan barcha xulosalarning hozirgacha tajribada tasdiqlanib kelishi xizmat qiladi. Termodinamikaning ikkinchi qonuni sistemada ayni harorat, bosim va konsentratsiyalarda qaysi jarayon o'z-o'zidan keta olishini, uning qancha ish bajarishini, ayni sharoitda sistemaning muvozanat holati

qanday ekanligini ko'rsatadi. Termodinamikaning ikkinchi qonunidan foydalanib, biror jarayonni amalga oshirish uchun qanday sharoit yaratish lozimligini aniqlash mumkin. Agar termodinamikaning birinchi qonuni har qanday sistemaga tatbiq qilinishi mumkin bo'lgan absolyut qonun bo'lib, makro- va mikrosistemalardagi har qanday jarayonlarga tegishli bo'lsa, ikkinchi qonun – energiya sochilish qonuni – statistik tabiatga ega va ko'p sonli zarrachalardan iborat, ya'ni statistika qonunlariga bo'ysunuvchi, sistemalargagina tatbiq qilinishi mumkin. Juda ko'p molekulalardan iborat termodinamik sistema uchun termodinamikaning ikkinchi qonuni ishonchlidir. Ammo u kam sonli zarrachalardan iborat sistemalarga qo'llanganda o'zining ma'nosini yo'qotadi. Bunday sistemalarda termodinamikaning ikkinchi qonuniga zid bo'lgan jarayonlar tajribada kuzatiladi. Haqiqatdan ham, molekulalarning issiqlik ta'siridagi xaotik harakati natijasida, ularning juda kichik hajmdagi soni doimo o'zgarib turadi. Bunday "tasodifiy" o'zgarishlar natijasida sistemaning zichligi o'zgaradi – fluktuatsiyalar kuzatiladi. Termodinamik sistemalarda (makro-sistemalarda) fluktuatsiyalarning deyarli ta'siri yo'q va ular hech qanday rol o'ynamaydi. Termodinamikaning ikkinchi qonuni statistik termodinamikada to'laroq fizikaviy nuqtai nazardan tushuntiriladi. U statistik termodinamika postulatlaridan keltirib chiqarilishi mumkin.

Termodinamika ikkinchi qonunining umumiy ta'riflari Karno va Klauziusning tadqiqotlarida berilgan. XIX asrning o'rtasida Klauzius, Maksvell va Kelvinlar ushbu qonunning olamshumul ahamiyatini ko'rsatdilar. Termodinamikaning ikkinchi qonuniga yaqin fikrlarni birinchi bor M.V.Lomonosov aytib o'tgan. XIX asrning oxirida Maksvell, Bolsman va Gibbslar termodinamika ikkinchi qonunining statistik xususiyatini o'rnatdilar va statistik mexanikaga asos soldilar. Termodinamikaning ikkinchi qonunini

asoslash dvigatellarning sifatini yaxshilashga qaratilgan urinishlar bilan ham bog'liq. Abadiy dvigatelni qurish mumkin emasligi aniq bo'lgandan so'ng, olimlarning fikrini boshqa bir, ya'ni jismning ichki energiyasini ishga aylantirib beruvchi, davriy ravishda ishlaydigan mashinani qurish mumkinmi, degan g'oya egallab oldi (masalan, okeanning suvidan energiyani (issiqlikni) olib ishlaydigan dvigatelli paroxod qurish fikri). Termodinamika birinchi qonuni, ya'ni energetik balans nuqtai nazaridan bunday dvigatelni qurish mumkin. Bu g'oya amalga oshirishining ahamiyati abadiy dvigatel yaratish bilan barobar bo'lar edi. Haqiqatdan ham, odamzot okean suvlarida, atmosferada va yer qobig'ida mujassamlashgan issiqlik energiyasining cheksiz zaxiralarini ishga aylantirish imkoniyatiga ega bo'lganda edi, bu abadiy dvigatel qurish bilan teng ahamiyatli bo'lardi. Masalan, okeanlarning suvlarini 0,01 darajaga sovutish hisobiga Yer sharidagi sanoat korxonalarini 1500 yil davomida ta'minlaydigan energiyaga ega bo'lar edik. Shuning uchun ham bunday mashinani ikkinchi tur abadiy dvigatel deb atashdi va uni qurishga harakat qilishdi. Ammo bu urinishlar muvaffaqiyatsizlikka uchradi.

Tabiatning qandaydir umumiy qonuni borligi va u ikkinchi tur abadiy dvigatelni yaratishga to'sqinlik qilayotgani ma'lum bo'lib qoldi. Ushbu xulosani termodinamika ikkinchi qonunining umumiy ta'rifi desa bo'ladi:

– sistemada hech qanday o'zgarishsiz, faqatgina issiqlik rezervuarining issiqligi hisobiga davriy ravishda ishlaydigan mashinani, ya'ni ikkinchi tur abadiy dvigatelni qurib bo'lmaydi yoki ikkinchi tur abadiy dvigatel, ya'ni hech qanday qo'shimcha energiya sarf qilmay turib, faqat atrofdagi muhitning issiqligi hisobiga ish bajaruvchi mashinaning bo'lishi mumkin emas (Ostvald ta'rifi).

Umumiy ta'rifdan quyidagi xulosa kelib chiqadi:

– issiqlik kamroq qizdirilgan jismdan ko‘proq qizdirilgan jisimga o‘z-o‘zicha o‘ta olmaydi yoki qandaydir miqdordagi ishni issiqlikka aylantirmay turib, issiqlikni sovuqroq jismdan issiqroq jisimga o‘tkazish uchun siklik jarayondan foydalanib bo‘lmaydi.

Ushbu ta’rif 1850-yili Klauzius tomonidan termodinamika ikkinchi qonunining asosiy ta’rifi sifatida taklif qilingan. Tomson (Kelvin) tomonidan esa quyidagi ta’rif taklif qilingan:

– issiqlikni ishga aylantirish uchun jismni sovutishning o‘zi kifoya emas, ishning issiqlikka aylanishi esa jarayonning birdan-bir natijasidir.

Termodinamika ikkinchi qonunining yuqoridagi uchala ta’rifi ekvivalentdir, ulardan qator xulosalar kelib chiqadi. Masalan, izotermik siklning ishi nolga teng, aks holda ushbu jismning issiqligini ishga aylantirish, ya’ni ikkinchi tur abadiy dvigatel qurish mumkin bo‘lib qoladi. Termodinamikaning birinchi qonuni ikki xil ma’noli ta’riflarga ega bo‘lsa, ya’ni “hech narsadan ish paydo bo‘la olmaydi” va “ish hech qanday izsiz yo‘qolib ketmaydi”, termodinamika ikkinchi qonunining ta’riflari birgina ma’noga ega: “rezervuar issiqligini ishga to‘liq aylantirib bo‘lmaydi”. Teskari ta’kidlash noto‘g‘ri, chunki ishni to‘liq ravishda issiqlikka aylantirib bo‘ladi. Bu xulosa issiqlik energiyasining o‘ziga xosligidan kelib chiqadi, ya’ni u zarrachalarning xaotik harakatining mahsulidir. Energiyaning boshqa turlari esa (masalan, elektr, yorug‘lik) zarrachalarning tartibli harakati bilan bog‘liq. Issiqlik energiyasi energiyaning eng kam samaraga ega ko‘rinishi ekanligi tabiiydir. Xuddi shuning uchun energiyaning barcha turlari to‘liqligicha issiqlik energiyasiga aylanishi mumkin (tartibli harakatdan ehtimoli yuqoriroq bo‘lgan xaotik harakatga). Issiqlik esa energiyaning samarali turlariga to‘liq o‘ta olmaydi, chunki bunday o‘tish xaotikdan tartibli harakatga o‘z-o‘zidan o‘tish kabi ehtimoli bo‘lmagan holga, ya’ni sistemaning ehtimoli ko‘proq holatdan

ehtimoli kamroq holatga o'z-o'zidan o'tishiga mos kelar edi. Umuman olganda, termodinamikaning ikkinchi qonuni aynan sistemaning u yoki bu holatining ehtimolligi bilan bog'liqdir. Termodinamikaning ikkinchi qonunini, yuqorida ta'kidlanganidek, turli ko'rinishdagi energiyalarning issiqlik energiyasiga sekin-asta o'tishi kuzatiluvchi energiyaning sochilish qonuni, deb ham ta'riflashimiz mumkin. Termodinamika ikkinchi qonunining ushbu ta'rifidan noto'g'ri xulosalarga kelish ham mumkin, masalan, termodinamikaning ikkinchi qonunini cheksiz sistemalarga qo'llaganda. Butun olamni yoki biror sayyorani chegaralangan termodinamik sistema deb qabul qilish va unga termodinamikaning ikkinchi qonunini qo'llash noto'g'ri bo'ladi, chunki energiyaning issiqlikka to'liq aylanishi va issiqlikning o'z-o'zidan ishga aylana olmagan sababli, olamda harakat to'xtaydi, harorat oshib ketib issiqlik halokatiga olib keladi, degan noto'g'ri fikrlar tug'iladi.

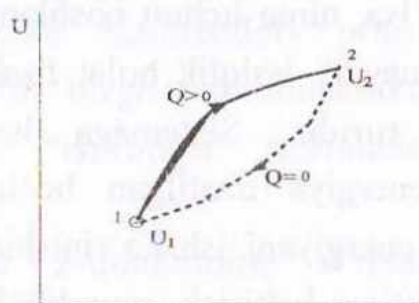
Termodinamika ikkinchi qonunidan termodinamik sistemalarda yangi holat funksiyasining mavjudligi kelib chiqadi. Termodinamik jarayonlarning tahlili ularni to'liq ifodalash uchun termodinamikaning birinchi qonuni kifoya emasligini ko'rsatdi (birinchi qonunga ko'ra energiyaning saqlanish qonuniga bo'ysungan jarayonlarga borishi mumkin). Ammo tajriba ko'rsitishicha, birinchi qonunga bo'ysungan va $\Delta U = Q - W$ tenglamaga rioya qilgan ayrim jarayonlar amalda bormaydi. Bu esa, sistemada qandaydir noma'lum funksiya yoki holat parametrining mavjudligi haqidagi xulosaga olib keldi. Ushbu parametrning qiymati birinchi qonunga binoan amalga oshirilishi mumkin bo'lgan turli jarayonlar uchun bir xil emas, bu esa jarayonlarning teng qiymatga ega emasligini ko'rsatadi. Yangi funksiya Klauzius tomonidan entropiya S deb ataldi.

Aslida, termodinamikaning ikkinchi qonuni issiqlik mashinalari uchun ta'riflangan va ularning ishida ushbu qonun,

ayniqsa, yaqqol ko‘rinadi. Shu sababdan hozir ham termodinamika ikkinchi qonunini qarab chiqish issiqlik mashinalarini tahlil qilishdan boshlanadi (Karno sikli). Bu esa, ikkinchi qonun faqat issiqlik mashinalari ishini ifodalaydigan xususiy qonuniyat degan fikrni uyg‘otadi. Aslida esa, bu tabiatning umumiy qonuni bo‘lib, Energiyaning saqlanish qonunidan keyingi fundamental qonundir.

I.17. Karateodori prinsipi va entropiya

Termodinamikaning ikkinchi qonunini issiqlik mashinalarini tahlil qilmasdan ham chiqarish mumkin. Termodinamik sistemada yangi holat funksiyasi borligini Karateodori prinsipi (ayrim holatlarga adiabatik yetisha olmaslik) yaxshi tushuntiradi. Quyidagi jarayonni ko‘rib chiqamiz (I.1-rasm).



Jarayon yo‘li

I.1-rasm. Karateodori prinsipini keltirib chiqarish

Sistema bir holatdan ikkinchiga issiqlik yutilishi bilan o‘tsin. Ikkinchi holatdan birinchiga adiabatik jarayonda o‘tish mumkin, deb tasavvur qilamiz. To‘g‘ri va teskari yo‘llar uchun termodinamikaning birinchi qonuni bo‘yicha,

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

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

Bulardan aylanma jarayon uchun:

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

Ko'rilayotgan jarayonda issiqlik yutilayotgani uchun ($Q>0$), siklik jarayondagi umumiy ish noldan katta

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

bo'ladi.

Shunday qilib, siklik jarayonning natijasi: sistema boshlang'ich 1-holatga qaytdi va sistema yutgan issiqlikning hammasi to'liq ishga aylandi. Bu esa termodinamika ikkinchi qonunining Tomson ta'rifiga qarama-qarshidir (issiqlikning hammasi ishga aylanishi mumkin emas). Demak, termodinamik sistemaning xohlagan holati yaqinida shunday boshqa holatlar bo'ladiki, ularga adiabatik yo'l bilan, ya'ni issiqlik uzatmasdan o'tib bo'lmaydi.

Karateodori prinsipidan faqat yangi holat funksiyasi borligi emas, balki bu funktsiyaning issiqlik bilan bog'liqligi ham kelib chiqadi. Haqiqatdan ham, agar sistema 1-holatdan 2-holatga issiqlik yutish bilan o'tgan bo'lsa, nima uchun boshlang'ich holatga issiqlik almashmasdan kela olmaydi? Issiqlik holat funksiyasi emas, balki u energiya uzatishning turidir. Sistemaga issiqlik ko'rinishidagi ma'lum miqdordagi energiya uzatilgan bo'lsa, unda sistemadan xuddi shu miqdordagi energiyani ish ko'rinishida olish va shu bilan sistemani avvalgi holatiga keltirish mumkindek tuyuladi. Ammo Karateodori prinsipi buning mumkin emasligini, ya'ni Tomson ta'rifiga zid jarayonni sodir bo'la olmasligini ko'rsatadi. Demak, issiqlikning o'zi holat funksiyasi bo'lmasa ham, sistemaga berilgan issiqlik holat funksiyasini, ya'ni entropiyani o'zgartiradi. Entropiyani esa sistemaga issiqlik uzatmasdan turib avvalgi qiymatiga keltirib bo'lmaydi. Bundan entropiyaning o'zgarishi sistemaga berilayotgan issiqlikning funksiyasi ekanligi $\Delta S = f(Q)$ kelib chiqadi.

I.18. Karno sikli va entropiya

Yuqorida ta'kidlanganidek, termodinamik jarayonlarni to'liq tushuntirish uchun Energiyaning saqlanish qonuni kifoya qilmaydi. Tajribaning ko'rsatishicha, termodinamikaning 1-qonuniga bo'y-sungan ayrim jarayonlarni amalga oshirib bo'lmaydi. Buning sababi sistemada yana qandaydir holat parametrlarining mavjudligi bo'lishi mumkin. Klauzius bu yangi funksiyani S entropiya deb atadi. Termodinamikaning 2-qonuni va "entropiya" tushunchasi issiqlik mashinalarining ishini tahlil qilishda yaqqol ko'rinadi, shuning uchun bu qonun, avvalambor, issiqlik mashinalariga taalluqli bo'lgan (Karno sikli). Lekin termodinamikaning 2-qonuni tabiatning umumiy qonuni ekanligini yana bir bor ta'kidlab o'tamiz. Uni issiqlik mashinalarining tahlilidan holi ravishda ham keltirib chiqarish mumkinligini Karateodori prinsipida ko'rdik. Ammo Karno siklining tahlili bizga termodinamika 2-qonunining analitik ifodasini beradi va "entropiya" tushunchasining tub ma'nosini anglashga olib keladi.

Termodinamika 2-qonunining o'rganilishi eng murakkab bo'lgan qonunlarga kiritilishining bir qator sabablari mavjud. Ulardan birinchisi shundan iboratki, termodinamikaning 2-qonunini avval ochish va qandaydir mulohaza yuritish, ya'ni issiqlik mashinalarining xossalari haqidagi postulat ko'rinishida ta'riflash va undan xulosa sifatida yangi holat funksiyasi – S entropiyaning mavjudligini keltirib chiqarish kerak edi. Bunday postulat sifatida yuqorida keltirilgan ta'riflar xizmat qiladi. Ammo ushbu ta'riflarning hech birida entropiya haqida biron so'z yo'q. Termodinamika ikkinchi qonuni tub ma'nosining, ya'ni yangi holat funksiyasining fanga kiritilishi boshlang'ich postulatdan ancha uzun mulohazalar yuritish orqali amalga oshiriladi. Postulatning o'zidan esa yangi holat funksiyasining mavjudligi haqida xulosa chiqarib

bo'lmaydi. Bundan tashqari, birinchi qarashda bir-biriga umuman o'xshamagan qator ta'kidlashlar borki, ularning hammasi o'zaro ekvivalent bo'lib, termodinamika ikkinchi qonunining ta'rifi bo'la oladi. Bunday holat kelib chiqishining sababi, haqiqatda ham boshlang'ich postulatlariga nisbatan ulardan kelib chiqadigan

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

xulosaning ahamiyati yuqoriroq ekanligidadir. Entropiyani bevosita o'lchab bo'lmalik qo'shimcha qiyinchiliklarni yaratadi. Termodinamikada entropiya haqidagi axborotlarning birdan-bir manbai (I.129) tenglamadir. Entropiyani fizik parametr sifatida qabul qilish qiyinchiligining boshqa sababi ham bor. Makroskopik sistema ichki energiyasining o'zgarishini, xuddi entropiya kabi, o'lchab bo'lmaydi, uni faqat hisoblab topish mumkin. Shunga qaramasdan, termodinamikada energiyani tushuntirish qiyinchiliklar tug'dirmaydi, chunki energiya har bir alohida zarracha uchun taalluqlidir va butun bir sistemaning energiyasini qandaydir yig'indi sifatida qabul qilish oson. Energiyadan farqli o'laroq, entropiya alohida zarrachalarning xossalarini emas, balki molekulalarning statistik to'plami xossalarini namoyon qiladi. Alohida zarracha entropiyaga ega emas. Mana shu sababga ko'ra, S entropiya nazariy fizikaning eng murakkab parametrlaridan biri hisoblanadi.

Entropiyaning yangi termodinamik parametr sifatidagi matematik xossalari uning issiqlik almashinish hodisalarida holat koordinatasi rolini o'ynashidadir. Bu esa issiqlikni xohlagan turdagi umumlashgan ish ko'rinishida yozish imkoniyatini beradi va buning natijasida issiqlik va ishning ekvivalentligi haqidagi fikrlar yanada chuqurlashadi. Issiqlik va ish nafaqat bir-biriga o'ta oladi, balki sistemaning intensiv va ekstensiv parametrlari bilan bir xil bog'langan.

Entropiyani yangi holat funksiyasi sifatida belgilovchi termodinamikaning asosiy tenglamasi (I.129), yuqorida ta'kid-

laganimizdek, ancha murakkab usulda olingan. Entropiyani bevosita o'lchab bo'lmaganligi sababli, (I.129) tenglama bilan ifodalanuvchi avval noma'lum bo'lgan tabiat qonunining mavjudligi, ushbu qonundan kelib chiqqan xulosalardan foydalanib, issiqlik mashinalari nazariyasida ochilgan. Matematik nuqtai nazardan S holat funksiyasi mavjudligining zaruriy va yetarli sharti quyidagicha

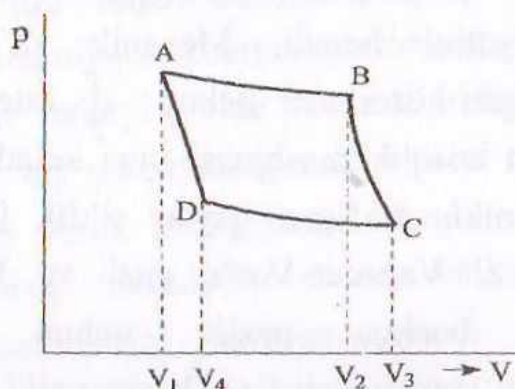
$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (\text{I.130})$$

Bunday yozuv integral ostidagi ifoda qandaydir funksiyaning differensialli ekanligini bildiradi. Bunda $\oint \delta Q$ integrali nolga teng bo'lmagan xohlagan qiymatni qabul qilishi mumkin. Integrallarni sikl bo'yicha ko'rib chiqish o'rganayotgan sistemalarning xossalarini tadqiq qilayotganda entropiyani ochiq ko'rinishda kiritmaslik imkoniyatini beradi. Mexanik va issiqlik erkinlik darajasiga ega bo'lgan sistemalar uchun $\oint$ integral ifodasiga sikl bo'yicha ishlaydigan issiqlik mashinasi mos keladi. Ish va issiqlikni aniq hisoblash mumkin bo'lgan qaytar siklik jarayonlarni ko'rib chiqamiz. Ideal gaz, Van-der-Vaals gazi va holat tenglamalari ma'lum bo'lgan boshqa gazlar uchun to'g'ridan-to'g'ri hisoblashlarning ko'rsatishicha, xohlagan sikl bo'yicha ushbu integral nolga teng. 1864-yilda Klauzius siklik jarayonda qo'llanilayotgan moddaning tabiatidan qat'i nazar ushbu natijani umumiy ko'rinishda olish mumkin ekanligini ko'rsatib berdi. Ammo, oldinga o'tib ketmasdan, avvalambor, Karnoning 1824-yildagi issiqlik mashinasining foydali ish koeffitsiyenti haqidagi tadqiqotiga va hozir Karno sikli deb atalgan maxsus siklga murojaat qilamiz. Ushbu sikl issiqlik va ishni hisoblashning soddaligi bilan ajoyib bo'lib, doimo termodinamikada muhokama qilinadi, vaholanki, Karno sikli ideal bo'lib, hech qanday real issiqlik mashinasi bunday sikl bo'yicha ishlamasligini ta'kidlashimiz zarur

(texnik termodinamikada porshenli bug' mashinalarida Renkin sikli va ichki yonish dvigatellarida Dizel sikli ko'rib chiqiladi).

Umuman, issiqlik ishga aylana oladi. Ammo isitgichdan olingan issiqlikni ishga batamom aylantirib bo'lmaydi, chunki issiqlikning bir qismi sovutgichni isitish uchun sarf bo'ladi. Demak, issiqlik ishga aylanayotgan paytda isitgich sovushi bilan birga, biror sovutgich, issiqlikning ishga aylanmaydigan qismi hisobiga isishi ham shart. Buni Karno sikli tahlilida yaqqol ko'rish mumkin.

Ideal issiqlik mashinasi bor deb faraz qilaylik, unda ideal gazdan foydalanaylik. Mashina ma'lum bir isitgichdan olinayotgan issiqlik hisobiga ish bajarayotgan bo'lsin. Ish siklik bajarilsin va undagi har bir jarayon ketma-ket sodir bo'ladigan quyidagi 4 qismdan iborat deylik (I.2-rasm):



I.2-rasm. Karno sikli

1. Gazning izotermik kengayishi: AB egri.
2. Gazning adiabatik kengayishi: BC egri.
3. Gazning izotermik siqilishi: CD egri.
4. Gazning adiabatik siqilishi: DA egri

Jarayonda 1 mol ideal gaz qatnashyapti. Boshlang'ich holatda (A) gazning harorati T_1 , bosimi p_1 va hajmi V_1 bo'lsin. Harorati T_1 bo'lgan isitgichdan olinayotgan issiqlik hisobiga gaz V_1 dan V_2 gacha izotermik kengaysin. Kengayish izotermik bo'lgani uchun

gazning ichki energiyasi o'zgarmaydi, kengayish ishi (W_1) esa isitgichdan olinayotgan issiqlik (Q_1) hisobiga bajariladi:

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

Rasmda bu ish AB $V_2 V_1$ yuzaga tengdir. Ushbu jarayon AB izoterma bilan ko'rsatilgan.

B nuqtaga kelgan gazni isitgichdan ajratib, adiabatik kengaytiramiz. Adiabatik jarayonda gaz issiqlik ololmaydi va barcha ish gaz ichki energiyasining kamayishi hisobiga bajariladi. Ichki energiyaning kamayishi oqibatida gazning harorati T_2 ga tushadi, hajm esa V_3 bo'lib qoladi. Haroratning kamayishi uncha katta bo'lmagani uchun bu intervalda issiqlik sig'imi C_V ni o'zgarmas deb olish mumkin. U holda ichki energiyaning o'zgarishi:

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

va bajarilgan ish:

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

bo'ladi. Ish BCV_3V_2 yuzaga tengdir. Jarayon BC adiabata bilan ifodalangan.

Gazga harorati T_2 bo'lgan sovutgichni yaqinlashtiramiz va uni shu haroratda CD bo'yicha izotermik siqamiz. Siqishni gazning hajmi V_4 ga qadar kamayguncha, ya'ni D nuqttagacha davom ettiramiz. Gaz izotermik siqilgani uchun uning ichki energiyasi o'zgarmay qoladi. Gazni siqish uchun sarf qilingan W_3 ish to'liq issiqlikka aylanadi va sovutgichga yutiladi. Uning miqdori:

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

bo'ladi. Rasmda W_3 ish CDV_4V_3 yuzaga tengdir. CD izoterma ushbu jarayonni ifodalaydi. D nuqtada gazdan sovutgichni ajratib, gazni adiabatik siqamiz. Natijada, gaz hajmi V_1 , harorati T_1 , bosimi p bo'lgan boshlang'ich holatga keladi.

Adiabatik siqish vaqtida bajarilgan ish W_4 gazning ichki energiyasini oshirishga ketadi:

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

W_4 ish rasmda DAV_1V_4 yuzaga tengdir, jarayon DA adiabat bilan ifodalangan.

To'rtta jarayonni umumlashtirsak, ular to'liq aylanma jarayonni tashkil etadi va shuning uchun gazning ichki energiyasi o'zgarmaydi. Isitgichdan olingan va sovitgichga berilgan issiqliklar ayirmasi bajarilgan umumiy ishga tengdir:

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

W_2 bilan W_4 kattalik jihatdan teng, ammo ishora jihatidan qarama-qarshi ekanligini hisobga olsak,

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

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

kelib chiqadi. BC va DA adiabatik jarayonlarga Puasson formulalarini tatbiq qilsak,

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

$$DA \text{ bo'yicha: } T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1} \quad (I.140)$$

bo'ladi, ularni bir-biriga bo'lib va $\gamma-1$ darajali ildizini olsak,

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

ekanligi isbot qilinadi. Buni (I.138) ga qo'ysak,

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

hosil bo'ladi. Bu ish $ABCD$ yuzaga tengdir.

Bu ifodaning chap tomonini Q_1 ga, o'ng tomonini esa unga teng bo'lgan $RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$ ga bo'lib, quyidagini hosil qilamiz:

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

Q_1-Q_2 isitgichdan olingan issiqlikning ishga aylangan qismini ko'rsatadi. Uning Q_1 ga bo'lgan nisbati foydali ish koeffitsiyenti (*FIK*) η deyiladi. Binobarin, (I.143) ifodaning o'ng qismi ham foydali ish koeffitsiyentidir. Shuning uchun

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

bo'ladi. *FIK* 0 dan 1 gacha o'zgaradi: $T_1=T_2$ da $\eta=0$ va $T_2=0$ da $\eta=1$ bo'ladi. Ammo η hech qachon 1 ga teng bo'la olmaydi, chunki sovutgichning harorati T_2 absolyut nolga erisha olmaydi (termodinamikaning 3-qonuni bo'yicha). Demak, ideal gaz uchun Karno siklida mashinaning foydali ish koeffitsiyenti faqatgina T_1 va T_2 haroratlargagina bog'liq ekan (Karno lemmasi).

Keyinchalik Klauzius (I.144) ifodaning (I.130) ga ekvivalent ekanligini va foydali ish koeffitsiyenti bilan yangi holat funksiyasi bo'lgan entropiyaning aloqadorligini ko'rsatib berdi. Entropiyaning xossalarini o'rganayotganda yopiq kontur bo'yicha integraldan (I.130) issiqlik mashinasining foydali ish koeffitsiyentiga (I.144) o'tishimizning ma'nosi ham yangi holat funksiyasining mavjudligini tajribada tasdiqlashdan iborat edi. Klauzius 1864-yili ideal gazlar uchun olingan munosabatlar issiqlik mashinalarida qo'llangan boshqa moddalar uchun ham adolatli ekanligini o'zining teoremasida ta'kidladi: qaytar ishlaydigan issiqlik mashinasining foydali ish koeffitsiyenti qo'llanilayotgan moddaning tabiatiga bog'liq bo'lmasdan, faqat isitgich va sovutgichning haroratlargagina bog'liq.

Olingan natijalarning universal xususiyatga ega ekanligini tasdiqlash uchun esa termodinamikaning ikkinchi qonunini ta'riflash zaruriyati tug'ilgan. Ikkinchi tur abadiy dvigatelning mumkin emasligini Klauzius (1850) o'z-o'zidan ma'lum narsa deb o'ylagan va faqat 1864-yildagina tabiatning noma'lum bo'lgan umumiy qonuni haqida gap ketayotganligini tushunib yetgan. Klauzius

termodinamikaning ikkinchi qonunini quyidagicha ta'rifladi: quyi haroratli jismlardan harorati yuqori jismlarga kompensatsiyalanmagan issiqlikning o'tishi mumkin emas. Hozirgi kunda boshqa ta'riflar ham ko'p, lekin ulardan eng soddasi Tomsonga tegishli. U quyidagicha: harorati eng kichik bo'lgan jismni sovutishga asoslanib, davriy ravishda ishlaydigan issiqlik mashinasini qurish mumkin emas. Osvald uni yanada qisqartirdi: ikkinchi tur abadiy dvigatelning bo'lishi mumkin emas.

I.19. Qaytar va qaytmas jarayonlar uchun termodinamikaning ikkinchi qonuni

Qaytar jarayonlar uchun entropiyaning issiqlikka bog'liqligini ko'rib chiqamiz. Termodinamikaning 1-qonunidan

$$\delta Q_{qaytar} = dU + \delta W_{qaytar} \quad (I.145)$$

Agar faqat tashqi bosimga qarshi mexanik ish bajarilsa,

$$\delta W_{qaytar} = p dV \quad (I.146)$$

1 mol ideal gaz uchun (I.89) tenglamadan $dU = nC_V dT$ bo'lgani uchun (I.145) tenglama quyidagi ko'rinishga keladi:

$$\delta Q_{qaytar} = C_V dT + p dV \quad (I.147)$$

bu yerda δQ – to'liq differensial emas. Ideal gaz uchun C_V hajmdan bog'liq bo'lmagani uchun $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0$ ideal gaz holat tenglamasi $pV = RT$ dan $p = RT/V$ va $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V}$. Bu ifoda ham nolga teng bo'lganda to'liq differensiallik sharti bajarilar edi.

Demak,
$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T \neq \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (I.148)$$

Shuning uchun δQ_{qaytar} to'liq differensial emas².

Ideal gaz misolida (I. 147) tenglamaning ikki tarafini T ga bo'lsak, u holda $\delta Q_{qaytar} / T$ to'liq differensial xossasiga ega bo'lib qolishini isbotlaymiz.

Ideal gaz uchun $pV=nRT$ dan $\frac{p}{T} = \frac{nR}{V}$. U holda (I.147) tenglama 1 mol ideal gaz uchun

$$\delta Q_{qaytar} = C_V dT + \frac{RT}{V} dV \quad (I.149)$$

ko'rinishga keladi. (I.149) tenglamaning ikkala tarafini T ga bo'lsak,

$$\frac{\delta Q_{qaytar}}{T} = C_V d \ln T + R d \ln V \quad (I.150)$$

kelib chiqadi, bu yerda $\delta Q_{qaytar} / T$ — keltirilgan issiqlik. (I.150) tenglamadan

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial \ln V} \right)_T = \left(\frac{\partial R}{\partial \ln T} \right)_V = 0 \quad (I.151)$$

ekanligi ko'rinib turibdi.

Shunday qilib, keltirilgan issiqlik $\delta Q_{qaytar} / T$ ideal gaz uchun holat funksiyasi, ya'ni entropiyaning to'liq differensialidir

$$dS = \frac{\delta Q_{qaytar}}{T} \quad (I.152)$$

Agar matematik nuqtai nazardan termodinamikaning birinchi qonuni ichki energiya holat funksiyasi ekanligi haqidagi xulosaga olib kelsa, termodinamikaning ikkinchi qonuni entropiyaning holat funksiyasi ekanligini ko'rsatadi. Shuni ta'kidlash lozimki, termodinamika birinchi qonunining matematik ifodasi qaytar va qaytmas jarayonlar uchun birdek adolatli bo'lsa, (I.152) tenglama faqat qaytar jarayonlar uchun adolatlidir. Bu xulosa qaytar siklik

² Matematikadan ma'lumki, agar $\delta Z = Mdx + Ndy$ ifodada $\delta Z = dZ$ bo'lsa, ya'ni δZ x va y o'zgaruvchilar bo'yicha to'liq differensial bo'lsa, unda M va N koeffitsiyentlar orasida quyidagi munosabat bajariladi: $(\partial M / \partial y) = (\partial N / \partial x)$. Aks holda δZ to'liq differensial emas.

jarayonda bajarilgan ish maksimal ekanligidan kelib chiqadi. (I.152) tenglama "absolyut harorat" tushunchasining ham aniq mazmunini ko'rsatish imkoniyatini beradi. δQ kattalik to'liq differensial emas, dS esa, termodinamikaning ikkinchi qonuniga binoan, sistemaning bir qiymatli holat funksiyasining to'liq differensialidir. Shu munosabat bilan, $1/T$ kattalik integrallovchi ko'paytiruvchi bo'lib, haroratlarning termodinamik shkalasini aniqlab beradi. Termodinamikaning ikkinchi qonuni haroratning eng quyi chegarasi $T=0$ va bu haroratda foydali ish koeffitsiyenti $\eta=1$ ekanligini ham aniqlaydi.

Entropiya ekstensiv kattalik bo'lib, sistemadagi moddaning miqdoriga bog'liq. Agar (I.152) tenglamani $\delta Q_{qaytar} = TdS$ ko'rinishida yozsak, entropiyaning ekstensivlik xossasi yanada yaqqol bo'ladi. δQ_{qaytar} energiya o'lchoviga ega bo'lganligi sababli, TdS ham energiya o'lchoviga ega bo'ladi. Ammo har qanday energiya intensivlik va ekstensivlik faktorlarining ko'paytmasiga teng bo'ladi. Bu yerda T intensivlik faktori bo'lsa, dS ekstensivlik faktori bo'ladi.

(I.152) tenglama faqat ideal gazlar uchun emas, balki barcha moddalarga tegishlidir. Shuning uchun, ushbu tenglama har qanday sistemalarga taalluqli bo'lib, qaytar jarayonlar uchun termodinamika 2-qonunining matematik ifodasidir. Qaytar jarayonlar uchun $\delta Q_{qaytar}=0$, shuning uchun

$$dS=0 \text{ va } \Delta S=0 \quad (\text{I.153})$$

Bu esa muvozanat holatda entropiya maksimal ekanligini bildiradi (faqat qaytar jarayonlar borishi mumkin bo'lganda).

Agar qaytar jarayon sistema holatining chegarali o'zgarishida borayotgan bo'lsa, unda

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q_{qaytar}}{T} \quad (\text{I.154})$$

Agar jarayon izotermik bo'lsa, (I. 154) tenglamadan

$$dS = \frac{Q}{T} \quad \text{va} \quad T\Delta S = Q_{qaytar} \quad (\text{I.155})$$

Aylanma jarayonlarda, har qanday holat funksiyasi kabi, entropiyaning o'zgarishi ham nolga teng:

$$\oint dS = 0 \quad (\text{I.156})$$

(I.156) va (I.152) tenglamalardan

$$\oint \frac{\delta Q_{qaytar}}{T} = 0 \quad (\text{I.157})$$

Qaytar jarayonlar uchun termodinamikaning 2-qonunini entropiyaning mavjudligi va saqlanib qolishi haqidagi qonun deyish mumkin. Qaytar jarayonlarda izolyatsiyalangan sistemalarda (I.157) tenglamaga binoan entropiya doimiy bo'lib qoladi. Agar qaytar jarayon izolyatsiyalanmagan sistemada borsa, sistemaning entropiyasi o'zgarishi mumkin, u holda atrof muhitning entropiyasi ham o'zgaradi, bunda qaytar jarayonda qatnashayotgan barcha jismlar entropiyalarining yig'indisi o'zgarmaydi.

Entropiyani tartibsizlik o'lchovi ham deyishadi: modda qanchalik tartibsiz bo'lsa, uning entropiyasi shunchalik katta bo'ladi. Masalan, 1 mol suvning standart sharoitdagi (298 K va 0,1013 MPa) entropiyasi turli agregat holatlar uchun quyidagicha: [J/(mol·K)]: $H_2O(kr.)=39,3$; $H_2O(s)=70,0$; $H_2O(g)=188,7$.

Ma'lum miqdordagi moddaning entropiyasi molekulaning murakkablashishi bilan ortadi. Masalan, 298 K va 0,1013 MPa da 1 mol CO (g) ning entropiyasi 197,4 ga CO₂ (g) nikiga esa, 213 J/(mol·K) ga teng. Sistemaning entropiyasi harorat ortishi bilan ham ortadi.

Qaytmas jarayonlar uchun termodinamika ikkinchi qonunining matematik ifodasini chiqaramiz. 1-holatdan 2-ga sistema qaytmas

va qaytar jarayonlar orqali o'tsin. Termodinamikaning 1-qonuniga asosan qaytmas va qaytar jarayonlar uchun

$$\delta Q_{qaytmas} = dU + \delta W_{qaytmas} \quad (I.158)$$

$$\delta Q_{qaytar} = dU + \delta W_{qaytar} \quad (I.159)$$

ko'rinishdagi tenglamalarni yozsak va aylanma jarayon uchun (I.158) dan (I.159) ni ayirsak:

$$\delta Q_{qaytmas} - \delta Q_{qaytar} = \delta W_{qaytmas} - \delta W_{qaytar} \quad (I.160)$$

ifodani olamiz. Ushbu ifoda 0 ga teng, katta yoki kichik bo'lishi mumkin. Agar ikkala jarayon (to'g'ri va teskari) qaytar bo'lsa, (I.160) tenglama nolga teng bo'ladi, chunki qaytar jarayonni to'g'ri va teskari yo'nalishlarda o'tkazilganda sistemaning o'zida ham, atrof muhitda ham hech qanday o'zgarishlar bo'lmaydi.

Agar (I.160) tenglamaning ikkala tarafi noldan katta bo'lsa, aylanma jarayonning birdan-bir natijasi atrof muhitdan issiqlikning yutilishi va sistema tomonidan ekvivalent miqdorda ish bajarilishi bo'ladi, ya'ni issiqlikning ishga to'liq o'tishi kuzatiladi, bu esa termodinamikaning 2-qonuniga ziddir (Tomson). Agar (I.160) tenglamada ikkala tomon noldan kichik bo'lsa, bu hol termodinamikaning 2-qonuniga zid bo'lmaydi, chunki birdan-bir natija ishning issiqlikka to'liq o'tishi bo'ladi. Shunday qilib, 2-qonunning bevosita natijasi va jarayonlarning qaytmasligini belgilovchi 2 ta tengsizlik quyidagilardir:

$$\delta Q_{qaytmas} < \delta Q_{qaytar} \text{ yoki } Q_{qaytmas} < Q_{qaytar} \quad (I.161)$$

$$\delta W_{qaytmas} < \delta W_{qaytar} \text{ yoki } W_{qaytmas} < W_{qaytar} \quad (I.162)$$

(I.162) dan har qanday qaytmas jarayonlarning ishi doimo qaytar jarayonning ishidan kichikdir (sistemaning bir xil boshlang'ich va oxirgi holatlari uchun). Shuning uchun qaytar jarayonlardagi ish maksimal deyiladi:

$$\delta W_{qaytar} = \delta W_{max} \text{ va } W_{qaytar} = W_{max} \quad (I.163)$$

Bajarilgan ish maksimumdan qanchalik kichik bo'lsa, jarayon shunchalik qaytmas bo'ladi. Ish bajarilmasdan sodir bo'ladigan jarayonlar to'liq qaytmas deb ataladi.

Qaytmas jarayonda uzatilayotgan issiqlik bilan entropiyaning o'zgarishi orasidagi munosabatni topamiz. Qaytmas jarayondagi issiqlik (I.161) qaytar jarayondagidan kichikdir. (I.152) tenglamadan

$$dS > \frac{\delta Q_{\text{qaytmas}}}{T} \text{ yoki } TdS > \delta Q_{\text{qaytmas}} \quad (\text{I.164})$$

yoki

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{qaytmas}}}{T} \quad (\text{I.165})$$

Qaytmas, o'z-o'zidan boruvchi jarayonlar uchun izolyatsiyalangan sistemada $\delta Q_{\text{qaytmas}} = 0$.

(I.164) va (I.165) tengsizliklardan

$$dS > 0 \text{ va } \Delta S > 0 \quad (\text{I.166})$$

Bu tengsizliklarning ma'nosi shundan iboratki, nomuvozanat holatdagi izolyatsiyalangan sistemalarda barcha qaytmas jarayonlar entropiyaning ortishi bilan boradi. Izolyatsiyalangan sistemalarda $\Delta S < 0$ bo'lgan jarayonlarning borishi mumkin emas. Bunday ta'kidlash faqat izolyatsiyalangan sistemalarga tegishlidir. Izolyatsiyalanmagan sistemalarda atrof muhit entropiyasining ortishi hisobiga $\Delta S < 0$ bo'lgan jarayonlar ham borishi mumkin.

Izotermik qaytmas jarayonlarda ($T = \text{const}$ da T ni integral ostidan chiqarish mumkin):

$$dS > \frac{\delta Q_{\text{qaytmas}}}{T} \text{ va } T\Delta S > Q_{\text{qaytmas}} \quad (\text{I.167})$$

Qaytmas jarayonlarni tutuvchi aylanma jarayonlar uchun

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{qaytmas}}}{T} < 0 \quad (\text{I.168})$$

(I.164)-(I.168) tengsizliklar qaytmas jarayonlar uchun termodinamika ikkinchi qonunining ifodasidir. Qaytmas jarayonlar

uchun termodinamikaning ikkinchi qonuni entropiyaning mavjudligi va ortib borishi qonunidir.

Qaytar va qaytmas jarayonlar uchun

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}; \quad TdS \geq \delta Q \quad (I.169)$$

deb umumlashtirishimiz mumkin.

Izolyatsiyalangan sistemalar uchun $\delta Q=0$ bo'lgani uchun (I.169) dan

$$dS \geq 0; \quad \Delta S \geq 0 \quad (I.170)$$

(I.169) ifodaga δQ ning qiymatini qo'ysak, termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlarining umumlashgan ifodasini olamiz:

$$TdS \geq dU + \delta W \quad (I.171)$$

Sistemada qaytmas (cheksiz kichik) jarayon borsa, uning entropiyasi dS , birinchidan, atrof muhitdan issiqlik bilan ma'lum miqdordagi entropiya uzatilishi (dS_e) hisobiga, ikkinchidan, qaytmas jarayonda sistema ichida ma'lum miqdorda entropiya dS_i sodir bo'lishi hisobiga o'zgaradi. Paydo bo'lgan entropiya miqdori jarayon qaytmasligining o'lchovidir:

$$dS = -dS_e + dS_i \quad (I.172)$$

Qaytar jarayonda $dS_i=0$ bo'ladi.

Entropiya jarayonlarning borish-bormasligi va yo'nalishining hamda izolyatsiyalangan yoki adiabatik-izolyatsiyalangan sistemalarda termodinamik muvozanat holatining o'lchovidir. Agar izolyatsiyalangan sistemada o'z-o'zidan boruvchi qaytmas jarayon o'tayotgan bo'lsa, $dS>0$ va $\Delta S>0$ tengsizliklardan entropiyaning ortishi kelib chiqadi. Ushbu shartlar izolyatsiyalangan sistemada jarayonning amalga oshirilishining shartidir. Entropiya kamayadigan $dS<0$ jarayonlarni izolyatsiyalangan sistemalarda amalga oshirib bo'lmaydi. Izolyatsiyalangan sistemalardagi jarayonlarda entropiya ortib borishi bilan bir vaqtning o'zida sistema muvozanat

holatiga yaqinlashadi. Sistema muvozanatga erishganda barcha jarayonlar to'xtaydi va entropiya maksimal bo'ladi. Shunday qilib, izolyatsiyalangan sistemaning muvozanat holati maksimal entropiya holatidir.

"Izolyatsiyalangan sistema" tushunchasining ta'rifidan $\delta Q=0$ va $\delta W=0$ ekanligi va $\delta Q=dU+\delta W$; $\delta W=pdV$ ifodalardan ikkita tenglama kelib chiqadi:

$$dU = 0 \text{ va } dV = 0 \quad (I.173)$$

Demak, izolyatsiyalangan sistemada jarayonlar $U=\text{const}$ da boradi. Izolyatsiyalangan sistemadagi muvozanat sharoitini $dS \geq 0$ va $\Delta S \geq 0$ ifodalarga binoan, matematik nuqtai nazardan, o'zgarmas energiya va hajmdagi entropiyaning maksimumi sharti

$$(dS)_{U,V} = 0; \quad (d^2S)_{U,V} < 0. \quad (I.174)$$

ko'rinishida yozish mumkin.

I.20. Turli jarayonlarda entropiyaning o'zgarishi

Qaytmas jarayonlarda entropiyaning o'zgarishi jarayonning issiqligi bilan tengsizliklar orqali ifodalanishini ko'rib chiqdik. Shu sababli, qaytmas jarayonlar uchun olingan ma'lumotlardan entropiyani hisoblab bo'lmaydi. Ammo entropiya holat funksiyasi bo'lganligi uchun uning qaytar va qaytmas jarayonlardagi o'zgarishi bir xildir. Demak, real qaytmas jarayonda entropiyaning o'zgarishini hisoblash maqsadida ushbu jarayonni xayolan qaytar o'tkaziladigan bosqichlarga bo'lish va qaytar jarayonlar tenglamalaridan entropiyaning o'zgarishini hisoblash kerak. Barcha bosqichlar entropiya o'zgarishlarining yig'indisidan qaytmas jarayondagi entropiyaning o'zgarishini olamiz.

Turli jarayonlardagi entropiyaning o'zgarishlarini hisoblash uchun, uni sistemaning boshqa parametrlari bilan bog'lanishini

topish zarur. Termodinamika ikkinchi qonuni (I.129) tenglamasiga muvofiq jarayon issiqligi $\delta Q = TdS$. (I.129) ni termodinamikaning 1-qonuni (I.11) tenglamasiga qo'ysak,

$$TdS = dU + pdV \text{ yoki } dU = TdS - pdV \quad (\text{I.175})$$

Xuddi shunday $H = U + pV$ tenglamani differensiallasak va $\delta Q = dU + pdV$ ekanligini hisobga olsak, $dH = dU + pdV + Vdp = \delta Q + Vdp$ tenglama hosil bo'ladi yoki $\delta Q = TdS$ ekanligidan

$$dH = TdS + Vdp \quad (\text{I.176})$$

(I.175) va (I.176) tenglamalardan hech qanday farazlarsiz qator xulosalar olish mumkin. Entropiyani sistemaning boshqa parametrlari bilan (p, V, T) bog'lovchi ifodalar bilan tanishamiz. O'zgaruvchilar sifatida S, V, T larni qabul qilamiz: $\varphi(S, V, T) = 0$ (aylana bo'yicha 3 ta xususiy hosilalarning ko'paytmasi doimo minus birga teng):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = -1 \quad (\text{I.177})$$

(I.175) tenglamadan S bilan V orasidagi aloqani topamiz. (I.175) ga binoan,

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \text{ va } -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \quad (\text{I.178})$$

Olingan xulosalarni qarama-qarshi tinglab:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \cdot \partial V}\right) = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (\text{I.179})$$

Bundan:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = +\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V \quad (\text{I.180})$$

$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S$ qiymatini (I.177) ga qo'yib:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = -1 \quad (\text{I.181})$$

yoki

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (\text{I.182})$$

(I.182) tenglama ($T=\text{const}$ da) sistemaning izotermik kengayishida entropiyaning ortishini hisoblashga imkon beradi:

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \quad (\text{I.183})$$

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

bundan

$$S = R \ln V + S_0 \quad (\text{I.184})$$

bu yerda S_0 – integrallash doimiysi, uni termodinamikaning ikkita qonuni asosida aniqlab bo'lmaydi. 3-qonun kerak!!!

Ideal gazning izotermik kengayishida entropiyaning ortishini

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{I.185})$$

tenglamadan keltirib chiqarish mumkin.

Agar $C_V = \text{const}$ bo'lsa, (I.185) tenglama o'rniga

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{I.186})$$

deb yozish mumkin. Ideal gaz uchun $C_V = C_P - R$ va $\frac{T_1 V_2}{T_2 V_1} = \frac{P_1}{P_2}$

ekanligini hisobga olib (I.186) tenglamani quyidagi ko'rinishda yozish mumkin:

$$\Delta S = nC_P \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (\text{I.187})$$

Izotermik jarayonda $T_2 = T_1 = \text{const}$ va $\ln \frac{T_2}{T_1} = 0$ ekanligini

hisobga olsak, (I.186) va (I.187) tenglamalardan ideal gazning izotermik kengayishida entropiyaning ortishi

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (\text{I.188})$$

ekanligi kelib chiqadi.

Izoxor jarayonda $V_2=V_1=const$ va $\frac{T_2}{T_1}=\frac{p_2}{p_1}$ va (I.186) dan

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} = nC_V \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (I.189)$$

ni olamiz.

Izobar jarayon uchun $p_2=p_1=const$ va $\frac{T_2}{T_1}=\frac{V_2}{V_1}$ hamda (I.187)

dan

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} = nC_p \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (I.190)$$

tenglamani olamiz.

Ikkita ideal gazning o'zaro diffuziyasi uchun (ya'ni ideal gazlar eritmasining hosil bo'lish jarayoni uchun) entropiyaning o'zgarishini ko'rib chiqamiz. Diffuziya qaytmas jarayondir. Undagi entropiyaning o'zgarishini hisoblash uchun har bir gazning boshlang'ich V_1 yoki V_2 hajmdan oxirgi (V_1+V_2) hajmgacha qaytar izotermik kengayishidagi entropiya o'zgarishlarini hisoblash kerak. Bunda (I.188) tenglamadan quyidagilarni olamiz:

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln \frac{V_1+V_2}{V_1}; \quad \Delta S_2 = n_2 R \ln \frac{V_1+V_2}{V_2}; \quad (I.191)$$

va
$$\Delta S_{y\ddot{u}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = R \left(n_1 \ln \frac{V_1+V_2}{V_1} + n_2 \ln \frac{V_1+V_2}{V_2} \right) \quad (I.192)$$

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2} = \frac{V_1}{V_1+V_2} \quad \text{va} \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2} = \frac{V_2}{V_1+V_2} \quad (I.193)$$

ekanligini hisobga olib, (I.193) larni (I.192) ga qo'yib ikkita ideal gazning o'zaro diffuziyalanib, 1 mol gazlar aralashmasi hosil qilishdagi entropiyaning o'zgarishini hisoblash uchun ifodani olamiz:

$$\Delta S = -R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (I.194)$$

(I.191) tenglamadan:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (I.195)$$

(I.182) tenglamadan hajm ortishi bilan entropiyaning doimo ortishi ko'rinib turibdi, chunki

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V > 0.$$

Xohlagan modda ishtirokidagi izotermik jarayon ($T = \text{const}$) uchun, masalan, fazaviy o'tish uchun $\Delta S = \frac{Q_{qaytmas}}{T}$ tenglamadan

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{f.o'tish}}{T} \quad (I.196)$$

bu yerda: $\Delta H_{f.o'tish}$ — fazaviy o'tish absolyut issiqligi; T — fazaviy o'tish absolyut harorati. O'zgarmas hajmda yoki o'zgarmas bosimda boruvchi qaytar jarayon uchun umumiy holda:

$$\Delta S = \frac{\Delta U}{T} (V = \text{const}) \quad (I.197)$$

Xuddi yuqoridagidek $\varphi(S, p, T) = 0$ tenglamadan S bilan p orasidagi bog'liqlikni topamiz:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S = -1 \quad (I.198)$$

lekin 6) $dH = TdS + Vdp$ tenglamadan

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T; \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = V \quad (I.199)$$

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S \cdot \partial p} \right) = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \quad (I.200)$$

bundan

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p \quad (I.201)$$

$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S$ ning qiymatini (I.198) tenglamaga qo'yib, ∂S larni qisqartirib yuborsak,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (I.202)$$

$$\Delta S = - \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad (I.203)$$

(I.202) tenglamadan ko'rinishicha, bosim ortganda entropiya doimo kamayadi, chunki

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p < 0.$$

Xususiylashtirilgan holda ideal gaz uchun $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}$, shuning uchun

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \frac{R}{p};$$

$$S = S_0 - R \ln p \quad (I.204)$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (I.205)$$

S bilan T orasidagi munosabatni topish uchun, ya'ni $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$ va $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$ hosilalarini, hisoblash uchun, $\delta Q_V = dU_V = C_V dT$ va $\delta Q_p = dH_p = C_p dT$ munosabatlardan foydalanamiz:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T} \quad \text{va} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T} \quad (I.206)$$

(I.206) tenglamalardan sistema qizdirilganda entropiyaning doimo ortishi ko'rinib turibdi.

(I.206) tenglamalarni integrallab, izoxor (yoki izobar) jarayonlarda entropiyaning ortishini chiqaramiz:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT \quad (V = \text{const}) \quad \text{va} \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT \quad (p = \text{const}) \quad (I.207)$$

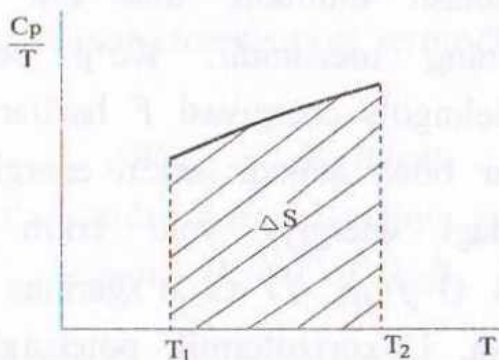
Ideal gaz uchun C_V va C_p haroratga bog'liq emas, unda

$$V = \text{const} \text{ da } \Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{va} \quad S = C_V \ln T + \text{const} \quad (I.208)$$

$$p = \text{const} \text{ da } \Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{va} \quad S = C_p \ln T + \text{const} \quad (I.209)$$

Ideal bo'lmagan gazlar uchun C_v va C_p haroratga bog'liq, shuning uchun entropiya (I.207) tenglamalarni grafik yordamida integrallash yo'li bilan topiladi (I.3-rasm).

Yuqorida keltirilgan ifodalardan ko'rinib turibdiki, termodinamikaning 1- va 2-qonunlaridan faqat jarayonlarda entropiyaning o'zgarishini topish mumkin. Ammo ushbu qonunlarni to'ldirib, entropiyaning absolyut qiymatlarini ham hisoblash mumkinligini keyinchalik ko'rib chiqamiz.



I.3-rasm. Sistema qizdirilganda ($p=const$) entropiyaning ortishini hisoblash usuli

I.21. Jarayonning yo'nalishi va muvozanat mezonlari.

Termodinamik potentsiallar

Avval ta'kidlaganimizdek, izolyatsiyalangan sistemalarda o'z-o'zidan boruvchi jarayonlarning yo'nalishini va muvozanat shartlarini termodinamikaning ikkinchi qonuni asosida entropiyaning maksimal qiymati bo'yicha avvaldan aytish mumkin. Ammo amaliyotda izolyatsiyalanmagan sistemalardan ko'proq foydalaniladi. Bunday sistemalardagi muvozanatni hisoblash uchun termodinamikaga qator yangi holat funksiyalari kiritilgan.

Kimyoviy texnologiyadagi ko'pgina jarayonlar ochiq apparatlarda olib borilganda o'zgarmas bosim va haroratda, agar yopiq apparatlarda olib borilsa (masalan, avtoklavda), o'zgarmas

hajm va haroratda sodir bo'ladi. Bunda jarayonning yo'nalishini va sistemada muvozanat holatini $p=const$ va $T=const$ da Gibbs energiyasi orqali, $V=const$ va $T=const$ da Gelmgols energiyasi bo'yicha belgilanadi. Buning sababi izolyatsiyalanmagan sistemalarda entropiyani muvozanatning va jarayon yo'nalishining mezon sifatida ishlatishning noqulayligidir, chunki izolyatsiyalanmagan sistemalarni ko'rib chiqish katta qiyinchiliklarni tug'diradi. Ammo entropiya yordamida boshqa funksiyalarni, ya'ni Gibbs va Gelmgols energiyalarini hisoblash mumkin, ular esa muvozanatning va jarayon yo'nalishining mezonidir. Ko'p adabiyotlarda Gibbs energiyasi G va Gelmgols energiyasi F harflari orqali belgilanadi hamda turli nomlar bilan ataladi: erkin energiya, ozod energiya, o'zgarmas bosimdagi energiya yoki erkin entalpiya, izobar-izotermik potensial $G=f(p, T)$ va o'zgarmas hajmdagi energiya, erkin ichki energiya, izoxorizotermik potensial $F=f(V, T)$ yoki termodinamik potensiallar deyiladi. Ularning va boshqa termodinamik potensiallarning ma'nosini tahlil qilamiz.

Har qanday termodinamik sistemada borishi mumkin bo'lgan jarayonlarning maksimal foydali ishi nolga teng bo'lgandagina muvozanat qaror topadi. Ma'lumki, jarayonning umumiy ishi δW foydali ishdan $\delta W'$ va mexanik kengayish ishidan $p dV$ iboratdir:

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

Qaytar jarayonda foydali ish eng katta qiymatga ega:

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

Umumiy holda maksimal foydali ish jarayonning qanday o'tkazilishiga bog'liq, u to'liq differensial emas. Ayrim sharoitlarda qaytar jarayonning maksimal foydali ishi yo'lga bog'liq bo'lmasdan, faqat sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatiga bog'liqdir, ya'ni maksimal foydali ish jarayonda ma'lum holat funksiyasining kamayishiga teng. Ayirmasi maksimal foydali ishga

teng bo'lgan bunday holat funksiyalari **termodinamik potentsiallar** deyiladi. Ushbu funksiyalarning ko'rinishi jarayonlarni amalga oshirish sharoitlariga bog'liq.

Termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlaridan:

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

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

V va $S = const$ da

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

ya'ni ichki energiya izoxor-izoentropiya termodinamik potentsialdir. Ushbu sharoitlarda

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

bo'lgan jarayonlar o'z-o'zidan boradi. Haqiqiy muvozanat

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

da qaror topadi.

p va $S = const$ da (I.213) dan

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

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

ya'ni entalpiya izobar-izoentropiya termodinamik potentsialdir.

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

bo'lgan jarayonlar o'z-o'zidan boradi. Muvozanat sharti:

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

Ko'rib chiqilgan U va H funksiyalari kimyoviy termodinamikada kam qo'llaniladi, chunki ular potentsial bo'lishi uchun talab qilingan sharoitlarni amalga oshirib bo'lmaydi. Kimyoviy termodinamika uchun $V = const$ va $T = const$ yoki $p = const$ va $T = const$ bo'lgan funksiyalar katta ahamiyatga ega, chunki kimyoviy jarayonlar xuddi shu parametrlarning doimiylikida o'tkaziladi.

$V = const$ va $T = const$ da (I.213) tenglama quyidagi ko'rinishni oladi:

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

bu yerda:

$$F=U-TS \quad (I.222)$$

holat funksiyasi, izoxor-izotermik potensial, sistemaning erkin energiyasi deb ham ataladi. Ushbu nom ichki energiyani $U=F+TS$ (I.222), ko'rinishida ham ifodalash mumkinligidan kiritilgan: F – izotermik ravishda to'liq ishga aylantirish mumkin bo'lgan ichki energiya bir qismi; TS – bog'langan energiya, u ishga aylana olmaydi. (I.221) dan:

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

va termodinamika qonunlaridan $dU=TdS-pdV$ bo'lgani uchun, ushbu qiymatni (I.223) ga qo'yib qisqartirishlarni amalga oshirsak,

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

termodinamikaning fundamental tenglamalaridan birini keltirib chiqaramiz. (I.221) tenglamadan

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

va $\delta W'_{max} = -\Delta F$ ekanligi kelib chiqadi. $dF < 0$ bo'lganda jarayon o'z-o'zidan boradi va $F = \min$ qiymatga erishganda muvozanat qaror topadi va $dF = 0$, $d^2F > 0$ bo'ladi.

$p = \text{const}$ va $T = \text{const}$ da (I. 213) tenglama quyidagi ko'rinishni oladi:

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

bu yerda:

$$G = U - TS + pV \quad (I.227)$$

holat funksiyasi, izobar-izotermik potensial. (I.227)ni differensiallasak,

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

va termodinamika qonunlaridan $dU=TdS-pdV$ qiymatni (I.228) qo'yib qisqartirishlarni amalga oshirsak,

$$dG = -SdT + Vdp \quad (I.229)$$

termodinamikaning yana bir fundamental tenglamasini keltirib chiqaramiz. (I.227) tenglamada

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

deb belgilasak, izobar-izotermik potensialning yana bir ko'rinishini

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

va uni o'zgarishi uchun

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

tenglamani olamiz. (I.226) tenglamadan $W'_{\max} = -\Delta G$ ekanligini va $dG < 0$ da jarayon o'z-o'zidan borishini xulosa qilish mumkin. Sistemaning muvozanat sharti $G = \min$; $dG = 0$ va $d^2G > 0$ ga mos keladi.

I.22. Xarakteristik funksiyalar

Barcha ko'rib chiqilgan termodinamik potensiallar tabiiy sharoitlarda xarakteristik funksiyalar bo'ladi. Ularning bunday nomlanishiga sabab, funktsiyaning o'zi yoki uning tabiiy parametrlari bo'yicha hosilalari orqali moddaning barcha termodinamik xossalarni ochiq ifodalash mumkinligidir. Lekin xarakteristik funksiyalarni tanlashda uning qulay bo'lishiga e'tibor berish kerak. Masalan, $U = f(V, S)$ va $H = f(p, S)$ bo'lgani uchun U va H lardan xarakteristik funksiya sifatida foydalanish qiyinchilik tug'diradi, chunki entropiyani to'g'ridan-to'g'ri o'lchash imkoniyatiga ega emasmiz. Xuddi shunday entropiyadan ham xarakteristik funksiya sifatida foydalanish noqulay, chunki $S = f(V, U)$ bo'lgani uchun, ichki energiyani bevosita aniqlash imkoniyati yo'q. Shuning uchun xarakteristik funksiya sifatida ko'pincha Gibbs va Gelmhols energiyalaridan foydalaniladi, chunki ular aniqlash oson bo'lgan tabiiy V, p, T kattaliklarning funksiyalaridir.

$G = f(p, T)$ va $F = f(V, T)$ funksiyalarni ko'rib chiqamiz. Ushbu funksiyalarning to'liq differensialini yozamiz:

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

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

Termodinamika birinchi va ikkinchi qonunlarining tenglamalaridan qaytar jarayonlar uchun (sistemada faqat tashqi bosim kuchlariga qarshi ish bajarilayotgan eng sodda holni ko'rib chiqamiz) yuqorida keltirilgan (I.224) va (I.229) tenglamalarni (I.233) va (I.234) tenglamalar bilan solishtirsak:

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

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

ifodalarni olamiz. (I.235) va (I.236) tenglamalardagi funksiyalar xarakteristik funksiyalar bo'lib, ular sistemaning termodinamik xossalarini ochiq ifodalaydi. Masalan, (I.235) tenglamalardan:

– o'zgarmas bosimda sistema harorati ortishi bilan Gibbs energiyasi kamayishining o'lchovi entropiyadir, ya'ni $-\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = S$ (manfiy ishora entropiya ortishi bilan erkin energiyaning kamayishini ko'rsatadi);

– o'zgarmas haroratda sistema bosimi ortishi bilan Gibbs energiyasi ortishining o'lchovi hajmdir.

Xuddi shunday (I.233) tenglamalardan Gelmgols energiyasining o'zgarmas hajmda haroratga yoki o'zgarmas haroratda hajmga bog'liq ravishda kamayishi entropiya va bosimlar orqali ochiq ifodalanadi. (I.235) va (I.236) tenglamalardan entropiyaning hajm va bosim bo'yicha hosilalarini oson topish mumkin. Buning uchun hosilalarni qarama-qarshi tenglab, (I.235) tenglamadan $\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ va (I.236) tenglamadan $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ hosilalarni topamiz, ya'ni entropiyaning turli jarayonlarda o'zgarishini ko'rib

chiqayotganda keltirib chiqarilgan tenglamalarni boshqa yo'l bilan oldik. Termodinamik funksiyalarni bog'lovchi bunday tenglamalar juda ko'p. Ularning ko'pchiligi N.P.Suvorov tomonidan jadvalga yig'ilgan, undan xohlagan $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z$ ko'rinishdagi hosilani ($Z=const$) topish mumkin. Buning uchun $Z=const$ ga to'g'ri keluvchi ustundan ∂x ga to'g'ri keladigan ifodani qatordan topib, boshqa qatordan topilgan ∂y ga to'g'ri kelgan qiymatga bo'linadi. Masalan, $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$ hosila uchun ∂G ni $p=const$ bilan kesishgan katagini olamiz va undagi ifodani, ya'ni $-S$ ni, kasrning suratiga va ∂T ni $p=const$ bilan kesishgan katagini olib, undagi ifodani, ya'ni 1 ni, kasrning maxrajiga yozamiz:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \frac{-S}{1} = -S.$$

Xuddi shunday $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = \frac{-V}{-1} = V$ natijani ham keltirib chiqarish mumkin.

(I.235) va (I.236) tenglamalardan ideal gaz uchun G va F funksiyalarning $T=const$ dagi ifodalarini topish mumkin:

$$dG = Vdp = RT \frac{dp}{p}; \quad G = G_o + RT \ln p; \quad \Delta G = G_2 - G_1 = RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (I.237)$$

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

(I.235) va (I.236) tenglamalar kimyoviy termodinamikaning qator muhim tenglamalarini keltirib chiqarishga imkoniyat beradi. Gibbs yoki Gelmgols energiyalarining o'zgarishi $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (I.226) va $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ (I.232) tengliklar bilan ifodalanishini ko'rsatgan edik. U holda (I.235) va (I.236) tenglamalardan

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

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

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

Termodinamika birinchi va ikkinchi qonunlarining tenglamalaridan qaytar jarayonlar uchun (sistemada faqat tashqi bosim kuchlariga qarshi ish bajarilayotgan eng sodda holni ko'rib chiqamiz) yuqorida keltirilgan (I.224) va (I.229) tenglamalarni (I.233) va (I.234) tenglamalar bilan solishtirsak:

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

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

ifodalarni olamiz. (I.235) va (I.236) tenglamalardagi funksiyalar xarakteristik funksiyalar bo'lib, ular sistemaning termodinamik xossalarini ochiq ifodalaydi. Masalan, (I.235) tenglamalardan:

– o'zgarmas bosimda sistema harorati ortishi bilan Gibbs energiyasi kamayishining o'lchovi entropiyadir, ya'ni $-\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = S$ (manfiy ishora entropiya ortishi bilan erkin energiyaning kamayishini ko'rsatadi);

– o'zgarmas haroratda sistema bosimi ortishi bilan Gibbs energiyasi ortishining o'lchovi hajmdir.

Xuddi shunday (I.233) tenglamalardan Gelmgols energiyasining o'zgarmas hajmda haroratga yoki o'zgarmas haroratda hajmga bog'liq ravishda kamayishi entropiya va bosimlar orqali ochiq ifodalanadi. (I.235) va (I.236) tenglamalardan entropiyaning hajm va bosim bo'yicha hosilalarini oson topish mumkin. Buning uchun hosilalarni qarama-qarshi tenglab, (I.235) tenglamadan $\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ va (I.236) tenglamadan $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ hosilalarni topamiz, ya'ni entropiyaning turli jarayonlarda o'zgarishini ko'rib

chiqayotganda keltirib chiqarilgan tenglamalarni boshqa yo'l bilan oldik. Termodinamik funksiyalarni bog'lovchi bunday tenglamalar juda ko'p. Ularning ko'pchiligi N.P.Suvorov tomonidan jadvalga yig'ilgan, undan xohlagan $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z$ ko'rinishdagi hosilani ($Z=const$) topish mumkin. Buning uchun $Z=const$ ga to'g'ri keluvchi ustundan ∂x ga to'g'ri keladigan ifodani qatordan topib, boshqa qatordan topilgan ∂y ga to'g'ri kelgan qiymatga bo'linadi. Masalan, $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$ hosila uchun ∂G ni $p=const$ bilan kesishgan katagini olamiz va undagi ifodani, ya'ni $-S$ ni, kasrning suratiga va ∂T ni $p=const$ bilan kesishgan katagini olib, undagi ifodani, ya'ni 1 ni, kasrning maxrajiga yozamiz:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \frac{-S}{1} = -S.$$

Xuddi shunday $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = \frac{-V}{-1} = V$ natijani ham keltirib chiqarish mumkin.

(I.235) va (I.236) tenglamalardan ideal gaz uchun G va F funksiyalarning $T=const$ dagi ifodalarini topish mumkin:

$$dG = Vdp = RT \frac{dp}{p}; \quad G = G_o + RT \ln p; \quad \Delta G = G_2 - G_1 = RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (\text{I.237})$$

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

(I.235) va (I.236) tenglamalar kimyoviy termodinamikaning qator muhim tenglamalarini keltirib chiqarishga imkoniyat beradi. Gibbs yoki Gelmgols energiyalarining o'zgarishi $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (I.226) va $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ (I.232) tengliklar bilan ifodalanishini ko'rsatgan edik. U holda (I.235) va (I.236) tenglamalardan

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

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

ekanligi kelib chiqadi. (I.239) va (I.240) tenglamalardagi qiymatlarni mos ravishda (I.225) va (I.232) tenglamalarga qo'ysak,

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

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

Gibbs-Gelmhols tenglamalarini keltirib chiqaramiz. ΔG va ΔF lar kimyoviy reaksiyaning maksimal ishi ma'nosini beradi va reaksiya izotermik va qaytar olib borilishi kerakligini ko'rsatadi. (I.241) va (I.242) tenglamalarning o'ng tarafidagi ikkinchi qo'shiluvchilar qaytar jarayonning $Q_{qaytar} = T\Delta S$ (I.243) issiqligi ma'nosini anglatadi.

1-jadval

Termodinamik funksiyalarning hosilalarini hisoblash

Funksiya- ning o'sishi	$z=const$			
	p	T	V	S
(∂p)	-	-1	$-\alpha V$	$-\frac{C_p}{T}$
(∂T)	1	-	$-\beta V$	$-\alpha V$
(∂V)	αV	βV	-	$C_v \beta \cdot \frac{V}{T}$
(∂S)	$\frac{C_p}{T}$	αV	$-C_v \beta \cdot \frac{V}{T}$	-
(∂q)	C_p	αTV	$-C_v \beta V$	0
(∂W)	$\alpha p V$	$\beta p V$	0	$C_v \beta \cdot \frac{pV}{T}$
(∂U)	$C_p - \alpha p V$	$(\alpha T - \beta p)V$	$-C_v \beta V$	$-C_v \beta \cdot \frac{pV}{T}$

<i>1-jadval (davomi)</i>				
(∂H)	C_p	$(\alpha T - 1)V$	$-(C_v\beta v + \alpha v)V$	$-C_p \cdot \frac{V}{T}$
(∂F)	$-(S + \alpha pV)$	$-\beta pV$	βpV	$(\alpha TS - C_v\beta p) \frac{V}{T}$
(∂G)	$-S$	$-V$	$(\beta S - \alpha V)V$	$(\alpha TS - C_p) \frac{V}{T}$
Funksiya- ning o'sishi	$z=const$			
	U	H	F	G
(∂p)	$\alpha pV - C_p$	$-C_p$	$S + \alpha pV$	S
(∂T)	$(\beta p - \alpha T)V$	$(1 - \alpha T)V$	βpV	V
(∂v)	$C_v\beta v$	$(C_v\beta + \alpha v)V$	$-\beta pV$	$(\alpha v - \beta S)V$
(∂S)	$C_v\beta \cdot \frac{pV}{T}$	$C_p \cdot \frac{V}{T}$	$(C_v\beta p - \alpha TS) \cdot \frac{V}{T}$	$(C_p - \alpha TS) \cdot \frac{V}{T}$
(∂q)	$C_v\beta pV$	C_pV	$(C_v\beta p - \alpha TS)V$	$(C_p - \alpha TS)V$
(∂W)	$C_v\beta pV$	$(C_v\beta - \alpha v)pV$	$-\beta SpV$	$(\alpha v - \beta S)pV$
(∂U)	-	$(C_p - \alpha pV) \cdot V -$ $-C_v\beta pV$	$(\beta Sp - \alpha TS +$ $+C_v\beta pV$	$V(C_p - \alpha pV) -$ $-(\alpha TV - \beta pV)S$
(∂H)	$C_v\beta pV -$ $-(C_p - \alpha pV)V$	-	$(S + \alpha pV) \cdot (V - \alpha TV) +$ $+C_p\beta pV$	$(C_p + S - \alpha TS)V$
(∂F)	$(-C_p\beta p + \alpha TS -$ $-\beta Sp)V$	$(S + \alpha pV) \cdot$ $(\alpha TV - V) -$ $-C_p\beta pV$	-	$SV(\beta p - 1) -$ $-\alpha pV^2$
(∂G)	$V(\alpha pV - C_p) +$ $+(\alpha TV - \beta pV)S$	$(\alpha TS - C_p - S)V$	$Sv(1 - \beta p) +$ $+\alpha pv^2$	-

I.23. Kimyoviy potensial

Yuqorida keltirilgan termodinamik potentsiallarning ifodalari faqat kimyoviy jihatdan individual moddalarga (massa doimiy bo'lganda holati p , V va T asosiy termodinamik parametrlarning qiymati bilan belgilanuvchi) yoki tarkibi doimiy bo'lgan aralashmalargagina qo'llanilishi mumkin. Kimyoviy jarayonlar davomida sistemadagi komponentlarning mollar soni o'zgaradi. Masalan, gomogen kimyoviy reaksiyaning borishida boshlang'ich moddalarning miqdori kamayadi, reaksiya mahsulotlarining miqdori

esa ortadi. Fazaviy o'tishlarda komponent bir fazadan ikkinchisiga o'tadi va birinchi fazada ushbu komponentning miqdori kamayadi, ikkinchi fazada esa ortadi. Shunday qilib, sistemadagi yoki fazadagi $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$ komponentlarning miqdorlari o'zgaruvchan bo'lishi mumkin. Shuning uchun bunday hollarda yuqorida ko'rib chiqilgan termodinamik potentsiallar quyidagicha ko'rinish oladi:

$$U=f(V, S, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i) \quad (I.244)$$

$$H=f(p, S, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i) \quad (I.245)$$

$$F=f(V, T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i) \quad (I.246)$$

$$G=f(p, T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i) \quad (I.247)$$

bu yerda n_i — i -komponentning mollar miqdori.

Yuqorida ta'kidlaganimizdek, kimyoviy reaksiyaning borishi, sistema tarkibining har qanday o'zgarishi kabi, alohida komponentlar massalarining qayta taqsimlanishi bilan bog'liq. Umumiy holda bunday taqsimlanish energiyaning o'zgarishi bilan kuzatiladi. Shuning uchun bunday holda ichki energiyaning o'zgarishi, ya'ni (I.244) tenglamadagi termodinamik funksiyaning to'liq differensial xususiy hosilalar orqali quyidagicha ifodalanadi:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_1, n_2, \dots, n_i} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_1, n_2, \dots, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial n_1} \right)_{V, S, n_2, \dots, n_i} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_1, n_2, \dots, n_{i-1}} dn_i \quad (I.248)$$

yoki

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_1, n_2, \dots, n_i} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_1, n_2, \dots, n_i} dS + \sum \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_1, n_2, \dots, n_{i-1}} dn_i \quad (I.249)$$

bu yerda birinchi va ikkinchi qo'shiluvchilar barcha komponentlar gramm-molekulalarining o'zgarish miqdorida, $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)$ hosila esa V , S , va i -komponentdan tashqari barcha komponentlar mollarining doimiy miqdorida olinadi. Ushbu kattalik sistemaning cheksiz katta miqdoriga V , S va i -komponentdan tashqari barcha komponentlarning miqdori doimiy bo'lganda sistemaga 1 mol i -komponentdan

qo'shilganda uning ichki energiyasining o'zgarishiga mos keladi. (I.249) tenglamadagi ichki energiyadan koordinatalar bo'yicha (boshqa koordinatalarning doimiyligida) olingan barcha xususiy hosilalar umunlashgan kuch fizikaviy ma'nosiga egadir. Shuning uchun ichki energiyaning i -komponentning mollar soni bo'yicha boshqa koordinatlarning doimiyligidagi xususiy hosilasini **Gibbs kimyoviy potensial** deb atadi:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_1, n_2, \dots, n_{i-1}} \quad (\text{I.250})$$

Kimyoviy potensial modda tashilishi hodisalarida umunlashgan kuchdir. Bunday tashib o'tish fazaviy o'tishlar va kimyoviy reaksiyalarda sodir bo'ladi. Shu munosabat bilan (I.249) tenglama quyidagi ko'rinishni oladi:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{I.251})$$

(I.245)-(I.247) tenglamalardagi termodinamik funksiyalarning to'liq differensiallarini xususiy hosilalar orqali ifodalab, kimyoviy potensialni (I.250) ko'rinishda belgilasak, entalpiya, Gelmgols va Gibbs energiyalarining to'liq differensiallari uchun quyidagilarni olamiz:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S, n_i} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p, n_i} dS + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{I.252})$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, n_i} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, n_i} dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{I.253})$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{I.254})$$

$dU = TdS - pdV$ ekanligini hisobga olsak, sistemada yoki fazada komponentlarning miqdori o'zgaruvchan bo'lganda

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{I.255})$$

Komponentlarning miqdori o'zgaruvchan bo'lgan sistemalar uchun boshqa termodinamik potentsiallar ham xuddi shunday ko'rinish oladi:

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (I.256)$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (I.257)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (I.258)$$

(I.255)-(I.258) tenglamalardan

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_1, n_2, \dots, n_{i-1}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p, S, n_1, n_2, \dots, n_{i-1}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_1, n_2, \dots, n_{i-1}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_1, n_2, \dots, n_{i-1}} \quad (I.259)$$

tenglamalar kelib chiqadi. Kimyoviy termodinamikada, asosan, oxirgi ifodadan ko'proq foydalaniladi, chunki amalda p va T doimiy bo'lgan jarayonlar ko'proq uchratiladi, ya'ni

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_1, n_2, \dots, n_{i-1}} \quad (I.260)$$

(I.260) tenglamada ham xuddi (I.250) kabi μ_i i -komponentning kimyoviy potentsialidir.

Kimyoviy potentsial juda ham muhim termodinamik funksiya bo'lib, turli termodinamik sistemalardagi muvozanatni o'rganish uchun kiritilgan. (I.260) ifodadan i -komponentning kimyoviy potentsiali p , T va boshqa komponentlarning massasi doimiy bo'lganda, Gibbs energiyasining i -komponentning massasi bo'yicha xususiy hosilasi ekanligi kelib chiqadi. Boshqacha aytganda, i -komponentning kimyoviy potentsiali deb, katta hajmdagi sistemaga o'zgarmas bosim va haroratda ushbu komponentning 1 moli qo'shilganda Gibbs energiyasining o'zgarishiga aytiladi. "Katta hajmdagi" sistema tushunchasi komponentning bir moli qo'shilganda sistemaning tarkibi deyarli o'zgarmasligini bildiradi. Toza

moddaning kimyoviy potentsiali ushbu modda bir molining Gibbs energiyasiga teng:

$$\mu_i \equiv G_i \quad (I.261)$$

chunki moddaning miqdori bir *molga* o'zgarganda Gibbs energiyasi ham bir mol moddaning Gibbs energiyasiga teng miqdorda o'zgaradi.

Ma'lumki, kimyoviy sistemalarda o'zgarmas p va T da o'z-o'zidan boruvchi jarayonlar doimo Gibbs energiyasining kamayishi tomoniga yo'nalgan. Demak, Gibbs energiyasi xuddi elektr potentsiali kabi (elektr oqimi katta potentsialdan kichikka qarab yo'nalgan) rolni o'ynaydi. Shuning uchun μ_i ni kimyoviy potentsial deb atalgan.

Bosim va harorat o'zgarmas bo'lganda, (I.254) tenglamadagi birinchi va ikkinchi qo'shiluvchilar nolga aylanadi, chunki $dp=0$ va $dT=0$. Bu holda (I.254) va (I.260) tenglamalardan:

$$dG_{p,T} = (\sum \mu_i dn_i)_{p,T} \quad (I.262)$$

Gibbs energiyasi jarayonning o'z-o'zidan borishi va muvozanatning mezoni

$$dG_{p,T} \leq 0 \quad (I.263)$$

bo'lgani uchun, kimyoviy potentsial ham muvozanatning va jarayon yo'nalishining mezoni bo'la oladi:

$$(\sum \mu_i dn_i)_{p,T} \leq 0 \quad (I.264)$$

Muvozanatdagi sistema uchun $dG=0$ ekanligini hisobga olsak, (I.262) dan:

$$(\sum \mu_i dn_i)_{p,T} = 0 \quad (I.265)$$

(I.265) tenglama komponentlarning miqdori o'zgaruvchan bo'lgan sistemalar uchun o'zgarmas p va T larda sistema

komponentlarining kimyoviy potentsiallari orqali ifodalangan muvozanatning umumiy shartidir.

Shuni ta'kidlash lozimki, μ bilan G orasidagi munosabat alohida ahamiyatga egadir. Faqatgina (I.262) tenglamani, sistema-ning tarkibi o'zgarmas nisbatda deb, $T=const$ va $p=const$ da integrallash mumkin:

$$G_{p,T} = (\sum \mu_i n_i)_{p,T} \quad (I.266)$$

Hech bir boshqa funksiya uchun komponentlarning miqdori bo'yicha bunday integrallashni amalga oshirish mumkin emas, chunki bunda sistemaning hech bo'lmasa bitta koordinatasini doimiy qilib ushlab turish kerak, cheksiz kichik sistemadan chegaraviy sistemaga o'tishda buning imkoniyati yo'q: barcha komponentlarning miqdorini oshira borib, ichki energiya uchun $S=const$ va $V=const$ ni, Gelmgols energiyasi uchun hajmning cheksiz kichik $V=const$ qiymatini saqlab bo'lmaydi. Ammo umumiy munosabatlardan foydalanib hisoblash mumkin.

Bosim va harorat o'zgarmas bo'lganda, μ_i ning qiymati sistemaning massasi ortib borishi bilan doimiy bo'lib qoladi, ya'ni kimyoviy potensial faqat sistemaning tarkibiga bog'liq bo'lib, komponentlarning absolyut massalariga bog'liq emas.

Demak, kimyoviy potensial kimyoviy energiya-ning intensivlik faktoridir, uning qiymati kimyoviy jarayonlarning yo'nalishini ko'rsatadi. Muvozanat sharoitida sistemaga kiruvchi har bir moddaning kimyoviy potentsiallari sistemaning barcha qismlarida, ya'ni barcha fazalarida bir xil bo'lishi kerak.

I.24. Gazlarning kimyoviy potentsiali. Uchuvchanlik

Bir komponentli sistema uchun Gibbs energiyasining G molyar qiymati kimyoviy potentsialdir (I.261). Shu sababli,

kimyoviy potensialni hisoblash 1 mol gazning entalpiyasi va entropiyasini aniqlashga kelib taqaladi. 1 mol ideal gaz uchun $pV=RT$ tenglamadan:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{p}{T} = \frac{R}{V} \quad \text{va} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{V}{T} = \frac{R}{p} \quad (\text{I.267})$$

Ushbu munosabatlardan foydalanib, 1 mol ideal gaz uchun U , S , F , G termodinamik funksiyalarni yozamiz.

Ideal gazning energiyasi hajmga, entalpiyasi esa bosimga bog'liq emas:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = 0 \quad (\text{I.268})$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0 \quad (\text{I.269})$$

C_V issiqlik sig'imi hajmga, C_p esa bosimga bog'liq emas:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = 0 \quad (\text{I.270})$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p = 0 \quad (\text{I.271})$$

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{pV}{T} = R \quad (\text{I.272})$$

Agar C_V doimiy kattalik bo'lsa, ideal gazning energiyasi, entalpiyasi va molyar entropiyasini topish oson

$$U = U_0 + \int_0^T C_V dT = U_0 + C_V T \quad (\text{I.273})$$

$$U = U_0 + C_V T + RT = U_0 + C_p T \quad (\text{I.274})$$

$$S(T, p) = S_0 + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT - \int_0^p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp = S_0 + C_p \ln T - R \ln p \quad (\text{I.275})$$

$$S(T, V) = S_0 + C_V \ln T + R \ln V \quad (\text{I.276})$$

Ideal gaz uchun $S(T, p)$ va $S(T, V)$ funksiyalarning qiziqarli tomoni shundaki, ularning har biri mustaqil funksiyalarning yig'indisidan tashkil topgan:

$$S(T, p) = S(T) + S(p); S(T, V) = S(T) + S(V) \quad (I.277)$$

Real gazlar uchun umumiy holda bunday emas.

Ideal gazning kimyoviy potentsiali

$$\begin{aligned} \mu = G = H - TS &= (U_o + C_p T) - T(S_o + C_p \ln T - R \ln p) = \\ &= U_o + C_p T - TS_o - TC_p \ln T + RT \ln p \equiv \mu_o(T) + RT \ln p \end{aligned} \quad (I.278)$$

bu yerda: $\mu_o(T)$ – haroratning funksiyasi, G, U, S va C_p lar molyar kattaliklar. Kelgusi mulohazalar uchun juda ham muhim bo'lgan alohida xususiyat shundan iboratki, ideal gaz kimyoviy potentsialining bosim yoki hajmga bog'liqligi μ ning faqatgina entropiya qismiga bog'liqligidir:

$$\mu(p) = TS(p) \quad (I.279)$$

Statistik termodinamika ideal gaz uchun absolyut entropiyani hisoblash imkoniyatini beradi. Bunda $S(0) \neq 0$, chunki **Nernst teoremasi** va **Plank postulati** faqat kristall jismlargagina tegishlidir:

$$\mu_{id} = H - TS = \mu^0(T, p_o) + RT \ln \frac{p}{p_o} \quad (I.280)$$

$\mu^0(T, p_o)$ kattalikning qiymati bosimning o'lchov birligini tanlashga bog'liq, μ ning qiymati esa bog'liq emas. Bosimning o'lchov birligi atmosfera bo'lganda, (I.278) tenglama keng qo'llanilar edi, ushbu tenglama $p_o = 1 \text{ atm}$ da (I.280) tenglama bilan mos keladi. Bosimning o'lchov birligi sifatida Paskaldan foydalanilganligi sababli, (I.280) tenglama bir vaqtning o'zida standart holatni tanlashda avvalgi shartni saqlab qolish va bosim birligi uchun xohlagan standartni qo'llash imkoniyatini bergani uchun afzalroqdir. Ideal gaz muammolarini sifat jihatdan muhokama qilganda, (I.278) tenglamadan foydalanish osondir.

Gazlarning xohlagan muvozanat xossalarini kimyoviy potentsial orqali ifodalash mumkin. Agar kimyoviy potentsialning bosim va haroratga bog'liqligi ma'lum bo'lsa, toza gazlar va ular

aralashmalarining muvozanat xossalarini holat parametrlari orqali ifodalash mumkin. Agar jarayon o'zgarmas haroratda olib borilsa, $(\frac{\partial G}{\partial p})_T = V$ tenglamadan

$$dG = Vdp \quad (I.281)$$

va bir mol modda uchun $G_i = \mu_i$ ekanligini hisobga olsak, (I.281) tenglamadan xohlagan agregat holatdagi modda uchun adolatli bo'lgan munosabatni olamiz:

$$d\mu = Vdp; \quad \mu = C + \int Vdp \quad (I.282)$$

bu yerda: V – 1 mol toza moddaning hajmi; C – integrallash doimiysi, u moddaning tabiatiga bog'liq emas, ammo haroratga bog'liq. $p = \text{const}$ da $\int Vdp = 0$ bo'lgani uchun $\mu = C$ bo'ladi. Lekin μ haroratga bog'liq, demak, C ham haroratga bog'liq bo'ladi. (I.282) tenglamani yechish uchun o'zgarmas haroratda hajm bilan bosim o'rtasidagi bog'liqlikni bilish kerak.

Bir mol ideal gaz uchun Klapeyron-Mendeleyev tenglamasidan V ning qiymatini (I.282) tenglamaga qo'ysak, ideal gaz uchun kimyoviy potensial ifodasini olamiz:

$$d\mu = RTd\ln p \quad (I.283)$$

$$\mu = \mu^* + RT\ln p \quad (I.284)$$

bu yerda: μ^* – integrallash doimiysi. Jadvallarda barcha standart termodinamik kattaliklar $T^0 = 298 \text{ K}$ va $p^0 = 1 \text{ atm}$ da hisoblangan. $p^0 = 1 \text{ atm}$ ni (I.283) ga qo'ysak $\mu^0 = \mu^*$, ya'ni ushbu o'lchov birligida μ^* standart kimyoviy potensialdir.

SI sistemada $p^0 = 0,1013 \text{ MPa}$ va

$$\mu^0 = \mu^* + RT\ln p^0 \quad (I.285)$$

(I.284) dan (I.285) ni ayrib,

$$\mu - \mu^0 = RT\ln \frac{p}{p^0} \quad (I.286)$$

ni olamiz. Unda $\tilde{p} = \frac{p}{p^0}$ belgilashni kiritsak,

$$\mu = \mu^0 - RT \ln \tilde{p} \quad (I.287)$$

ifodasi kelib chiqadi, bu yerda: μ^0 $p^0=0,1013\text{MPa}$ bo'lgandagi standart kimyoviy potensial, $\tilde{p}$ —nisbiy bosim (o'lchov birligi yo'q). Agar bosim atmosferalarda ifodalansa, unda $p^0=1\text{ atm}$ va $\tilde{p}=p$, ya'ni nisbiy bosim gazning atmosfera birligidagi haqiqiy bosimiga teng bo'ladi. i -gazning parsial bosimi $p_{i,1}$ dan $p_{i,2}$ gacha o'zgaras haroratda o'zgarsa, (I.284) va (I.287) tenglamalardan

$$\mu_2 - \mu_1 = \Delta\mu = RT \ln \frac{p_2}{p_1} = RT \ln \frac{\tilde{p}_2}{\tilde{p}_1} \quad (I.288)$$

bu yerda: $\tilde{p}=p/p_i^0$ — i -gazning nisbiy parsial bosimi. $p_i^0=0,1013\text{MPa}$ i -gazning standart bosimi; p_i — i -gazning parsial bosimi (standart parsial bosim o'lchovlarida).

Ideal gazlar aralashmalarining umumiy bosimi alohida gazlar parsial bosimlarining yig'indisidan tashkil topadi, ya'ni r bosimdagi gazlar aralashmasining umumiy hajmi ushbu bosimdagi alohida gazlar hajmlarining yig'indisiga teng. Klapeyron-Mendeleyev tenglamasi alohida ideal gaz uchun ham, ideal gazlar aralashmasi uchun ham taalluqlidir. Aralashmadagi i -ideal gaz o'zini toza i -ideal gaz kabi tutadi, desak bo'ladi, shu sababli tenglamalarda umumiy bosim o'rniga parsial bosimlarni qo'yish mumkin.

Ko'rib chiqilgan termodinamik munosabatlar ideal gazlar uchungina soddadir, real sistemalarda ular o'zining aniqligini yo'qotadi. Shuning uchun real sistemalarning termodinamikasini tuzish muhim bo'lib, buning uchun esa real sistemalarning holat tenglamalarini keltirib chiqarish kerak. Ammo eng sodd sistema bo'lgan real gaz uchun ham hozirgacha holat tenglamasining aniq ko'rinishini olishga muvaffaq bo'linmadi. Holat tenglamasini keltirib chiqarish uchun molekulalararo ta'sir kuchlarini yuqori aniqlikda hisoblash kerak, hozircha buning imkoniyati yo'q.

Shuning uchun real sistemalar termodinamikasini tuzishni boshqacha hal qilishga to'g'ri keladi.

Van-der-Vaals gazi uchun Gibbs energiyasini aniqlash juda ham katta hisob-kitoblarni talab qiladi. Gelmgols energiyasining molyar qiymatini F/n hisoblash esa ancha sodda. Ko'p vaqt davomida Gelmgols energiyasining molyar qiymatini kimyoviy potensial bilan ayniy, deb hisoblangan. 1 mol Van-der-Vaals gazi uchun

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (I.289)$$

Bundan

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b} \text{ yoki } T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{a}{V^2} \quad (I.290)$$

Van-der-Vaals gazining energiyasi hajmga bog'liq:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{a}{V^2}; U(V) = \text{const} - \frac{2a}{V} \quad (I.291)$$

Real gazning C_V issiqlik sig'imi hajmga bog'liq emas, ammo C_p bosimga bog'liq:

$$\frac{\partial C_V}{\partial V} = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = 0; \quad (I.292)$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p \neq 0. \quad (I.293)$$

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{1 - (2a/RTV^3)(V-b)^2} \quad (I.294)$$

C_V ni qiymati doimiy deb faraz qilib Van-der-Vaals gazining energiyasi uchun

$$U = U_0 + C_V T - \frac{2a}{V} \quad (I.295)$$

entropiyasi uchun

$$S(V, T) = S_0 + C_V \ln T + R \ln (V-b) \quad (I.296)$$

ifodalarni olamiz. Van-der-Vaals gazi uchun Gelmgols energiyasining molyar qiymati (kimyoviy potensialining qiymati)

$$F=U_o-TS_o+C_vT+TC_v\ln T-\frac{2a}{V}-RT\ln(V-b)=f_o(T)-RT\ln(V-b)e^{-2a/VRT} \quad (1.297)$$

Barcha real gazlar kabi Van-der-Vaals gazi uchun kimyoviy potentsi-alning bosimga bog'liqligi ikkala tashkil etuvchilar, ya'ni entropiya va entalpiyalarning o'zgarishiga bog'liq.

Holat tenglamasining ko'rinishi murakkablashib borgan sari gazlarning kimyoviy potentsiali uchun analitik ifodalar borgan sari murakkablashadi va hisob-kitoblarni deyarli amalga oshirib bo'lmay qoladi. Yigirma yildan ko'proq davom etgan bunday muvaffaqiyatsizliklardan so'ng, 1901-yilda amerikalik fizik-kimyogar G.N. Lyuis ushbu holatdan chiqish yo'lini topdi. U kimyoviy potentsialning bosimga bog'liqligini analitik emas, balki grafik yordamida aniqlashni taklif etdi (1.4-rasm). Bu μ ning kimyoda qo'llanilishini olg'a surdi. Bunday hisoblar uchun ushbu T haroratda $p(V)$ bog'liqlik izotermasini tajribada aniqlash kifoyadir. Maksvellning munosabatiga binoan,

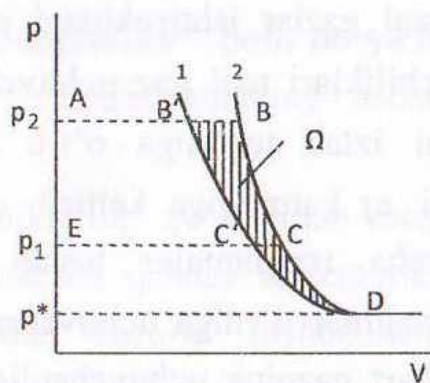
$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,p} = \bar{V} \quad (1.298)$$

deb yozish mumkin. $T=const$ da $d\mu = \bar{V}dp$. Toza komponent uchun $\bar{V} = V/n$ —molyar hajm,

$$\Delta\mu = \int_{p_1}^{p_2} \bar{V}dp \quad (1.299)$$

ning qiymati μ ning bosimga bog'liqligini aniqlovchi rasmda keltirilgan Ω yuza bilan ifodalanadi.

Lyuis bo'yicha hisoblash usuli yangi funksiya — uchuvchanlik f (fugitivlik) va uchuvchanlik koeffitsiyenti γ ni kiritish bilan bog'liq. Bu tushunchalarning kiritilishi $\Delta\mu$ ni grafik usulda baholashni μ kimyoviy potentsialning analitik ifodasi bilan bog'lash uchun zarur bo'lib qolgan. Yangi funksiyalarni kiritishda toza ideal gazning kimyoviy potentsialini hisoblashda qo'llanilgan ifodalardan foydalaniladi, faqat bunda bosim o'rniga f uchuvchanlik kiritiladi.



I.4-rasm. Uchuvchanlikni aniqlash: 1 – ideal gazning izotermasi; 2 – real gazning izotermasi

$$G \equiv G(T) + RT \ln f \text{ yoki } \mu \equiv \mu^0(T) + RT \ln f \quad (\text{I.300})$$

bu yerda: μ^0 – real gazning standart kimyoviy potentsiali; f – uchuvchanlik. Shunday qilib, uchuvchanlik ideal gazning kimyoviy potentsiali ifodasiga bosim o'rniga kiritilib, real gazning kimyoviy potentsiali qiymatini oladigan kattalik ekan. Fugitivlikning birligi bosimniki kabidir. Fugitivlikning real gazning bosimiga nisbati gazning fugitivlik koeffitsiyenti yoki aktivlik koeffitsiyenti deyiladi:

$$\gamma = \frac{f}{p}; \lim_{p \rightarrow 0} f/p = 1 \quad (\text{I.301})$$

Fugitivlik koeffitsiyenti o'lchov birligi bo'lmagan kattalikdir. "Koeffitsiyent" nomi γ uchun shartli, aslida, γ harorat va bosimdan bog'liq bo'lgan funksiyadir. $p \rightarrow 0$ da $\gamma \rightarrow 1$, chunki bu holda barcha gazlar o'zini ideal gaz kabi tutadi. Real sistemadan idealga osongina o'tish mumkinligi Lyuis usulining muhim afzalliklaridan biridir. Demak, Lyuis usuli ma'no jihatidan matematik uslub bo'lib, unda gazning p va T holat parametrlari bilan izobar potentsial (kimyoviy potentsial) orasida yangi oraliq f funksiya kiritiladi.

(I.300) ayniqlikdan izotermik jarayon uchun

$$\Delta G \equiv G_2 - G_1 = RT \ln \frac{f_2}{f_1} \text{ yoki } \Delta \mu \equiv \mu_2 - \mu_1 = RT \ln \frac{f_2}{f_1} \quad (\text{I.302})$$

Shunday qilib, real gazlar ishtirokidagi jarayonlarda ΔG yoki $\Delta\mu$ ni hisoblash qiyinchiliklari real gaz uchuvchanligining bosim va haroratga bog'liqligini izlab topishga o'tib ketadi. Bunda ideal gazlar uchun G (yoki μ) kattaligiga keltirib chiqarilgan va undan kelib chiqadigan barcha tenglamalar tashqi ko'rinishini saqlab qoladi, faqat ularda bosimlar o'rniga uchuvchanliklar kiradi. (I.302) tenglama va (I.301) shart gazning uchuvchanligini hisoblashga asos bo'lib xizmat qiladi.

(I.300) tenglamani $T=\text{const}$ da bosim bo'yicha differensiallasak:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial p}\right)_T \quad (\text{I.303})$$

yoki $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$ ekanligini hisobga olsak:

$$d \ln f = \frac{V}{RT} dp \quad (\text{I.304})$$

(I.304) ni 1- va 2- holatlar chegaralarida integrallasak,

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = \frac{1}{RT} \int_{p_1}^{p_2} V dp \quad (\text{I.305})$$

Yuqorida aytganimizdek, (I.305) tenglama yordamida uchuvchanlikni turli usullarda hisoblash mumkin. Masalan, integral ostidagi ifodaga holat tenglamasi (masalan, Van-der-Vaals) bo'yicha bosimning funksiyasi sifatida ifodalangan molyar hajmni qo'yish mumkin. Eng aniq usul esa, (I.305) tenglama integralini grafik yordamida aniqlashdan iboratdir.

“Kimyoviy termodinamika” bobi bo‘yicha nazorat savollari

1. Kimyoviy termodinamikaning asosiy vazifalari nimadan iborat?
2. Termodinamikaning qo‘llanilish chegaralari qanday?
3. Termodinamikada qanday matematik apparat qo‘llaniladi?
4. “Issiqlik” bilan “harorat” tushunchalari orasida qanday farq bor?
5. Ichki energiya deganda nimani tushunasiz?
6. Termodinamikaning nolinch qonunini tushuntiring.
7. Termodinamikaning birinchi qonuni nimani o‘rgatadi?
Uning qanday ta’riflari bor?
8. Sistema holatining cheksiz kichik o‘zgarishlari va oxirgi o‘zgarishi uchun termodinamika 1-qonunining ifodalarini keltiring.
9. Ma’lum haroratlarda oraliqda reaksiya davomida issiqlik sig‘imini o‘zgarishi noldan kichik. Ushbu oraliqda harorat ortishi bilan reaksiyaning issiqlik effekti qanday o‘zgaradi? Javobingizni formulalar bilan izohlang.
10. Bir atomli va ikki atomli gazlar adiabatik kengaymoqda. Ushbu gazlardan qaysi biri uchun kengayish ishi kattaroq bo‘ladi? (mollar soni bir xil; harorat bir xil kattalikka kamaygan). Javobni izohlang. Agar bir xil mollar sonidagi moddalarni 296K dan 300K gacha o‘zgarimas bosimda qizdirsak, gazsimon moddalar – metan yoki atsetilenlardan qaysi birining entalpiyasi ko‘proq oshadi?
11. Izolyatsiyalangan sistemada vodorodning yonish reaksiyasi natija-sida suyuq suv hosil bo‘lsin. Sistemaning ichki energiyasi va entalpiyasi qanday o‘zgaradi?
12. Agar 2 mol geliyni 1 m³ hajmli yopiq idishda 1^o ga qizdirsak, ushbu jarayonning ishi nimaga teng bo‘ladi?
13. Termodinamikaning 1-qonuniga binoan issiqlik jarayonining funksiyasi. Gess qonuni esa kimyoviy reaksiyaning issiqlik

effekti jarayonning yo'liga bog'liq emas, deydi. Ushbu qarama-qarshilikni tushuntiring.

14. Berilgan termodinamik sistemaning entalpiyasi va ichki energiyasi qanday munosabatda ekanligini ko'rsatuvchi formulani yozing. Kimyoviy reaksiya uchun bu munosabat qanday bo'ladi?

15. Individual moddaning ichki energiyasi yoki entalpiyasi haroratga qanday bog'langan? Ushbu bog'lanishlarning matematik ifodasini yozing.

16. Ideal gaz uchun C_p va C_v orasidagi bog'lanish qanday?

17. Holat tenglamalari deganda nimani tushunasiz?

18. Termik koeffitsiyentlarning ma'nosi nima?

19. Kalorik koeffitsiyentlar nimani anglatadi?

20. Termik va kalorik koeffitsiyentlar orasida qanday bog'liqlik bor?

21. Termodinamik sistemaning energetik balansi deganda nimani tushunasiz?

22. Ideal gaz qaysi jarayonlarda maksimal ish bajaradi? Jarayonning issiqligi va ichki energiyasi qanday o'zgaradi?

23. Puasson tenglamalarining ma'nosini tushuntiring.

24. "Issiqlik sig'imi" tushunchasi nimani anglatadi? U haroratga qanday bog'langan?

25. "Entalpiya" nima? Issiqlik bilan entalpiya orasida qanday bog'liqlik mavjud?

26. Gess va Kirxgoff qonunlari. Gess qonunidan qanday xulosalar kelib chiqadi?

27. Karateodori prinsipi nimadan iborat?

28. Karno siklini tushuntiring. Foydali ish koeffitsiyenti.

29. Termodinamikaning ikkinchi qonuni va uning ta'riflari.

30. "Entropiya" tushunchasi.

31. Qaytmas jarayon entropiyasining o'zgarishi bilan issiqlik orasidagi matematik munosabatni yozing.

32. O'z-o'zidan boruvchi jarayonlarda: ichki energiya va hajm o'zgarish bo'lganda, entropiya qanday o'zgaradi? Bosim va harorat o'zgarish bo'lganda, Gibbs energiyasi qanday o'zgaradi?

33. Bitta moddaning uchta agregat holatlaridagi molyar entropiyalari qanday munosabatda bo'ladi: gaz, suyuq, qattiq. Qaysi biri katta?

34. Berilgan termodinamik sistemaning Gibbs energiyasi bilan Gelmgols energiyasi orasida qanday munosabat bor? Uning matematik ifodasini yozing.

35. Qanday hollarda termodinamik funksiyalar termodinamik potentsiallarning xossalriga ega bo'ladi? O'zgarish bosim va haroratda kimyoviy reaksiyaning maksimal foydali ishi nima hisobiga bajariladi?

36. Kimyoviy reaksiya Gibbs energiyasining o'zgarishi haroratga qanday bog'liq? Javobingizni asoslab bering.

37. Gibbs energiyasining o'zgarish haroratda (faqat kengayish ishi bajarilsa) bosimga bog'liqligini ifodalovchi tenglamaning differensial ko'rinishini yozing. Gelmgols energiyasi o'zgarish haroratda hajmga qanday bog'liq (faqat kengayish ishi bajarilsa)?

38. O'z-o'zidan boruvchi jarayonning yo'nalishi haqida entropiya o'zgarishining ishorasi bo'yicha fikr yuritish uchun sistemaning qaysi parametrlarini o'zgarish qilib turish kerak?

39. Modda qaytar kristallanayotganda izolyatsiyalangan sistemaning entropiyasi qanday o'zgaradi?

40. Muvozanatdagi sistema 3 qismdan iborat bo'lib, har biri ma'lum entropiyaga ega: S_1 , S_2 , S_3 . Sistemaning umumiy entropiyasini qanday ifodalash mumkin?

41. Harorat va bosim o'zgarish bo'lganda sistemaning muvozanatga intilishi ΔG ning qiymati va ishorasi bilan belgilanadi. Shu bilan birga, jarayonlar ekzotermik va endotermik bo'lishi

II BOB. KIMYOVIY MUVOZANAT

II.1. Kimyoviy muvozanat belgilari, shartlari va qonunlari

Har qanday jarayon sistemani shunday holatga olib keladiki, bunda sharoitlar o'zgartirilmasa, sistemada hech qanday ko'zga ko'rinarli o'zgarishlar sodir bo'lmaydi. Qaytar reaksiyalarda qarama-qarshi ikki jarayonning tezligi baravarlashganda reaksiyaviy aralashmaning tarkibi uzoq vaqt o'zgarmay qoladigan barqaror holat **kimyoviy muvozanat holati** deyiladi. Qaytmas reaksiyaning sharoitini o'zgartirib, uni qaytar reaksiyaga aylantirish mumkin. Demak, qaytar va qaytmas reaksiyalar orasida prinsipial farq yo'q. Barcha reaksiyalarni kimyoviy muvozanat holatiga keladigan qaytar jarayonlar, deb qabul qilsak, bunday sistemalar qaytar jarayonlar termodinamikasini qo'llay olamiz. Kimyoviy reaksiyalarga termodinamikani tatbiq qilish reaksiyaning mexanizmi haqida hech qanday ma'lumot bermaydi, balki sistemaning dastlabki va oxirgi holatlari haqida va reaksiyaga kirishuvchi moddalarning kimyoviy muvozanat holatidagi miqdorlari haqida ma'lumotga ega bo'lamiz. Reaksiya boradigan muhitning bir jinsli yoki ko'p jinsli bo'lishiga qarab kimyoviy muvozanatlar gomogen yoki geterogen muvozanatlar, deb ataladi. Gazlarda va chin eritmalarda bo'ladigan muvozanatlar gomogen muvozanatlardir. Geterogen muvozanat bir necha fazadan iborat sistemadagi reaksiya natijasida qaror topadi.

Shunday qilib, muvozanat statik holat emas, balki ko'zga ko'rinarli o'zgarishlar kuzatilmaydigan dinamik holatdir. Matematik nuqtai nazardan, muvozanat shartini $V_1=V_2$ ko'rinishda yozish mumkin, bu yerda V_1 va V_2 —qarama-qarshi yo'nalgan jarayonlarning tezliklari. Bu esa bizga o'rganilayotgan sistemalarda borayotgan jarayonlarning tezliklari haqidagi ma'lumotlarga, ya'ni kinetika qonunlariga asoslanib muvozanat qonunlarini o'rnatish

imkoniyatini beradi. Ammiakning sintezi misolida buni ko'rib chiqamiz.

Agar azot bilan vodorodni aralashtirib, ma'lum tashqi sharoitlarni yaratsak, quyidagi jarayon ketadi:

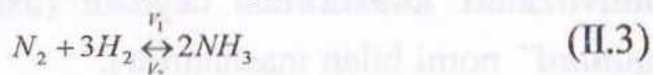


Reaksiya mahsuloti hosil bo'lishi bilan aralashmada teskari jarayon ham yuz beradi:



Ammiakning miqdori ortishi bilan (II.2) reaksiyaning tezligi ortib boradi. Nihoyat, ammiakning ma'lum (muvozanat) konsentratsiyasida uning hosil bo'lish va parchalanish reaksiyalari tenglashadi va kimyoviy muvozanat holatiga erishiladi.

Agar tashqi sharoitlar o'zgartirilmasa, sistemada ko'zga ko'rinarli o'zgarishlar kuzatilmaydi. Bunda reaksiya oxirigacha bormaydi va muvozanat holatidagi aralashma NH_3 , N_2 va H_2 larni tutadi. Bunday oxirigacha bormaydigan va sistemani kimyoviy muvozanat holatiga keltiradigan reaksiyalar qaytar deyiladi:



Shuni yana bir bor ta'kidlaymizki, nazariy nuqtai nazardan barcha reaksiyalar qaytardir. "Qaytmas" kimyoviy reaksiyalarni esa, muvozanat chapdan o'ngga kuchli siljigan jarayon deb qarash lozim. Kimyoviy reaksiyaning qaytarligi bilan jarayonning termodinamik qaytarligini chalkashtirish kerak emas:

– kimyoviy reaksiyaning qaytarligi haqida so'z yuritilganda, reaksiya faqat to'g'ri va teskari yo'nalishlarda borishi mumkinligi tushuniladi;

– termodinamik muvozanat esa, jarayon borayotgan sistemaning cheksiz muvozanat holatlaridan o'tishi kerakligini bildiradi.

Shunday qilib, qaytar kimyoviy reaksiya termodinamik jihatdan qaytmas bo'lishi mumkin (amalda ko'pincha shunday bo'ladi ham).

Muvozanat holatning belgilari quyidagilar:

- vaqt o'tishi bilan sistemaning o'zgarmasligi;
- muvozanat holatga qanday yo'l bilan erishganlikka bog'liq bo'lmaslik (termodinamikadan bevosita kelib chiqadigan asosiy belgi);
- muvozanatning tashqi sharoitga bog'liqligi (har qanday cheksiz kichik o'zgarishga muvozanatning ham cheksiz kichik o'zgarishi mos keladi).

Kimyoviy muvozanatning asosiy miqdoriy qonuni 1865-yili N.N.Beketov tomonidan o'rnatilgan va uni 1867-yilda gomogen sistemalar uchun Guldberg va Vaagelar rivojlantirgan: hosil bo'lgan moddalar konsentratsiyalari ko'paytmasining boshlang'ich moddalar konsentratsiyalarining ko'paytmasiga bo'linmasi o'zgarmas haroratda muvozanatdagi sistemada o'zgarmas kattalik bo'lib, **muvozanat konstantasi** deyiladi (ushbu qonun "massalar ta'siri qonuni" nomi bilan mashhurdir).

Haqiqiy muvozanat holatning asosiy qonunlari tajribada o'rnatilgan va undan keyingina termodinamik nuqtai nazardan asoslangan. Muvozanat holatining tashqi sharoitlarga bog'liq ravishda o'zgarish qonuniyatini 1884-yili Le Shatelye birinchi bor sifat jihatdan ko'rsatib bergan va uni Braun umumlashtirgan:

- agar muvozanatdagi sistemaning tashqi sharoitlari o'zgartirilsa, muvozanat tashqi ta'sirning effekti kamayadigan tomonga siljiydi (Le Shatelye-Braun prinsipi).

II.2. Muvozanat konstantalari

Reaksiyaning tezligi reaksiyaga kirishayotgan moddalar konsentratsiyalarining ko'paytmasiga proporsionaldir. Quyidagi:



reaksiyada to'g'ri reaksiyaning tezligi:

$$V_1 = k_1 C_A^a \cdot C_B^b \quad (\text{II.4})$$

bu yerda: k_1 — to'g'ri reaksiyaning tezlik konstantasi; $C_A = C_B = 1$ bo'lganda $V_1 = k_1$. Tezlik konstantasining qiymati reaksiyaga kirishuvchi moddalarning tabiatiga, haroratga va katalizator ishtirok etishiga bog'liq, lekin moddalarning konsentratsiyasiga bog'liq emas.

Teskari reaksiyaning tezligi

$$V_2 = k_2 C_C^m \cdot C_D^n \quad (\text{II.5})$$

bu yerda: k_2 — teskari reaksiyaning tezlik konstantasi. Kimyoviy muvozanat holatida

$$V_1 = V_2 \text{ yoki } k_1 C_A^a \cdot C_B^b = k_2 C_C^m \cdot C_D^n \quad (\text{II.6})$$

va $\frac{k_1}{k_2} = K_C$ deb belgilasak,

$$K_C = \frac{C_C^m \cdot C_D^n}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad (\text{II.7})$$

ko'rinishidagi tenglamani olamiz. Ushbu tenglama massalar ta'siri qonunining miqdoriy ifodasi bo'lib, K_C bilan muvozanat konstantasi belgilangan, uning qiymati reaksiyaga kirishuvchi moddalarning tabiati va haroratga bog'liq, lekin aralashmadagi moddalarning konsentratsiyasiga bog'liq emas. Muvozanat konstantasini hisoblashda konsentratsiyalardan foydalanmay, o'zaro ta'sir etuvchi gazlarning parsial bosimlaridan foydalanilsa:

$$K_p = \frac{P_C^m \cdot P_D^n}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (\text{II.8})$$

bo'ladi. K_c bilan K_p orasidagi munosabatni ideal gazlar uchun $pV = nRT$ tenglamasidan foydalanib topish mumkin:

$$p = \frac{n}{V}RT; \quad \frac{n}{V} = C; \quad p = CRT.$$

Har bir gaz uchun parsial bosimni (II.8) tenglamaga qo'ysak:

$$K_p = \frac{C_c^m (RT)^m \cdot C_D^n (RT)^n}{C_A^a (RT)^a \cdot C_B^b (RT)^b} = \frac{C_c^m \cdot C_D^n}{C_A^a \cdot C_B^b} \cdot (RT)^{(m+n)-(a+b)}$$

yoki

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad (\text{II.9})$$

bu yerda: $\Delta n = (m+n) - (a+b)$. Agar reaksiya vaqtida molekulalarning soni o'zgarmasa, ya'ni $\Delta n = 0$ bo'lsa,

$$K_c = K_p \quad (\text{II.10})$$

Muvozanat konstantasini komponentlarning mollari soni yoki ularning molyar qismlari bilan ham ifodalash mumkin:

$$K_n = \frac{n_c^m \cdot n_D^n}{n_A^a \cdot n_B^b}; \quad K_N = \frac{N_c^m \cdot N_D^n}{N_A^a \cdot N_B^b} \quad (\text{II.11})$$

II.3. Massalar ta'siri qonunini muvozanatlarni hisoblashga qo'llash

Muvozanat aralashmaning tarkibi yoki muvozanat holatidagi reaksiya mahsulotining unumini topish amaliyot uchun muhimdir. Bunday hisoblar massalar ta'siri qonuni asosida bajariladi. Gomogen gaz sistemalaridagi kimyoviy muvozanat qonuniyatlari hosil bo'layotgan va reaksiyaga kirishayotgan moddalarning mollari sonining munosabatiga bog'liq. Ta'sirlashayotgan moddalarning mollari soni o'zgarmasdan borayotgan reaksiyalar uchun eng sodda qonuniyatlar tavsiflidir.

Misol tariqasida havodagi azotdan nitrat kislotasi olish uchun foydalaniladigan $N_2 + O_2 \leftrightarrow 2NO$ reaksiyasi jarayonini ko'rib chiqamiz. Massalar ta'siri qonuniga binoan, yuqoridagi jarayon uchun

$$K_p = K_c = \frac{C_{NO}^2}{C_{N_2} C_{O_2}} = \frac{P_{NO}^2}{P_{N_2} P_{O_2}} \quad (II.12)$$

Ushbu reaksiyada muvozanat sharoitiga tashqi sharoitlarning ta'sirini ko'rib chiqamiz. Aralashma 1 g/mol N_2 va 1 g/mol O_2 dan iborat bo'lib (ekvimolekulyar aralashma), muvozanat holatda x g/mol NO hosil bo'lsin. Bu holda, muvozanat aralashmada $(1 - \frac{x}{2})$ g/mol O_2 va N_2 bo'ladi. Parsial bosimlar mollar miqdoriga proporsional va ularning umumiy soni $(1 - \frac{x}{2}) + (1 - \frac{x}{2}) + x = 2$ bo'lgani

uchun $P_{NO} = \frac{xP}{2}$; $P_{O_2} = P_{N_2} = (\frac{1 - \frac{x}{2}}{2})P$, bu yerda P – aralashmaning umumiy bosimi. Ushbu qiymatlarni (II.12) tenglamaga qo'ysak:

$$K_c = K_p = \frac{x^2}{(1 - \frac{x}{2})^2} \quad (II.13)$$

Mazkur tenglama NO ning unumi tashqi bosimga bog'liq emasligini ko'rsatadi. Gazsimon moddalarning mollar soni o'zgarmaydigan barcha reaksiyalar uchun, xuddi yuqoridagidek, tashqi bosim muvozanat holatiga ta'sir qilmaydi. Bu **Le Shatelye prinsipini** qo'llashga doir bir xususiy misoldir. (II.12) tenglamadan muvozanat holatiga boshqa sharoitlarning (haroratdan tashqari) ta'sirini ham o'rnatish mumkin. Agar N_2 ning konsentratsiyasini oshirsak (II.12), tenglamaning maxraji ortadi, ammo $K_p = const$, demak tenglamaning surati ham ortadi, ya'ni NO ning unumi ortishi kerak. Bu ham Le Shatelye prinsipining qo'llanishiga misoldir. Boshlang'ich moddalardan birining qo'shilishi doimo muvozanatni chapdan o'ngga siljitadi, mahsulotlardan birining konsentratsiyasi

ortsa, muvozanat o'ngdan chapga siljiydi. Hosil bo'layotgan mahsulotlarning konsentratsiyasini doimo kamaytirib tursak (mahsulotlarni ajratib olish yo'li bilan), muvozanat chapdan o'ngga siljiydi. Bundan tajribada keng foydalaniladi. Hosil bo'layotgan mahsulotni ajrata borib, qaytar reaksiyani deyarli oxirigacha olib borish mumkin.

Ta'sirlashayotgan moddalarning mollar soni o'zgarishi bilan boradigan gomogen gazsimon reaksiyalar uchun qonuniyatlar biroz murakkab. Masalan, H_2SO_4 ni kontakt usulida olishda ishlatiladigan reaksiyada



gazlarning mollar soni bittaga kamaygani uchun tashqi bosimning ortishi muvozanatni chapdan o'ngga siljitadi.

Amaliyot uchun juda katta ahamiyatga ega bo'lgan gomogen qaytar gazsimon reaksiyada



ammiakning unumi umumiy bosimga to'g'ri proporsional. Shu sababli, NH_3 ni sintez qilish jarayoni iloji boricha, yuqori bosimda o'tkaziladi.

II.4. Massalar ta'siri qonunini geterogen qaytar reaksiyalarga qo'llash

Geterogen aralashma bir necha fazalardan iboratdir. Har qanday qattiq faza (suyuq ham) muayyan bug' bosimiga ega, ya'ni modda har qanday uchuvchanlikda ham gazsimon holatda bo'ladi. Qattiq (yoki suyuq) fazaning bug' bosimi o'zgarmas haroratda o'zgarmas kattalikdir. Bu esa, geterogen sistemalarga massalar ta'siri qonunini qo'llash imkoniyatini beradi. Masalan, metallurgiya uchun juda muhim geterogen reaksiyani ko'rib chiqaylik:



Gaz fazada CO_2 , CO , $Fe_{(q)}$, $FeO_{(q)}$ lar bo'ladi. Ularning muvozanatdagi bug' bosimlarini p_{CO_2} , p_{CO} , p_{Fe} , p_{FeO} deb belgilasak,

$$K_p = \frac{p_{CO_2} p_{Fe}}{p_{CO} p_{FeO}}, \text{ ammo } p_{Fe} \text{ va } p_{FeO} = \text{const},$$

shuning uchun: $K_p = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$.

Demak, o'zgaruvchan tarkibli fazalar hosil qilmaydigan geterogen reaksiyalarga massalar ta'siri qonunini qo'llash mumkin, bunda qattiq fazalar bug'larining konsentratsiyalari tenglamaga kirmaydi (muvozanat konstantasining qiymatiga ta'sir qilsa ham).

Metallurgiya uchun muhim bo'lgan



reaksiya uchun ham muvozanat konstantasi $K_p = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$ ga teng, ammo uning qiymati (II.14) reaksiyanikidan farq qiladi.

Geterogen reaksiyalar gazsimon moddalarning mollari soni o'zgarishiga ham bog'liq. Yuqoridagi geterogen reaksiyalarda gazsimon moddalar mollarining soni o'zgarmas. Bunday holda tashqi bosim muvozanat holatiga ta'sir qilmaydi.

Gaz generatorlarida boradigan



jarayonda gazsimon mahsulotlar mollarining soni bittaga o'zgaradi, shuning uchun bosim ortishi bilan, muvozanat o'ngdan chapga

siljiydi: $K_p = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}}$.

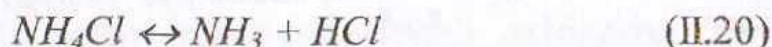
Karbonatlarning parchalanish reaksiyasida



bittagina gazsimon modda qatnashadi, shuning uchun $K_p = p_{CO_2} = \text{const}$, ya'ni gazsimon mahsulotning muvozanat holati-

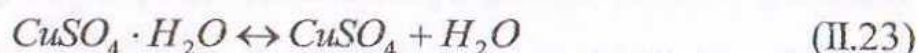
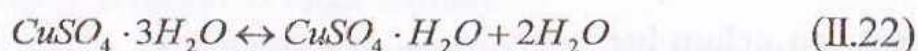
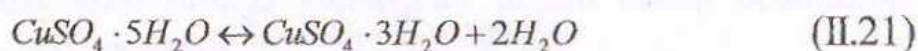
dagi bosimi o'zgarmasdir (parchalanish bosimi deyiladi, u haroratga bog'liq).

Ayrim hollarda qattiq (yoki suyuq) modda parchalanganda 2 ta gazsimon mahsulot hosil bo'ladi:



$K_p = p_{NH_3} p_{HCl}$, ammo $p_{NH_3} = p_{HCl} = \frac{P}{2}$ bo'lgani uchun $K_p = \frac{P^2}{4}$, bu yerda P – umumiy bosim.

Kristallogidratlarning bosqichma-bosqich parchalanishi ham geterogen qaytar jarayonlarga tegishlidir. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ kristallogidratining suvsizlanish jarayonida quyidagi reaksiyalar boradi:



Ushbu reaksiyalarning har biri o'zgarmas haroratda suv bug'ining ma'lum bir doimiy parsial bosimi bilan tavsiflanadi. Shu sababdan, asta-sekin suvsizlangandan so'ng, aralashmada $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ning juda oz miqdori qolganda ham suv bug'ining parsial bosimi o'zgarmaydi va birinchi reaksiyaning muvozanat sharoitiga mos keladi. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ to'liq $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ ga aylanganda suv bug'ining parsial bosimi ikkinchi reaksiyaning muvozanat sharoitiga mos keluvchi qiymatgacha sakrab o'zgaradi. Ushbu bosim ham $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ ning $CuSO_4 \cdot H_2O$ gacha to'liq aylanguncha o'zgarmas bo'lib qoladi, shundan so'ng uchinchi reaksiyaning muvozanatiga javob beruvchi parsial bosimgacha yana sakrab o'zgaradi.

II.5. Kimyoviy muvozanat termodinamikasi.

Muvozanat qonunlarini termodinamik asoslash

Kimyoviy muvozanat shartlarini termodinamik jihatdan o'rnatish uchun reaksiyaning maksimal foydali ishini hisoblash kerak va u nolga teng bo'lgan holdagi parametrlarning qiymatlarini topish kerak. 1883-yili bu masalani birinchi bo'lib Vant-Goff hal qildi (aylanma jarayonlar usulida). Termodinamik potensiallarni qo'llab, Vant-Goffning usulini ancha soddalashtirish mumkin. Yuqorida ko'rsatilgandek, maksimal foydali ish:

$$W_{\text{foydali}} = -\Delta G; \delta W_{\text{foydali}} = -dG \quad dG = -SdT + VdP \text{ ga teng edi.}$$

O'zgaruvchan tarkibli ta'sirlashayotgan aralashma uchun:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_1^i \mu_i dn_i \quad (\text{II.24})$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j} = \mu_i \text{ ekanligini hisobga olsak, } p=\text{const va } T=\text{const da (II.24)}$$

dan

$$dG = \sum_1^i \mu_i dn_i \quad (\text{II.25})$$

1 mol modda uchun

$$dG = d\mu_i \quad (\text{II.26})$$

va xarakteristik funksiya $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$ ekanligidan

$$dG = Vdp = RT \frac{dp}{p} = RT d \ln p \quad (\text{II.27})$$

(II.27) ni integrallasak,

$$G = G_0 + RT \ln p \quad (\text{II.28})$$

$$\Delta G = G_2 - G_1 = RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (\text{II.29})$$

(II.26) va (II.27)lardan ta'sirlashayotgan moddalar ideal gaz qonunlariga bo'ysunsa,

$$d\mu_i = RT d \ln p \quad (\text{II.30})$$

(II.30) ni integrallasak:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i \quad (\text{II.31})$$

$$\Delta\mu_i = \mu_2 - \mu_1 = \sum \nu_i^j \mu_{B_i} - \sum \nu_i \mu_{A_i} = \Delta G_i \quad (\text{II.32})$$

Quyidagi kimyoviy reaksiyani ko'rib chiqamiz ($p=\text{const}$ va $T=\text{const}$ da): $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots \rightarrow \nu' B_1 + \nu'' B_2 + \dots$.

Reaksiya izobar potensialining o'zgarishi (II.32) tenglamaga muvofiq quyidagiga teng bo'ladi:

$\Delta G = (\nu' B_1 + \nu'' B_2 + \dots) - (\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots) = \sum \nu_i' \mu_{B_i} - \sum \nu_i \mu_{A_i}$, bu yerda μ_i – i -komponentning kimyoviy potentsiali. Shuning uchun:

$$W = -\Delta G = \sum \nu_i \mu_{A_i} - \sum \nu_i' \mu_{B_i} \quad (\text{II.33})$$

Agar ta'sirlashayotgan moddalar ideal gaz qonunlariga bo'ysunadi deb, (II.31) tenglamadagi μ_i ning qiymatini (II.33) ga qo'ysak,

$$W = (\nu_1 \mu_{0A_1} + \nu_2 \mu_{0A_2} + \dots) - (\nu' \mu_{0B_1} + \nu'' \mu_{0B_2} + \dots) + \\ + (\nu_1 RT \ln p_{A_1} + \nu_2 RT \ln p_{A_2} + \dots) - (\nu' RT \ln p_{B_1} + \nu'' RT \ln p_{B_2} + \dots) \quad (\text{II.34})$$

yoki

$$K = (\nu_1 \mu_{0A_1} + \nu_2 \mu_{0A_2} + \dots) - (\nu' \mu_{0B_1} + \nu'' \mu_{0B_2} + \dots) = \text{const} \quad (\text{II.35})$$

deb olsak ($T=\text{const}$ da),

$$W = K - RT \ln \frac{p_{B_1}^{\nu'} \cdot p_{B_2}^{\nu''} \dots}{p_{A_1}^{\nu_1} \cdot p_{A_2}^{\nu_2} \dots} \quad (\text{II.36})$$

K doimiy kattalikni hisoblashda muvozanat sharoitida $W=0$ ekanligini hisobga olamiz. Unda (II.36) tenglamaning o'ng tomoni ham nolga teng bo'ladi va

$$K = RT \ln \frac{p_{B_1}^{\nu'} p_{B_2}^{\nu''} \dots}{p_{A_1}^{\nu_1} p_{A_2}^{\nu_2} \dots} = \text{const} \quad (\text{II.37})$$

bo'lib qoladi. (II.37) dan $T=\text{const}$ da:

$$K_p = \frac{p_{B_1}^{\nu'} p_{B_2}^{\nu''} \dots}{p_{A_1}^{\nu_1} p_{A_2}^{\nu_2} \dots} = \text{const} \quad (\text{II.38})$$

bo'ladi, ya'ni massalar ta'siri qonuni kelib chiqadi. (II.37) va (II.38) tenglamalarni hisobga olib, (II.36) tenglamaga K ning qiymatini qo'ysak, $p=const$ va $T=const$ da:

$$W_{p,T} = RT(\ln K_p - \Delta \ln p) \quad (\text{II.39})$$

bu yerda:

$$\Delta \ln p = \ln \frac{p_{B_1}^{v_1} p_{B_2}^{v_2} \dots}{p_{A_1}^{v_1} p_{A_2}^{v_2} \dots} \quad (\text{II.40})$$

Xuddi shunday yo'l bilan $V=const$ va $T=const$ da:

$$W_{V,T} = RT(\ln K_C - \Delta \ln C) \quad (\text{II.41})$$

ni keltirib chiqaramiz. (II.37) dan $p=1$ da:

$$W_{p,T} = RT \ln K_p \quad (\text{II.42})$$

$W_{p,T}^0 = -G_T^0$ hamda $W_{V,T}^0 = -\Delta F_T^0$ bo'lgani uchun, standart sharoitda ($p=1$):

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p \quad (\text{II.43})$$

$$\Delta F_T^0 = -RT \ln K_C \quad (\text{II.44})$$

(II.39, II.41) va (II.43, II.44) tenglamalar Vant-Goff tomonidan birinchi bo'lib chiqarilgan va **reaksiya izotermasi tenglamalari** deyiladi.

II.6. Kimyoviy reaksiyaning izobarik va izoxorik tenglamalari

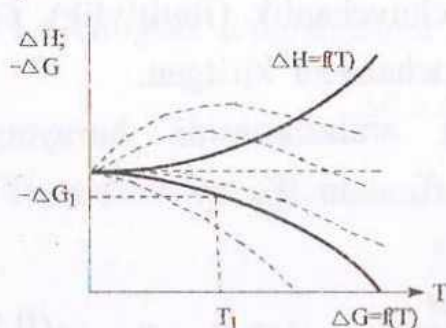
Kimyoviy reaksiyaning izotermasi uchun (II.39) tenglamani keltirib chiqardik. Ta'sirlashayotgan moddalarning konsentratsiyalari yoki parsial bosimlari 1 ga teng, ya'ni $\Delta \ln p = \Delta \ln C = 0$ bo'lganda, reaksiyaning maksimal foydali ishini kimyoviy moyillikning o'lchovi deb qabul qildik (II.43, II.44). Gibbs-Gelmgols tenglamasiga muvofiq,

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad (\text{II.45})$$

(II.39) tenglamadan harorat bo'yicha hosila olamiz

o'zidan boradi, degan prinsipni bayon etganlar. Umumiy holda prinsip noto'g'ri, buni endotermik reaksiyalarning mavjudligi yaqqol ko'rsatadi. Ushbu prinsip maksimal ish prinsipi deb ham ataladi. U past haroratlar uchun adolatlidir, chunki quyi haroratlarda, asosan, issiqlik chiqishi bilan boradigan jarayonlar kuzatiladi, ya'ni Bertlo prinsipi harorat qanchalik past bo'lsa, shunchalik to'g'ri bo'ladi.

Bertlo prinsipi termodinamik nuqtai nazardan reaksiyaning ΔH^0 va ΔG^0 lari manfiy va o'zaro teng bo'lganda oqlanadi: absolyut nolga $\Delta H_0^0 = \Delta G_0^0$ bo'ladi. ΔH^0 va ΔG^0 larning qiymatlari harorat absolyut nolga yetishgan sari bir-biriga asimptotik ravishda yaqinlashadi, ya'ni $T=0$ da umumiy urinmaga ega bo'ladi (II.1-rasm).



II.1-rasm. Reaksiya entalpiyasi va Gibbs energiyasining haroratga bog'liqligi

Yuqoridagi fikrlar tabiiy holda issiqlik teoremasiga yoki qonuniga olib keladi. Ushbu qonun Nernst tomonidan 1906-yili urinma haqidagi postulat ko'rinishida aytilgan. Issiqlik qonuni bo'yicha, $\Delta G = f(T)$ egrilaridan faqat urinmasi $T=0$ da gorizontal bo'lgani real egridir, degan xulosa chiqadi.

Nernstning issiqlik qonuni termodinamikaning uchinchi qonuni deb ham ataladi: kondensirlangan sistemalarda sodir bo'ladigan reaksiyalar uchun absolyut nolga yaqin haroratda ΔG ning qiymati ΔH ga yaqinlashadi va $\Delta G = f(T)$ va $\Delta H = f_1(T)$ egrilari umumiy gorizontal urinmaga ega bo'ladi. Termodinamika uchinchi qonunining matematik ifodasi quyidagicha:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right) = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right) = 0 \quad (\text{II.54})$$

Agar
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad (\text{II.55})$$

ekanligini nazarda tutsak,
$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S \quad (\text{II.56})$$

ekanligidan va Nernst qonunidan

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0 \quad (\text{II.57})$$

xulosa kelib chiqadi.

Ma'lumki, termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlarining differensial tenglamalaridan termodinamik funksiyalarning faqatgina qanday o'zgarishini hisoblash mumkin, ammo ularning absolyut qiymatlarini hisoblab bo'lmaydi. Termodinamik tenglamalarni integrallash natijasida paydo bo'ladigan integrallash doimiysini termodinamikaning ikkita qonuni asosida aniqlab bo'lmaydi. Shu sababli termodinamika qonunlariga qo'shimcha chegaraviy shart qo'yish zaruriyati paydo bo'lgan. Termodinamik tenglamalarni integrallash doimiysini hisoblash yo'lini Nernst o'zining yuqorida aytilgan issiqlik teoremasida taklif qilgan.

Muvozanat konstantalarini bevosita aniqlash uchun muvozanatdagi aralashmalarni analiz qilish kerak, bu esa juda katta mehnat talab qiladi. Kalorimetrik tadqiqotlarning natijalaridan foydalanib, muvozanat sharoitlarini nazariy hisoblash ancha oson.

Reaksiyaning izobarik tenglamasiga binoan

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \text{ yoki } \frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{Q_p}{RT^2} \quad (\text{II.58})$$

(II.58) ni integrallasak:

$$\ln K_p = -\int \frac{Q_p}{RT^2} dT + C \quad (\text{II.59})$$

bu yerda: C – integrallash doimiysi; $\Delta H = -Q_p$. Agar C ma'lum bo'lganda, issiqlik effektining haroratga bog'liqligidan muvozanat

konstantasini aniqlash mumkin bo'lar edi. Ushbu shart kimyoviy reaksiyaning muvozanat shartidir: $G = \min$, $W' = -\Delta G = 0$ yoki $\frac{\partial G}{\partial T} = 0$, $\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = 0$. Maksimal foydali ish $W' = 0$ bo'lgan harorat $W' = f(T)$ bog'liqlikdan topiladi. Maksimal foydali ishni issiqlik effektlari orqali Gibbs-Gelmhols tenglamasi yordamida topish mumkin:

$$W' - Q = T \frac{dW'}{dT} \text{ yoki } \Delta G = \Delta H + \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad (\text{II.60})$$

bu yerda: $W' = -\Delta G$ – qaytar sharoitlarda o'tkazilgan kimyoviy reaksiyaning maksimal foydali ishi, Q real jarayonning issiqlik effekti ($Q_p = -\Delta H$).

$W' = f(T)$ ni topish uchun (II.60) ni integrallaymiz. Buning uchun (II.60) ni boshqacha ko'rinishga keltirib olamiz:

$$-Q = T \frac{dW'}{dT} - W' \quad (\text{II.61})$$

va (II.61) $\frac{dT}{T^2}$ ga ko'paytiramiz:

$$-\frac{W' dT + T dW'}{T^2} = -\frac{Q dT}{T^2} \quad (\text{II.62})$$

Ammo
$$-\frac{W' dT + T dW'}{T^2} = d\left(\frac{W'}{T}\right) = -\frac{Q dT}{T^2} \quad (\text{II.63})$$

Shuning uchun

$$\frac{W'}{T} = -\int \frac{Q}{T^2} dT + B \quad (\text{II.64})$$

yoki

$$W' = -T \int \frac{Q}{T^2} dT + BT \quad (\text{II.65})$$

Yuqorida ta'kidlaganimizdek, (II.65) tenglamaning BT hadini topish uchun qo'shimcha chegaraviy shartdan foydalanish kerak. Tajribaviy natijalardan reaksiya issiqlik effektining haroratga bog'liqlik grafigini $Q = f(T)$ tuzish mumkin. Maksimal foydali ishni tajribada topib, cheksiz egrilardan to'g'risini tanlab olish mumkin.

Lekin ko'p reaksiyalar termodinamik qaytar emas, shuning uchun maksimal foydali ishni tajribada aniqlay olmaymiz.

Kondensatsiyalangan, ya'ni ideal kristallardan tuzilgan va o'zaro eritmalar hosil qilmaydigan sistemalar uchun, Bertloning maksimal ish prinsipi faqat $T=0$ da emas, balki undan yuqoriroq haroratlarda ham o'zini oqlashiga Nernst e'tibor berdi. Buni Gibbs-Gelmgols tenglamalaridan tushuntirsa bo'ladi. Bertlo prinsipi $Q=W'$ bo'lganda adolatli ekanligi ko'rinib turipti. Gibbs-Gelmgols (II.60) tenglamalaridan bu shart ikki holda bajariladi: $\frac{dW'}{dT}=0$ da va $T=0$ da. Ko'p kimyoviy reaksiyalar past haroratlarda o'rganilganligi sababli (absolyut nolga yaqin) Q va W' ning qiymatlari deyarli tengdir. Bertlo prinsipiga asoslanib, Nernst absolyut nol yaqinida $Q = f(T)$ va $W' = f(T)$ egrilari birlashib ketadi, degan taxminni qildi (yuqorida keltirilgan (II.54) tenglamadagi Gibbs energiyasi o'rniga maksimal foydali ishni qo'ydik):

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dW'}{dT} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{dQ}{dT} \quad (\text{II.66})$$

(II.66) tenglama faqat kondensatsiyalangan sistemalariga adolatli bo'lib, (II.65) tenglamadagi integrallash doimiysini hisoblashga imkoniyat beradi.

(II.60) tenglamadan

$$\frac{dW'}{dT} = \frac{W'-Q}{T} \quad (\text{II.67})$$

$T=0$ da (II.67) tenglama noaniqlikka olib keladi, chunki $W'=Q$. Bunda $\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dW'}{dT} = \frac{0}{0}$ bo'lib qoladi. Ushbu noaniqlikni Lopital qoidasiga binoan ochish mumkin:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dW'}{dT} \right) = \frac{\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dW'}{dT} \right) - \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dQ}{dT} \right)}{\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dT}{dT} \right)} = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dW'}{dT} \right) - \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dQ}{dT} \right)$$

(II.66) tenglamani hisobga olsak,

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dW}{dT} \right) = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dQ}{dT} \right) = 0 \quad (\text{II.68})$$

Shunday qilib, $Q=f(T)$ va $W'=f(T)$ egrilariga o'tkazilgan urinmalar absolyut nol yaqinida umumiy va harorat o'qiga parallel boradi. Bundan (II.65) tenglamadagi B ni oson topish mumkin:

Kirxgof tenglamasidan

$$Q = Q_0 - \int_0^T \Delta C dT \quad (\text{II.69})$$

(II.65) tenglamaga (II.69) dagi Q ning qiymatini qo'yamiz, buning uchun (II.65) ni quyidagi ko'rinishda yozib olamiz:

$$\frac{W'}{T} = - \int \frac{Q}{T^2} dT + B \quad (\text{II.70})$$

$$\frac{W'}{T} = - \int \frac{Q_0 - \int_0^T \Delta C dT}{T^2} dT + B \quad (\text{II.71})$$

Doimiy qiymatga ega bo'lgan Q_0 ni integral ostidan chiqarsak, (II.71) tenglama quyidagi ko'rinishga keladi:

$$\frac{W'}{T} = \frac{Q_0}{T} + \int \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Delta C dT + B \quad (\text{II.72})$$

va $T=T_0$ da integrallar ostidagi ifoda nolga aylanib ketganligi uchun:

$$\frac{W'_0}{T_0} = \frac{Q_0}{T_0} + B \quad (\text{II.73})$$

Gibbs-Gelmgols tenglamasini e'tiborga olsak:

$$B = \frac{W'_0 - Q_0}{T_0} = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dW'}{dT} \right) = 0 \quad (\text{II.74})$$

Shunday qilib, Gibbs-Gelmgols tenglamasining integrallash konstantasi B (ideal kristall moddalar uchun) nolga teng. Demak, kondensatsiyalangan sistemalar uchun

$$W' = Q_0 + T \int \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Delta C dT \quad (\text{II.75})$$

Ushbu tenglamadan kondensatsiyalangan sistemalardagi kimyoviy reaksiyalarning maksimal foydali ishini topish mumkin, demak, muvozanat shartlarini va konstantalarini ham aniqlasa bo'ladi.

II.8. Nernst gipotezasidan chiqadigan xulosalar. Plank postulati. Entropiyaning absolyut qiymatlarini hisoblash

Nernst gipotezasidan qator muhim xulosalar chiqadi, ularni tajribada tekshirish mumkin. Masalan, Nernst bo'yicha, ideal kristall moddalar uchun:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dQ}{dT} \right) = 0, \text{ ammo } \frac{dQ}{dT} = -\Delta C \quad (\text{II.76})$$

ya'ni kondensatsiyalangan sistemalarda kimyoviy jarayonlar $T=0$ da issiqlik sig'imining o'zgarishsiz boradi: $\Delta C=0$. Buning ma'nosi shuki, absolyut nolga issiqlik sig'implari additiv kattalikdir va ushbu sharoitlarda Neyman va Koppning qoidasiga (molekulyar issiqlik sig'imi atom issiqlik sig'implarining yig'indisiga teng) rioya qilinadi. Nernst faqatgina $\Delta C=0$ emas, balki S_V va C_p lar ham kondensatsiyalangan sistemalarda $T=0$ da nolga teng bo'lishi kerak, degan fikrni taklif qildi. Oxirgi taklif tajribada tasdiqlangan va issiqlik sig'imining kvant nazariyasiga ham zid emas. Bu esa, Nernst gipotezasini kvant nazariyasi yordamida asoslash mumkin ekanligini ko'rsatadi. $\lim_{T \rightarrow 0} C_V = \lim_{T \rightarrow 0} C_p = 0$ degan xulosadan Nernst absolyut nol haroratga yetishish mumkin emasligini aytadi (unga juda yaqin kelish mumkin).

Nernst gipotezasining juda ham muhim xulosasi, yuqorida ta'kidlaganimizdek, $\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dW}{dT} \right) = 0$ ekanligidir. $\frac{dW}{dT} = \Delta S$ bo'lgani uchun $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$ bo'ladi, demak, $T=0$ da kondensatsiyalangan

bug'ga aylanishidagi entropiyaning ortishi ($\lambda_{bug'l.}$ – yashirin bug'lanish issiqligi atamasi ham hozir qo'llanilmaydi), beshinchisi – bug'ni $T_{bug'l.}$ dan berilgan T gacha qizdirilgandagi entropiyasining ortishi (C_{psuyuq} – bug'ning issiqlik sig'imi). Fazaviy o'tishdagi entropiyaning ortishi (suyuqlanish va qaynash) termodinamika 2-qonunining tenglamasidan hisoblanadi, chunki fazaviy o'tish haroratlarida jarayon termodinamik qaytar o'tadi.

Hozirgi vaqtda (II.80) tenglamadan turli moddalar entropiyalarining absolyut qiymatlari $\text{kal}/(\text{g-mol.grad})$ larda (entropiya birliklarida) hisoblangan.

Nernstning gipotezasidan $T = 0$ da

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = 0 \quad (\text{II.81})$$

ekanligi kelib chiqadi.

Boshqa kattaliklarning (masalan, kengayishning) harorat koeffitsiyentlari ham nol qiymatlarni qabul qiladi. Nernst gipotezasining barcha xulosalari tajribada tasdiqlanganligi sababli, uni **Nernstning issiqlik qonuni** deyishadi. Ushbu qonun kimyoviy reaksiyalarning muvozanat konstantalarini hisoblashda alohida ahamiyatga egadir.

II.9. Muvozanat konstantalarini hisoblash usullari

Vant-Goffning kimyoviy reaksiyaning izobarik tenglamasi $\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H}{RT^2}$ o'zgarmas umumiy bosimda muvozanat konstantasining haroratga bog'liqligini ko'rsatadi.

Ushbu tenglama

$$K_p = e^{-\Delta G / RT}$$

(yoki $\Delta G = -RT \ln K_p$) tenglamadan kelib chiqqan bo'lishiga qaramasdan, kimyoviy termodinamikaning asosiy tenglamalari qatoriga kiritilgan.

Muvozanat konstantasining haroratga bog'liqligi ko'p hollarda juda kuchli ifodalanadi. Bunday dalillar kimyoviy ta'sirlashuvlar ta'sirlashayotgan moddalarning tabiatigagina bog'liq, degan avvalgi tushunchalarni tubdan o'zgartirib yubordi, bu esa kimyoviy termodinamika yutuqlarining yaqqol ifodasi bo'ldi. Termodinamikaning tenglamalari moddalarning ma'lum reaksiyalarga kirishish qobiliyati ularning tabiatidan tashqari jarayonlarni olib borish sharoitlariga (harorat va bosim) bog'liqligini miqdoriy jihatdan ifodalaydi. Agar reaksiyani olib borish sharoitlari ko'rsatilmagan bo'lsa, moddaning kimyoviy xossalari bilan bog'liq bo'lgan kimyoviy reaksiyaga kirish qobiliyati haqidagi tushunchalar hech qanday ma'noga ega bo'lmasdan qoladi. Kimyo uchun juda ham muhim bo'lgan bunday xulosa termodinamikani nazariy kimyoning zaruriy tarkibiy qismiga aylantirdi.

Termodinamik ma'lumotlar asosida muvozanat konstantasini bir necha usullarda hisoblash mumkin. Agar T harorat va ΔG° kattaligi ma'lum bo'lsa, hisoblash uchun $\Delta G^\circ_T = -RT \ln K_p$ tenglamaning o'zi kifoyadir. Ammo bunday ma'lumotlar ayrim haroratlarda uchun bo'lmasligi mumkin. Bunday hollarda Vant-Goffning izobarik tenglamasini integrallash yo'lidan boriladi. K_p kattaligining biror haroratdagi qiymati ma'lum bo'lib, uning boshqa bir haroratdagi qiymatini aniqlash kerak bo'lgan hollarda Vant-Goff tenglamasini integrallash zarurdir. Bunday hisoblar uchun biror haroratda reaksiyaning issiqlik effektini, reagentlarning issiqlik sig'imlarini va ularning haroratga bog'liqligini bilish kerak. Bunday hisob-kitoblar juda ham uzun va ko'p vaqtni talab qiladi. Ular M.I.Tyomkin va L.A.Shvarsmanlar tomonidan taklif qilingan

maxsus yordamchi jadvallarni qo'llash tufayli ancha soddalash-tirilishi mumkin. Bu jadvallar ΔH^0_{298} va ΔS^0_{298} kattaliklar va issiqlik sig'implarining haroratga bog'liqligi ma'lum bo'lsa, reaksiya erkin energiyasining o'zgarishini hisoblash imkoniyatini beradi. Vant-Goff tenglamasini integrallash amaliy nuqtai nazardan qulaydir. Avval bu usuldan juda keng foydalanilgan. Ammo oxirgi vaqtda muvozanat konstantalarining aniq hisoblarini boshqa yo'l bilan olib borishni afzal ko'rishadi.

Reagentlarning issiqlik sig'implarini ifodalaydigan murakkab polinomlar o'rniga termodinamik funksiyalarning standart jadval-laridan keng foydalaniladi. Bu hollarda muvozanat konstantalarini hisoblashda boshlang'ich $\Delta G^0_T = -RT \ln K_p$ tenglamaning o'zi kifoyadir. Hisoblarni o'tkazish uchun zarur bo'lgan Gibbsning standart energiyasi $G^0_T = H^0_T - TS^0_T$ standart H^0_T yoki S^0_T larga nisbatan haroratga kuchliroq bog'liq. Bu esa oraliq haroratlar uchun hisoblarni o'tkazishda noqulayliklarni keltirib chiqaradi. Shu sababli hozirgi vaqtda ma'lumotnomalardagi jadvallarda Gibbs energiyasi o'rniga keltirilgan Gibbs energiyasi:

$$\Phi = -\frac{G^0_T - H^0_0}{T} \quad (\text{II.82})$$

yoki

$$\Phi = -\frac{G^0_T - H^0_{298}}{T} \quad (\text{II.83})$$

ning (haroratlarning 0 dan 298 K gacha oralig'idagi tajribaviy ma'lumotlar bo'lmaganda) qiymatlari beriladi.

II.10. Muvozanat konstantasini Tyomkin va Shvarsman usulida hisoblash

Kimyoviy reaksiyalarning muvozanat konstantasini taqribiy hisoblash uchun Tyomkin va Shvarsman usulidan foydalansa

bo'lad. Bu usulda entropiya S_{298}^0 va entalpiya ΔH_{298}^0 larning standart qiymatlaridan foydalanib, standart sharoitdagi izobarik potensialning yuqori haroratlardagi o'zgarishi quyidagi tenglamadan topiladi:

$$\Delta G^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT + \int_{298}^T \Delta C_p dT = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (\text{II.84})$$

Bu tenglamaning oxirgi a'zosini issiqlik sig'imining haroratga qarab o'zgarishini $\Delta C_p = \varphi(T)$ ko'rsatuvchi tenglamadan foydalanib aniqlaymiz:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \frac{\Delta c'}{T^2} \quad (\text{II.85})$$

Bu tenglamani (II.84) tenglamaga qo'yib, integrallaganimizdan so'ng quyidagi tenglamani keltirib chiqaramiz:

$$\Delta G^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 - (M_0 \Delta a + M_1 \Delta b + M_2 \Delta c + M_{-2} \Delta c') T \quad (\text{II.86})$$

M_0, M_1, M_2, M_{-2} larning qiymatlarini Tyomkin va Shvarsmanlar aniqlashgan va bu qiymatlar ma'lumotnomada berilgan. (II.86) tenglamada:

$$M_0 = \ln \frac{T}{298,2} - 1 + \frac{298,2}{T}; \quad (\text{II.87})$$

$$M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298,2^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298,2^n}{n} \quad (\text{II.88})$$

bu yerda $n=1, 2$ va -2 ga teng.

Kimyoviy reaksiyaning muvozanat konstantasini $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p$ tenglamadan topamiz: $\ln K_p = -\frac{\Delta G_T^0}{RT}$ yoki yuqoridagi tenglamalarni e'tiborga olsak, quyidagi ifodani olamiz:

$$\lg K_p = -\frac{G_T^0}{T} * \frac{1}{2,303 * R} = -\frac{\Delta G_T^0}{4,575 T} = \frac{1}{4,575} * \left[\frac{\Delta H_{298}^0}{T} - \Delta S_{298}^0 - (\Delta a_0 M_0 + \Delta b_1 M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2}) \right] \quad (\text{II.89})$$

II.11. Nernstning issiqlik teoremasi va Plank postulati asosida muvozanat konstantasini hisoblash

Muvozanat konstantasini hisoblash uchun entropiyaning absolyut qiymatlari S^0 ni Plank postulatidan aniqlab, ΔS^0 topiladi va reaksiyaning issiqlik effekti ΔH^0 Gess qonunidan aniqlanadi:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

yoki

$$\lg K_p = \frac{Q_p^0}{4,575T} + \frac{\Delta S^0}{4,575} \quad (\text{II.90})$$

Hozirgi vaqtda kimyoviy muvozanatni hisoblashda termodinamik funksiyalarning standart jadvallardan keng foydalaniladi ($T=298,18 \text{ K}$, $p=1 \text{ atm}$; moddaning barqaror agregat holati). Muvozanat konstantasini Gibbs energiyasining funksiyasidan $(G_T^0 - H_0^0)/T$ foydalanib hisoblanadi:

$$\lg K_p = -\frac{1}{4,575} \left[\left(\frac{G_T^0 - H_0^0}{T} \right) + \frac{\Delta H_0^0}{T} \right] \quad (\text{I.91})$$

(II.91) tenglama (II. 90) dan kelib chiqadi:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \left(\frac{-G^0 - H^0}{RT} \right) = -\frac{1}{R} \left[\left(\frac{G^0 - H^0}{T} \right) + \frac{\Delta H^0}{T} \right] \quad (\text{II.92})$$

$$\lg K_p = -\frac{1}{2,303 \cdot 1,98} \left[\left(\frac{G^0 - H^0}{T} \right) + \frac{\Delta H^0}{T} \right] = -\frac{1}{4,575} \left[\left(\frac{G^0 - H^0}{T} \right) + \frac{\Delta H^0}{T} \right] \quad (\text{II.93})$$

Ma'lumotnomalarda $(G^0 - H^0)/T$ ning qiymatlari spektroskopik usullarda aniqlanib, jadvallarda berilgan. Ushbu jadvallarda moddalarning standart holatdagi ($298,16 \text{ K}$, $p=1 \text{ atm}$) termodinamik tavsiflari yuqori aniqlikda keltirilgan. Moddaning agregat holati va uning polimorf modifikatsiyasi ko'rsatilgan tashqi sharoitlarda

barqaror bo'lishi kerak (masalan, suv – suyuq, yod – kristall, oltingururt – rombik). Ergan moddalar standart holati uchun konsentratsiya $C=1\text{ mol/l}$ bo'lgan holat qabul qilinadi. Standart holatda gazlar va eritmalar ideal deb hisoblanadi.

Odatda, standart jadvallarda standart holatdagi oddiy moddalardan 1 g-mol ushbu moddaning hosil bo'lishidagi entalpiyaning ortishi ΔH° kkal/mol larda beriladi. Masalan, jadvalda $\text{CO}_2(\text{g})$ uchun keltirilgan $\Delta H^\circ = -94,05$ qiymat 1 g-mol gazsimon CO_2 ning entalpiyasi boshlang'ich moddalar (1 g-mol uglerod va 1 g-mol kislorod) entalpiyalarining yig'indisidan $94,05\text{ kkal}$ ga kam ekanligini ko'rsatadi. Standart holatdagi oddiy moddalar uchun ΔH° nolga teng ekanligi o'z-o'zidan ko'rinib turipti (ammo standart bo'lmagan holatda $\Delta H^\circ \neq 0$). Harorat 25°S va $p=\text{const}$ bo'lganda moddaning elementlardan hosil bo'lish issiqlik effekti entalpiya bilan $\Delta H = -Q_p$ munosabat orqali bog'langan. ΔH° kattaliklar termokimyoviy ma'lumotlardan hisoblanadi.

Standart jadvallarda standart holatdagi elementlarda 1 g-mol ushbu moddaning hosil bo'lishida izobar termodinamik potensialning ortishi ΔG° ham kkal/mol larda keltiriladi. Elementlar uchun standart holatda $\Delta G^\circ = 0$. ΔG° ning qiymatlari turli usullarda hisoblanadi: statistik usulda; entropiyalar va entalpiyalarning o'zgarishidan; muvozanat konstantalari bo'yicha – tajribaviy ma'lumotlardan va reaksiyani termodinamik qaytar o'tkazish mumkin bo'lsa (masalan, galvanik elementlarda) – tajriba asosida. Jadvallarning boshqa variantida bevosita o'lchanishi mumkin bo'lgan $H_T^\circ - H_0^\circ$ va $G_T^\circ - G_0^\circ$ larning qiymatlari keltiriladi (bu yerda H_0° va G_0° lar $T=0$ dagi moddaning entalpiyasi va izobar potentsiali).

Standart jadvallarda standart holatdagi moddalar entropiyasining absolyut qiymatlari S° ham keltiriladi. Entropiyani kal/(g-mol-grad) larda entropiya birliklarida (*e.b.*) ifodalanadi.

Barcha moddalar uchun S° kattaligi musbatdir, ΔS° esa musbat va manfiy bo'lishi mumkin. S° ning qiymatlari spektral ma'lumotlardan statistik yoki Plank postulati asosida hisoblanadi. Termodinamik funksiyalarning standart jadvallaridan foydalanib, qator hisoblarni katta aniqlikda bajarish mumkin. Termodinamik kattaliklarning standart jadvallaridan foydalanib, xohlagan reaksiya-ning issiqlik effekti $-\Delta H^\circ = -Q_p$ yoki izobar potensialning o'zgarishi $-\Delta G^\circ$ ni aniqlash mumkin. Ushbu kattaliklardan $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$ tenglama bo'yicha muvozanat konstantalarini hisoblashda foydalaniladi. ΔG° ning qiymatlari turli jarayonlarning borish yoki bora olmasligi haqida sifat jihatdan xulosalar qilishga imkoniyat beradi. Agar ΔG° manfiy qiymatlar qabul qilsa, $\ln K_p > 1$ va reaksiya katta unum bilan boradi (muvozanat chapdan o'ngga siljigan). Aksincha, ΔG° ning musbat qiymatlari muvozanatning o'ngdan chapga kuchli siljiganini ko'rsatadi ($\ln K_p < 1$) va reaksiya bormaydi.

Reaksiya borishining termodinamik imkoniyati (ΔG° ning manfiy qiymatlari) reaksiya amalda, albatta, borishi shartligini isbotlamaydi. Haqiqatdan ham, shu onda ΔG° ning manfiy qiymati kattaroq bo'lgan qandaydir boshqa jarayon borishi mumkin. Reaksiya kinetik qiyinchiliklar tufayli (jarayonning faollanish energiyasi katta) ham amalga oshmasligi mumkin. $\Delta G^\circ \approx 0$ bo'lganda reaksiya qaytar va tashqi sharoitlarning o'zgarishi K_r ga katta ta'sir qiladi. ΔG° ning qiymatlarini kimyoviy birikmalar barqarorligini sifat jihatdan baholashda ham qo'llash mumkin. Birikma hosil bo'lishida izobar potensial ΔG° qanchalik keskin kamaysa, ushbu birikma shunchalik mustahkamdir. ΔG° ning katta musbat qiymati, aksincha, ushbu moddaning oson parchalanishidan guvohlik beradi.

Standart jadvallardan Q_p va K_p ning qiymatlarini faqat standart sharoitlar uchun hisoblash mumkin. Boshqa haroratlar hamda

bosimlardagi Q_p va K_p ning qiymatlarini aniqlash uchun yuqorida ko'rib chiqilgan termodinamik tenglamalardan foydalaniladi. Oxirgi vaqtda standart jadvallar tuzish uchun termodinamik funksiyalarni hisoblashda statistik usullardan tobora kengroq foydalanilmoqda, chunki ushbu usullar bevosita tajribaviy o'lchashlarga nisbatan aniqroq natijalar olish imkoniyatini bermiqda.

“Kimyoviy muvozanat” bobi bo'yicha nazorat savollari

1. Kimyoviy muvozanatning qanday belgilari mavjud?
2. Kimyoviy muvozanatning qanday qonunlari bor?
3. “Tezlik konstantasi” tushunchasi nimani anglatadi?
4. Muvozanat konstantasining ma'nosi nima?
5. Turli muvozanat konstantalari orasida qanday bog'liqlik bor?
6. Kimyoviy muvozanat termodinamik jihatdan qanday asoslanadi?
7. Kimyoviy reaksiyaning izobarik tenglamalari qanday?
8. Kimyoviy reaksiyaning izoxorik tenglamalarini yozing.
9. Entropiyaning absolyut qiymatlarini aniqlash mumkinmi?
10. Muvozanat konstantalari qanday hisoblanadi?
11. Tyomkin va Shvarsman usulini tushuntiring.
12. Plank postulatidan muvozanat konstantasini hisoblash mumkinmi?
13. Nernstning issiqlik teoremasidan muvozanat konstantasi qanday hisoblanadi?
14. Termodinamik funksiyalarning standart qiymatlaridan foydalanib, muvozanat konstantasini hisoblash mumkinmi?

III BOB. STATISTIK TERMODINAMIKA

Har qanday sohaning vujudga kelish davri bo'lgani kabi "Fizikaviy kimyo" fani ham o'z tarixiga ega. XVIII asrning o'rtalariga kelib turli kimyoviy jarayonlarni o'rganishda fizika qonuniyatlaridan keng foydalanila boshlandi. Shu davr oraligida taniqli rus olimi M.V. Lomonosov ayni sohada yig'ilgan ma'lumotlar va o'zi tomonidan o'tkazilgan tajribalarga asosan birinchi marotaba 1752-yilda Moskva universitetida alohida kurs sifatida "Fizikaviy kimyo" fanidan ma'ruzalar o'qiy boshladi. Hozirgi kunda "Fizikaviy kimyo" fani nazariy rivojlanish davridadir. Bu fanning rivojlanish davrini shartli ravishda uch davrga bo'lish mumkin.

Birinchi davr – yaratilish davri bo'lib, XVIII asr o'rtalaridan boshlab, XIX asrning o'rtalarini o'z ichiga oladi. Shu davrga to'g'ri keladigan fandagi yutuqlar bu – atom-molekulyar ta'limotning (1800) yaratilishi Energiyaning saqlanish qonuni (1840), kimyoviy reaksiyalardagi miqdoriy bog'liqliklarning yaratilishidir. Shu bilan birga, bu davrda "fizikaviy kimyo" fanining yo'nalishlari bo'lgan elektrokimyo, termokimyo, kimyoviy muvozanat va boshqalar rivojlana boshladi.

Ikkinchi davr – "fizikaviy kimyo" fanining alohida fan sifatida tanilgan davridir (XIX asrning 70-yillaridan 1913-yillar oralig'i). Bu davrda eritmalar haqidagi qonuniyatlarning yaratilishi, kimyoviy muvozanat nazariyasining mukammallashtirilishi hamda "Fizikaviy kimyo" fanining yo'nalishlarini birlashtirgan kimyoviy termodinamikaning rivojlanishi katta ahamiyatga ega bo'ldi. Bu davr **klassik davr** deb ham ataladi.

Uchinchi davr – bu zamonaviy davrdir. Bu davrda moddalarning tuzilishini, reaksiyaga kirishish qobiliyatini o'rganish va boshqalarda kvant mexanikasiga asoslangan holda o'rganish davriga

to'g'ri keladi. Natijada, "Fizikaviy kimyo" fanining yangi yo'nalishlari – kvant kimyosi va statistik termodinamika fanlari paydo bo'ldi.

"Fizikaviy kimyo" fani va uning tarmoqlarining rivojlanishida chet ellik olimlar bilan bir qatorda yurtimiz olimlarining ham hisssasi katta.

Muvozanat holatida moddalar xossalarini ikki nuqtai nazardan qarash mumkin: makroskopik va mikroskopik nuqtai nazardan. Termodinamik tushuncha bo'yicha, makroskopik nuqtai nazardan ko'p sonli molekulalarning tabiati bosim, harorat, issiqlik almashinuvi va bajarilgan ish miqdori orqali ifodalaniladi. Mikroholat nuqtai nazaridan esa kvant mexanikasi va klassik mexanika asoslariga suyangan holda ayrim molekulalarning tabiatini o'rganish orqali shu molekulalarning tuzilishini va boshqa molekulalar bilan o'zaro ta'sirlanishni o'rganish tushuniladi.

Termodinamika qonunlarini biz, dastlab, molekulalarning xossalariga bog'lamagan holda o'rganganmiz. Shuning uchun ham "Statistik termodinamika" fani materiya bilan molekula, atom, elektron va ion xossalari o'rtasidagi bog'lanishni o'rganish yo'lida rivojlandi. Bu fan molekulalarning xossalariga asoslangan holda termodinamik xossalariga o'tish imkonini berdi va mikroskopik mexanika bilan makroskopik termodinamika orasida vositachilik vazifasini bajaradi.

Statistik termodinamika XIX asr oxirlarida vujudga kelgan fan bo'lib, uning ko'zga ko'ringan namoyandalari Bolsman, Maksvel, Gibbs va boshqalardir. Bu fan termodinamika qonunlarini yana ham chuqurroq tushuntirib, u orqali issiqlik, ish, harorat, qaytar jarayonlar va holat funksiyalarining boshqa tomonlarini ko'rsatib beradi.

III.1. Mikroholat va tartibsizlik

Sistemaning mikroholati deb, zarrachalarni fazoda joylashishlari va ular o'rtasidagi energiya taqsimotlari majmuasiga aytiladi. Berilgan termodinamik holatlar uchun (ya'ni ma'lum miqdordagi zarrachalar uchun berilgan harorat, bosim va hajmda) zarrachalar soniga bog'liq holda ko'p miqdorda mikroholatlar mavjud bo'ladi.

Statistik termodinamikaning asosiy ifodalaridan biri "mikroholatlar" tushunchasini biz ikkita misol yordamida tushuntiramiz. Birinchisi – gazning bir idishdan ikkinchisiga tarqalishi va ikkinchisi kichik ideallashtirilgan kristallar atomlari o'rtasida energiyani energiya pog'onalari bo'yicha taqsimlanishi orqali. Bu misollarimizning asosiy ma'nosi shundan iboratki, molekulalarning katta guruhlarini bir qancha mikroholatlarda mavjud bo'lishi mumkin va ular muvozanatga intiladilar, chunki muvozanat – bu mikroholatlari eng ko'p bo'lgan termodinamik holatdir.

Ichi gaz bilan to'ldirilgan bir idish jo'mrak orqali, ikkinchi shunday havosi so'rib olingan idish bilan ulangan sistemani ko'rib chiqamiz. Kvant mexanikasi nuqtai nazaridan, idishdagi gaz mikroholatini aniqlash uchun berilgan bosim va haroratda ko'p miqdordagi kvant sonlaridan foydalanish kerak bo'ladi.

Jo'mrak ochilgandan so'ng gaz birinchi idishdan ikkinchi idishga o'ta boshlaydi, chunki mikroskopik nuqtai nazardan, gaz molekulalari ikkinchi idishga o'tishi bilan ular uchun yangi sharoitda yangi qulay mikroholatlar amalga oshadi. Agarda alohida olingan molekula yangi hajmga o'tsa, u holda uning uchun mikroholatlar soni ikki barobarga ko'payadi, chunki molekula birinchi idishda qancha mikroholatga ega bo'lgan bo'lsa, ikkinchi idishda ham shuncha mikroholatga ega bo'ladi. Gaz molekulalari yangi hajmda barcha mumkin bo'lgan mikroholatlarga ega

Kristallardagi taqsimotlarni o'rganayotganimizda bizni qaysi bir atom qanday miqdordagi kvantga ega ekanligi qiziqitirmay, balki nechta atom 1,2,3,... kvant energiyasiga ega ekanligi qiziqtiradi.

III.1-jadval

Uch atomli kristallarda energiya pog'onalarining o'rtacha joylashish tartibi

Pog'onalar	Pog'onalardagi atomlar soni	N_i	N_i (Bolsman taqsimoti bo'yicha)
0	12	1,2	1,896
1	9	0,9	0,699
2	6	0,6	0,252
3	3	0,3	0,094
4	0	0	0,035
Umumiy soni		3	3

III.1-rasm va III.1-jadvalda har xil pog'onadagi atomlar soni ko'rsatilgan. Turli energetik holatdagi atomlarning o'rtacha taqsimlanish soni N_i har bir energetik holatdagi atomlar sonini umumiy atomlar soniga nisbati orqali topiladi. Jami mikroholatlar soni 10 taga teng.

Odatda, o'rtacha joylashish tartibini topish uchun quyidagi Bolsmanning taqsisot tenglamasidan foydalaniladi:

$$N_i = N \frac{e^{-E_i/kT}}{\sum e^{-E_i/kT}} \quad (III.3)$$

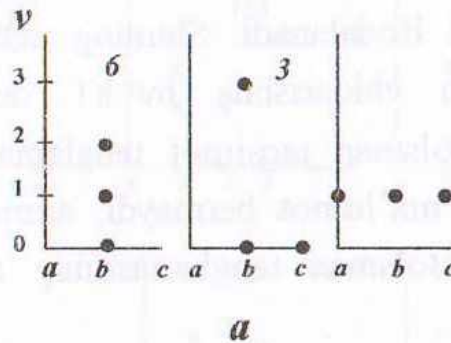
Bunda: N_i – i energetik holatning o'rtacha taqsimlanish soni;

N – kristalldagi zarrachalarning umumiy soni;

E – i energetik holatning energiyasi.

III.1 dan kristalldagi atomlarning tebranma harakat energiyasini (III.3) ga qo'ysak, quyidagi hosil bo'ladi:

$$N_i = N \frac{e^{-V_i h\nu/kT}}{\sum e^{-V_i h\nu/kT}} \quad (\text{III.4})$$



III.2-rasm. 3 va 5 atomli kristallar anomlari o'rtasida uchta va beshta energiya kvantining taqsimoti (umumlashgan ko'rinishi)

(III.3) va (III.4) tenglamalardan foydalanayotganda haroratni shunday tanlash kerakki, u $h\nu=kT$ tengligini qoniqtirishi kerak. Agarda shu shart bajarilsa, (III.4) tenglama quyidagi ko'rinishga keladi:

$$N_i = N \frac{e^{-V_i}}{\sum e^{-V_i}} \quad (\text{III.5})$$

Hisoblashlar natijasiga ko'ra, $\sum e^{-V_i}=1.582$ ekanligi aniqlangan. Agarda bu qiymatni o'z o'rniga qo'ysak va kristalldagi atomlar soni 3 ga teng ekanligini hisobga olsak,

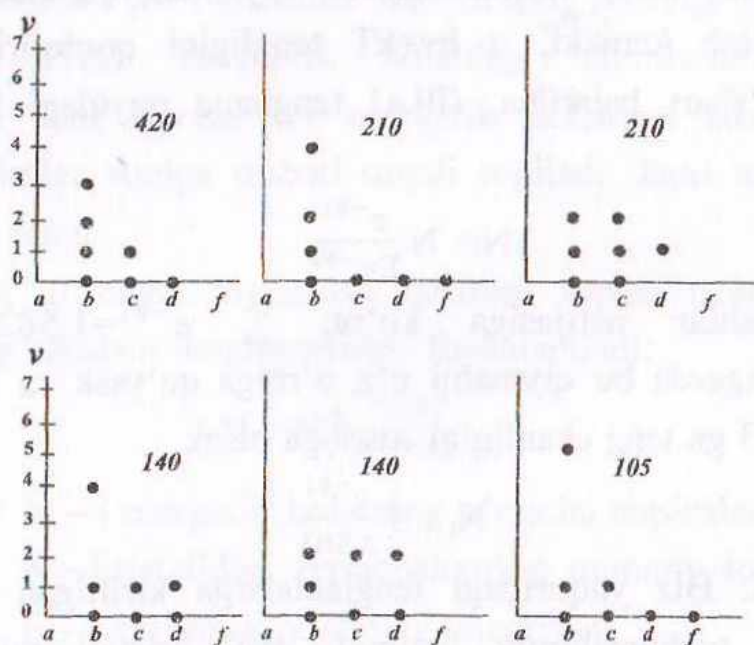
$$N_i = 3 \frac{e^{-V_i}}{1.582} \quad (\text{III.6})$$

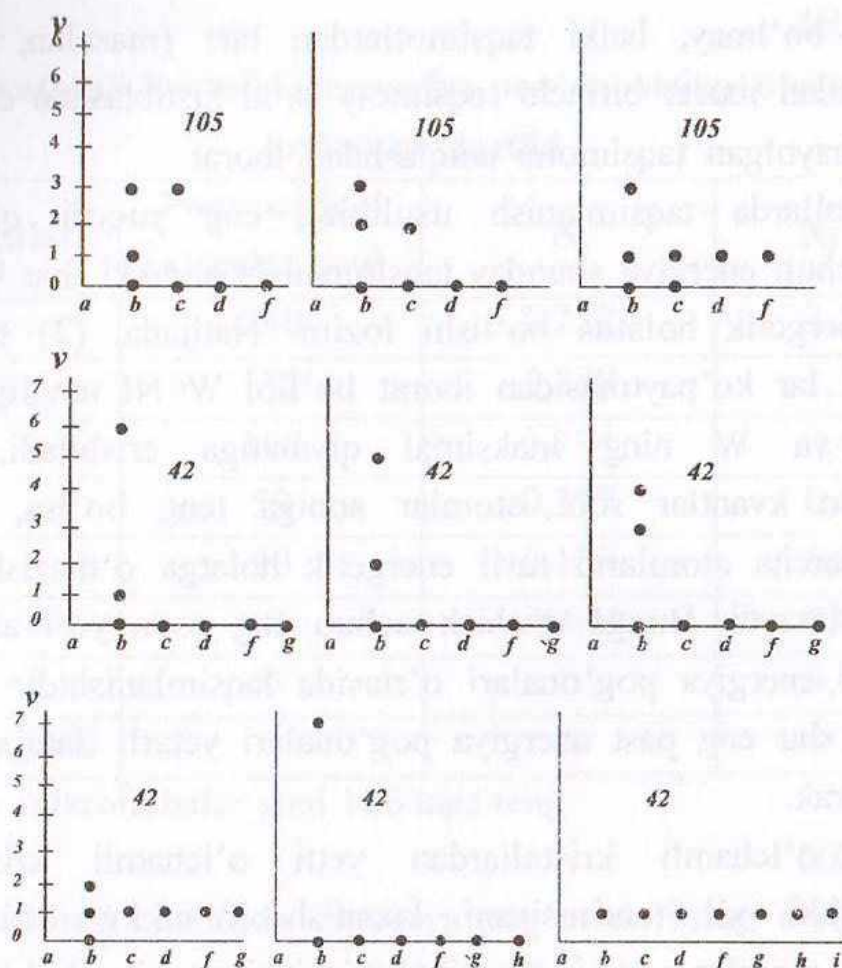
hosil bo'ladi. Biz yuqoridagi tenglamalarga kiritilgan natijalarga ko'ra shuni tushunishimiz lozimki, ayni kristall mikroholatini hisoblash vaqtida haroratga nisbatan aniq bo'lmagan taxminlarga

asoslangan. Chunki kristallning umumiy energiyasi $Nh\nu$ ga teng bo'lganligi sababli termodinamika qonunlariga asosan kristall energiyasi NkT orqali ifodalanadi. Shuning uchun ham yuqoridagi tenglamalarni keltirib chiqarishda $h\nu=kT$ deb olingan. Shuni ta'kidlash lozimki, Bolsman taqsimot tenglamasi kichik o'lchamli kristallar uchun aniq ma'lumot bermaydi, ammo kristall o'lchami oshib borishi bilan Bolsman tenglamasining aniqligi ham oshib boradi.

Agarda yuqorida keltirilgan hisoblashlar ideallashtirilgan besh atomli kristall atomlari o'rtasida beshta kvant energiyasini taqsimlanishi uchun qo'llansa, umumiy mikroholatlar soni 126 ga teng ekanligini ko'rish mumkin (III.2-rasm, a). Biz bu mikroholatlarni alohida yozib o'tirmay, balki har bir taqsimot turi bo'yicha umumiy mikroholatlar soni W ni aniqlash mumkin. (III.6) dan kelib chiqqan holda besh atomli kristall uchun quyidagini yozish mumkin:

$$N_i = 5 \frac{e^{-\epsilon_i}}{1.582} \quad (\text{III.7})$$





III.3-rasm. Yetti atomli kristall atomlari o'rtasida yettita energiya kvanti taqsimoti

Besh atomli kristalldan yetti atomli kristallga o'tilganda, III.3-rasmdan ko'rinib turibdiki, umumiy mikroholatlar soni keskin ortganligini, ya'ni $\sum W_i = 1716$ ekanligini ko'rish mumkin.

Yetti atomli kristall uchun energiyaviy holatlar bo'yicha o'rtacha taqsimot quyidagicha ifodalanadi:

$$N_i = 7 \frac{e^{-V_i}}{1.582} \quad (III.8)$$

Biz yuqorida qayd qilganimizdek, III.3-jadvalda keltirilgan ma'lumotlar $h\nu = kT$ tengligini hisobga olgan holda keltirilgan. Bu ma'lumotlarni keltirishdan asosiy maqsad Bolsman taqsimotini ko'p atomli kristallar uchun yanada aniq natija berayotganligini

ko'rsatish bo'lmay, balki taqsimotlardan biri (masalan, 420 ta mikroholatdan iborat birinchi taqsimot) N_i ni hisoblashda eng katta hissa qo'shayotgan taqsimotni aniqlashdan iborat.

Kristallarda taqsimlanish usulining eng yuqori qiymatiga erishish uchun energiya shunday taqsimlanishi kerakki, har bir atom boshqa energetik holatda bo'lishi lozim. Natijada, (2) tenglama maxraji $1!$ lar ko'paytmasidan iborat bo'lib, $W=N!$ tengligiga ega bo'linadi va W ning maksimal qiymatiga erishiladi. Lekin berilayotgan kvantlar soni atomlar soniga teng bo'lsa, mavjud energiya barcha atomlarni turli energetik holatga o'tkazish uchun yetarli bo'lmaydi. Bunga erishish uchun eng oson yo'l atomlarni eng kichik energiya pog'onalari o'rtasida taqsimlanishidir va, o'z navbatida, shu eng past energiya pog'onalari yetarli darajada ko'p bo'lishi kerak.

Uch o'lchamli kristallardan yetti o'lchamli kristallarga o'tishda ikki xil tendensiyaning kuzatish mumkin: birinchidan, kristalldagi atomlar sonining oshib borishi bilan mikroholatlar soni keskin ortib boradi, ikkinchidan esa, kristallarning o'lchamligi oshib borishi bilan boshqalariga nisbatan ustun bo'lgan taqsimotga mos ravishdagi mikroholatning ulushi oshib boradi. Ayni kuzatilgan tendensiyalarni III.1-III.3-jadvallarda keltirilgan ma'lumotlarni o'zaro taqqoslash orqali yaqqol ko'rish mumkin.

III.2-jadval

Besh atomli kristallda energiya pog'onasining o'rtacha
joylashish tartibi

Pog'onalar	Pog'onadagi atomlar soni	N_i	$N_i(B)$
0	280	2,222	3,161
1	175	1,389	1,163
2	100	0,794	0,428
3	50	0,397	0,157
4	20	0,159	0,059
5	5	0,040	0,021
6	0	0	0,008
Umumiy soni		3	3

Jami mikroholatlar soni 126 taga teng.

III.3-jadval

Yetti atomli kristallda energiya pog'onalarining o'rtacha
joylashish tartibi

Pog'onalar	Pog'onadagi atomlar soni	N_i	$N_i(B)$
0	5544	3,231	4,425
1	3234	1,885	1,628
2	1764	1,028	0,599
3	1022	0,596	0,220
4	252	0,147	0,081
5	147	0,086	0,030
6	42	0,024	0,011
7	7	0,004	0,004
8	0	0	0,001
Umumiy soni		7	7

Jami mikroholatlar soni 1716 taga teng.

Yuqorida keltirilgan analiz usuli yana ham kattaroq bo'lgan kristallar uchun tatbiq qilinsa, taqsimotlardan birining boshqalariga nisbatan yanada ajralib qolayotganligini kuzatish mumkinligini va shuning uchun ham sistema o'z vaqtini shu taqsimotga mos keladigan mikroholatlar guruhi uchun sarf qilayotganligini kuzatish mumkin.

III.2. Ansambllar

Hali kvant mexanikasi paydo bo'lmashdan oldin Gibbs, Bolsman va boshqalar tomonidan klassik statistik mexanikaga asos solingan edi. Molekulalar kvant mexanikasi qonuniyatlariga bo'ysunganligi sababli klassik statistik mexanika yordamida ma'lum termodinamik kattaliklarni hisoblab topish mumkin emas edi. Lekin hozirgi kungacha zarrachalarning xossalari klassik nazariyalarga bo'ysungan hollardagina ularga statistik mexanika qonunlari qo'llab kelinmoqda. Biz, asosan, umumiy va nisbatan soddaroq bo'lgan va termodinamik kattaliklarni o'z ichiga olgan statistik termodinamika haqida to'xtalib o'tamiz.

Sistemaning eng sodda ko'rinishi sifatida bir xil molekulalardan iborat bir mol gazni olishimiz mumkin. Bunday sistemani ψ to'lqin funksiyasi orqali ifoda qilsa bo'ladi. Bu funktsiyani umumlashgan koordinatalar va vaqtni o'z ichiga olgan n ifodasining funksiyasi deb qarash mumkin. Agarda sistema muvozanat holatida bo'lsa, vaqt o'zgaruvchilar qatoriga kiritilmaydi va n ifodasi faqat koordinatalargagina bog'liq bo'lib qoladi. N miqdordagi mustaqil atomlar uchun asosiy elektron holatida $n = 3N$ bo'ladi. Mana shu o'rganilayotgan sistemada molekulalarning tebranma va aylanma harakatlari hisobga olinsa, N ta molekula uchun sistemaning erkinlik darajasi yana ham yuqori bo'ladi (agarda elektron qo'zg'alish sodir bo'lsa, n ning qiymati yana ham

kattaroq bo'ladi). Bundan ko'rinib turibdiki, bir mol gazni ifodalash uchun nihoyatda ko'p kvant sonlaridan foydalanish kerak bo'lar edi. Lekin keyingi qilingan xulosalardan kelib chiqqan holda barcha informatsiyalarni hisobga olish zarur emas. Barcha molekulalar sistemasini umumiy talqin qilish fikri katta ahamiyatga ega bo'lib, u o'zaro ta'sirlashib turgan barcha molekulalar sistemasini o'zaro bog'lanmagan (mustaqil) molekulalar sistemi deb qarashga imkon beradi.

Bir mol gazning termodinamik kattaliklarini hisoblash uchun hisoblanayotgan kattalikka har bir mikroholatlarni mavjud bo'lish ehtimolliklarini va ularni shu kattalikka qo'shayotgan hissasini bilish kerak bo'ladi.

Gibbs "ansambllar" tushunchasi orqali termodinamik kattaliklarni hisoblashda kerak bo'ladigan ifodalarni o'rtachalashtirish usulini ko'rsatib berdi. "Ansambllar" tushunchasini talqin qilish uchun V hajmli termostat bilan T haroratda muloqotda turgan N ta bir xil molekuladan iborat sistemani misol tariqasida olamiz. Agarda V , N va T kattaliklar aniq qiymatga ega bo'lsa, u holda ular sistemaning termodinamik holatini ifoda eta oladilar va boshqa termodinamik kattaliklar qiymatlarini ham baholay oladilar. Sistemaning makroholati aniqlangan bo'lsa ham, mikroholati aniq emas. Haqiqatdan ham keltirilgan termodinamik holatni qanoatlantiradigan juda ko'p miqdorda mikroholatlar mavjud (klassik yoki kvant mexanikasi nuqtai nazardan). Kvant mexanikasiga ko'ra mana shu mikroholatlarning har birini vaqtga bog'liq bo'lmagan Ψ to'lqin funksiyasi orqali ifodalash mumkin.

Ansambl deb, bir termodinamik yoki makroskopik nuqtai nazardan bir xil tabiatga ega bo'lgan, lekin har biri turli xil mikroholatda bo'lgan (ya'ni turli xil to'lqin funksiyasi Ψ ga ega bo'lgan) n ta sistemalarning tasavvur qilingan yig'indisiga aytiladi. O'rganilayotgan har bir holda ansamblni tashkil etayotgan

sistemalar bir xil V , N va T qiymatlariga ega. Termodinamik kattaliklar bo'yicha o'rtachalashtirib olinayotgan qiymatlarning aniq qiymati $n \rightarrow \infty$ sharti bajarilganda amalga oshadi.

Ansambllarning uch xil turi mavjud bo'lib, bular: mikrokanonik, kanonik va makrokanonik ansambllardir. Mikrokanonik ansamblda sistema ajratilgan bo'lib, bir xil V , N , E qiymatlariga ega bo'ladi. Makrokanonik ansambllarda sistemalar ochiq izotermik holatda bo'lib, bir xil V , T va zarrachalarning o'rtacha qiymatiga ega bo'ladilar.

Biz o'rganayotgan ansambl **kanonik ansambl** deb ataladi (III.4-rasm). Har bir katakcha (ansamblni tashkil etuvchi sistema) V hajmdan, N ta molekula va ansambl T haroratga ega bo'lgan termostat bilan muloqotda bo'lganligi sababli har bir katakcha turli qiymatga ega bo'lishi mumkin bo'lgan E_i energiyasiga ega bo'lish ehtimolligiga ega bo'ladi.

Dastlab, ansambldagi sistemaning o'rtacha energiyasini va bosimini hisoblashni ko'rib chiqamiz. Buni bajarish uchun sistematik mexikaning ikki postulati bilan tanishib chiqishimiz kerak.

V, N, E_1	V, N, E_2	V, N, E_3
V, N, E_4	V, N, E_5	V, N, E_6
V, N, E_7	V, N, E_8	V, N, E_9

III.4-rasm. n -sistemadan tashkil topgan kanonik ansambl (faqat 9 ta sistema keltirilgan)

Birinchi postulat: Vaqt birligi ichida o'rtachalashtirilgan energiya qiymati yoki bosim (yoki boshqa kattaliklar) ansambl bo'yicha olingan o'rtacha miqdorga $n \rightarrow \infty$ bo'lganda teng bo'ladi.

Ayni postulatga asosan ansamblning energiyasini yoki bosimini (yoki boshqa kattaliklarni) ularning ansambl bo'yicha turli kvant holatlaridagi qiymatlari va ayni kvant holatlarida

sistemalarning nisbiy xossalari ma'lum bo'lsa, hisoblab topish mumkin.

Kanonik ansamblidagi sistemalar berilgan V , N va T qiymatlariga mos ravishda mavjud bo'lishi mumkin bo'lgan kvantomexanik holatlar bo'yicha turli usullar bilan taqsimlanishi mumkin. Ansambl sistemalarini alohida kuzatish mumkin deb hisoblagan holda ular energetik holatlar bo'yicha quyidagicha joylashgan ekanligi aniqlangan bo'lsin:

Energiya	E_1	E_2	E_3	...	E_i
Shu energiyaga ega bo'lgan sistemalar soni	N_1	N_2	N_3	...	N_i

Ayni taqsimotda sodir bo'lishi mumkin bo'lgan energetik holatlar E_i ning xususiy qiymatlari oshib borish tartibida joylashgan. Bu jadval ansambl haqida to'liq tasavvurga ega bo'lish imkonini bera olmaydi, u ansamblning qaysi sistemalari qanday mikroholatlarga ega bo'lishini ko'rsatmay, balki har biri bironta energiya qiymatini qabul qilishi mumkin bo'lgan sistemalar soninigina ko'rsatadi. Sistemaning termodinamik kattaliklarini aniqlash uchun ansamblni to'liq bayon etish shart emas. Ansambl bo'yicha o'rtachalashtirilgan bu kattaliklar har bir kvant holatidagi ansambl a'zolari soniga bog'liq bo'lib, ansamblning qaysi bir a'zosi qanday holatda bo'lganligiga bog'liq emas. Ansambl tarkibidagi alohida olingan sistema mavjud har qanday energiyaga ega bo'lishi mumkin, lekin ayni taqsimot ansambl uchun quyidagi tengliklarni qanoatlantirishi lozim:

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

$$\sum N_i E_i = \mathcal{E} \quad (\text{III.10})$$

Bunda: N – ansambldagi sistemalarning umumiy soni, $\mathcal{E}$ – ansamblning umumiy energiyasi.

Ansambldagi ma'lum energiyaga yoki bosimga ega bo'lgan sistemalar sonini topish uchun boshqa postulat kerak bo'ladi.

Ikkinchi postulat: ajratilgan sistemada ma'lum miqdordagi zarrachalar soni, hajmi va energiyasiga mos keladigan barcha mavjud kvant holatlari teng ehtimollikka ega. Bu – **aprior (dalilsiz) ehtimolliklar tengligi prinsipi** (yoki teng taqsimlanish prinsipi) deb ataladi.

Umuman olganda, ansamblni NV hajmga va to'liq $\mathcal{E}$ energiyaga ega bo'lgan NN miqdordagi zarrachalardan tashkil topgan ajratilgan sistema deb qaralsa bo'ladi. Ikkinchi postuladni ayni ajratilgan sistemaga tatbiq qilinishi shuni ko'rsatadiki, ansamblning barcha kvantomexanik holatlari, umuman olganda, teng ehtimollikka ega degan so'zdir. Endi bu qilingan tahlilni $E_1, E_2, \dots$ lar ma'lum deb hisoblagan holda, turli energiyali eng yuqori ehtimollikka ega bo'lgan N_i sistemalar sonini topishda foydalanilsa bo'ladi. Ansamblning holatini o'rganish shuni ko'rsatadiki, (9) va (10) tenglamalar orqali ifodalanishi mumkin bo'lgan mavjud energetik pog'onalar bo'yicha taqsimdanishi mumkin bo'lgan sistemalar soni mavjud bo'ladi. Berilgan $N_1, N_2, \dots$ taqsimotlar uchun sistemalarni turli usullar bilan tanlash mumkin.

Sistemalarni mavjud energetik pog'onalar bo'yicha joylashishi mumkin bo'lgan usullar sonini ko'rib chiqamiz. Ansambldagi N sistemalarni energetik holatlar bo'yicha taqsimlanish usullari shunday bo'lishi kerakki, N_1 sistemalar E_1 energiyaga, N_2 sistemalar E_2 energiyaga va h.k. taqsimotga ega bo'lib, quyidagi tenglama orqali ifodalanadi:

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots} \quad (\text{III.11})$$

Bu tenglamada (III.2) tenglamadagi atomlarning umumiy soni $N!$ o'rniga ansambl sistemalarining umumiy soni $N!$ qo'yilgan; $N_1, N_2, \dots$ lar E_1, E_2 energiyaga ega bo'lgan ansambl sistemalarining soni.

(III.11) tenglama asosida olingan natijalarga ko'ra, mikroholatlar soni eng ko'p bo'lgan shunday bir taqsimot kelib chiqadiki, bu taqsimot boshqa taqsimotlarga nisbatan yuqori darajadagi ustunlikka ega bo'lib, sistemaning termodinamik kattaliklarini faqat shu taqsimot orqali hisoblab topish mumkin bo'ladi. Biz keyingi qismda shu taxminlar asosida mikroholatlar soni (W) eng yuqori bo'lgan qiymatlarini ko'rsatuvchi $N_1, N_2, \dots$ kattaliklarini hisoblashni hamda ularni (III.9) va (III.10) tenglamalar orqali ifodalanadigan chegaralanishlarga bo'ysunishlarini ko'rib chiqamiz.

III.3. Bolsman tenglamasi

Ansambl sistemalari ichida eng ko'p mikroholatlarni o'z ichiga olgan taqsimotni topish uchun (III.2) tenglamadan foydalanilgan edi. Ansambl sistemalari sonining ko'pligi va ularga mos ravishda mikroholatlar sonini nihoyatda ko'pligi bu masalani to'g'ridan-to'g'ri (III.2) tenglama orqali hal etish imkonini bermaydi. Shuning uchun mikroholatlar soniga uzluksiz o'zgaruvchilar sifatida qarab differensial hisoblash usulini qo'llash mumkin. Haqiqatdan ham, barcha N_i qiymatlari katta sonlardan iborat bo'lgani uchun W ning natural logarifmini topish izlanayotgan kattalik yechimini aniqlash masalasini osonlashtiradi. Ammo (III.2) tenglamani differensiallashtirishda tenglamadagi mavjud faktorial ishorasidan qutulish kerak. Buning uchun quyidagi Stirlingning taqribiy tenglamasidan foydalanish mumkin:

$$\ln N! = N \ln N - N \quad (III.12)$$

Bu tenglamaning aniqligi sistemadagi zarrachalar (yoki ansambl sistemalarining) soni ortib borishi bilan oshib boradi. Agarda (III.2) ga (III.12) ni tatbiq qilsak, quyidagi hosil bo'ladi:

$$\ln W = N \ln N - N - \sum N_i \ln N_i + \sum N_i = N \ln N - \sum N_i \ln N_i \quad (\text{III.13})$$

Bunda: $\sum N_i = N$ ekanligi hisobga olingan. Mikroholatlar sonining maksimal qiymatini topish uchun holatlar bo'yicha joylashgan kattaliklarini kichik miqdorda o'zgaruvchan $dN_1, dN_2, dN_3, \dots$ qiymatlar bilan almashtirishimiz kerak. $\ln W$ ning summalashtirilgan qiymatini (III.13) tenglamani differensiallash orqali topish mumkin. Natijada, quyidagi hosil bo'ladi:

$$d \ln W = - \sum (1 - \ln N_i) dN_i = 0 \quad (\text{III.14})$$

Maksimumda $d \ln W = 0$ bo'ladi.

Shuni qayd etish lozimki, (III.14) tenglamani qanoatlantiradigan tanlangan N_i qiymatlari faqatgina $\ln W$ ning ekstremal qiymatlarinigina berishi mumkin, ya'ni $\ln W$ maksimal yoki minimal qiymatni berishi mumkin. Lekin bizni $\ln W$ ning maksimal qiymatlari qiziqtirayotganligi sababli bu kattalikka maksimal qiymat deb qarashimiz mumkin. (III.9) va (III.10) tenglamalar orqali qo'yiladigan chegaranishlarga ko'ra, $dN_1, dN_2, dN_3, \dots$ qiymatlari ham quyidagi tengliklarni qanoatlantirishi lozim:

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

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

Ayni keltirilgan ifodalardan shuni xulosa qilib aytish mumkinki, barcha N_i qiymatlarini, oxirgi ikkitasidan tashqari mustaqil o'zgaruvchilar deb qarash mumkin. Ikki oxirgi qiymatlarning boshqalari ma'lum bo'lgan holda (III.9) va (III.10) tenglamalar orqali topish mumkin.

Ko'rilayotgan bu masalani hal qilish uchun bir nechta usul mavjud bo'lib, ular ichida eng qulayi Lagranjning noma'lum ko'paytuvchilar usuli hisoblanadi. Bu usulga ko'ra, (III.14) tenglamadan $\sum dN_i$ va $\sum E_i dN_i$ lar, mos ravishda, α va β noma'lum

kattaliklarga ko'paytirgan holda ayriladi, natijada quyidagi hosil bo'ladi:

$$-\sum (1 - \ln N_i) dN_i - \alpha \sum dN_i - \beta \sum E_i dN_i = 0 \quad (\text{III.17})$$

(α va β noma'lum ko'paytuvchilarning ma'nosi keyinroq oydinlashadi).

(III.17) tenglamani quyidagi ko'rinishda yozib olamiz:

$$-\sum (1 + \ln N_i + \alpha + \beta E_i) dN_i = 0 \quad (\text{III.18})$$

dN_i ning har qanday qiymati (III.18) tenglikni qanoatlantira olishi sababli ayni tenglamadagi yig'indining har bir hadi ham alohida holda nolga teng bo'ladi, ya'ni

$$1 + \ln N_i + \alpha + \beta E_i = 0$$

bo'ladi. Bundan $\ln N_i$ ning qiymatini topamiz:

$$\ln N_i = - (1 + \alpha) - \beta E_i \quad (\text{III.19})$$

(III.19) ni logarifmdan qutqarsak

$$N_i = e^{-(1 + \alpha)} e^{-\beta E_i} \quad (\text{III.20})$$

(III.20) ga yana qaytadan summalashtirish amalini qo'llaymiz:

$$\sum N_i = e^{-(1 + \alpha)} \sum e^{-\beta E_i} \quad (\text{III.21})$$

Agarda $\sum N_i = N$ ekanligini hisobga olsak

$$N = e^{-(1 + \alpha)} \sum e^{-\beta E_i} \quad (\text{III.22})$$

(III.21) tenglamadan $e^{-(1 + \alpha)}$ qiymatini topib (III.22) ga qo'ysak:

$$N_i = N \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum e^{-\beta E_i}} \quad (\text{III.23})$$

Odatda, (III.23) tenglamadagi $\sum e^{-\beta E_i}$ yig'indisi Q bilan begilanadi va holatlar bo'yicha yig'indi deb ataladi. Natijada, (III.23) tenglama quyidagi ko'rinishga keladi:

$$N_i = N \frac{e^{-\beta E_i}}{Q} \quad (\text{III.24})$$

Ayni tenglama **Bolsman taqsimot tenglamasi** deb ataladi.

Bu tenglamaning aniqligi sistemadagi zarrachalar (yoki ansambl sistemalarining) soni ortib borishi bilan oshib boradi. Agarda (III.2) ga (III.12) ni tatbiq qilsak, quyidagi hosil bo'ladi:

$$\ln W = N \ln N - N - \sum N_i \ln N_i + \sum N_i = N \ln N - \sum N_i \ln N_i \quad (\text{III.13})$$

Bunda: $\sum N_i = N$ ekanligi hisobga olingan. Mikroholatlar sonining maksimal qiymatini topish uchun holatlar bo'yicha joylashgan kattaliklarini kichik miqdorda o'zgaruvchan $dN_1, dN_2, dN_3, \dots$ qiymatlar bilan almashtirishimiz kerak. $\ln W$ ning summalash-tirilgan qiymatini (III.13) tenglamani differensiallash orqali topish mumkin. Natijada, quyidagi hosil bo'ladi:

$$d \ln W = - \sum (1 - \ln N_i) dN_i = 0 \quad (\text{III.14})$$

Maksimumda $d \ln W = 0$ bo'ladi.

Shuni qayd etish lozimki, (III.14) tenglamani qanoatlantiradigan tanlangan N_i qiymatlari faqatgina $\ln W$ ning ekstremal qiymatlarinigina berishi mumkin, ya'ni $\ln W$ maksimal yoki minimal qiymatni berishi mumkin. Lekin bizni $\ln W$ ning maksimal qiymatlari qiziqtirayotganligi sababli bu kattalikka maksimal qiymat deb qarashimiz mumkin. (III.9) va (III.10) tenglamalar orqali qo'yiladigan chegaranishlarga ko'ra, $dN_1, dN_2, dN_3, \dots$ qiymatlari ham quyidagi tengliklarni qanoatlantirishi lozim:

$$\sum d N_i = 0 \quad (\text{III.15})$$

$$\sum E_i d N_i = 0 \quad (\text{III.16})$$

Ayni keltirilgan ifodalardan shuni xulosa qilib aytish mumkinki, barcha N_i qiymatlarini, oxirgi ikkitasidan tashqari mustaqil o'zgaruvchilar deb qarash mumkin. Ikki oxirgi qiymatlarning boshqalari ma'lum bo'lgan holda (III.9) va (III.10) tenglamalar orqali topish mumkin.

Ko'rilayotgan bu masalani hal qilish uchun bir nechta usul mavjud bo'lib, ular ichida eng qulayi Lagranjning noma'lum ko'paytuvchilar usuli hisoblanadi. Bu usulga ko'ra, (III.14) tenglamadan $\sum d N_i$ va $\sum E_i d N_i$ lar, mos ravishda, α va β noma'lum

kattaliklarga ko'paytirgan holda ayriladi, natijada quyidagi hosil bo'ladi:

$$-\sum (1 - \ln N_i) dN_i - \alpha \sum dN_i - \beta \sum E_i dN_i = 0 \quad (\text{III.17})$$

(α va β noma'lum ko'paytuvchilarning ma'nosi keyinroq oydinlashadi).

(III.17) tenglamani quyidagi ko'rinishda yozib olamiz:

$$-\sum (1 + \ln N_i + \alpha + \beta E_i) dN_i = 0 \quad (\text{III.18})$$

dN_i ning har qanday qiymati (III.18) tenglikni qanoatlantira olishi sababli ayni tenglamadagi yig'indining har bir hadi ham alohida holda nolga teng bo'ladi, ya'ni

$$1 + \ln N_i + \alpha + \beta E_i = 0$$

bo'ladi. Bundan $\ln N_i$ ning qiymatini topamiz:

$$\ln N_i = - (1 + \alpha) - \beta E_i \quad (\text{III.19})$$

(III.19) ni logarifmdan qutqarsak

$$N_i = e^{-(1 + \alpha)} e^{-\beta E_i} \quad (\text{III.20})$$

(III.20) ga yana qaytadan summalashtirish amalini qo'llaymiz:

$$\sum N_i = e^{-(1 + \alpha)} \sum e^{-\beta E_i} \quad (\text{III.21})$$

Agarda $\sum N_i = N$ ekanligini hisobga olsak

$$N = e^{-(1 + \alpha)} \sum e^{-\beta E_i} \quad (\text{III.22})$$

(III.21) tenglamadan $e^{-(1 + \alpha)}$ qiymatini topib (III.22) ga qo'ysak:

$$N_i = N \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum e^{-\beta E_i}} \quad (\text{III.23})$$

Odatda, (III.23) tenglamadagi $\sum e^{-\beta E_i}$ yig'indisi Q bilan begilanadi va **holatlar bo'yicha yig'indi** deb ataladi. Natijada, (III.23) tenglama quyidagi ko'rinishga keladi:

$$N_i = N \frac{e^{-\beta E_i}}{Q} \quad (\text{III.24})$$

Ayni tenglama **Bolsman taqsimot tenglamasi** deb ataladi.

Ba'zan holatlar bo'yicha yig'indini ifodalash uchun E_i – kvant holatlari energiyasi orqali emas, balki ruxsat etilgan energiya pog'onalari orqali ifodalash qulay bo'ladi:

$$Q = \sum \Omega_j e^{-\beta E_j} \quad (\text{III.25})$$

Bunda: Ω_j j-chi pog'onaning umumlashish darajasi.

Ekspontensial ko'paytuvchi $e^{-\beta E_j}$ **Bolsman ko'paytuvchisi** deb ataladi. Yuqorida qayd qilinganidek, holatlar bo'yicha yig'indini me'yorlash (normirovka qilish) uchun β kattaligi musbat ishoraga ega bo'lishi kerak. E_i energiyasining o'zgarishi bilan eksponensial so'nishning asosiy sababi biror sistema ko'p miqdordagi energiyani qabul qilib olishi natijasida, umumiy energiya miqdorining doimiyligini hisobga olgan holda, qolgan $N-1$ miqdordagi sistemalarning energiyaga ega bo'lish ehtimolliklari kamayib ketishidadir.

III.4. Ichki energiya, entropiya va bosim

Bizni qiziqtiradigan har qanday termodinamik kattaliklarni ansambl sistemalari bo'yicha o'rtachalashtirish orqali topish mumkin. Dastlab, misol tariqasida ichki energiyani ko'rib chiqamiz. Ansamblning i sistemasi E_i energiyaga ega bo'lish ehtimolligi p_i bilan o'lchalsin deylik.

U holda ansamblning o'rtacha energiyasini uning ichki energiyasi sifatida talqin qilishimiz mumkin:

$$U = \sum p_i E_i \quad (\text{III.26})$$

Bunda: $p_i = N_i / N$ tengligi orqali ifodalanib, p_i 0 dan 1 gacha bo'lgan qiymatlarga ega bo'lishi mumkin. (III.24) va (III.26)lardan quyidagini hosil qilamiz:

$$U = \frac{1}{Q} \sum E_i e^{-\beta E_i} \quad (\text{III.27})$$

Agarda (III.27) tenglamaning suratidan β bo'yicha hosilasini olsak, quyidagi tenglik hosil bo'ladi:

$$\sum E_i e^{-\beta E_i} = - \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \right) \sum e^{-\beta E_i} \quad (\text{III.28})$$

(III.28) dagi hosilaning qiymatini (III.27) ga qo'ysak va $Q = \sum e^{-\beta E_j}$ ekanligini hisobga olsak

$$- \left(\frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_{V,N} = UQ \quad (\text{III.29})$$

yoki

$$U = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{V,N} \quad (\text{III.30})$$

tengligi hosil bo'ladi. Lekin yuqoridagi tenglamalardagi β ko'paytuvchisining fizik ma'nosi noma'lumligicha qolmoqda. Uning qiymatini baholash uchun statistik mexanika ifodalarini termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlari bilan taqqoslaymiz. Buning uchun faqat mexanik ish bajariluvchi ajratilgan sistemalar uchun termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlarining umumlashtirilgan $dU = TdS - PdV$ tenglamasidan foydalanamiz.

Agarda o'rganilayotgan ansambl uchun N doimiy bo'lganda V va T lar qaytar ravishda o'zgarsa, statistik termodinamika yordamida U ning qiymati (III.26) ni differensiallash orqali ifodalanishi mumkin:

$$dU = \sum E_i dp_i + \sum p_i dE_i \quad (\text{III.31})$$

Ayni tenglamaning birinchi hadi energetik pog'onalar holatiga ta'sir etmaydigan o'zgarishlar bilan bog'liq bo'lib, faqat energiyani energetik pog'onalar o'rtasida qayta taqsimlanishini ko'rsatadi, shuning uchun ham u ansambl ichidagi termik o'zgarishlar bilan bog'liq bo'ladi. Agarda (III.24) Bolsman tenglamasini $p_i = N_i / N$ tengligini hisobga olgan holda

$$E_i = - \frac{1}{\beta} (\ln p_i + \ln Q) \quad (\text{III.32})$$

ko'rinishda yozib olib, $\sum E_i dp_i$ yig'indisidagi E_i ning qiymatini (III.32) dan o'rniga qo'yilsa,

$$\sum E_i dp_i = -\frac{1}{\beta} \sum (\ln p_i + \ln Q) dp_i$$

ekanligini ko'ramiz. Bu tenglikni yana ham soddaroq ko'rinishga keltirish uchun $\sum dp_i = 0$ ekanligini hisobga olgan holda (chunki $\sum p_i = 1$) $\ln Q \sum dp_i = 0$ tengligidan kelib chiqib quyidagini hosil qilish mumkin:

$$\sum E_i dp_i = -\frac{1}{\beta} \sum \ln p_i dp_i \quad (\text{III.33})$$

Ayni tenglamadagi yig'indi ostidagi qiymatni quyidagi ko'rinishda ifodalashimiz mumkin:

$$\sum d(p_i \ln p_i) = \sum dp_i + \sum \ln p_i dp_i = \sum \ln p_i dp_i$$

Natijada, (III.33) tenglik quyidagi ko'rinishga keladi:

$$\sum E_i dp_i = -\frac{1}{\beta} \sum d(p_i \ln p_i) \quad (\text{III.34})$$

(III.31) tenglamaning ikkinchi hadi ansamblning energetik holatlarini o'zgarishi bilan bog'liq bo'lib, aynan sistema ustida bajarilgan ishni ifoda etadi. Agarda E_i energetik holatlar N_i doimiy bo'lgan holda hajm o'zgarishi bilan bog'liq ekanligini hisobga olsak:

$$\sum p_i dE_i = \sum p_i \left(\frac{dE_i}{dV} \right)_N dV$$

tengligini yozishimiz mumkin. Termodinamikaning ikkinchi qonuniga ko'ra

$\left(\frac{dE_i}{dV} \right)_N = -P_i$ bo'ladi, {chunki $\left(\frac{dG}{dV} \right) = -P$ }. P_i – i holatdagi sistemalar bosimini ifoda etishini va $\sum p_i P_i = P$ ansamblning umumiy bosimini ifodalashini ko'rsatadi, natijada

$$\sum p_i dE_i = P dV \quad (\text{III.35})$$

bo'ladi. (III.34) va (III.35) tengliklarni (III.31) ga qo'ysak quyidagi hosil bo'ladi:

$$dU = -\frac{1}{\beta} \sum d(p_i \ln p_i) + P dV \quad (\text{III.36})$$

Agarda (III.31) va (III.36) tenglamalarni o'zaro taqqoslasak, $q = TdS$ dan

$$q = - \frac{1}{\beta} \sum d(p_i \ln p_i) \quad (\text{III.37})$$

ekanligini ko'ramiz. Yuqoridagi tengliklardan kelib chiqqan holda shuni qayd etish lozimki, qaytar jarayonlar issiqligi uchun shunday integrallash ko'paytuvchisi mavjud bo'lib, u, ya'ni β haroratga teskari proporsional kattalikdir:

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (\text{III.38})$$

Bu tenglikdagi k kattaligi proporsionallik koeffitsiyenti bo'lib, u qiymat jihatidan Bolsman doimiysiga tengdir.

Qaytar jarayonlar uchun $dS = \frac{dQ}{T}$ ekanligini hisobga olsak

$$dS = -k \sum d(p_i \ln p_i)$$

yoki

$$S = -k \sum p_i \ln p_i \quad (\text{III.39})$$

tenglamalari hosil bo'ladi.

(III.39) tenglamalardan shuni xulosa qilish mumkinki, entropiya energiyani ansambl sistemalari o'rtasida taqsimlanish ehtimolligi p_i gagina bog'liq ekan. p_i – taqsimlanish ehtimolligi 0 bilan 1 oralig'idagi kattalik bo'lganligi sababli entropiya absolyut noldan tashqari holatlarda musbat qiymatlarga ega bo'ladi.

III.5. Termodinamik kattaliklarni holatlar bo'yicha yig'indi orqali ifodalash

Biz avvalgi bo'limda ansambl (yoki sistema)ning ichki energiyasini holatlar bo'yicha yig'indi bilan bog'liqlik (III.31) tenglamasini keltirgan edik, ammo bu tenglamadagi β ko'paytuvchisining ma'nosi noma'lum edi. Agarda (III.38) va (III.31)

tengliklarni birlashtirish uchun dastlab, (III.31)ni differensiallangan holda ifodalaymiz:

$$\partial\left(\frac{1}{kT}\right) = -\frac{dT}{kT^2}$$

Natijada, quyidagi tenglama hosil bo'ladi:

$$U = kT^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{V, N} \quad (\text{III.40})$$

Bir mol gaz uchun (III.40) tenglama quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$\bar{U} = kT^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{V, N} \quad (\text{III.41})$$

Bunda: N – mollar soni.

(III.41) tenglama qiymati nolga teng deb olingan asosiy holat ichki energiyasi $\bar{U}_0$ dan boshlab o'zgaradigan ichki energiya qiymatini ifoda etadi. Agarda asosiy holat energiyasi nolga teng bo'lmasa, ayni tenglamaning chap tomoni $\bar{U} - \bar{U}_0$ iborat bo'ladi.

Entropiya uchun holatlar bo'yicha yig'indi ifodasini entropiya uchun turli holatlar tenglamasidan (III.32) keltirib chiqarish mumkin. Buning uchun, dastlab, (III.32) tenglikdagi β ning o'rniga (III.38) dan o'z qiymatini qo'yamiz:

$$E_i = -kT (\ln p_i + \ln Q) \quad (\text{III.42})$$

(III.42)dan $\ln p_i$ qiymatini (III.39)ga kiritsak, quyidagi tengliklarni hosil qilamiz:

$$S = -k \sum p_i \left(-\frac{E_i}{kT} - \ln Q \right) = \frac{1}{T} \sum p_i E_i + k \ln Q \sum p_i$$

Bu tenglamadagi $\sum p_i E_i = U$ va $\sum p_i = 1$ ekanligini hisobga olsak,

$$S = k \ln Q + \frac{U}{T} \quad (\text{III.43})$$

(III.43) tenglama va termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlari mahsuli bo'lgan $H=U+PV$, $G=H-TS$, $A=U-TS$, $P=-\left(\frac{dA}{dV}\right)$ va boshqa tenglamalaridan foydalanib, xohlagan termodinamik kattalikni kanonik ansamblning holatlari bo'yicha yig'indisi Q

orqali ifodalash mumkin. Masalan, (III.43) tenglamaga $A=U-TS$ dan U ning qiymatini qo'ysak

$$A = -kT \ln Q$$

ekanligini ko'rish mumkin.

III.6. Aralashish entropiyasining statistik talqini

Biz III.3-bo'limda takidlaganimizdek, ba'zi hollarda holatlar bo'yicha yig'indini E_i energetik holatlar bo'yicha emas, balki E_j kvant pog'onalari energiyasi orqali ifodalash qulay bo'ladi, ya'ni III.3-bo'limdagi (III.25) tenglamadan farqli ravishda, (III.38) dan β noma'lum ko'paytuvchisining qiymatini hisobga olgan holda

$$Q = \sum \Omega_j e^{-\varepsilon_j / kT} \quad (\text{III.44})$$

ko'rinishda ifodalanadi. Bunda: Ω_j – j pog'onaning umumlashish darajasi. Bu kattalikning ma'nosi shundaki, ba'zi molekulalar energetik jihatdan o'zaro shunchalik yaqin bo'ladilarki, ularni amaliy jihatdan bir-biridan farqlab bo'lmaydi va ularga o'zaro mos keluvchi holatlar sifatida qarash mumkin. Ayni holatlar o'zaro birlashib, alohida guruhlarini tashkil etadilar. Guruhlardagi sistemalar soni molekula energetik pog'onalarining umumlashish darajasini ifodalaydi.

Agarda ansamblning barcha sistemalari bir xil E_j energiyaga ega bo'lsa, ularning umumlashish darajalari bir xil bo'ladi, ya'ni $\Omega_j = \Omega$ bo'ladi. Bunday bo'lishining sababi ansamblning barcha sistemalari bir xil energiyaga ega bo'lishi natijasida energiyaning taqsimlanish ehtimolligi p_j ham bir xil qiymatga ega bo'ladi va $p_j = 1/\Omega$ ekanligini ko'rish mumkin. Bu holda (III.39) tenglamadagi $(S = -k \sum p_i \ln p_i)$ yig'indi Ω bir xil a'zolaridan iborat bo'lganligi sababli ayni tenglamadan quyidagi hosil bo'ladi:

$$S = -k \Omega \left(\frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} \right) = k \ln \Omega$$

$$S = k \ln \Omega \quad (\text{III.45})$$

Turli ideal gazlarning o'zaro aralashishi natijasida entropiyaning o'zgarishi termodinamikaning ikkinchi qonuniga asosan keltirib chiqarilgan:

$$\Delta S = -R (X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2)$$

Ammo bu tenglama makro parametrlar orqali chiqarilgan. Endigi bizning maqsadimiz makro- va mikroparametrlar o'rtasidagi uzviylikni yana bir bora tasdiqlash maqsadida ansamblning mikroparametrlari asosida keltirib chiqarishdan iborat.

Ko'rilayotgan masalani soddalashtirish maqsadida ikkita ideal holdagi kristallarning o'zaro aralashishini misol qilib olamiz. Biz ideal kristallardagi molekulalarning diffuziyasi natijasida bo'lishi mumkin bo'lgan barcha taqsimotlarni hisoblash orqali molekulalarning aralashgan holatlari aralashmagan toza kristall holatiga qaraganda yuqori ehtimollikka ega ekanligiga iqrar bo'lishimiz mumkin. Bolsmanning ta'kidlashicha, shu kabi holatning sodir bo'lishi sistemalardagi muvozanat holatining o'rnatilishiga sabab bo'ladi. Entropiya ekstensiv kattalik bo'lgani uchun sistemaning umumiy entropiyasi bir xil intensiv o'zgaruvchilardan tashkil topgan sistemaning ikki qismi entropiyalarining yig'indisidan iborat bo'ladi:

$$S = S_1 + S_2 \quad (\text{III.46})$$

Agarda sistemaning bir qismi uchun teng taqsimlanish ehtimolligi (yoki mikroholatlar soni) Ω_1 ga va ikkinchi qismi uchun Ω_2 ga teng bo'lsa, umumiy sistema uchun teng taqsimlanish ehtimolligi $\Omega_1 \Omega_2$ ko'paytmasidan iborat bo'ladi, chunki sistemaning bir qismidagi taqsimot har qanday taqsimot holatida sistemaning boshqa qismida sistemaning umumiy holatini ifodalovchi taqsimotni ko'rsatadi. Agarda entropiya qaysidir $f(\Omega)$ ehtimollikka ega bo'lgan taqsimotning funksiyasi deb hisoblasak (III.46) dan quyidagini yozish mumkin:

$$f(\Omega_1 \Omega_2) = f(\Omega_1) + f(\Omega_2)$$

Haqiqatdan ham ayni tenglikning to'g'ri ekanligi (45) tenglamada S va Ω o'rtasida logarifmik bog'liqlik mavjudligidadir.

Faraz qilaylik, ikki ideal kristall bir-biri bilan shunday tutashtirilganki, atomlar bir kristalldan ikkinchisiga diffuziyalanish imkoniyatiga ega bo'lsin deylik. Ikkala kristall bir-biriga shunday o'hshash bo'lishi kerakki, molekulalar biridan ikkinchisiga o'tganda hech qanday energetik o'zgarishlar sodir bo'lmasligi kerak. Boshqacha aytganda, ikkala kristallning panjara tuzilishi bir xil va turli atom – atom ta'sirlanishlar ham bir xil deb hisoblashimiz kerak, natijada, hosil bo'lgan aralashmani qattiq ideal eritma sifatida tasavvur qilishimiz kerak.

O'rganilyotgan sistemada A kristallida to'rtta A atomi mavjud, B kristallida ham to'rtta B atomi mavjud bo'lib, dastlabki holatda atomlarning joylashishi bo'yicha sistema yagona mikroholatga ega bo'ladi, ya'ni

$$\Omega_{4:0} = 1$$

bo'ladi.

Bunda: $\Omega_{4:0}$ A kristallining barcha atomlari ikkala kristalni ajratib turuvchi to'siqning chap tomonida joylashgan taqsimotini ifodalaydi.

Bizni qiziqtirayotgan asosiy masala, bu A va B kristallarining atomlarini o'zaro diffuziyasi natijasida sodir bo'lishi mumkin bo'lgan taqsimotlar sonini aniqlashdan iborat. Faraz qilaylik, A kristallining atomlaridan biri B kristalli tomoniga o'tsin desak va, o'z navbatida, B kristallining bir atomi A kristalli tomoniga o'tsin desak. Bu holda B kristalli tomoniga o'tgan bitta A atomi o'ng tomondagi mavjud to'rtta kristall panjarasi tugunlaridan biriga joylashish ehtimoliga ega bo'ladi, xuddi shunday ehtimollikka qolgan uchta A atomi ham ega bo'ladi. Bunday joylashishlar

natijasida hosil bo'lishi mumkin bo'lgan taqsimotlar soni 16 ta bo'lib, u quyidagicha ifodalanadi:

$$\Omega_{3:1} = 16$$

Endi A atomlaridan ikkitasi o'ng tomonga o'tsin deylik. O'ng tomonda A atomlarining birinchisi uchun to'rtta o'rin mavjud bo'lsa, ikkinchisi uchun uchta joy qoladi. Natijada, 4×3 taqsimotga ega bo'lish mumkin. Lekin ikkala A atomi bir-biriga o'xshash bo'lganligi sababli taqsimotlar soni 21 ga qisqaradi, ya'ni $4 \times 3 / 2!$ bo'ladi. Xuddi shu kabi taqsimot B atomlarini chap tomonga o'tishi natijasida ham sodir bo'ladi va umumiy taqsimotlar soni 36 ga teng bo'ladi:

$$\Omega_{2:2} = \frac{4 \times 3}{2!} \times \frac{4 \times 3}{2!} = 36$$

Birinchi va ikkinchi taqsimotlardagi A atomlarini chapdan o'ngga o'tishidek B atomlarini o'ngdan chapga o'tishini hisobga olsak:

$$\Omega_{1:3} = 16$$

$$\Omega_{0:4} = 1$$

ekanligini ko'rish mumkin. Agarda barcha taqsimotlar yig'indisini olsak

$$\Omega = \Omega_{4:0} + \Omega_{3:1} + \Omega_{2:2} + \Omega_{1:3} + \Omega_{0:4} = 1 + 16 + 36 + 16 + 1 = 70$$

bo'ladi. Demak, ikki kristall o'zaro to'qnashganda ma'lum vaqt oralig'ida ularning atomlari hisoblab topilgan 70 ta taqsimotdan biriga ega bo'lishlari mumkin ekan.

Barcha taqsimotlar energiyasi bir xil bo'lganligi sababli biror taqsimotni boshqalari oldida yuqoriroq ehtimollikka ega bo'ladi deb bo'lmaydi. Haqiqatdan ham, statistik termodinamikaning asosiy postulatiga ko'ra bir xil energiyaga va bir xil hajmga ega bo'lgan sistemaning barcha holatlari bir xil ehtimollikka ega bo'ladi. Natijada, o'zaro to'qnashtirilgan A va B kristallarining A atomlaridan ikkitasi o'ng tomonda, ikkitasi esa chap tomonda

joylashishi va B atomlari ham shu kabi joylashishi ehtimolliklari $36/70$ ga teng bo'ladi. Boshlang'ich holatning ehtimolligi esa $1/70$ ga tengdir. Bu qiymatlardan ko'rinib turibdiki, sistemada sodir bo'ladigan teng taqsimlanish ehtimolligi boshqa har qanday taqsimotga ko'ra yuqori qiymatga ega bo'lganligi sababli sistema shunday muvozanat holatiga intiladi. Sistemadagi atomlar sonini oshib borishi bilan yuqoridagi ikki xil taqsimot o'rtasidagi farq yanada kattalashib boradi. Shuning uchun ham energiya doimiyligida o'z-o'zicha boradigan jarayonlar sodir bo'ladi, ya'ni sistema o'z-o'zicha sodir bo'ladigan taqsimotlar (mikroholatlar) soni eng ko'p bo'lgan holatga qarab intiladi. Sistema har bir mikroholatda bo'lish uchun bir xil vaqt sarflaydi, lekin mikroholatlarning aksariyat ko'pchiligi aralash holatdagi taqsimotlarga to'g'ri keladi.

Ikki ideal kristall atomining o'zaro diffuziyasi natijasida sodir bo'ladigan entropiya o'zgarishini Bolsman tenglamasidan foydalanib topish mumkin. Masalan, ayni misolimizda boshlang'ich va muvozanat holatlari uchun entropiya quyidagilarga teng:

$$S_1 = k \ln 1 \text{ va } S_2 = k \ln 36$$

Bulardan kristallar o'rtasidagi o'zaro diffuziya natijasida entropiyaning o'zgarishi quyidagicha bo'ladi:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln 36$$

Ayni tenglikdan ko'rinib turibdiki, o'zaro diffuziya natijasida entropiyaning o'zgarishi musbat qiymatga ega bo'lib, ajratilgan sistemalarda sodir bo'ladigan o'z-o'zicha boruvchi jarayonlarni ifoda etadi.

Yuqorida ko'rib o'tilgan o'zaro diffuziya jarayonining oddiy modeli yordamida A kristallida N_1 ta atom va B kristallida N_2 ta atomi bo'lgan kristallar o'rtasidagi o'zaro diffuziya hodisasini ko'rib chiqib, ayni atomlarni necha xil usul bilan taqsimlanish soni Ω ni hisoblab chiqamiz.

Butun sistema bo'yicha birinchi atom uchun N_1+N_2 ta joylashishi mumkin bo'lgan o'rin mavjud bo'lsa, ikkinchi atom uchun bu joylarning miqdori bittaga kam bo'ladi, ya'ni (N_1+N_2-1) ta o'rin bo'ladi, uchinchi atom uchun esa (N_1+N_2-2) ta o'rin va h.k. o'rinlar mavjud bo'lib, umumiy taqsimotlar soni quyidagiga teng bo'ladi:

$$(N_1+N_2)(N_1+N_2-1)(N_1+N_2-2)\dots = (N_1+N_2)!$$

Ammo A kristallarining atomlari bir-biridan farqlanmaganligi sababli sodir bo'layotgan taqsimotlar sonidan ulardan birining o'rnini ikkinchisi egallashi mumkinligini hisobga olgan holda chiqarish kerak. Atomlardan biri kristall panjaradagi har qanday N_1 tugunlardan birini egallash ehtimolligiga ega bo'lsa, ikkinchi atom N_1-1 tugunlardan birini egallashi mumkin va boshqa atomlar uchun ham egallanishi mumkin bo'lgan tugunlarning miqdori shu tariqa kamayib boradi, natijada, quyidagi miqdordagi mumkin bo'lgan variantlarga ega bo'lamiz:

$$N_1(N_1-1)(N_1-2)\dots = N_1!$$

Turli xil aralash holatlar soni Ω_{ar} ni aniqlash uchun umumiy joylashishlar soni (N_1+N_2) ni A va B atomlarining umumiy egallashi mumkin bo'lgan $N_1!$ va $N_2!$ qiymatlariga bo'lish kerak:

$$\Omega_{ar} = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!} \quad (a)$$

Ayni tenglamaga yuqorida ko'rib chiqqan misolimizdagi A va B atomlarining sonini (4 tadan) N_1 va N_2 larning o'rniga qo'ysak, Ω_{ar} ning qiymati 70 ga teng ekanligini ko'rishimiz mumkin. Alohida olingan komponentlar uchun taqsimotlar soni o'zaro aralashish sodir bo'lguncha quyidagi tengliklar orqali ifodalanadi:

$$\Omega_1 = \frac{N_1!}{N_1!} = 1 \text{ va } \Omega_2 = \frac{N_2!}{N_2!} = 1 \quad (b)$$

Kristallarni o'zaro aralashishidan avval sistemaning entropiyasini quyidagicha ifodalash mumkin:

$$S = k \ln 1 + k \ln 1 = 0$$

Demak, o'zaro aralashuv sodir bo'lguncha sistemaning entropiyasi nolga teng bo'lar ekan. Agarda (a) dan Ω_{ar} ning qiymatini (45) ga qo'ysak

$$\Delta S_{ar} = k \ln \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}$$

hosil bo'ladi. Ayni tenglamadagi faktorial ishorasi ostida turgan kattaliklar katta qiymatlarga ega bo'lganligi sababli bu ishoradan Stirling tenglamasi ($\ln N! = N \ln N - N$) yordamida qutulamiz. Natijada, quyidagi tenglik hosil bo'ladi:

$$\ln \Delta S_{ar} = k \ln \{ (N_1 + N_2) \ln (N_1 + N_2) - (N_1 + N_2) - (N_1 \ln N_1 - N_1) - (N_2 \ln N_2 - N_2) \}$$

Tenglamaning ikkala tomonidan $\ln$ larni qisqartirib yuborsak,

$$\Delta S_{ar} = k \{ (N_1 + N_2) \ln (N_1 + N_2) - (N_1 + N_2) - (N_1 \ln N_1 - N_1) - (N_2 \ln N_2 - N_2) \} \quad (c)$$

tengligi qoladi. (c) dagi bir xil kattaliklarni umumlashtirish orqali hamda $R = k N_A$ (N_A - Avagadro soni), $n_1 = N_1 / N_A$ va $n_2 = N_2 / N_A$, $X_1 = n_1 / n_1 + n_2$ va $X_2 = n_2 / n_1 + n_2$ ekanligini hisobga olgan holda quyidagini hosil qilamiz: $\Delta S_{ar} = -k (N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} + N_2 \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2})$

Bu tenglamadan

$$\Delta S_{ar} = -R (n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2) \quad (g)$$

ekanligini ko'rish mumkin. Agarda (g) tenglamaning ikkala tomonini $(n_1 + n_2)$ ga bo'lsak, bir mol ideal gazlar aralashish entropiyasining tenglamasi hosil bo'ladi: $\Delta S = -R (X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2)$

Bunda: $\Delta S_{ar} / (n_1 + n_2) = \Delta S$ - molyar aralashish entropiyasi.

Yuqoridagi mulohazalarga asosan, nima sababdan gaz o'z-o'zicha kengayadi yoki bir idishdan ikkinchisiga o'z-o'zicha diffuziyanadi degan savolga javob kelib chiqadi. Faraz qilaylik, ichida qandaydir i gazi bo'lgan bir idish ichidan havosi so'rib olingan, ikkinchi idish bilan jo'mrak orqali ulangan deylik. Agarda o'rtadagi jo'mrak ochilsa, gazning hajmi oshishi hisobiga sistemada

sodir bo'ladigan taqsimotlar soni oshadi. Bu taqsimotlar soni tarkibiga dastlabki idishda sodir bo'lishi mumkin bo'lgan taqsimotlar bilan bir qatorda ikkinchi idishda sodir bo'lishi mumkin bo'lgan taqsimotlar ham kiradi. Ma'lum vaqt ichida sistemada sodir bo'lishi mumkin bo'lgan barcha taqsimotlar amalga oshish ehtimolligiga ega bo'ladi. Qiziq joyi shundaki, yuqoridagi xulosalarga ko'ra, qandaydir vaqtda sistemadagi barcha gaz molekulalari qaytadan to'liq holda birinchi idishda bo'lib qolish ehtimolligiga ham ega bo'ladi. Ammo sistemadagi molekulalar sonining nihoyatda ko'pligi sababli bir vaqtda barcha molekulalarni bitta idishda yig'ilib qolish ehtimoli nihoyatda kichik sonidan iborat bo'ladi. Ammo ko'p miqdordagi gaz molekulalari uchun nihoyatda ko'p taqsimotlar to'g'ri kelishini hisobga olsak, qayd etilgan taqsimotning ehtimolligi shu qadar kichikki, bunday taqsimotning sodir bo'lishi amalda mumkin emas. Bu kabi katta, o'z-o'zicha sodir bo'ladigan fluktuatsiya holatini avvaldan bashorat qilish umuman mumkin emas.

Gaz nima sababdan kengayishini tushunish katta ahamiyatga ega bo'lganligi uchun ham yuqoridagi mulohazalarni yana bir bor qaytarib o'tish maqsadga muvofiq. Ikki idish o'rtasidagi jo'mrak ochilganda sistema mavjud barcha taqsimotlardan birida bo'lib chiqadi. Ayni taqsimotlarning barchasi bir xil ehtimollikka ega. Aksariyat taqsimotlar aralash holatga to'g'ri kelganligi sababli ma'lum vaqtdan so'ng gazning ikkala idishdagi zichligi bir-biriga teng bo'lib qoladi. Bu holda entropiyaning o'zgarishi sodir bo'lishi mumkin bo'lgan taqsimotlar sonining oshishi bilan bog'liq bo'ladi.

Muvozanat holdagi sistemalarning umumiy va statistik termodinamikasi faqat muvozanat holatlari bilan bog'liq bo'lib, sistema qachon muvozanat holatiga erishishi bilan qiziqmagan.

III.7. Holatlar bo'yicha yig'indi uchun ifodalar

Agarda o'rganilayotgan sistemadagi molekularlar (yoki atomlar) ning o'zaro ta'sirlanishi yetarli darajada sust bo'lsa, nihoyatda yuqori darajadagi yaqinlashuv orqali sistemaning umumiy energiyasini alohida olingan zarrachalar energiyalarining yig'indisidan iborat deb qarash mumkin. Molekulalar o'rtasidagi o'zaro ta'sirlanish kuchli bo'lsa, holatlar bo'yicha yig'indini hisoblash ma'lum darajadagi noaniqliklarga olib keladi. Agarda sistemadagi molekularlarni $a, b, c, \dots$ ko'rinishdagi mustaqil zarrachalar sifatida belgilab olsak, sistemaning ayni holatga mos keluvchi energiyasini quyidagi yig'indi orqali ifodalash mumkin:

$$E_i = \epsilon_{ai} + \epsilon_{bi} + \epsilon_{ci} + \dots \quad (\text{III.47})$$

bunda: $\epsilon_{ai}, \epsilon_{bi}, \epsilon_{ci}, \dots$ lar $a, b, c, \dots$ – molekularlarining bo'lishi mumkin bo'lgan qandaydir i holatidagi energiyalari. Kanonik ansamblning holatlar bo'yicha yig'indisini hisoblashda sistemaning energiyasiga mos keluvchi barcha xususiy qiymatlari hisobga olinishi kerak. Quyidagi misolimiz shuni ko'rsatadiki, agarda kanonik ansamblning holatlar bo'yicha yig'indisini alohida zarrachalar uchun q holatlar bo'yicha yig'indilar ko'paytmasi ko'rinishida yozilsa, u holda alohida molekularlarning barcha bo'lishi mumkin bo'lgan energiya kombinatsiyalaridan foydalaniladi:

$$Q = q_a q_b q_c \dots \quad (\text{III.48})$$

bunda

$$q_a = \sum e^{-\epsilon_{ai}/kT} \quad (\text{III.49})$$

$$q_b = \sum e^{-\epsilon_{bi}/kT} \quad (\text{III.50})$$

$$q_c = \sum e^{-\epsilon_{ci}/kT} \quad (\text{III.51})$$

Molekulyar holatlar bo'yicha yig'indilar i energetik holatlardan tashqari g_j umumlashish darajasini hisobga olgan holda j energetik pog'onalar orqali ham ifodalanishi mumkin:

$$q = \sum g_j e^{-\epsilon_j/kT} \quad (\text{III.52})$$

bunda

$$q_{il} = \sum e^{-\epsilon_{il}/kT} \text{ va x.k.} \quad (\text{III.58})$$

Shu yaqinlashishga ko'ra kanonik ansamblning holatlari bo'yicha yig'indisi quyidagicha ifodalanadi:

$$Q = \frac{1}{N!} (q_{il} q_{ay} q_{teb} q_{el})^N = Q_{il} Q_{ay} Q_{teb} Q_{el} \quad (\text{III.59})$$

yoki

$$\ln Q = \ln Q_{il} + \ln Q_{ay} + \ln Q_{teb} + \ln Q_{el} \quad (\text{III.60})$$

bunda

$$Q_{il} = q_{il}^N / N! \quad (\text{III.61})$$

$$Q_{ay} = q_{ay}^N \quad (\text{III.62})$$

$$Q_{teb} = q_{teb}^N \quad (\text{III.63})$$

$$Q_{el} = q_{el}^N \quad (\text{III.64})$$

(III.61) tenglamaga kiritilgan $N!$ faktorial qiymat o'rganilayotgan sistemaning lokallashtirish yoki lokallashtirilmaganligiga bog'liq.

Termodinamik kattaliklar $\ln Q$ qiymatidan kelib chiqqan holda hisoblab topilishi, $\ln Q$ esa (III.60) tenglamaga asosan turli harakat turlari hissalarining yig'indisidan iborat bo'lganligi sababli termodinamik kattaliklar ham ilgari, aylanma, tebranma va elektron harakatlar erkinlik darajalarining qo'shayotgan hissalariga bog'liq bo'ladi. Agarda tebranma va aylanma harakatlar doimiylari elektron holatiga bog'liq bo'lsa (ko'p hollarda sodir bo'ladigan holat), u holda holatlar bo'yicha yig'indilar bir-biridan aniq ajralmaydi.

III.9. Ilgarilama harakat holatlari bo'yicha yig'indi

Kvant mexanikasi qonuniyatlariga ko'ra $a \times b \times c$ o'lchamli idishdagi ideal gaz molekulasining energiya pog'onalari (III.59) tenglama orqali ma'lum quti ichidagi zarracha uchun hisoblangan

energiya pog'onalariga mos keladi. Agarda bitta zarrachaning ilgarilama harakat energiyasi kvant mexanikasi hisoblariga ko'ra

$$\varepsilon_{il} = \frac{h^2 n^2}{8ma^2} \quad (\text{III.65})$$

ekanligini hisobga olsak, va harakatlanish a yo'nalishidan tashqari b va c yo'nalishlari bo'yicha ham sodir bo'lishini hisobga olsak, bitta zarracha uchun ilgarilama harakat holatlari bo'yicha yig'indi quyidagicha ifodalanadi:

$$\begin{aligned} q_{il} &= \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{n=3}^{\infty} \exp\left\{-\frac{h^2}{8mkT} \left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2}\right)\right\} = \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2 n_1^2}{8mkT a^2}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2 n_2^2}{8mkT b^2}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2 n_3^2}{8mkT c^2}\right) \end{aligned} \quad (\text{III.66})$$

Agarda ma'lum yo'nalish bo'yicha (masalan a yo'nalishi bo'yicha) energiya o'zgarishi summa a'zolari oralig'ida nihoyatda kichik miqdorni tashkil qilsa, holatlar bo'yicha summalashtirishni energiyaning ma'lum qiymatlari oralig'ida intergallash bilan almashtirish mumkin:

$$\int_0^{\infty} e^{-h^2 x^2 / 8ma^2 kT} dx = (2\pi mkT)^{1/2} a/h \quad (\text{III.67})$$

Bu tenglikning hosil bo'lishida

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2} \quad (\text{III.68})$$

ekanligi hisobga olingan. (III.67) orqali topilgan integral ostidagi qiymatlarni (III.66) ga qo'ysak hamda $a \times b \times c = V$ ekanligidan foydalansak, bitta molekula uchun quyidagi ilgarilama harakat holatlari bo'yicha yig'indi ifodasini hosil qilamiz:

$$q_{il} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \quad (\text{III.69})$$

(III.69) tenglama elektron qo'zg'alishi bo'lmagan bir atomli gaz uchun umumiy holatlar bo'yicha yig'indiga yagona hissa qo'shadigan molekulyar holatlar bo'yicha yig'indini ifodalaydi. Kanonik ansambl uchun molekulyar ilgarilama harakat holatlari

bo'yicha yig'indi, $q^N / N!$ nisbatini hisobga olgan holda, quyidagiga teng bo'ladi:

$$Q_{ii} = \frac{(2\pi mkT)^{3N/2} V^N}{h^{3N} N!} \quad (\text{III.70})$$

Agarda (III.70) tenglamadagi faktorial ishorasidan Stirlingning taqribiy tenglamasi ($N! = N \ln N - N$ yoki $N! = N^N / e^N$) yordamida qutulsak

$$Q_{ii} = \frac{(2\pi mkT)^{3N/2} V^N e^N}{h^{3N} N^N} \quad (\text{III.71})$$

tenglama hosil bo'ladi. Demak, (III.71) tenglama N ta bir xil atomdan iborat kanonik ansambl uchun ilgarilama harakat holatlari bo'yicha yig'indi tenglamasidir.

III.10. Bir atomli ideal gazning termodinamik xossalari

Avvalgi bo'limda keltirib chiqarilgan ilgarilama harakat holatlari bo'yicha yig'indi tenglamasidan foydalanib, elektron qo'zg'alish holatida bo'lmagan bir atomli ideal gazning termodinamik xossalarini keltirib chiqarish mumkin:

$$P = \frac{NkT}{V} \quad (\text{III.72});$$

$$U = \frac{3}{2} NkT \quad (\text{III.73})$$

$$C_V = \frac{3}{2} Nk \quad (\text{III.74});$$

$$C_P = \frac{5}{2} Nk \quad (\text{III.75})$$

$$H = \frac{5}{2} NkT \quad (\text{III.76})$$

$$S = Nk \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2} V e^{5/2}}{h^3 N} \right] \quad (\text{III.77})$$

$$A = -NkT \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2} V e}{h^3 N} \right] \quad (\text{III.78})$$

$$G = -NkT \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3 N} \right] \quad (\text{III.79})$$

(III.72-III.79) tenglamalar bo'yicha olingan kattaliklarni N_A Avagadro soniga ko'paytirish orqali molyar kattaliklarni hisoblab topish mumkin. Keltirilgan kattaliklardan U , H , A va G lar atomlarning asosiy holatlari, ya'ni $U_0=H_0=A_0=G_0$ tengligi uchun hisoblangan.

III.11. Ikki atomli molekula uchun aylanma harakat holatlari bo'yicha yig'indi

Ikki atomli qattiq rotatordan iborat molekulaning aylanma harakat energiyasi quyidagi tenglama orqali ifodalanadi:

$$\epsilon_{ay} = \frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I} \quad (\text{III.80})$$

bunda: J – aylanma harakat kvant soni, I – ikki atomli molekulaning inersiya momenti. Odatda, aylanma harakat, asosan, J – kvant soniga bog'liq bo'lsa-da, aslida, ayni kvant soni bilan bir qatorda, qattiq rotatordan iborat molekula uchun M – qo'shimcha kvant soniga ham bog'liq bo'ladi. M – qo'shimcha kvant soni $-J$ va $+J$ oralig'idagi butun sonlar orqali ifodalanadi, ya'ni har bir J ning qiymatiga mos ravishda, M kvant soni $2J+1$ miqdordagi qiymatlarga ega bo'ladi. Bu degan so'z, aylanma harakat pog'onalari $(2J+1)$ marotaba umumlashgan bo'ladi. Natijada, aylanma harakat holatlari bo'yicha yig'indi quyidagicha ifodalanadi:

$$q_{ay} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1)h^2 / 8\pi^2 IkT} \quad (\text{III.81})$$

Inersiya momentlari katta bo'lmagan molekulalar uchun energiya pog'onalari shunchalik yaqin joylashgan bo'ladilarki, ularning qiymatlarini $10-100^\circ\text{K}$ dan yuqori haroratlar uchun uzluksiz o'zgaruvchi qiymatlar sifatida qarab, yig'indilash amalini integrallash amali bilan almashtirish mumkin.

Natijada, (III.81) tenglama quyidagi ko'rinishga keladi:

$$q_{ay} = \int_0^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1)h^2/8\pi^2 IkT} dJ \quad (III.82)$$

$(2J+1) dJ$ ifodasi $J(J+1) = J^2+J$ bo'yicha olingan differensial bo'lganligi uchun (III.82) tenglamani $8\pi^2 IkT/h^2$ ga ko'paytirib va bo'lib, integrallangandan so'ng quyidagi hosil bo'ladi:

$$q_{ay} = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2} \int_0^{\infty} e^{-u} du = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2} \quad (III.83)$$

Agarda ikki atomli molekulaning atomlari bir xil bo'lsa, summalashtirishda buni hisobga olingan holda (III.83) tenglamani ikkiga bo'lish kerak. Umuman olganda, molekulani tashkil etuvchi atomlarning o'xshashligi molekulaning simmetriya soni 6 bilan ifodalanib, (III.83) tenglama maxrajiga kirgiziladi:

$$Q_{ay} = \frac{8\pi^2 IkT}{6h^2} \quad (III.84)$$

O'rganilayotgan molekula atomlari bir xil bo'lsa, 6 ikkiga teng bo'ladi, agarda atomlar bir-biriga o'xshamasa, birga teng bo'ladi.

III.12. Tebranma harakat holatlari bo'yicha yig'indi

Tebranma harakat holatlari bo'yicha yig'indini hisoblashda tebranma harakat qo'zg'alish darajasi nihoyatda katta bo'lgan hollarda harakatning angarmonikligini inobatga olish kerak bo'ladi. Ammo ko'pchilik hisoblashlarda, asosan, nisbatan past pog'onalar to'lgan bo'lganligi uchun taqribiy garmonik ossilatordan kelib chiqqan holda holatlar bo'yicha yig'indi qiymati hisoblanadi. Bu kattalikni hisoblashda tebranma harakat energiyasi potensial energiya egrisining "tubi"dan emas, balki asosiy holat ($V=0$) energiyasidan kelib chiqqan holda hisoblanadi. Hisoblashning bu usuli noldagi energiya qiymati mavjud bo'lmaganligi sababli hisoblashni soddalashtiradi.

Biz birinchi bo'limda ko'rib o'tganimizdek, garmonik harakat energiyasi $\epsilon = V h\nu$ tengligi bilan ifodalanadi, bunda $V=0,1,2,\dots$ kabi butun sonlar orqali ifodalangan qiymatlarni qabul qiladi. Yuqoridagi tenglikdan tebranma harakat holatlari bo'yicha yig'indi ifodasi quyidagicha ifodalanadi:

$$q_{\text{teb}} = \sum_{V=0}^{\infty} e^{-\frac{V h\nu}{kT}} \quad (\text{III.85})$$

Agarda $x = e^{-\frac{h\nu}{kT}}$ deb olsak hamda $e^{-\frac{h\nu}{kT}} < 1$ bo'lganligi sababli x ham birdan kichik miqdor ekanligi uchun q_{teb} ni quyidagi yig'indi orqali ifodalash mumkin: $q_{\text{teb}} = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots = \frac{1}{1-x}$

Natijada, tebranma harakat holatlari bo'yicha yig'indi ifodasini hosil qilamiz:

$$q_{\text{teb}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \quad (\text{III.86})$$

Ko'p hollarda (III.86) tenglama $\Theta = h\nu/k$ tengligidan kelib chiqqan holda ifodalanadi:

$$q_{\text{teb}} = \frac{1}{1 - e^{-\Theta_v/T}} \quad (\text{III.87})$$

(III.87) tenglikdagi Θ_v kattaligi tebranma harakat xarakteristik harorati deb atalib, uning qiymati birorta tebranish uchun tebranma harakat kvanti energiyasi kT ga teng bo'lgandagi harorat orqali ifodalanadi. Quyida keltirilgan 4-jadvaldan ko'rinib turibdiki, xona haroratida nisbatan yengil ikki atomli molekulalarning tebranma harakatlari deyarli qo'zg'algan emas. Og'irroq atomlardan iborat molekulalar nisbatan past tebranish chastotalariga ega bo'lganligi uchun tebranma harakat nisbatan past haroratda ham termodinamik kattaliklarga hissa qo'shadi. Normal tebranma harakat yordamida ko'p atomli molekulalarning tebranishlarini muhokama qilish mumkin. N ta atomdan iborat chiziqli molekula uchun $3N - 6$ ta normal tebranish mavjud, chiziqsimon molekulalar uchun esa $3N - 5$ ta normal tebranish mavjud.

Ikki atomli molekular uchun kattaliklar

Molekulalar	Θ_v, K	Θ_r, K	r_e, A^0	D_0, eV
H ₂	6210	85,40	0,740	4,454
N ₂	3340	2,86	1,095	9,76
O ₂	2230	2,07	1,204	5,08
CO	3070	2,77	1,128	9,14
NO	2690	2,42	1,150	5,29
HCl	4140	15,20	1,275	4,43
HBr	3700	12,10	1,414	3,60
HI	3200	9,00	1,604	2,75
Cl ₂	810	0,340	1,989	2,48
Br ₂	470	0,116	2,284	1,97
I ₂	310	0,054	2,667	1,54

Garmonik tebranma harakatga ega bo'lgan ko'p atomli molekula uchun tebranma harakat holatlari bo'yicha yig'indi quyidagi ko'rinishda yoziladi:

$$q_{teb} = q_1 \times q_2 \times \dots \times q_{3N-6} \quad (III.88)$$

Bu tenglamadagi har bir ko'paytuvchi, barcha normal tebranishlar mustaqil tebranishlar bo'lganligi uchun, normal tebranishlardan biriga tegishlidir.

(III.88) tenglamadan ko'rinib turibdiki, barcha normal tebranishlar termodinamik kattaliklarga bir xil hissa qo'shadilar.

(III.88) tenglama nima sababdan oddiy haroratda tebranma harakat to'liq qo'zg'almasligini ham tushunish imkonini beradi. Ammo, shuni qayd etish lozimki, hozirgi kungacha tebranma harakatning bunday xususiyatini kvant mexanikasi tushuntirib bera olgan emas.

III.13. Elektron harakati holatlari bo'yicha yig'indi

Elektron holatlar bo'yicha yig'indini ifodalash uchun elektronning har bir holati yig'indi a'zolarini alohida yozish orqali amalga oshiriladi:

$$q_{el} = g_0 e^{\epsilon_0 / kT} + g_1 e^{\epsilon_1 / kT} + \dots \quad (III.89)$$

Bu tenglamadan foydalanishda, odatda, tenglamaning birinchi a'zosi bilangina kifoyalanadi, chunki elektronning birinchi qo'zg'alish energiyasi asosiy holat energiyasidan juda katta bo'ladi, ya'ni $(\epsilon_1 - \epsilon_0) \gg kT$. Ammo ba'zi NO, NO₂, O₂ kabi molekulalar yuqori bo'lmagan elektron holatlariga ega bo'lganligi sababli yig'indining keyingi qiymatlarini ham hisobga olish kerak bo'ladi.

Atomlar uchun asosiy holat energiyasi nolga teng deb olinganligi uchun ($\epsilon_0 = 0$) $q_{el} = g_0$ bo'ladi, ya'ni elektron holatlar bo'yicha yig'indi elektronning asosiy holat umumlashish darajasiga teng bo'lib qoladi.

Ikki atomli molekulalar uchun hisoblash nuqtasi sifatida ularning asosiy holatlaridagi atomlarning ajralish energiyalaridan foydalanish qulay bo'ladi. Demak, $\epsilon_0 = -D_0$ ekanligini hisobga olsak, (III.89) tenglamani quyidagi ko'rinishda yozish mumkin:

$$q_{el} = g_0 e^{D_0 / kT} \quad (III.90)$$

bunda: D_0 – amaliy aniqlash mumkin bo'lgan molekulalarning dissotsiatsiyalanish energiyasi.

III.14. Muvozanat doimiysini nazariy hisoblash

A va B moddalardan iborat ideal gazlar o'rtasida sodir bo'ladigan $A(g) = B(g)$ reaksiyasi uchun muvozanat doimiysini hisoblashning oddiy yo'lini reaksiya tezligini ifodalovchi quyidagi tenglik orqali amalga oshirish mumkin:

$$0 = \sum \gamma_i A_i$$

Sistemada muvozanat qaror topganda Bolsman taqsimotiga ko'ra molekulalar B molekulalarining barcha mavjud energetik pog'onalari bo'yicha taqsimlangan bo'ladi. Muvozanat doimiysi B molekulasining energetik pog'onalari bo'yicha taqsimlangan B molekulalari umumiy sonining A molekulalari energetik pog'onalari bo'yicha taqsimlangan A molekulalarining umumiy soniga bo'lgan nisbatidan iboratdir. Agarda N_{A0} – A molekulalarining eng past pog'onadagi sonini ifoda etsa, N_{A1} birinchi energetik pog'onadagi A molekulalarining sonini va h.k sonlarni ifoda etadi. Natijada, barcha pog'onalardagi atomlar soni N_A quyidagi yig'indi orqali ifodalanadi:

$$\begin{aligned}
 N_A &= N_{A0} + N_{A1} + N_{A2} + \dots = N_{A0} + N_{A0} e^{-(\epsilon_{A1} - \epsilon_{A0})/kT} + N_{A0} e^{-(\epsilon_{A2} - \epsilon_{A0})/kT} + \dots = \\
 &= N_{A0} [1 + e^{-(\epsilon_{A1} - \epsilon_{A0})/kT} + e^{-(\epsilon_{A2} - \epsilon_{A0})/kT} + \dots] \\
 &= N_{A0} \sum_{i=0}^{\infty} e^{-(\epsilon_{Ai} - \epsilon_{A0})/kT}
 \end{aligned}
 \tag{III.91}$$

Shunday usul orqali B molekulalari uchun ham quyidagi yig'indi ifodasini yozamiz:

$$N_B = N_{B0} \sum_{i=0}^{\infty} e^{-(\epsilon_{Bi} - \epsilon_{B0})/kT} \tag{III.92}$$

(III.91) va (III.92) tenglamalardan ko'rinib turibdiki, keltirilgan yig'indilar holatlar bo'yicha yig'indilarni ifoda etadi.

Yuqorida keltirilgan reaksiyalarda hajm o'zgarishi sodir bo'lmaganligi sababli muvozanat doimiysi B molekulalar sonini A molekulalar soniga nisbati orqali ifodalanadi, ya'ni $K_r = N_B/N_A$ bo'ladi. Bu tenglikga (III.91) va (III.92) lardan o'z qiymatlarini qo'ysak quyidagini hosil qilamiz:

$$K_p = \frac{N_{B0} \sum_{i=0}^{\infty} e^{-(\epsilon_{Bi} - \epsilon_{B0})/kT}}{N_{A0} \sum_{i=0}^{\infty} e^{-(\epsilon_{Ai} - \epsilon_{A0})/kT}} \tag{III.93}$$

Fizik kimyoning kimyoviy muvozanat bo'limida keltirilgan reaksiyaning izoterma tenglamasi quyidagicha ifodalangan:

$$\Delta G = RT \ln \Pi_p - RT \ln K_p \tag{III.94}$$

Bu tenglamada Π_p nomuvozanat vaqtidagi reaksiya mahsulotlari parsial bosimlari ko'paytmasini dastlabki moddalar parsial bosimlari ko'paytmasiga bo'lgan nisbatini ifoda etadi, K_p – muvozanat doimiysi. Agarda reaksiya standart sharoitda olib borilsa, $\ln \Pi_p = 0$ bo'ladi, natijada (III.94) tenglama quyidagi ko'rinishga keladi:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (\text{III.95})$$

Agarda K_p ni $\prod_i (P_i^{\gamma_i})$ bilan belgilab olsak va har bir holat parsial bosimini holatlar bo'yicha yig'indi orqali ifodalasak, (III.93) tenglamadan quyidagini hosil qilishimiz mumkin:

$$K_p = e^{-\Delta \epsilon_0 / kT} \prod_i \left(\frac{q_i^0}{N_A} \right)^{\gamma_i} \quad (\text{III.96})$$

Bunda: γ_i – reaksiya mahsulotlari uchun musbat, dastlabki moddalar uchun esa manfiy ishoraga ega bo'ladi. Holatlar bo'yicha yig'indi ustidagi nol indeksi holatlar bo'yicha yig'indi gazning standart sharoiti, ya'ni $P=1$ atm. bo'lgan holat uchun hisoblangan. Reaksiya mahsulotlari va dastlabki moddalar energiyalari o'rtasidagi farq $\Delta \epsilon_0$ absolyut nolda quyidagi tenglik orqali ifodalanadi:

$$\Delta \epsilon_0 = \sum_i \gamma_i \epsilon_{0i} \quad (\text{III.97})$$

$\Delta \epsilon_0$ kattaligi ichki energiyaning o'zgarishi ΔU_0 bilan bog'langan, ya'ni

$$\Delta U_0 = N_A \Delta \epsilon_0 \quad (\text{III.98})$$

Bu tenglamalardan foydalanishda shuni ta'kidlash zarurki, (III.97) tenglamadagi ϵ_i energiya qiymatlari nolga teng deb erkin ravishda tanlangan bir xil energiyaga nisbatan hisoblanishi kerak. Agarda o'zaro ta'sirlashayotgan moddalar va reaksiya mahsulotlarining dissotsiatsiyalanish energiyalari ma'lum bo'lsa, nol energiya sifatida molekulalarni tashkil etuvchi atomlarning asosiy holatlarini olish mumkin. Umuman olganda, dastlabki moddalar dissotsiatsiyalanish energiyalari reaksiya mahsulotlari dissotsiatsiyalanish energiyalariga teng bo'ladi.

Bitta molekula uchun holatlar bo'yicha yig'indi q_i ilgarilama, aylanma, tebranma va elektron harakatlar ko'paytmasidan iborat ($q_i = q_{il} q_{ay} q_{teb} q_{el}$). Shunga ko'ra, i gazi uchun standart holatlar bo'yicha yig'indini quyidagicha ifodalash mumkin:

$$q_i = \frac{RT}{P} \left(\frac{2\pi m_i kT}{h^2} \right)^{3/2} q_{ay}^0 q_{teb}^0 q_{el}^0 \quad (\text{III.99})$$

Bu tenglamada ilgarilama harakat holatlari bo'yicha yig'indi tarkibidagi hajm kattaligi o'rniga ideal gazlarning universal tenglamasidan RT/P qiymati kiritilgan. Agarda gazning muvozanat doimiysini aniqlash vaqtida bosimi bir atmosferaga teng bo'lsa, ya'ni standart holatda olingan bo'lsa, hisoblashda $R = 101325 \text{ N/m}^2$ deb olinadi. Hisoblashda kattaliklar SI sistemasida olingan bo'lsa, hajm ham shu birlikda olinadi. (III.99) ni (III.96) ga qo'yilsa, quyidagini hosil qilamiz:

$$K_p = \left(\frac{kT}{P} \right)^{\sum \gamma_i} \left(\frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2} \sum \gamma_i} \prod_i (q_{ay i})^{\gamma_i} \prod_i (q_{teb i})^{\gamma_i} \prod_i (q_{el i})^{\gamma_i} e^{-\Delta \epsilon_0} \quad (\text{III.100})$$

Aylanma, tebranma va elektron holatlar bo'yicha yig'indilar ustidagi nol indeksleri tushurib qoldirilganligiga sabab, ayni yig'indilarni hisoblashda ularni ideal gaz bosimiga bog'liq emasligi hisobga olingan.

Ideal gazlar o'rtasida sodir bo'ladigan reaksiyalar uchun muvozanat doimiysini hisoblashda dastlabki moddalar va reaksiya mahsulotlari uchun quyidagi kattaliklarni bilish kerak:

1. Molekula massasi – m_i .
2. Inersiya momenti – I_i .
3. Tebranish chastotalari;
4. Elektron energiyalari va umumlashish darajalari.
5. Reaksiyaning absolyut noldagi $\Delta \epsilon_0$ energiya o'zgarishi.

Yuqorida keltirilgan tenglamalardan ideal bo'lmagan sistemalar uchun muvozanat doimiysini hisoblashda aktivlik yoki uchuvchanlikdan foydalaniladi.

III.15. Gazlar issiqlik sig'imi

“Kvant kimyosi” fanidan ma'lumki, atom va molekulalarning issiqlik sig'implari ayni zarrachalarning ma'lum haroratdagi harakat turlariga bog'liq. Masalan, ideal gazning ilgarilama harakat energiyasi quyidagicha ifodalanadi:

$$\bar{U}_{il} = \frac{3}{2} RT \quad (\text{III.101})$$

O'zgarmas hajmdagi ideal gazning issiqlik sig'imi

$$\bar{C}_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2} R = 2,98 \text{ kal/K mol}$$

ekanligi ma'lum, o'zgarmas bosimda esa issiqlik sig'imi quyidagidan topiladi:

$$\bar{C}_P = \bar{C}_V + R = 4,97 \text{ kal/K mol}$$

(III.101) tenglamadan kelib chiqqan holda, ilgarilama harakatni ifodalash uchun uchta mustaqil koordinata kerak bo'lganligi sababli molekula ilgarilama harakat bo'yicha uchta erkinlik darajasiga ega bo'lib, ularning har biri ilgarilama harakat energiyasiga $\frac{1}{2} RT$ miqdorda hissa qo'shadi. Bu hol, o'z navbatida, har bir erkinlik darajasi bo'yicha energiyani teng taqsimlanish prinsipining isboti hisoblanadi va energiya molekulaning har bir erkinlik darajasiga yutiladi.

N ta yadrodan iborat molekulaning erkinlik darajasi $3N$ ga teng bo'lganligi sababli yadroni fazodagi o'rnini belgilash uchun $3N$ ta koordinata kerak bo'ladi. Molekula massa markazini aniqlash uchun ham uchta koordinata kerak. Bu degani, $3N - 3$ ta ichki erkinlik darajasi mavjud bo'ladi. Ikki atomli va chiziqsimon ko'p atomli molekulalar molekula o'qining koordinatalar sistemasiga nisbatan oriyentatsiyalanishi ikki burchak orqali ifodalanganligi sababli molekula ikki aylanma harakat erkinlik darajasiga ega bo'ladi. Bunday molekulalar uchun tebranma harakat erkinlik darajasi $3N - 5$ ga teng bo'ladi. Ikki atomli molekula bir dona

tebranish harakatiga ega, chiziqsimon uch atomli molekula uchun tebranishlar soni to'rtga teng. Chiziqsimon bo'lmagan ko'p atomli molekulalar uchun ularning oriyentatsiyasi koordinatalar sistemasida uchta burchak orqali ifodalanganligi sababli uchta aylanma erkinlik darajasiga ega bo'ladi. Bunday molekulalar uchun tebranma harakat erkinlik darajasi $3N-6$ ga teng.

Har bir ilgari lama va aylanma harakat erkinlik darajasi $\bar{C}_V$ ga $\frac{1}{2}R$ miqdorda hissa qo'shadi. Natijada, qattiq ikki atomli molekula uchun issiqlik sig'imi quyidagicha ifodalanishi kerak bo'ladi:

$$\bar{C}_V = \frac{5}{2} R = 4,97 \text{ kal/K.mol}$$

$$\bar{C}_p = \frac{7}{2} R = 6,95 \text{ kal/K.mol}$$

Bu qilingan xulosalar N_2 , H_2 , O_2 va Cl_2 molekulalari uchun $25^\circ C$ da tajriba orqali olingan ma'lumotlarga deyarli mos keladi (III.5-jadval).

Klassik kinetika nazariyasiga ko'ra, issiqlik sig'imiga har bir tebranma harakat erkinlik darajasi R miqdorda hissa qo'shadi. Tebranma harakat erkinlik darajasini issiqlik sig'imiga shunchalik katta miqdorda hissa qo'shishi, har birining qo'shadigan hissasi $\frac{1}{2} R$ ga teng bo'lgan potensial va kinetik energiyalarning tebranishga ta'siri sababli sodir bo'ladi. Shunga ko'ra, tebranma harakat qilayotgan molekulaning issiqlik sig'imi quyidagiga teng bo'lishi kerak:

$$\bar{C}_V = \frac{7}{2} R = 6,95 \text{ kal/K.mol}$$

$$\bar{C}_p = \frac{9}{2} R = 8,94 \text{ kal/K.mol}$$

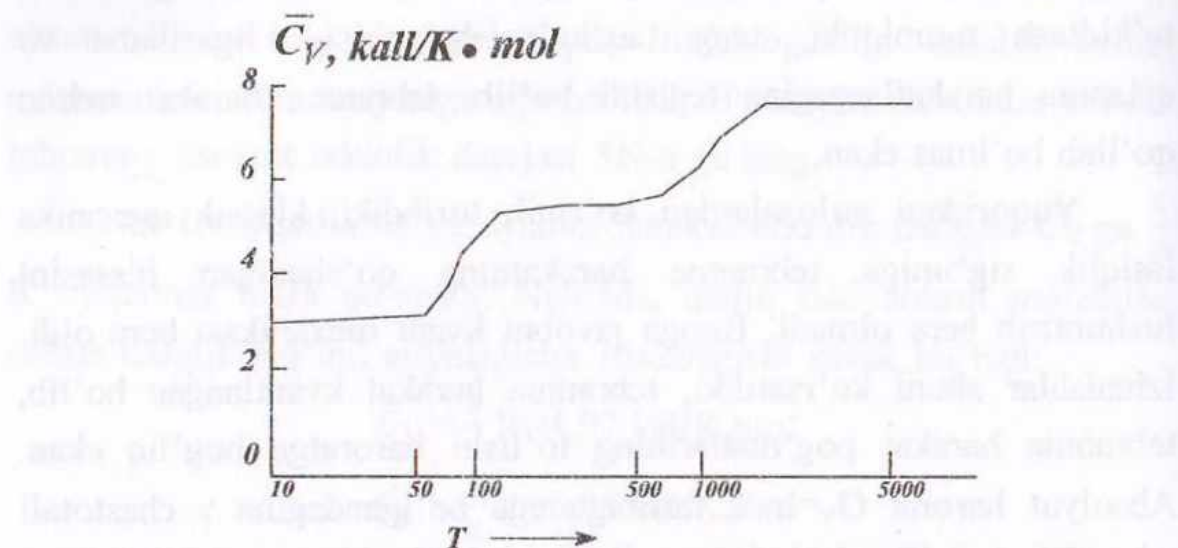
III.5-jadval

M	$\bar{C}_V$	$\bar{C}_R$
H_2	4,91	6,90
N_2	4,95	6,94
O_2	5,05	7,05
Cl_2	6,14	8,25

Xlor molekulasi uchun, ikki atomli qattiq molekula uchun kattaroq qiymat bo'lishi kerakligiga qaramay, issiqlik sig'imi kutilgan natijadan kam qiymatga ega (III.5-jadval). Shunga ko'ra, ta'kidlash mumkinki, teng taqsimlanish prinsipi ilgarilama va aylanma harakatlargagina tegishli bo'lib, tebranma harakat uchun qo'llab bo'lmas ekan.

Yuqoridagi xulosalardan ko'rinib turibdiki, klassik mexanika issiqlik sig'imiga tebranma harakatning qo'shadigan hissasini tushuntirib bera olmadi. Bunga javobni kvant mexanikasi bera oldi. Izlanishlar shuni ko'rsatdiki, tebranma harakat kvantlangan bo'lib, tebranma harakat pog'onalarining to'lishi haroratga bog'liq ekan. Absolyut harorat $\Theta_v = h\nu/k$ tartibiga ega bo'lgandagina γ chastotali tebranish issiqlik sig'imiga sezilarli ravishda hissa qo'shadi. Juda past haroratlarda vodorod molekulasi o'zini bir atomli gaz kabi tutadi va doimiy hajmdagi molyar issiqlik sig'imi $\frac{3}{2} R$ ga teng bo'ladi. 100^0K dan boshlab aylanma harakat qo'zg'aladi, 1000^0K da tebranma harakat qo'zg'aladi va C_v ning qiymati oshadi (III.5-rasm). Ilgarilama harakat energiya pog'onalari nihoyatda zich joylashganligi sababli yetarli darajadagi past haroratda yutila boshlaydi. Aylanma harakat pog'onalari bir-biridan uzoq joylashgan bo'lib, kT ning qiymati aylanma harakat pog'onalari orasidagi masofa ayni harakat energiyasi tartibiga mos kelgan holdagina issiqlik sig'imiga hissa qo'shadi. Aylanma harakat pog'onalari orasidagi masofa kT ga teng bo'lgandagi Θ_r harorat turli molekulalar uchun III.4-jadvalda keltirilgan bo'lib, undan ko'rinib turibdiki, Θ_r ning qiymati gazlarning qaynash haroratidan past. Inersiya momenti juda kichik bo'lganligi sababli vodorod molekulasi bundan istisnodir. Nisbatan og'irroq bo'lgan atomlardan iborat gazlar uchun aylanma harakat pog'onalari orasidagi masofa

kamroq bo'ladi, shuning uchun ham aylanma harakat nisbatan past haroratda qo'zg'aladi.



III.5-rasm. Vodorod gazining issiqlik sig'imini haroratga bog'liqligi
(harorat logarifmik shkalada berilgan)

Nazorat savollari

1. "Statistik termodinamika" fani nimani o'rganadi?
2. Mikro- va makroholatlar qanday holatlar?
3. Sistemada tartibsizlik qanday sodir bo'ladi? Misollar keltiring.
4. Gazning bir idishdan ikkinchisiga diffuziyasida mikroholatlar taqsimoti qanday sodir bo'ladi?
5. Ideallashtirilgan kristallar atomlari o'rtasida kvant energiyalari-ning taqsimoti qanday sodir bo'ladi?
6. Kristalldagi atomlar soni va kvant miqdori oshib borilishi bilan mikroholatlar soni qanday o'zgaradi?
7. Kristalldagi atomlar soni va kvantlar soni oshib borishi bilan qaysi energetik holatning boshqalari o'rtasidagi mavqei yuqoririoq bo'ladi?
8. Energiyaning o'rtacha taqsimlanish soni N_i qanday hisoblanadi?
9. Kristall atomlarining soni va kvant miqdorining oshishi bilan qanday ikki asosiy tendensiya kuzatiladi?
10. Gibbsning ansambllar nazariyasi nimaga asoslangan?
11. Ansambllarning qanday turlari mavjud?
12. Ansambllar nazariyasining birinchi postulati qanday ta'riflanadi va undan qanday xulosa kelib chiqadi?
13. Ansambllar nazariyasining ikkinchi postulati qanday ta'riflanadi va undan qanday xulosa kelib chiqadi?
14. Bolsman taqsimoti tenglamasi qaysi tenglik orqali keltirib chiqarilgan?
15. Nima uchun Stirlingning taqribiy tenglamasidan foydalanamiz?
16. Bolsman taqsimot tenglamasini keltirib chiqarishdagi Lagranj-ning noma'lum ko'paytuvchilar usulining mohiyati nimada?
17. Holatlar bo'yicha yig'indi deb qanday kattalikka aytiladi?
18. Sistemaning umumlashish darajasining ma'nosini aniqlang.
19. Ichki energiya va energiyani zarrachalar o'rtasida taqsimlanishi ehtimolligi o'rtasida qanday bog'liqlik mavjud?

20. Entropiya va bosimni mikroholatlar bilan o'zaro bog'liqlik munosabatlarini aniqlang.
21. Entropiya, ichki energiya, Gibbs va Gelmhols energiyalari holatlar bo'yicha yig'indi bilan qanday bog'langan?
22. Aralashish entropiyasining statistik talqini qanday kattaliklar asosida amalga oshiriladi?
23. Qanday shart bajarilganda sistemadagi alohida molekulaning holatlar bo'yicha yig'indisi haqida gapirish mumkin?
24. Lokallashgan sistemalar uchun holatlar bo'yicha yig'indi qanday ifodalanadi?
25. Delokallashgan sistemalar uchun holatlar bo'yicha yig'indi qanday ifodalanadi?
26. Ideal gazlar uchun holatlar bo'yicha yig'indi qanday kattaliklar ko'paytmasidan iborat bo'ladi?
27. Ideal gaz uchun ilgarilama, aylanma, tebranma va elektron harakatlari bo'yicha yig'indi qanday ifodalanadi?
28. Ideal gaz molekulalarining umumiy energiyasi qanday harakatlar energiyalari yig'indisidan iborat?
29. Ideal gazning ilgarilama harakat holatlari bo'yicha yig'indisi qanday keltirilib chiqariladi?
30. Ideal gazning aylanma harakat holatlari bo'yicha yig'indisi qanday keltirib chiqariladi?
31. Ideal gazning tebranma harakat holatlari bo'yicha yig'indisi qanday keltirib chiqariladi?
32. Ideal gazning elektron harakat holatlari bo'yicha yig'indisi qanday keltirib chiqariladi?
33. Gazlarning issiqlik sig'imi harorat va harakat turlariga qanday bog'liq?
34. Muvozanat doimiysini nazariy hisoblash usulini ko'rsating.

Masala va misollar

1. Uch xil soqqachani ikki qutiga necha xil usul bilan joylashtirish mumkin? Agarda soqqachalar bir xil bo'lsachi?

2. a) Ikki turli soqqachalarni ikki qutichaga necha xil usul bilan joylashtirish mumkin? b) Ikki turli soqqachalarni uchta qutichaga necha xil usul bilan joylashtirish mumkin? d) Agarda soqqachalar bir xil bo'lsa avvalgi ikki savolga javob qanday bo'ladi?

Javob: a) 4; b) 9; d) 3,6

3. a) To'rt xil soqqachalarni ikki qutiga necha xil usul bilan joylashtirish mumkin? b) Agarda soqqachalar bir xil bo'lsachi?

4. To'qqizta tebranma harakatga ega bo'lgan atomdan iborat kristall atomlari o'rtasida to'qqizta kvant energiyasining taqsimlashidagi eng ko'p ehtimollikka ega taqsimotlarni ko'rsating. Birinchi beshta taqsimot uchun Bolsman taqsimoti qanday ehtimollikga ega?

Javob: g_i	= 0	2	3	3	4	5
ehtimolliki ko'p	4	2	2	1	0	0
Bolsman bo'yicha	5,70	2,10	0,77	0,28	0,10	0,04

5. Faqat ikki kvant energiyasiga ega bo'lgan bir o'lchamli garmonik ossillyatordan iborat uch atomli kristall uchun nechta mikroholat mavjud bo'ladi? O'rtacha olganda nechta atom bironta kvantga ega bo'lmaydi yoki bitta yoxud ikkita kvantga ega bo'ladi?

6. Bir o'lchamli garmonik ossillyatordan iborat uch atomli kristallga ikki kvat energiyasi berilganda nechta mikroholat sodir bo'lishi mumkin? Nechta atom hech qanday energiyaga ega bo'lmaydi, nechtasi bir yoki ikkita kvantga ega bo'ladi?

7. 25°C da Bolsman tenglamasi yordamida pog'onalar orasidagi masofa

a) 2 kkal/mol va b) 10 kkal/mol bo'lganda joylashishlar nisbatini toping.

Javob: a) 0,0342; b) 0,0177.

8. Molekulalarning 10% i birinchi qo'zg'algan holda bo'lsa va bu holat asosiy holatdan 400 kJ/mol ga farq qilsa, harorat qanday bo'ladi?

Javob: 20.000 K

9. Harorati 1000 K va bosimi a) 1 atm hamda, b) 1000 atm bo'lgan sharoitda bir mol vodorod atomlaridan iborat gazning entropiyasini hisoblang.

Javob: a) 33,404 kal/(K·mol); b) 19,677 kal/(K·mol)

10. 25°C va 1 atm bosimdagi neon gazining entropiyasini hisoblang.

Javob: a) 146,217 J/(K·mol) yoki b) 19,677 kal/(K·mol)

11. 25°C va 1 atm bosimdagi argon gazining ($M=39,948$) $\bar{S}^0$ va $\bar{S}^0_r$ larini hisoblang.

Javob: 154,733 J/(K·mol); 20,786 J/(K·mol)

12. Xlor molekulasining holatlar bo'yicha yig'indisiga

a) aylanma harakat va

b) tebranma harakat qo'shadigan haroratni toping. Qo'shiladigan hissa birinchi qo'zg'alish energiya holati kT ga teng bo'lganda sodir bo'ladi deb hisoblansin.

Javob: a) 0,691K; b) 813 K.

13. HBr ning 1000 K da $\vartheta=2$, $J=5$ bo'lgandagi molekulalar sonini $\vartheta=1$, $J=2$ bo'lgandagi molekulalar soniga nisbatini toping. Barcha molekulalari asosiy elektron holatida deb hisoblansin.

Javob: 0,0407

14. Ichki energiyaga tebranma harakat qo'shadigan hissa tenglamasini chiqaring.

$$\text{Javob: } \bar{U} - \bar{U}_0^0 = \frac{RTx}{e^x - 1}$$

$$\text{Bunda: } x = \frac{h\nu}{kT}$$

15. 4000 K va 1 atm bosimda, elektron qo'zg'alishni hisobga olmagan holda, $O_2 \rightleftharpoons 2O$ tenglama bo'yicha molekulyar kislorodning qancha qismi atomlarga dissotsiatsiyalanadi?

Javob: $3,70 \cdot 10^{-2}$

16. $D+H_2=H+DH$ izotop almashinuvchi reaksiya uchun 25^0C dagi muvozanat doimiysini hisoblang. N_2 va DH uchun muvozanat masofalari va quvvat doimiylari bir xil deb olinsin.

Javob: 7,17.

17. 25^0C va 1 atm bosimda har biri bir moldan bo'lgan H, N va C atomlari uchun molyar entropiyani hisoblang.

18. 25^0C va 1 atm bosimda ideal gaz holidagi geliyning entropiyasini hisoblang.

19. N_2 molekulasini uchun holatlar bo'yicha yig'indini hisoblashda qanday haroratda aylanma va tebranma harakat energiyalarining hissi ahamiyatga ega bo'ladi. Qo'shilayotgan hissa miqdori birinchi qo'zg'alish energiyasi kT ga teng bo'lganda ahamiyatga ega bo'ladi deb hisoblash mumkin.

20. CO moddasi uchun termodinamikaning uchinchi qonuni bo'yicha va statistik termodinamika orqali topilgan entropiya qiymatining farqi $1,10 \text{ kal/K.mol}$ ga teng. Bu farq CO molekullarini absolyut nolga kristalda erkin holda oriyentatsiyalanishi hisobiga deb qaralishi mumkin. CO molekullarining yarmisi CO ko'rinishda, yarmisi esa OC ko'rinishda oriyentatsiyalangan deb hisoblab, (1.2) tenglamadan va Stirling tenglamasidan foydalanib, kristallning entropiyasini hisoblang.

21. 500K da va 1 atm. bosimda $J_2(\text{gaz})$ uchun holatlar bo'yicha yig'indini hisoblang. Berilgan: $M=256$; $I=7,64 \cdot 10^{-45} \text{ kg sm}^2$; $\sigma=2$; $\gamma=6,396 \cdot 10^{12} \text{ sm}^{-1}$.

22. Energiya pog'onalari o'rtasidagi masofa a) 1 ev va b) 10 ev bo'lganda 25^0C da energiya pog'onalarining joylashish nisbatlarini hisoblang. d) 1000^0C dagi nisbatini hisoblang.

23. Vodorod atomida kvant soni $n=1$ va 2 bo'lgandagi orbitallar energiyasi 27420 va 109678 sm^{-1} ga teng. a) 25°C va b) 2000°C da ayni pog'onalarining to'lish darajalarini toping.

24. a) 25°C va b) 500°C da to'lish darajasi eng yuqori bo'lgan H^{35}Cl molekulasida uchun aylanma harakat energiya pog'onasini toping.

25. 10000 K da gaz holatidagi yod atomining elektron holatlar bo'yicha yig'indi qiymatini toping.

26. 500°C da HCl molekularining qanday qismi $J=2$, $J=7$ holatida bo'ladi.

27. 25°C va 1 atm. da gaz holatidagi azot uchun $(H^0 - N_0^0)/T$ ni va entropiyani hisoblang. Muvozanat holatidagi atomlar o'rtasidagi masofa $1,095 \text{ \AA}$ ga teng, tebranma to'lqin soni $2330,7 \text{ sm}^{-1}$ ga teng.

Javob: $6,9535$ va $45,7489 \text{ kal/(K.mol)}$.

28. 2000 K va 1 atm. da gaz holatidagi azot uchun $(H^0 - N_0^0)/T$ ni va entropiyani hisoblang (27 dagi natija bilan o'zaro taqqoslang).

29. 25°C va 1 atm. da gaz holatidagi xlor gazining entropiyasini hisoblang. Yadrolar orasidagi muvozanat holat masofasi $1,989 \text{ \AA}$ ga teng, tebranma to'lqin soni $556,9 \text{ sm}^{-1}$ ga teng.

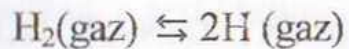
30. Gaz holidagi xlor atomining asosiy holati to'rt marta umumlashgan. Birinchi qo'zg'alish asosiy holatdan energiyasi bo'yicha 881 sm^{-1} ga yuqori va ikki marta umumlashgan. Holatlar bo'yicha yig'indining qiymati a) 25°C va b) 1000 K da nechaga teng?

Javob: a) $4,0285$; b) $4,563$.

31. 300 va 2000 K da gaz holatidagi vodorod gazining o'zgarmas bosimdagi o'rtacha issiqlik sig'imini ($\bar{C}_v$) hisoblang.

32. 1000°C da CO_2 uchun o'zgarmas bosimdagi issiqlik sig'imini ($\bar{C}_v$) hisoblang. Klassik nazariya bo'yicha turli xil tebranishlarni issiqlik sig'imiga qo'shadigan haqiqiy qiymatlari bilan solishtiring.

33. Gaz holidagi vodorod molekulasining 3000 K va 1 atm. dagi muvozanat doimiysi va dissotsiatsiyalanish darajasini toping:



34. Gaz holidagi vodorod uchun 25°C dagi entropiyasini hisoblang.
Javob:

$$\bar{S}^0 = Nk \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2} e^{5/2\bar{V}}}{h^3 N_A} \right] = 26,01 \text{ kal/mol}$$

$$m = \frac{1,0079 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}}{6,02205 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1,67368 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\bar{V} = 22,4138 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol} \frac{298,15}{273,15} = 24,4652 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

Vodorod molekulasi uchun umumlashish darajasi ikkiga teng bo'lganligi sababli u entropiyaga $R \ln 2 = 1,3774 \text{ kal/(K}\cdot\text{mol)}$ miqdorda hissa qo'shadi. Natijada, $\bar{S}^0 = 27,3927 \text{ kal/(K}\cdot\text{mol)}$ bo'ladi.

IV BOB. NOMUVOZANAT JARAYONLAR TERMODINAMIKASI

IV.1. Nomuvozanat jarayonlarning tasniflanishi

Barcha real jarayonlar termodinamikada qaytar va qaytmas jarayonlarga ajratiladi. Oldingi boblarda ko'rib chiqilgan klassik termodinamika faqat cheksiz muvozanat holatlaridan o'tuvchi qaytar jarayonlarga qo'llanilishi mumkin. Qaytar jarayonlarning tezligi cheksiz kichik va sistemaning barcha parametrlari vaqtga bog'liq emas. Klassik termodinamikada izolyatsiyalangan sistema-ning muvozanat holatini izlab topish $dS=0$ bo'lgan holatni topishdan iborat ekanligini ko'rsatgan edik.

Klassik termodinamika nomuvozanat jarayonlar uchun faqat yo'nalishni ko'rsatadi va muvozanat holati qachon qaror topadi, sistema qanday tezlik bilan muvozanat holatiga qaytadi, degan savollarga hech qanday javob bera olmaydi. Avval ko'rib chiqilgan termodinamikaning qonunlaridan kelib chiqqan munosabatlarni faqat muvozanat holatidagi, ya'ni qaytar jarayonlarga qo'llash mumkin, chunki ularning hammasi tengliklar bilan ifodalangan. Klassik termodinamikani nomuvozanat jarayonlarga qo'llasak, tengsizliklar bilan ifodalangan munosabatlarni olamiz, shu sababli, uni bunday jarayonlarni hisoblashga qo'llab bo'lmaydi. Bunday imkoniyatni nomuvozanat, ya'ni qaytmas jarayonlarning termodinamikasi beradi.

Qaytar jarayonlar ilmiy abstraksiya bo'lib, amalda kuzatildigan barcha real jarayonlar nomuvozanat, ya'ni qaytmasdir. Shu sababli nomuvozanat jarayonlarning termodinamikasini yaratish zaruriyati paydo bo'lgan. Qaytmas jarayonlarning termodinamikasi tomonidan kiritilgan yangilik termodinamik sistemaning harakat tenglamalaridadir. Nomuvozanat jarayonlar ma'lum tezlikda boradi.

Bunday real jarayonlarning tezliklarini ifodalash maqsadida termodinamika usullarini kengaytirish mumkin emasmikan, degan fikr tug'ildi. Bu esa, shiddat bilan rivojlanayotgan termodinamika-ning yangi yo'nalishi – nomuvozanat jarayonlar termodinamika-sining vazifasi bo'lib qoladi. Nomuvozanat jarayonlarning termo-dinamikasi – relyativistik termodinamikadan ham yoshroq fan, lekin hozirdayoq amaliy ahamiyat kasb etmoqda. Klassik termo-dinamikaga qo'shimcha postulatlar kiritish va vaqtni yangi mustaqil o'zgaruvchi sifatida ishlatish orqali nomuvozanat jarayonlarning umumiy termodinamikasini ishlab chiqishga erishilmoqda. Quyida-gi misolda qaytmas jarayonlar termodinamikasi haqida tasavvur berishga intilamiz. Biror eritma yopiq sistemani tashkil qilsin. Sistemaga bir joydan issiqlikning statsionar oqimi keladi, boshqa joydan ketadi, deylik. Buning oqibatida sistemada haroratlarning statsionar gradiyenti paydo bo'ladi va tajriba ko'rsatishicha, haroratning statsionar gradiyenti ta'sirida eritma tarkibining statsionar gradiyenti qaror topadi. Statsionar holatda harorat gradiyenti bilan konsentratsiya gradiyenti orasida bog'lanishni o'rnatish talab qilinadi. Qo'yilgan masala klassik termodinamika usullari bilan hal qilinmaydi: ko'rilayotgan holat faqatgina statsionardir, lekin hech ham muvozanat emas. Nomuvozanat jarayonlar termodinamikasining prinsiplari bilan tanishish oldidan ularning sinflanishini ko'rib chiqamiz.

Barcha jarayonlar to'rt guruhga bo'linadi, ularni jarayon-larning murakkabligi ortib borishi tartibida quyidagicha joylash-tirish mumkin: kvazistatsionar, statsionar, oddiy va zanjirli.

Kvazistatsionar jarayon qaytar jarayondir, u klassik termo-dinamika nuqtai nazaridan ko'rib chiqiladi. Kvazistatsionar jarayon cheksiz sekin boradi, sistema muvozanat holatida deb hisoblanadi. Kvazistatsionar jarayon qarama-qarshi yo'nalishlarda boruvchi ikkita jarayonning superpozitsiyasidan iborat bo'ladi.

Qaytar jarayonlarga eng yaqin bo'lgan jarayon statsionar jarayondir. Ma'lum doimiy tezlikda borayotgan statsionar jarayonning, masalan, issiqlik, elektr toki yoki moddaning tashib o'tilishi jarayonlarining mavjudligidan qat'i nazar sistemaning turli qismlarida turlicha bo'lgan termodinamik parametrlar vaqt o'tishi bilan o'zgarmas bo'lib qoladi. Statsionar nomuvozanat jarayonlarning bunday xususiyati ularni termodinamik qaytar jarayonlar bilan umumlashtiradi. Bunday qaytmas statsionar jarayonlar tabiatda keng tarqalgan va katta ahamiyatga ega. Statsionar jarayonlar ikki guruhga bo'linadi: bitta xossaning gradiyenti hisobiga oqim kuzatiladigan oddiy statsionar qaytmas jarayonlar hamda bir xossaning gradiyenti ikkinchi xossaning gradiyentini keltirib chiqaruvchi va buning natijasida bir-biri bilan ta'sirlashuvchi ikkita oqim paydo bo'ladigan murakkab statsionar nomuvozanat jarayonlar.

Oddiy statsionar nomuvozanat jarayonga misol tariqasida issiqlik o'tkazuvchanlik hisobiga issiqlikning tashib o'tilishini keltirish mumkin. Agar haroratlari T_1 va T_2 ($T_1 \neq T_2$) bo'lgan ikkita katta hajmdagi issiqlik rezervuarlari o'rtasida kichik issiqlik o'tkazuvchanlikka ega bo'lgan to'siq joylashtirilgan bo'lsa, u holda to'siq orqali issiqroq rezervuardan kamroq qizdirilgan rezervuarga statsionar qaytmas ravishda issiqlik o'tish jarayoni kuzatiladi, bunda rezervuarlarning haroratlarini doimiy deb hisoblaymiz. To'siqda haroratning vaqt o'tishi bilan o'zgarmaydigan ma'lum gradiyenti hosil bo'ladi va to'siqning har bir nuqtasida barcha xossalar vaqt o'tishi bilan o'zgarmaydi (lekin turli nuqtalarda ular bir-biridan farq qiladi). Mana shunday jarayonlarga nomuvozanat jarayonlarning termodinamikasi qo'llaniladi. Ular sistemada modda, issiqlik, elektr oqimi va boshqa jarayonlar bilan tavsiflanadi. Yuqorida ta'kidlaganimizdek, eng sodda hollarda birgina oqim bo'lishi mumkin, masalan, haroratlar gradiyenti keltirib chiqaradigan issiqlik oqimi.

Bunda o'tayotgan oqimning statsionar qiymatini aniqlash masalasi paydo bo'ladi.

Murakkabroq statsionar nomuvozanat jarayonlarda moddaning oqimi boshqa kattalikning, masalan, haroratning gradiyentini keltirib chiqarishi mumkin. Unda sistemada ikki yoki undan ko'proq oqimlar kuzatiladi. Bunday hollarda nomuvozanat jarayonlar termodinamikasining vazifasi sistemadagi asosiy oqim hosil qilayotgan gradiyentlarning tabiatini aniqlashdan va sistemadagi barcha oqimlarning statsionar kattaligini hisoblashdan iborat bo'ladi. Bunday jarayonlarga diffuzion termoeffekt (Dyufur effekti), termodiffuziya hodisasi (Sore effekti), termoelektrik hodisalar (Zeyebek va Pelte effektlari), diffuzion potensial va konsentratsion qutblanishlarning hosil bo'lishini misol qilib keltirishimiz mumkin. Ushbu hodisalarning mohiyatini va nomuvozanat termodinamika yordamida bunday hodisalarni ifodalashni quyida ko'rib chiqamiz.

Qaytmas jarayonlarning keyingi turi oddiy qaytmas jarayonlar bo'lib, ularga aksariyat kimyoviy va fizikaviy jarayonlarni kiritish mumkin, masalan, kimyoviy reaksiyalarni. Oddiy qaytmas jarayonlar termodinamikasida vaqtni hisobga olish kerak. Bunday jarayonlarda sistemaning parametrlari vaqt o'tishi bilan o'zgarib boradi. Ularda sistemaning termodinamik xossalari ifodasida vaqt koordinatasi bevosita kiritiladi. Yuqorida ko'rib chiqilgan statsionar jarayonlarda esa, vaqt sistemada borayotgan oqim tezligining ifodasidagina e'tiborga olinadi, ammo ushbu ifodaga bevosita kirmaydi, sistemaning termodinamik xossalari esa uning har bir nuqtasida vaqt o'tishi bilan o'zgarmasdan qoladi.

Qaytar jarayonlardan eng uzoq bo'lgani zanjirli (ko'chki-simon) jarayonlar bo'lib, ular avtokatalitik ravishda, ya'ni o'z-o'zidan tezlanish bilan boruvchi va ayrim hollarda portlashga olib keluvchi jarayonlardir. Bunday jarayonlarga zamonaviy nomuvozanat jarayonlarning termodinamikasini qo'llab bo'lmaydi.

IV.2. "Kompensatsiyalanmagan issiqlik" tushunchasi

Nomuvozanat jarayonlarning termodinamikasini Klauziusdan boshlab (1850) hisoblasa bo'ladi, chunki u fanga mazkur sohadagi eng asosiy tushuncha – "kompensatsiyalanmagan issiqlik" tushunchasini kiritgan:

$$dS - \frac{\delta Q}{T} = \frac{\delta Q'}{T} \quad (\text{IV.1})$$

bu yerda: $\delta Q'$ ni Klauzius kompensatsiyalanmagan issiqlik deb atagan. Tomson (Kelvin) 1854-yilda birinchi bo'lib termodinamik munosabatlarni nomuvozanat jarayonlarga qo'llagan. 1922-yilda De Dondi termodinamikaning ikkinchi qonunidagi tengsizlikni aytish bilan kifoyalanmasdan, entropiya hosil bo'lishini aniq miqdoran ta'riflash mumkin, degan g'oyani ilgari surgan va Klauziusning kompensatsiyalanmagan issiqligini kimyoviy moyillik bilan bog'lagan.

(IV.1) tenglama asosida ikkinchi qonunni yanada umumiyroq ko'rinishda yozishimiz mumkin:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta Q'}{T} \quad (\text{IV.2})$$

Muvozanat jarayonlar uchun $dS = \delta Q/T$ bo'lgani uchun $\delta Q' = 0$, nomuvozanat jarayonlar uchun esa,

$$\delta Q' > 0 \quad (\text{IV.3})$$

ya'ni $\delta Q'$ doimo musbat va sistemaning ichida nomuvozanat jarayonlar natijasida paydo bo'ladi va sistemani qaytmas o'zgarishlarga olib keladi.

Entropiyaning to'liq o'zgarishini

$$dS = d_e S + d_i S \quad (\text{IV.4})$$

ko'rinishda yozsak, kompensatsiyalanmagan issiqlikning fizik ma'nosi tushunarli bo'ladi. (IV.4) da $d_e S$ – tashqaridan issiqlikning yutilishi bilan bog'liq bo'lgan entropiyaning tashqi (*external*)

o'zgarishi; $d_i S$ – sistema ichida nomuvozanat jarayonlar natijasida kelib chiqadigan entropiyaning ichki (*internal*) o'zgarishi. (IV.2) va (IV.4) larni solishtirsak,

$$d_i S = \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{IV.5})$$

$$d_i S = \frac{\delta Q'}{T} \quad (\text{IV.6})$$

ko'rinishda yozishimiz mumkin. (IV.6) munosabat kompensatsiyalanmagan issiqlikni sistemada nomuvozanat jarayonlar borishi natijasida entropiyaning hosil bo'lishi bilan bog'laydi.

(IV.3)-(IV.6) munosabatlar har qanday nomuvozanat jarayonlar sistemaning molekulyar holati tartibsizligining ortishini, uni yanada xaotik holatga olib kelishini ko'rsatadi. Miqdoran bu sistema holatining termodinamik ehtimolligi ortishida, demak, sistemaning entropiyasi ortishida ifodalanadi.

Shunday qilib, kompensatsiyalanmagan issiqlik

$$\delta Q' = T d_i S \quad (\text{IV.7})$$

ga teng. Nomuvozanat jarayonlar ma'lum bir tezlikda boradi, shuning uchun ularni ko'rib chiqishda vaqt kiritiladi. Bu esa, aslida, kimyoviy kinetikaning vazifasidir. Agar dt vaqt mobaynida $d_i S$ entropiya hosil bo'lsa, u holda entropiyaning hosil bo'lish tezligi

$$\sigma = \frac{d_i S}{dt} \geq 0 \quad (\text{IV.8})$$

Nomuvozanat termodinamikaning vazifasi xuddi shu σ ning qiymatini hisoblab topishdan iboratdir.

Izolyatsiyalangan sistemalar uchun (U va $V = \text{const}$) entropiyaning to'liq o'zgarishi

$$dS_{U,V} = d_i S \geq 0 \quad (\text{IV.9})$$

ichki o'zgarishga tengligini ta'kidlash lozim.

tenglama bilan ifodalanadi. Agar (IV.14) tenglamaga rioya qilinsa, (IV.12) va (IV.13) tenglamalarning L fenomenologik koeffitsiyentlari juda ham muhim munosabatni qanoatlantiradi. Bu munosabat Onzagerning o'zarolik munosabatidir (1931) yoki kinetik koeffitsiyentlarning simmetriklik prinsipi, deb ataladi:

$$L_{ik}=L_{ki} \quad (\text{IV.15})$$

(IV.15) ga ko'ra, I_i oqimga I_k oqimning X_k umumlashgan kuchi ta'sir qilsa, I_k oqimga I_i oqimning X_i umumlashgan kuchi ta'sir qiladi va ikkala holda ham proporsionallik koeffitsiyentlari bir xildir. Onzagerning o'zarolik munosabati chiziqli sohada nomuvozanat jarayonlardagi bog'lanishlarni o'rganishning asosi bo'ldi. Nomuvozanat termodinamikaning keyingi rivojlanishi va uning asoslanishi Prigojin, Glansdorf, Kazimir, Patterson, Flori va boshqa olimlarning nomlari bilan bog'liqdir. Masalan, Prigojinning ishlari-da nomuvozanat jarayonlar termodinamikasining usullari oqimlar va ularni keltirib chiqaruvchi kuchlar orasidagi bog'lanish chiziqli bo'lmagan sohaga tatbiq qilingan. Ushbu ishlari uchun Ilya Prigojin 1977-yili Nobel mukofotiga sazovor bo'lgan.

IV.4. Nomuvozanat jarayonlar termodinamikasining postulatları

Agar sistemani muvozanatdan chiqarib, o'z holiga qo'yilsa, u muvozanat holatiga keladi. Ushbu jarayon relaksatsiya va unga ketgan vaqt **relaksatsiya vaqti** deyiladi. Sistema qanchalik katta bo'lsa, relaksatsiya vaqti shunchalik uzoq bo'ladi. Ammo sistema-ning shunday makroskopik alohida qismlari bo'ladiki, ular butun sistemaga qaraganda oldinroq muvozanatga erishadi. Bunda lokal muvozanatlar haqida gapirish mumkin va ular termodinamik kattaliklar bilan tavsiflanadi. Lekin lokal muvozanatlar haqida gapirganda, quyidagilarni nazarda tutish kerak:

– sistemaning kichik bir qismini olgan bo'lsak ham, ulardagi zarrachalarning soni ko'pdir;

– muvozanat holatidan chetlanish juda kichik bo'lishi shart.

Lokal muvozanat haqidagi taxmin qaytmas jarayonlar termodinamikasining 1-postulati rolini o'ynaydi.

Nomuvozanat jarayonlar termodinamikasini ishlab chiqishda mikroskopik qaytarlik prinsipi ishlatilgan. Ushbu prinsip bo'yicha muvozanat holatida to'g'ri va teskari jarayonlarning tezliklari xohlagan yo'lda o'zaro tengdir va muvozanat makrojarayonda emas, balki har bir mikrojarayonda kuzatiladi. Mikroskopik qaytarlik prinsipi nomuvozanat jarayonlar termodinamikasining ikkinchi postulatidir.

Nihoyat, kinetik koeffitsiyentlarning simmetriklik prinsipi yoki Onzagerning o'zarolik prinsipi nomuvozanat jarayonlar termodinamikasining uchinchi postulatidir. Ushbu postulat oqim bilan haroratlantiruvchi kuch o'rtasida chiziqli munosabat borligini ko'rsatadi. Onzagerning o'zarolik munosabati chiziqli sohada nomuvozanat jarayonlardagi bog'lanishlarni o'rganishning asosini tashkil qiladi.

IV.5. Onzagerning o'zarolik munosabati

Entropiyaning hosil bo'lish tezligi

$$\sigma \equiv \frac{dS^i}{dt} \quad (\text{IV.16})$$

u doimo musbat

$$\sigma_s \geq 0 \quad (\text{IV.17})$$

Energiyaning minimal dissipatsiyasining ma'nosini aniqlash uchun Onzager ikkita funktsiya kiritdi:

$$\text{– dissipativ potensial } \varphi(X, X) = \frac{1}{2} \sum L_{ik} X_i X_k \geq 0 \quad (\text{IV.18})$$

$$- \text{oqim funksiyasi } F(J, J) = \frac{1}{2} \sum L_{ik} J_i J_k \geq 0 \quad (\text{IV.19})$$

φ, Φ va σ lar oqim va umumlashgan kuchlarning funksiyasi

$$\sigma(J, X) = \sum_{i=1}^n J_i X_i \geq 0 \quad (\text{IV.20})$$

va qaytmalikning lokal o'ldhovi hisoblanadi.

Onzager variatsion usulda ekstremumlarning shartini aniqladi va oqim I kuchga X_k to'g'ri proporsionalligini aytdi:

$$I = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k \quad (\text{IV.21})$$

Ekstremumlik sharti:

$$\delta(\sigma - \varphi)_i = 0 \quad (\text{IV.22})$$

Onzager nazariyasi nomuvozanat jarayonlar termodinamikasining nazariy asosidir (Prigojin nazariyasi xususiy hol):

- harakat termodinamik tenglamalarining chiziqli bo'lishi;
- i -xossa oqimining sistemaga ta'sir qilayotgan barcha kuchlarga bog'liqligi;
- o'zarolik munosabati.

Ushbu munosabatlarni olishda molekulyar xossalar – mikroskopik qaytarlik xossasi asosiy manba bo'lgan: muvozanat holatda to'g'ri va teskari jarayonlarning tezliklari xohlagan yo'lda tengdir.

Murakkab jarayonlar uchun Onzager

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (\text{IV.23})$$

ekanligini ko'rsatdi. Ushbu tenglama Onzagerning mashhur o'zarolik munosabatidir.

Tashish hodisalarining nazariyasida murakkab hodisalarni – tashishning chorrahaviy hodisalarini (termoelektrik hodisalar; termodiffuziya, diffuzion termoeffekt) ifodalashda yangi natijalarga erishilgan. Umumiy holda chorrahaviy tashish hodisalarining tezligi quyidagi ko'rinishdagi chiziqli kinetik tenglamalar bilan ifodalanadi:

$$I_k = \sum L_{ik} \text{grad} P_k \quad (\text{IV.24})$$

bu yerda: $-c \text{grad} P_k \equiv X_k$, umumiy holda hamma kuchlar va oqimlar o'zaro bog'liq emas, balki bir xil tenzor o'lchoviga ega bo'lganlarigina bog'liqdir:

- termodiffuziyada massa va issiqlik oqimlari va unga javob beruvchi X_k kuchlar vektorlardir;

- anizotrop sistemalarda diffuziya va issiqlik o'tkazish koeffitsiyentlari 2-rangdagi tenzorlardir;

- gomogen sistemalardagi kimyoviy reaksiyalar tezliklari skalyar kattaliklardir.

Shu sababli, (IV.24) tenglamada turli tenzor o'lchamlaridagi oqimlar uchun barcha L_{ik} lar nolga teng. Masalan, komponentning diffuzion tashilish tezligining kimyoviy reaksiya tezligiga ta'siri kutilmaydi.

Demak, qaytmas jarayonlar chiziqli termodinamikasining usullari quyidagi shartlar bajarilganda tashish hodisalarini ifodalashga qo'llanishi mumkin:

- sistemada lokal muvozanatlar o'rnatilishi;
- "yo'qotilgan ishning" issiqlikka to'liq o'tishi;
- oqim va kuchlarni bog'lovchi chiziqli kinetik qonunlarning bajarilishi;
- Onzagerning o'zarolik munosabatini ishlatish mumkinligi.

Qaytmas jarayonlarning termodinamik analizida Prigojin teoremasi muhimdir, u nomuvozanat sistemaning statsionar holati bilan nostatsionar holati orasidagi farqni ko'rsatadi: agar sistema yuqoridagi to'rtta talabga javob bersa, barcha L_{ik} koeffitsiyentlar o'zgarmas bo'lsa, P_k ning doimiy qiymatlarini statsionar holatda ushlab turganda entropiyaning hosil bo'lishi σ minimal bo'ladi.

IV.6. Kompensatsiyalanmagan issiqlikning termodinamik funksiyalarning o'zgarishi bilan bog'liqligi

Termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlari va $dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta Q'}{T}$ tenglamalaridan

$$\delta Q = dU + p dv = T dS - \delta Q' \quad (\text{IV.25})$$

(IV.25) tenglamadan ichki energiya

$$dU = T dS - p dV - \delta Q' \quad (\text{IV.26})$$

va V va $S = \text{const}$ da

$$dU_{S,V} = -\delta Q' \leq 0 \quad (\text{IV.27})$$

ya'ni kompensatsiyalanmagan issiqlik ichki energiyaning kamayishiga teng. (IV.27) tenglama klassik termodinamikada jarayonning o'z-o'zidan borishining hamda uning nomuvozanatligining o'lchovi hamdir.

Entalpiyaning $H = U + pV$ ko'rinishini differensiallab, dU o'rniga uning (IV.26) dagi qiymatini qo'ysak:

$$dH = T dS + V dp - \delta Q' \quad (\text{IV.28})$$

$$dH_{S,p} = -\delta Q' \leq 0 \quad (\text{IV.29}),$$

ya'ni kompensatsiyalanmagan issiqlik S va $p = \text{const}$ da entalpiyaning kamayishiga teng.

Gibbs va Helmhols energiyalari uchun

$$dG_{T,p} = -\delta Q' \leq 0 \quad (\text{IV.30})$$

$$dF_{T,V} = -\delta Q' \leq 0 \quad (\text{IV.31})$$

(IV.30) va (IV.31) tenglamalar kimyoviy reaksiyada komponentlarning moyilligini baholashga imkon beradi:

$$-W_{\max} \leq \Delta G; \quad -W_{\max} \leq \Delta F; \quad (\text{IV.32})$$

Maksimal ish esa, kimyoviy moyillikning o'lchovidir.

IV.7. Kimyoviy o'zgaruvchi, kimyoviy moyillik va termodinamikaning birinchi qonuni

1922-yilda De Donde kimyoviy moyillik (A) ni Klauziusning kompensatsiyalanmagan issiqligi orqali quyidagicha ifodaladi:

$$\delta Q^I = Ad\xi \geq 0 \quad (\text{IV.33})$$

bu yerda: $d\xi = dn_i/\nu_i$ ga teng; ξ – kimyoviy o'zgaruvchi bo'lib, uning o'zgarishi $d\xi$ reaksiyaning “to'liq” borishini ko'rsatadi; dn_i – reaksiya davomida modda mollar sonining o'zgarishi; ν_i – stexiometrik koeffitsiyent. Agar $\Delta\xi=1$ bo'lsa, “reaksiya bitta yugurish qildi” deyiladi. (IV.33) munosabat De Donde tengsizligi deyiladi. Ushbu munosabat kimyoviy moyillikning klassik ta'rifidan unchalik farq qilmaydi.

Masalan, $dG_{T,P} = -\delta Q^I \leq 0$ va $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P} = \mu_i$ lardan:

$$A=W=-\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = -\sum \nu_i \mu_i \quad (\text{IV.34})$$

Klassik termodinamikada (Vant-Goff, Gelmgols) kimyoviy moyillikning o'lchovi sifatida maksimal foydali ishni ($T, P=\text{const}$) qabul qilingan, bu esa $\Delta\xi=1$ ga, ya'ni reaksiyaning 1 ta “yugurishiga” mos keladi. Ushbu ish $-\Delta G_{T,P}$ ga teng. De Donde bo'yicha moyillik klassik moyillikdan xuddi haqiqiy tezlik o'rtacha tezlikdan farq qilgani kabi farqlanadi: De Donde bo'yicha moyillik klassikka qaraganda aniqroqdir.

IV.8. Ochiq sistemalar uchun termodinamikaning birinchi qonuni

Tashqi muhit bilan energiya va modda almashinishi mumkin bo'lgan ochiq sistemalarni ko'rib chiqamiz.

Termodinamikaning birinchi qonuni yopiq sistema uchun $dU = \delta Q - p dV$ bo'lsa, ochiq sistemalar uchun

$$dU = dF - pdV \quad (\text{IV.35})$$

bo'ladi. dF – energiya oqimi (entalpiya oqimi). Ochiq sistema uchun pdV real ishga mos kelmasligi mumkin, chunki sistemaning hajmi konveksiya hisobiga ham o'zgarishi mumkin.

Entalpiyaning to'liq o'zgarishi uchun (IV.35) ning o'rniga

$$dH = dF + Vdp \quad (\text{IV.36})$$

deb yozishimiz mumkin. $H = f(T, p, n_i)$ deb, dH ning to'liq differensialini yozamiz va termodinamikaning birinchi qonuni quyidagi ko'rinishni oladi:

$$dF = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T, n_i} - V \right] dp - \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} dn_i \quad (\text{IV.37})$$

(IV.37) tenglamaning o'ng tarafidagi oxirgi had sistema entalpiyasining moddalar miqdorining o'zgarishi bilan bog'liqligini ko'rsatadi. i -modda uchun parsial molyar entalpiya

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \equiv h_i \quad (\text{IV.38})$$

belgisini kiritamiz va dn_i ni 2 qismga bo'lamiz: $d_{int}n_i$ va $d_e n_i$. Energiyaning to'liq oqimi dF ni termo oqim va konveksion-diffuzion ($k.d.$) oqimga bo'lamiz:

$$dF_{termo} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T, n_i} - V \right] dp + \sum_i h_i d_{int}n_i \quad (\text{IV.39})$$

va

$$dF_{k.d.} = \sum_i h_i d_e n_i \quad (\text{IV.40})$$

(IV.40) munosabat modda bilan tashqaridan keltirilgan entalpiyani ifodalaydi.

**“Nomuvozanat jarayonlar termodinamikasi” bobi bo‘yicha
nazorat savollari**

1. Nomuvozanat jarayonlar qanday sinflarga bo‘linadi?
2. Kompensatsiyalanmagan issiqlik deganda nimani tushunasiz?
3. Nomuvozanat jarayonlar termodinamikasi qanday postulatlariga asoslangan?
4. “Entropiyaning hosil bo‘lish tezligi” tushunchasi qanday ma‘noni anglatadi?
5. Oqim deganda nimani tushunasiz?
6. Umumlashgan kuchlarning ma‘nosi qanday?
7. Onzagerning o‘zarolik munosabatini tushuntiring.
8. Kompensatsiyalanmagan issiqlik termodinamik funksiyalar bilan qanday bog‘langan?
9. Kimyoviy o‘zgaruvchi deganda nimani tushunasiz?
10. Nomuvozanat termodinamikada kimyoviy moyillik nima?
11. Ochiq sistemalar uchun termodinamikaning birinchi qonunini yozing.
12. Kinetik koeffitsiyentlarning simmetriklik prinsipini tushuntiring.
13. Oqimning harakatlantiruvchi kuchi nima?
14. Oqim bilan umumlashgan kuch orasida qanday bog‘liqlik bor?
15. Onzager nazariyasining asosiy tushunchalari qanday?
16. Lokal muvozanatlar deganda nimani tushunasiz?
17. “Energiya oqimi”, “termo va konveksion-diffuzion oqimlar” tushunchalarini izohlab bering.
18. “Energiya dissipatsiyasi”, “dissipativ potensial” va “oqim funksiyasi” tushunchalari.
19. Mikroskopik qaytarlik prinsipini izohlab bering.
20. Qaytmaslikning lokal o‘lchovlari qanday?
21. Chorrahaviy hodisalar va murakkab jarayonlar uchun Onzagerning o‘zarolik munosabati.
22. Kimyoviy moyillik bilan kompensatsiyalanmagan issiqlik orasida qanday bog‘liqlik bor?

V BOB. FAZAVIY MUVOZANAT

V.1. Asosiy tushunchalar va ta'riflar

Tarkibi, kimyoviy va fizikaviy xossalari bir xil bo'lgan va boshqa qismlardan sirt bilan chegaralangan sistemaning gomogen qismi **faza** deyiladi. Bir necha fazalardan iborat sistema **geterogen** deyiladi. Suyuq va qattiq fazalar **kondensirlangan fazalar** deb ataladi. Bir necha fazalardan iborat sistemadagi muvozanat **geterogen yoki fazaviy muvozanat** deyiladi.

Sistemadan ajratib olinishi mumkin bo'lgan va undan tashqarida mavjud bo'la oladigan modda sistemaning komponenti yoki tashkil qiluvchi moddasi deyiladi. Masalan, natriy xloridning suvdagi eritmasida H_2O va $NaCl$ sistemani tashkil qiluvchi moddalari bo'lib, Na^+ va Cl^- ionlarining har biri bir-biridan ajralgan holda uzoq vaqt mavjud bo'la olmagan sababli, komponent bo'la olmaydi.

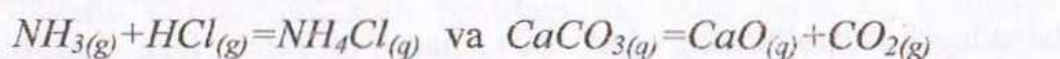
Sistemadagi har qaysi fazaning kimyoviy tarkibini ifodalash uchun yetarli bo'lgan modda xillarining eng kichik soni **sistemaning komponentlari soni** deyiladi. Agar fazalar muvozanatda turgan vaqtda kimyoviy reaksiya sodir bo'lmasa, sistemaning komponentlari soni shu sistemaning tarkibiy qismlari soniga teng bo'ladi. Masalan, o'zaro kimyoviy ta'sirlashuv bo'lmayotgan vodorod, geliy va argonlardan tashkil topgan gazlar aralashmasida sistemani tashkil qiluvchi moddalarning soni mustaqil komponentlar soniga, ya'ni uchga teng. Kimyoviy reaksiya borayotgan sistemalarda komponentlar soni sistemaning tarkibiy qismlari soniga teng bo'lmaydi. Muvozanat holatidagi kimyoviy sistemaning komponentlari sonini topish uchun sistemadagi tarkibiy qismlar sonidan ayni sharoitda shu sistemada borayotgan kimyoviy

reaksiyalar sonini ayirib tashlash kerak. Masalan, HJ , H_2 va J_2 lardan iborat gazlarning gomogen bir fazali sistemasida quyidagi



reaksiya ketishi mumkin. Uchta moddaning konsentratsiyalari orasida K_p muvozanat konstantasi bilan belgilanuvchi munosabat qaror topadi.

Shuning uchun sistemani tashkil qiluvchi moddalardan ikkita-sining konsentratsiyasini bilgan holda, uchinchi moddaning konsentratsiyasini aniqlash mumkin. Demak, mustaqil komponentlarning soni ikkiga teng; bunda tashkil qiluvchi moddalarning soni uchta, konsentratsiyalarni o'zaro bog'lab turuvchi tenglamalar soni birga teng bo'ladi. Agar muvozanat holatidagi H_2 va J_2 larning konsentratsiyalari bir xil bo'lsa, gaz fazasidagi ikkita tashkil qiluvchi moddalarning konsentratsiyalarini o'zaro bog'lovchi yana bir shart qo'shiladi va mustaqil komponentlarning soni bittagacha kamayadi. Haqiqatdan, sistema faqat HJ dan hosil bo'lgan bo'lsa va uning boshlang'ich konsentratsiyasi ma'lum bo'lsa, unda muvozanat qaror topganda H_2 va J_2 larning konsentratsiyalari doimo teng bo'ladi. Uchchala tashkil qiluvchi moddalarning muvozanat konsentratsiyalari esa yuqorida ko'rsatilgan tenglamalar yordamida hisoblanishi mumkin. Xuddi shunday mulohazalar yuritib quyidagi geterogen reaksiyalar uchun



geterogen muvozanat konstantasini bilgan holda uchala tashkil qiluvchi moddaning konsentratsiyalarini o'zaro bog'lash mumkin, bunda mustaqil komponentlar soni ikkiga tenglashadi. Agar $NH_{3(g)}$ va $HCl_{(g)}$ larning konsentratsiyalari o'zaro teng bo'lsa, mustaqil komponentlarning soni bittagacha kamayadi. Ikkinchi geterogen sistemada esa mustaqil komponentlarning soni ikkitadan kam bo'lishi mumkin emas, chunki $CaO_{(q)}$ va $CO_{2(g)}$ lar turli fazalardadir.

Sistemaning sharoitlarini o'zgartirish bilan muvozanat buziladi, bunda yangi muvozanat holati qaror topganda komponentlar soni ham o'zgarishi mumkin. Masalan, past haroratda va katalizator ishtirok etmaganda H_2O , O_2 va H_2 lardan iborat sistemada o'zaro kimyoviy ta'sirlar kuzatilmaydi va sistema uch komponentlidir. Yuqori haroratlarda esa ($500-700^{\circ}C$) ushbu sistemada $2H_2+O_2\leftrightarrow 2H_2O$ kimyoviy reaksiya kuzatiladi va shu sababli sistema yangi muvozanat holatida ikki komponentli bo'lib qoladi.

Bosim, harorat va sistemadagi komponentlarning konsentratsiyasi **sistemaning parametrlari** deyiladi. Sistemadagi fazalarning soniga va xiliga halal bermay turib, ma'lum chegarada ixtiyoriy ravishda o'zgartirish mumkin bo'lgan mustaqil parametrlar soni sistemaning **erkinlik darajalari soni** deyiladi. Sistemaning erkinlik darajalari soni uning variantligi deyiladi va sistemalar erkinlik darajalari soniga qarab nonvariant yoki invariant ($F=0$), monovariant ($F=1$), bivariant ($F=2$), uchvariant ($F=3$) kabi sinflarga ajratiladi. Sistemalar fazalar soniga yoki komponentlar soniga qarab sinflanganda ham bir, ikki va uch fazali yoki komponentli sinflar nazarda tutiladi. Bir komponentli sistemalarda fazalar bitta moddaning turli agregat holatlaridan iborat bo'ladi. Bunday sistemaga suv, muz va bug' fazalari o'zaro muvozanatda bo'lgan bir komponentli sistemani misol qilishimiz mumkin. Turli modifikatsiyadagi kristallarning har biri ham alohida faza hisoblanadi. Masalan, yuqori bosimlarda suv muzning olti xil turli modifikatsiyasini hosil qiladi, oltingugurt rombik va monoklinik ko'rinishlarda kristallanadi, qo'rg'oshinning oq va qo'ng'ir rangdagi modifikatsiyalari mavjud, fosfor oq va binafsha modifikatsiyalarga ega.

Sistema holatining va undagi fazaviy muvozanatlarning tashqi sharoitlarga yoki uning tarkibiga bog'liqligini ifodalovchi bog'lantirish holat diagrammasi yoki fazaviy diagramma deyiladi. Bir

komponentli sistemalarning holati diagrammalari tashqi sharoitlardan (harorat, bosim) bog'liq ravishda ifodalansa, ikki va uch komponentli sistemalardagi fazaviy muvozanatlar harorat – tarkib diagrammalari orqali ifodalanadi.

V.2. Fazaviy muvozanatning asosiy qonuni

Moddalarning bir fazadan ikkinchisiga o'zaro o'tishi hamda kimyoviy reaksiyalar ham kuzatilishi mumkin bo'lgan geterogen sistemalar fazaviy muvozanatning asosiy qonuni orqali ifodalanadi, bu esa termodinamika ikkinchi qonunining muhim qo'llanishlaridan biridir. Ushbu qonun ko'pincha **Gibbsning fazalar qoidasi** deb ataladi.

Fazalar qoidasini keltirib chiqarish uchun muvozanat holatidagi sistema komponentlari sonini k bilan, fazalar sonini esa Φ bilan belgilaymiz.

Muvozanatdagi geterogen sistemaning barcha fazalarida harorat va bosim bir xil va har bir komponentning kimyoviy potentsiallari o'zaro teng bo'ladi. Eng sodda hol, ya'ni geterogen sistemaning har bir fazasiga barcha komponentlar hech qanday istisnosiz kiradigan hol uchun ushbu muvozanat shartlarini ifodalovchi tenglamalarni tuzamiz.

Sistema komponentlarini pastdagi indekslar bilan va fazalarni yuqoridagi indekslar bilan belgilab, k ta komponent va Φ ta faza tutgan sistemadagi muvozanat uchun quyidagi tenglamalarni yozishimiz mumkin:

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

va

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

(V.1) qatorlar ayniy qatorlardir, chunki bosim va harorat sistemaning holatini belgilovchi mustaqil o'zgaruvchilar hisoblanadi.

(V.2) qatorlar esa ayniy qatorlarni ifodalamaydi, chunki bittagina komponentning turli fazalardagi kimyoviy potentsiali konsentratsiyalar, harorat va bosimning turli funksiyalari bilan ifodalanadi (masalan, suyuq fazadagi komponentning kimyoviy potentsiali aktivlik yoki konsentratsiya bilan ifodalansa, gaz fazadagi komponentning kimyoviy potentsiali bosim yoki fugitivlik bilan ifodalanadi). Ushbu qatorlar asosida mustaqil tenglamalar tuzish mumkin.

Ma'lumki, kimyoviy potentsial faqat harorat va bosimning funksiyasi emas, balki o'rganilayotgan fazani tashkil qiluvchi barcha moddalar konsentratsiyalarining ham funksiyasidir. Ushbu funksiyaning xossasi umumiy holda ma'lum emas, ammo bir fazadan ikkinchisiga o'tayotganda biror komponent kimyoviy potentsialining tarkib, harorat va bosimga bog'liqligini ifodalovchi funksiyaning ko'rinishi o'zgaradi deb ta'kidlashimiz mumkin va (V.2) dagi $\mu_1^I = \mu_1^{II}$; $\mu_1^{II} = \mu_1^{III}$ va boshqa tengliklarning har biri mustaqil tenglamalardir. Quyida keltirilgan hisoblar (V.2) tengliklar asosida bunday tenglamalarni tuzish uchun prinsipial imkoniyat mavjudligiga asoslangan. Bunday tenglamalar sistemasining umumiy xossalarini o'rgana borib, xohlagancha komponentlardan iborat bo'lgan muvozanat holatidagi sistemalar bo'ysunadigan ayrim umumiy qonuniyatlarni topish mumkin.

(V.2) tengliklar qatoriga asoslanib tuzilgan mustaqil tenglamalar sistemasini hosil qiluvchi tenglamalar sonini va ushbu tenglamalar qamrab oluvchi mustaqil o'zgaruvchilarning sonini hisoblaymiz.

(V.2) tengliklar sistemasining har bir qatori $(\Phi-1)$ ta mustaqil tenglamalar tuzishga imkon beradi. Ushbu qatorga kiruvchi ikkita kimyoviy potensialning tengligini ifodalaydigan har qanday boshqa tenglama $(\Phi-1)$ ta tenglamalarning kombinatsiyasidan olinishi mumkin, shuning uchun u mustaqil tenglama bo'la olmaydi. Tengliklar sistemasidagi qatorlar soni k ta, shuning uchun mustaqil tenglamalarning umumiy soni

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

ga teng bo'ladi.

Ushbu tenglamalar sistemasiga kiruvchi mustaqil o'zgaruvchilar harorat, bosim va komponentlarning konsentratsiyalaridir. Har bir fazada k ta komponent mavjud, ammo harorat va bosimning xohlagan qiymatlarini berib biz istisnosiz barcha komponentlarning konsentratsiyalarini xohlagancha tanlay olamiz, komponentlardan birining konsentratsiyasi aniq bir qiymatni qabul qilishi kerak. O'zaro ta'sirlashmaydigan bir nechta gazning aralashmasini ko'rib chiqamiz. Berilgan harorat va berilgan umumiy bosimda, bitta gazdan tashqari, barcha gazlarning konsentratsiyalarini xohlagancha tanlab olish mumkin. Oxirgi gazning konsentratsiyasi umumiy bosim bilan qolgan barcha parsial bosimlar yig'indisi orasidagi ayirmaga teng bo'lgan parsial bosimga aniq mos kelishi shart.

Suyuq sistemalarda ham xuddi shunday bitta komponentdan tashqari barcha komponentlarning konsentratsiyalarini xohlagancha tanlash mumkin, oxirgi komponentning konsentratsiyasi esa aniq qiymatga ega bo'ladi.

Shunday qilib, har bir fazadagi mustaqil konsentratsiyalarning soni $(k-1)$ ga teng bo'ladi, barcha Φ fazalardagi mustaqil konsentratsiyalarning umumiy soni esa $\Phi(k-1)$ ni tashkil etadi.

Topilgan konsentratsiyalarning sonidan tashqari, bosim va harorat ham mustaqil o'zgaruvchilardir. Shuning uchun (V.2) tengliklardan olingan tenglamalar sistemasi qamrab olgan mustaqil o'zgaruvchilarning umumiy soni

$$\Phi(k-1)+2 \quad (\text{V.4})$$

ga teng bo'ladi.

Agar mustaqil o'zgaruvchilar soni ularni bog'lab turuvchi tenglamalar soniga teng bo'lsa quyidagini yozishimiz mumkin.

$$k(\Phi-1)=\Phi(k-1)+2$$

U holda har bir mustaqil o'zgaruvchi qandaydir qat'iy bir qiymatni qabul qiladi va butun sistema harorat, bosim va komponentlar konsentratsiyalarining barcha fazalardagi birdan-bir mumkin bo'lgan qiymatlarida mavjud bo'la oladi.

Agar tenglamalar soni mustaqil o'zgaruvchilar sonidan kichik bo'lsa, ularning farqi F ushbu tenglamalar yoki fazalar sonida xohlagan qiymatlarni berish mumkin bo'lgan o'zgaruvchilar sonini ko'rsatadi, chunki tenglamalar sonini fazalar soni belgilaydi:

$$F=\Phi(k-1)+2-k(\Phi-1) \quad (\text{V.5})$$

(V.5) tenglama o'zgartirishlardan so'ng quyidagi

$$F+\Phi=k+2 \quad (\text{V.6})$$

ko'rinishni oladi. 1876-yilda Gibbs tomonidan taklif qilingan ushbu tenglama fazalar qoidasini ifodalaydi.

Agar sistemaning mavjudlik sharoitlari bosim va haroratlardan tashqari yana qandaydir o'zgaruvchan intensivlik faktorlari bilan belgilansa, masalan, elektr potentsiali bilan, u holda mustaqil o'zgaruvchilar soni ko'payadi. Agar, aksincha, sistemaning holat parametrlaridan ayrimlari doimiy qilib ushlab turilsa, unda mustaqil o'zgaruvchilar soni kamayadi. Shuning uchun umumiy holda tashqi faktorlarning sonini n bilan belgilab, Gibbsning fazalar qoidasi quyidagi

$$F+\Phi=k+n \quad (\text{V.7}) \text{ tenglama bilan ifodalanadi.}$$

V.3. Klapayron-Klauzius tenglamasi

Toza moddaning ikkita fazasi muvozanatda bo'lsa, ushbu T va p da ularning kimyoviy potentsiallari bir xil bo'ladi. Agar o'zgarmas p da T o'zgartirilsa, yoki o'zgarmas T da p o'zgartirilsa fazalardan biri yo'qoladi. Lekin, bir vaqtning o'zida T ni ham, p ni ham shunday o'zgartirsakki, bunda ikkala fazaning kimyoviy potentsiallari bir xil bo'lib qolsa, sistemada avvalgidek ikkita faza saqlanib qoladi. Bunday dp/dT bog'lanish uchun tenglamani Klapayron keltirib chiqargan. Klauzius esa, Klapayronning tenglamasini bug'lanish va sublimatlanish uchun soddalashtirish yo'lini ko'rsatdi, bunda u bug' ideal gaz qonuniga bo'ysunadi, deb taxmin qildi va suyuqlikning molyar hajmi V_{suyuq} bug'nikidan $V_{\text{bug'}}$ juda kichik bo'lganligi sababli uni hisobga olmasa bo'ladi, degan fikrdan kelib chiqdi.

Qaytar jarayonlar uchun $dG = -SdT + Vdp$ va $dG_{p,T} = (\sum \mu_i dn_i)_{p,T}$ tenglamalardan 1 mol toza moddaning ($n_i = 1$ da, $dG_i = d\mu_i$) 1- va 2-fazalari uchun Gibbs energiyasi o'rniga kimyoviy potentsialni yozishimiz mumkin:

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

Muvozanat holatda fazalar orasida $d\mu^{(1)} = d\mu^{(2)}$ shart bajariladi va (V.8) tenglamalarning o'ng tomonlari ham o'zaro teng bo'ladi. Ma'lum o'zgartirishlardan so'ng muvozanatdagi fazalar uchun quyidagi

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

tenglamani olamiz, bu yerda $\Delta S = S^{(2)} - S^{(1)}$; $\Delta V = V^{(2)} - V^{(1)}$.

Qaytar izotermik jarayonlar uchun termodinamikaning 2-qonunidan $\Delta S = \Delta H_{f.o'tish}/T$, bu yerda $\Delta H_{f.o'tish}$ - fazaviy o'tish

issiqligi, T – fazaviy o'tish harorati. ΔS ning qiymatini (V.9) ga qo'ysak,

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

ifodani olamiz. Bu tenglama **Klapeyron tenglamasi** deyiladi va fazalar orasidagi muvozanatni ifodalovchi tenglamaning aniq ko'rinishini ifodalaydi. Suyuqlikning molyar hajmi bug'nikidan juda kichik ekanligini ($V_{suyuq} \ll V_{bug'}$) hisobga olib, (V.10) tenglamadagi $\Delta V = V_{bug'} - V_{suyuq}$ o'rniga $\Delta V \approx V_{bug'}$ deb olsak va $V_{bug'}$ o'rniga ideal gaz holat tenglamasidagi RT/p ni qo'ysak, quyidagilarni keltirib chiqaramiz:

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

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

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

(V.13) tenglama Klapeyron tenglamasining taqribiy ko'rinishi bo'lib, Klapeyron-Klauzius tenglamasi deyiladi.

(V.13) tenglamani (V.12) dan keltirib chiqarishda bug' kritik nuqtadan, ya'ni gaz holatidan uzoqda deb olingan.

(V.13) tenglamadan bug'lanish issiqligi uchun quyidagi ifodani keltirib chiqaramiz:

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

(V.14) tenglama ham **Klapeyron-Klauzius tenglamasining** taqribiy ko'rinishidir.

Bug'lanish issiqligining T ga bog'liqligi ma'lum bo'lsa, (V.12) ni integrallash mumkin (bunda $\Delta H_{bug'l}$ ni *const* deb olamiz):

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

(V.15) tenglamaning o'ng tomonidagi integral ostidagi ifoda $\int T^{-2} dT = -\frac{1}{T} + C$ ga teng bo'lgani uchun:

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

(V.16) tenglamadagi natural logarifmni o'nlik logarifm ko'rinishiga o'tkazsak:

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

bu yerda C va C' integrallash doimiysi.

(V.17) ni quyidagi ko'rinishda yozsak bo'ladi:

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

bu yerda $A = \frac{\Delta H_{\text{bug'l}}}{2,303R}$ va $B = C'$.

(V.18) tenglama to'g'ri chiziqli tenglamasidir, demak $\lg p$ ning $1/T$ dan bog'liqligi chiziqli bo'ladi.

Haroratning keng oralig'ida chiziqli bog'lanishdan chetlanishlar kuzatiladi, chunki ayrim taxminlar (tenglamani chiqarayotganda qilingan) o'z kuchini yo'qotadi. $\lg p = f(1/T)$ chiziqli bog'lanishdagi burchakning tangensi $\text{tg} \alpha = \Delta H_{\text{bug'l}} / 2,303R$ ga va ordinata o'qi bilan kesishgan nuqta C' ga teng bo'ladi. Bundan bug'lanish issiqligi uchun $\Delta H_{\text{bug'l}} = \text{tg} \alpha \cdot 2,303R$ tenglamani olamiz.

Ko'pincha p_1 dan p_2 gacha va T_1 dan T_2 gacha integrallaganda hosil bo'lgan tenglamadan foydalanish qulaydir. (V.12) ni integrallaymiz:

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

$$\ln p_2 - \ln p_1 = \frac{\Delta H_{\text{bug'l}}}{R} \left[-\frac{1}{T_2} - \left(-\frac{1}{T_1} \right) \right] \quad (\text{V.20})$$

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

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

Ushbu tenglama bo'yicha bug'lanish yoki sublimatlanish issiqligini hisoblasa bo'ladi. Molyar bug'lanish issiqligini topish

uchun (V.22) ifoda moddaning molekulyar massasiga bo'lib yuboriladi:

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

Klapeyron-Klauzius tenglamasini kondensirlangan sistemalardagi fazaviy o'tishlarga ham qo'llash mumkin. Suyuqlanish jarayoni uchun (V.10) tenglamani quyidagi ko'rinishda yozib olamiz:

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

bu yerda: dT/dp – bosimning bir birlikka o'zgarishida suyuqlanish haroratining o'zgarishi; T – suyuqlanish harorati, K; ΔH_{suyuq} – suyuqlanish issiqligi; $\Delta V = V_s - V_g$ – qattiq holatdan suyuq holatga o'tish jarayonidagi hajm o'zgarishi.

dT/dp hosilasining ishorasi suyuqlanish jarayonida hajm o'zgarishining ishorasiga bog'liq bo'ladi. Agar $V_s > V_g$ va $\Delta V > 0$ bo'lsa, $dT/dp > 0$ bo'ladi, ya'ni suyuqlanish jarayonida suyuq fazaning hajmi qattiq fazanikidan katta bo'lsa bosim ortishi bilan suyuqlanish harorati ortadi. Agar $\Delta V < 0$ bo'lsa, bosim ortishi bilan suyuqlanish harorati pasayadi. Suv, vismut va boshqa ayrim moddalargina bunday xossalarni namoyon qiladi.

Kondensirlangan fazalardagi o'zaro o'tish haroratining bosimga nisbatan kuchsiz bog'liqligini hisobga olib quyidagi tenglamani yozishimiz mumkin. Ushbu tenglamadan suyuqlanish issiqligi aniqlanadi:

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

V.4. Bir komponentli sistemalar uchun fazalar qoidasi

Gibbsning fazalar qoidasi tenglamasini bir komponentli sistemalarga qo'llasak,

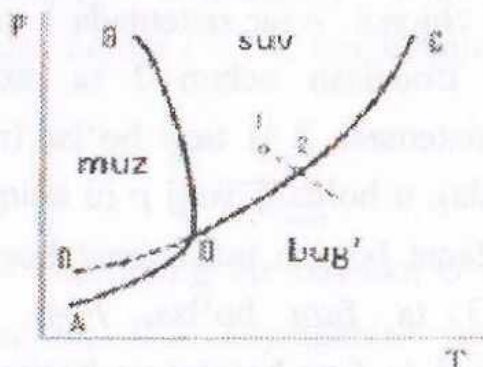
$$F=3-\Phi \quad (V.26)$$

tenglamani olamiz, chunki (V.6) tenglamada $k=1$ bo'lgani uchun (V.26) tenglama kelib chiqadi. Agar sistemada 1 ta faza bo'lsa, $F=2$ bo'ladi va sistemani ifodalash uchun 2 ta mustaqil parametrlarni aniqlash kerak. Agar sistemada 2 ta faza bo'lsa (masalan, suv bilan bug' muvozanat holatda), u holda T yoki p ni aniqlash kerak, chunki ushbu harorat uchun faqat birgina muvozanat bosimi to'g'ri keladi. Agar muvozanatda 3 ta faza bo'lsa, $F=0$ bo'ladi, ya'ni 1 komponentli sistemada 3 ta faza harorat va bosimning faqat birgina munosabatida birgalikda mavjud bo'lishi mumkin.

Suvning holat diagrammasi. (V.26) tenglamaga binoan 1 komponentli sistemada muvozanat holatidagi fazalarning soni 3 tadan ko'p bo'lishi mumkin emas: bir komponentli sistemalarda fazalar bitta moddaning turli agregat holatlaridan iborat bo'ladi. Agar modda turli modifikatsiyadagi kristallarni bera olsa, yuqorida aytganimizdek, ularning har biri alohida faza hisoblanadi. Har bir modifikatsiya T va p larning ma'lum intervalidagina barqarordir. (V.26) tenglamaga binoan faqat 1, 2 va 3 fazali sistemalargina mavjud bo'lishi mumkin.

Sistema holati va undagi fazaviy muvozanatlarning tashqi sharoitlarga yoki uning tarkibiga bog'liqligini ifodalovchi bog'lanish **holat diagrammasi** yoki **fazaviy diagramma** deyiladi. V.1-rasmda o'rtacha bosimlardagi suvning holat diagrammasi keltirilgan (1 mPa gacha). 3 ta egri holat diagrammasini bug', suyuqlik va muzga to'g'ri keluvchi maydonlarga bo'lib turipti. Egrilar 2 ta faza orasidagi muvozanatga javob beradi. OC egrisi suvning to'yingan bug' bosimining haroratga bog'liqligini tavsiflaydi va **bug'lanish egrisi** deyiladi; OB egrisi suvning

muzlash haroratining tashqi bosimga bog'liqligini ko'rsatadi va suyuqlanish egrisi deyiladi; OA egrisi **sublimatlanish egrisi** deyiladi. O nuqta bug', muz va suvlarning bir vaqtda o'zaro muvozanatda bo'lish sharoitlarini ifodalaydi.



V.1-rasm. O'rtacha bosimlardagi suvning holat diagrammasi

1-nuqtada fazalar soni bitta bo'lib, erkinlik darajalari soni $F=3-1=2$ bo'ladi. Buning ma'nosi shuki, ma'lum chegaralarda fazalar soni va turini o'zgartirmasdan turib, mustaqil ravishda p va T ni o'zgartirish mumkin. 2-nuqtada $F=1$.

Bu harorat yoki bosimni ixtiyoriy o'zgartirish imkoniyatini ko'rsatadi. Bunda ikkinchi o'zgaruvchi birinchiga mos ravishda Klapeyron-Klauzius tenglamasiga binoan o'zgarishi kerak. OC egrisi bug'lanish jarayoni uchun Klapeyron-Klauziusning (V.13) tenglamasi bilan ifodalanadi.

OB egrisi esa suyuqlanish jarayoni uchun (V.25) tenglama bilan ifodalanadi.

OA egrisi muzning sublimatlanish jarayonini ifodalaydi va (V.13) tenglama bilan ifodalanishi mumkin.

OD egrisi o'ta sovutilgan suvning ustidagi to'yingan bug' bosimidir. Bunday holat barqaror emas, chunki o'ta sovutilgan suv doimo kattaroq bug' bosimiga ega, ya'ni kattaroq kimyoviy potensialga ega (xuddi shu haroratdagi muzga nisbatan). O'ta

sovitilgan suv bug' bilan metastabil muvozanatda bo'ladi. Bunday suvga bir necha muz kristallarini kiritsak, uning tezlik bilan muzlashi sodir bo'ladi.

O nuqtada 3 ta faza muvozanatda bo'ladi va $F=3-3=0$, ya'ni sistema invariantdir: $p=6,1 \text{ gPa}$ va $T=273,1576 \text{ K}$ ($0,0076^\circ\text{S}$). Atmosfera bosimida (1013gPa) muz uchlamchi nuqtaga nisbatan pastroq haroratda eriydi. Bu OB chizig'ining chapga og'ganligi va muzning solishtirma massasi suvnikidan kichikligi bilan tushuntiriladi. Shuning uchun (V.25) tenglamaga muvofiq 1013 gPa da muzning suyuqlanish harorati $6,1 \text{ gPa}$ dagi uchlamchi nuqtadagidan pastdir. Bunda sistema 2 fazali (suv va muz), chunki $6,1 \text{ gPa}$ dan yuqori bosimda bug'simon faza mavjud bo'la olmaydi.

Agar sistemaga uchlamchi nuqtada issiqlik bersak, u muzni eritishga sarflanadi, ammo harorat ham, bug' bosimi ham sistemada 3 ta faza mavjudligida o'zgarmaydi, chunki $F=0$. Barcha muz suyuqlanganda suyuq va bug' fazalari muvozanatda qoladi, sistema monovariantli $F=1$ bo'lib qoladi va isitishni davom etsak, jarayon OC bug'lanish egrisi bo'yicha ketadi. Uchlamchi nuqtada sistemani sovutish muz hosil bo'lishiga olib keladi va barcha suv muzga aylanmaguncha harorat va bug' bosimi o'zgarmas bo'lib turadi; sovutishni davom ettirsak, sistemada 2 ta faza (muz va bug') qolganda, sistema monovariantli bo'ladi va bug'ning kondensatsiyalanish jarayoni OA egrisiga muvofiq boradi.

V.5. Ikkinchi tur fazaviy o'tishlar. Erenfest tenglamalari

Fazalararo chegaraning bo'lishi bir fazadan ikkinchisiga o'tishda barcha ekstensiv parametrlar qiymatlarining sakrashiga sabab bo'ladi. Optik xossalarning o'zgarishi, birinchi navbatda, fazalar zichligining o'zgarishi bilan bog'liqdir. Bu, fazalar chegarasini ko'rinib turadigan qiladi. Bunday birinchi tur fazaviy o'tishlarda $\Delta G_{f.o'}=0$; $\Delta S_{f.o'}\neq 0$; $\Delta V_{f.o'}\neq 0$; $\Delta x_{i_{f.o'}}\neq 0$.

O'z navbatida, fazaviy o'tish issiqligining noldan farq qilishi ($Q_{f.o'}=T\Delta S_{f.o'}$) har bir kondensirlangan fazalar uchun $(dp/dT)_{f.o'}$ hosilasining sakrab o'zgarishiga olib keladi. Bu esa suyuqlikni o'ta sovutish imkoniyatini va metastabil holatdagi moddalarni olish imkoniyatini beradi. Bunday o'tishlar birinchi tur fazaviy o'tishlardir.

Ko'p vaqt birinchi tur fazaviy o'tishlarga mumkin, deb hisoblanar edi. Ammo keyinchalik ekstensiv kattaliklarning qiymatlari uzluksiz ravishda o'zgaruvchi ikkinchi tur fazaviy o'tishlar ham aniqlandi:

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

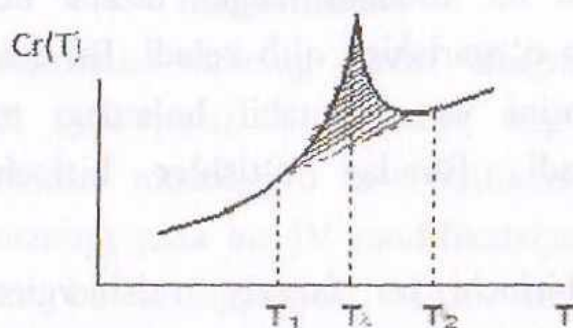
Sistema shunga qaramasdan ma'lum bir aniq fizikaviy holatdan boshqasiga o'tadi. Sistemaning tuzilishidagi va fizikaviy holatidagi o'zgarishlar shunchalik kattaki, turli fazalar haqida so'z yuritsa bo'ladi. Ikkinchi tur fazaviy o'tishlarga quyidagilarni misol qilish mumkin: moddaning o'ta o'tkazuvchanlik xossasiga ega bo'lib qolishi; ferramagnit xossalarning o'zgarishi; suyuq geliyning o'ta oquvchan holatga o'tishi; qotishmalardagi tartiblanish jarayonlari (o'ta strukturalarning hosil bo'lishi); segnetoelektrik-lardagi o'tishlar (kristallarda). Ko'pgina hollarda ikkinchi tur fazaviy o'tishlarda issiqlik sig'imining haroratga bog'liqligi (V.3-rasm) grek harfi λ ko'rinishini oladi. Ikkinchi tur fazaviy o'tishga T_λ ning aniq

qiymati to'g'ri keladi (V.3-rasm). Shunday qilib, ikkinchi tur fazaviy o'tishda entropiya va hajmning uzluksiz o'zgarishida termik

kengayish $\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$, izotermik siqilish $\beta \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ koeffitsiyent-

lari, issiqlik sig'imi $c_p \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ kabi kattaliklar sakrab o'zgaradi:

$\Delta\alpha_{f.o'} \neq 0$; $\Delta\beta_{f.o'} \neq 0$; $\Delta S_r \neq 0$. Shunisi qiziqki, ushbu kattaliklarning hammasi birinchi tur fazaviy o'tishlarda sakrab o'zgaruvchi kattaliklarning birinchi tartibli hosilalaridir.



V.3-rasm. 2-tur fazaviy o'tish sohasida issiqlik sig'irining haroratga bog'liqligi

Gibbs energiyasidan foydalansak, barcha o'tishlar uchun $\Delta G = 0$. Ammo, birinchi tur o'tishlar uchun Gibbs energiyasining birinchi tartibli hosilalari sakrab o'zgaradi:

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

Ikkinchi tur o'tishlar uchun

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

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

Chunki

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

chunki $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S; -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{C_p}{T}$ bo'ladi.

Bunda $\Delta\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = 0; \Delta\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = 0; \Delta G = 0$, ya'ni so'z Gibbs energiya-sining ikkinchi tartibli hosilalarining sakrashi haqida ketyapti, bunda Gibbs energiyasi va uning T va p bo'yicha birinchi tartibli hosilalari o'zgarmas bo'ladi.

Ikkinchi tur fazaviy o'tishlarning ta'rifiga binoan $\Delta H_{f.o.} = 0; \Delta S_{f.o.} = 0$ Shunga qaramasdan, oxirgi yillarda ikkinchi tur o'tishlar uchun issiqlik tushunchasi adabiyotlarda paydo bo'ldi (V.3-rasm) shtrixlangan soha): $\Delta H_{II}^0 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{p,anomal} dT$, bu yerda $\Delta C_{p,anomal}$ — tajribaviy egri bilan punktir chizig'i orasidagi issiqlik sig'implarining farqi.

Xuddi shunday shartli ravishda ikkinchi tur fazaviy o'tishning entropiyasi ham aniqlanadi:

$$\Delta S_{II}^0 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_{p,anomal}}{T} dT$$

Fazaviy o'tishlar termodinamikasida fazalarning muvozanat shartlarini ifodalovchi $p(T)$ bog'lanishi egrisini aniqlanishi talab qilinadi. Ikkinchi tur fazaviy o'tishlar uchun tajribada $\Delta C_p, \Delta\alpha, \Delta\beta$ qiymatlarni aniqlash mumkin. Ushbu ma'lumotlar fazalarning mavjudlik sohalarini qanday qilib ifodalaydi? Bir komponentli sistemalarda birinchi tur o'tishlar uchun bunday ma'lumotni Klapayron-Klauzius tenglamasi beradi

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{f.o.} = \frac{\Delta S_{f.o.}}{\Delta V_{f.o.}} \quad (\text{V.31})$$

Ushbu tenglama (V.10) tenglamadagi $\Delta H_{f.o'}$ o'rniga termodinamikaning 2-qonuniga muvofiq, $T\Delta S_{f.o'}$ ifodasini qo'yish bilan keltirib chiqarilgan.

Ikkinchi tur o'tishlarda ushbu tenglama noaniqlikka aylanadi. Ushbu noaniqlikni Lopital qoidasi bo'yicha yechish mumkin.

Birinchi bo'lib bunday hisobni 1933-yilda Erenfest o'tkazgan. Klapeyron-Klauzius (V.31) tenglamasidagi surat va maxrajni harorat bo'yicha differensiallasak, Erenfestning birinchi tenglamasini olamiz:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{f.o'} = \frac{\Delta C_p}{T\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} = \frac{1}{TV} \frac{\Delta C_p}{\Delta\alpha} \quad (\text{V.32})$$

Bu yerda: $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}$, $\alpha = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$.

(V.31) tenglamani bosim bo'yicha differensiallasak:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{f.o'p} = -\frac{\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_T} = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\beta} \quad (\text{V.33})$$

chunki $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$.

(V.32) va (V.33) tenglamalarni ko'paytirib, Erenfestning ikkinchi tenglamasini olamiz:

$$\Delta C_p = -T\left(\frac{dp}{dT}\right)_{f.o'}^2 \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (\text{V.34})$$

Ushbu tenglamalar qo'yilgan masalaning yechimidir, chunki ikkita fazaning muvozanat shartlarini ifodalaydi va $p(T)$ egrining differensial tenglamasi topiladi. Ushbu holda (V.32) va (V.34) tenglamalar bir fazadan ikkinchisiga o'tayotganda o'zgarayotgan termodinamik xossalar yordamida ikkinchi tur $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{f.o'}$ o'tishning qiymati belgilanadi:

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

Shunday qilib, Erenfestning tenglamalari ikkinchi tur fazaviy o'tishlar uchun xuddi birinchi tur o'tishlardagi Klapeyron-Klauzius tenglamalarining vazifasini bajaradi. Ikkinchi tur fazaviy o'tishlarning o'ziga xosligi S ning sakrab o'zgarmasligidadir, bu esa dp/dT da ham sakrash bo'lmisligiga olib keladi. Shuning oqibatida $p(T)$ egrilari har bir faza uchun bitta uzluksiz λ ko'rinishidagi chiziqni hosil qiladi. Shuning uchun ikkinchi tur fazaviy o'tishlarda metastabil holatlar bo'lmaydi (birinchi turdagi o'tishlarda esa, suyuqlikni o'ta sovitish natijasida metastabil holat paydo bo'lishini ko'rgan edik).

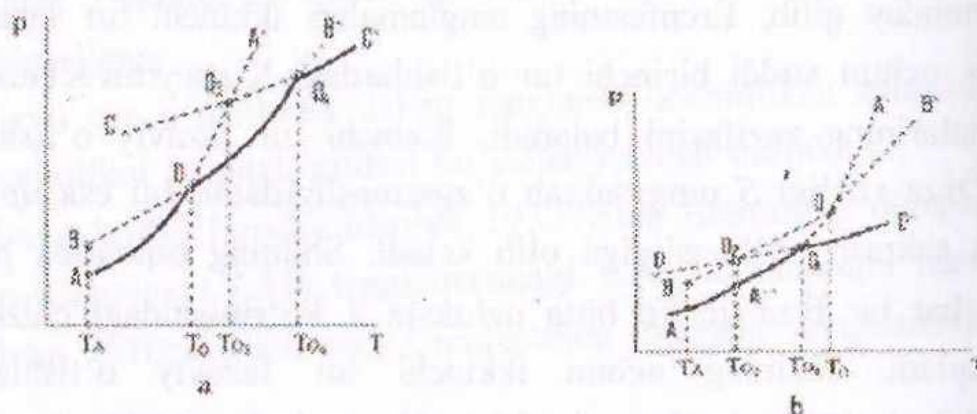
V.6. Polimorf o'tishlarning tasniflanishi. Mono- va enantiotrop fazaviy o'tishlar

Ko'pgina moddalarning kristallari bir necha xil allotropik modifikatsiyada bo'ladi. Masalan, oltingugurt rombik va monoklinik shakllarda, qalay esa oq tusli kristall holatida va kul rang tusli amorf holatda bo'ladi.

Moddalarning bir kristall modifikatsiyadan boshqa modifikatsiyaga o'tishi (T va p o'zgarishi natijasida) polimorf o'zgarish yoki polimorfizm deb ataladi. Agar kristall panjaraning turi va atomlar soni saqlangan holda bir komponentning zarrachalari (atom yoki ionlari) boshqa komponentning kristall panjara tugunlaridagi zarrachalarning o'rnini olib qattiq eritma hosil qilsa, kristall panjaradagi bunday o'zgarish (kristall panjaraning hajmi va zichligi o'zgaradi) izomorf o'zgarish yoki izomorfizm deyiladi (qattiq eritmalar quyida batafsil muhokama qilinadi).

Biror kristall modda tashqi sharoit o'zgarishi bilan bir kristall ko'rinishdan ikkinchisiga o'tsa va sharoit tiklanishi bilan avvalgi

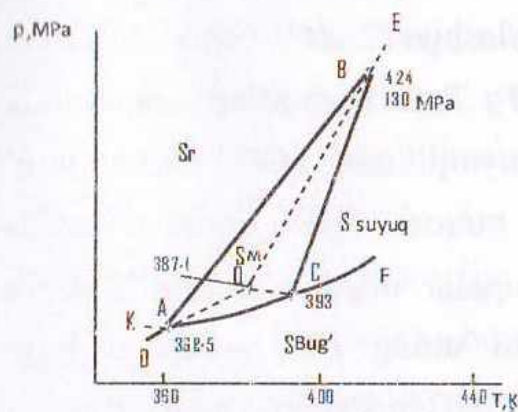
ko‘rinishga qaytsa, bunday polimorf o‘zgarish enantiotrop fazaviy o‘tish deyiladi.



V.4-rasm. Enantiotrop (a) va monotrop (b) fazaviy o‘tishlari bo‘lgan bir komponentli sistemaning holat diagrammasi

Enantiotrop o‘tishda (V.4-rasm, a) ikkala polimorf modifikatsiyalarning o‘zaro o‘tish harorati (*O nuqta*) ularning suyuqlanish haroratlaridan (O_3 va O_4 nuqtalar) pastroqda joylashgan bo‘ladi. Suyuqlik – bug‘ muvozanati egrisi (CC') α - va β - modifikatsiyalarning bug‘ bilan muvozanatini ifodalovchi AA' va BB' egrilarining kesishgan O nuqtasidan yuqorida joylashgan. A va O nuqtalarga mos keluvchi haroratlar intervalida α -modifikatsiya barqaror, chunki AO oralig‘idagi bug‘ bosimi BO oralig‘idagidan pastroq. O va O_4 nuqtalari oralig‘idagi haroratlar intervalida β -modifikatsiya barqarorroqdir, unga BB' egrisi mos keladi. O_4 va C' nuqtalari oralig‘ida suyuq faza barqaror bo‘ladi (CC' egrisi). AOO_4C' egrisidan yuqorida joylashgan sohalar beqaror metastabil muvozanat holatlariga to‘g‘ri keladi (BO , OA' , CO_4 , O_4B' oraliqlar). Haroratni T_0 dan yuqoriroqqa oshirganda β -modifikatsiya barqarorroq bo‘ladi va α -modifikatsiya β ga o‘tadi. Harorat T_0 dan kamaytirilganda teskari jarayon ketadi.

Enantiotrop o'tishga misol qilib, rombik oltingugurtning monoklinikka o'tishini va teskari jarayonni olishimiz mumkin. Agar rombik oltingugurt S_r 368,5 K dan yuqori haroratgacha qizdirsak, u monoklinik S_m oltingugurtga aylanadi. 368,5 K da ikkala ko'rinish muvozanatda bo'ladi. Oltingugurt 4 ta fazada bo'lishi mumkin: bug', suyuq va 2 ta kristall (*V.5-rasm*). Diagramma-da 4 ta soha mavjud: S_r , S_m , S_{suyuq} , $S_{bug'}$, ular oltingugurtning 4 ta fazasining barqaror mavjud bo'lishiga javob beradi. Diagrammada 4 ta uchlamchi nuqtalar bor. *A* nuqtada 368,5 K da $S_r \leftrightarrow S_m$ ga o'tadi. *A* nuqta 3 ta fazaning in-variant muvozanatiga to'g'ri keladi: S_r va S_m (2 ta qattiq faza) va 1 ta gazsimon faza va o'tish nuqtasi deyiladi. *S* nuqtada 393 K da S_m suyuqlanadi, bu yerda suyuq, S_m va bug' fazalarining invariant muvozanati qaror topadi. *B* nuqtada S_{suyuq} faza bilan yana 2 ta kristall modifikatsiyalar muvozanatda bo'ladi. *O* nuqtada o'ta qizdirilgan S_r (*OB* egrisi), o'ta sovutilgan S_{suyuq} (*OC* egrisi) va bug' (*OA* egrisi) birgalikda mavjud bo'ladi (*OA* egrisidagi bug'ning bosimi monoklinik oltingugurt bilan muvozanatdagi (*AC* egrisi) bug'nikidan yuqori bo'ladi). Bunda bug' S_m bilan muvozanatdagi bug'ga nisbatan o'ta to'yingan bo'ladi. *O* nuqtada 3 ta beqaror fazalar metastabil sistemani hosil qiladi.



V.5-rasm. Oltingugurtning holat diagrammasi

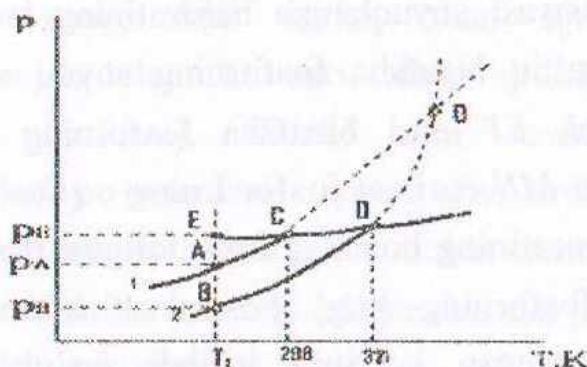
AB egrisi $S_r \leftrightarrow S_m$ o'tishlarning harorati bosim o'zgarishi bilan qanday bog'langanligini ko'rsatadi. CB egrisi S_m ning bosim o'zgarishi bilan suyuqlanish haroratining o'zgarishini tavsiflaydi: bosim ortishi bilan S_m ning suyuqlanish harorati ortadi, shuning uchun CB egrisi o'ngga qarab og'gan. Klapeyron-Klauzius tenglamasidan kelib chiqishicha, suyuqlanish jarayoni uchun ΔV musbatdir, ya'ni suyuq oltingugurtning solishtirma hajmi S_m ning solishtirma hajmidan kattadir. DA , AC , CF egrilari bo'ladi $S_r \leftrightarrow S_{bug}$, $S_m \leftrightarrow S_{bug}$ va $S_{suyuq} \leftrightarrow S_{bug}$ muvozanatlarni tavsiflaydi.

AO , OC , OB egrilari metastabil muvozanatlarga tegishli. Bosim 130 mPA dan yuqori bo'lsa, S_r qizdirilganda S_{suyuq} ga o'tadi (S_m ni chetlab). S_m faqat ABC sohasidagina barqaror.

Bir metastabil modifikatsiyaning ikkinchisiga o'z-o'zidan o'tishi mumkin bo'lgan, lekin teskari o'z-o'zidan boruvchi jarayonni amalga oshirib bo'lmaydigan polimorf o'zgarish monotrop o'zgarish deyiladi. Bunda polimorf o'zgarishlarning o'zaro o'tish nuqtasi O ushbu modifikatsiyalarning suyuqlanish nuqtalari O_1 va O_2 dan yuqorida joylashgan bo'ladi (*V.4-rasm, b*).

Suyuqlik-bug' DD' muvozanat egrisi 2 ta polimorf modifikatsiyalarning bug' bilan muvozanat egrilari AA' va BB' ning kesishgan O nuqtasidan pastda joylashgan. AO_1 egri sohasida α -modifikatsiya barqaror, chunki $T_A - T_{O_1}$ haroratlarda intervalida β -modifikatsiyaning (BB' egrisi) va suyuqlikning (DD' egrisi) bug' bosimi α -modifikatsiyaniqidan (AA') yuqori. O_1D' egrisi sohasida suyuq holat barqarordir. B va O_2 nuqtalar orasida β -modifikatsiya barcha haroratlarda beqarordir, chunki uning BO_2 sohadagi bug' bosimi α -modifikatsiyaniqiga (AA' sohasi) nisbatan yuqori (bir xil haroratlarda). Shuning uchun metastabil β -modifikatsiya barqaror α -modifikatsiyaga aylanadi. Teskari jarayon mumkin emas, chunki ikkala modifikatsiyaning muvozanat harorati T_0 dan past haroratda,

ya'ni O_1 nuqtada barqaror α -modifikatsiyaning suyuqlanishi sodir bo'ladi.



V.6-rasm. Benzofenon monotrop aylanishlarining diagrammasi

Monotrop aylanishga misol qilib benzofenon $(C_6H_5)_2CO$ ning holat diagrammasini keltirish mumkin. Benzo-fenonning 298 K da suyuqlanuvchi α -modifikatsiyasi doimo metastabil va o'z-o'zidan β -modifikatsiyaga o'tishi mumkin (321 K da suyuqlanuvchi). Teskari jarayon mumkin emas.

AC egrisi α -modifikatsiya bilan bug' orasidagi muvozanatni tavsiflaydi; BD egrisi β -modifikatsiya bilan bug' orasidagi muvozanatni tavsiflaydi. Ikkala modifikatsiya atmosfera bosimida mos ravishda C va D nuqtalarida suyuqlanadi. α -modifikatsiyaning bug' bosimi uni kristallari mavjud bo'lishining barcha sohasida β -modifikatsiyaning bug' bosimidan yuqori. Shuning uchun, o'z-o'zidan o'tish faqat α dan β ga yo'nalishida bo'ladi. Fazaviy o'tishlarda avval barqarorligi kamroq modifikatsiya hosil bo'ladi, ya'ni jarayon bosqichma-bosqich boradi (Ostvaldning bosqichlar qoidasi). Suyuq benzofenon T_1 gacha o'ta sovitilganda (E nuqta, bug' bosimi P_E), avvaliga metastabil α -fazaning kristallari ajraladi (A nuqta, bug' bosimi P_A), so'ngra yana sovitilganda β -fazaning kristallariga o'tadi (B nuqta, bug' bosimi P_B).

prinsiplari asosida holat diagrammalarining geometrik analizi o'tkaziladi.

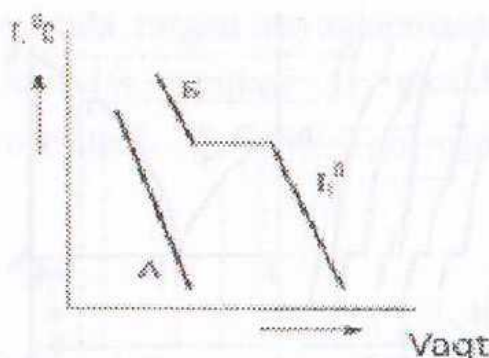
Uzluksizlik prinsipi quyidagicha ta'riflanadi: sistema holatini belgilab beruvchi parametrlarning uzluksizlik o'zgarishida uni alohida fazalarining xossalari ham, butun sistemaning xossalari ham uzluksiz o'zgaradi, ammo yangi fazalar hosil bo'lmaydi va mavjudlari yo'qolmaydi. Masalan, suyuq va qattiq eritmalar tarkibining uzluksiz o'zgarishiga eritma xossalarining uzluksiz o'zgarishlari mos keladi (zichligi, elektr o'tkazuvchanligi, bug' bosimi va boshqalar). "*Tarkib-xossa*" diagrammasidagi o'zgarishlar sakrashlar bilan sodir bo'lsa, ya'ni singulyar nuqtalar hosil bo'lsa, bunda individual kimyoviy birikma hosil bo'lishi mumkin. Bunday kimyoviy moddaning hosil bo'lganligini bir necha usullarda isbotlash lozim.

Muvofiqlik prinsipi bo'yicha sistemada muvozanat holatida bo'lgan fazalarning to'plamiga holat diagrammasida ma'lum geometrik tasvir mos keladi.

V.8. Termik analiz

Fizik-kimyoviy analizning eng ko'p tarqalgan ko'rinishlaridan biri termik analizdir. U qattiq va suyuq fazalar orasidagi muvozanat haroratini aniqlashga asoslangan.

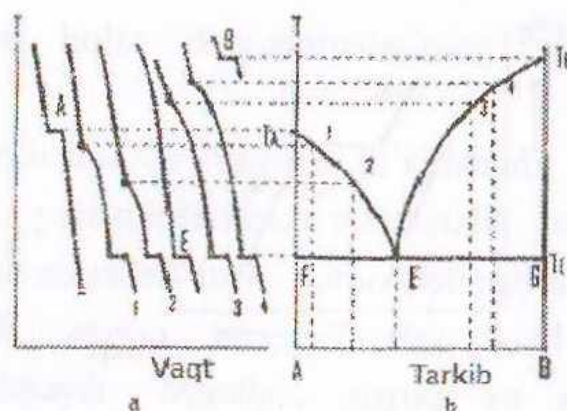
Shaffof bo'lmagan va yuqori haroratlarda suyuqlanadigan moddalardan iborat sistemalarni tekshirishda "*harorat-vaqt*" diagrammalaridan foydalaniladi. Ushbu diagrammalar sovish egrilari yoki sovish diagrammalari deb ham nomlanadi. Biror sistema avval qizdirilib, so'ngra sovutilganda sistemada issiqlik chiqishi bilan boruvchi hech qanday jarayon sodir bo'lmasa, sistemaning harorati bir tekis pasayib boradi (V.8-rasm, A).



V.8-rasm. Sovish diagrammasi

Agar moddaning sovish vaqtida termik o'zgarishlar sodir bo'lsa, sistema ma'lum vaqt davomida sovishdan to'xtaydi (V.8-rasm, B): sistemada fazaviy o'zgarish jarayoni sodir bo'lganligi sababli, undan issiqlik chiqadi, bu esa, o'z navbatida, sovish tezligini sekinlashtiradi. Bu holda "harorat-vaqt" diagrammasida siniq chiziq hosil bo'ladi (V.8-rasm, B).

Ikki komponentli suyuq sistemadan kristallar ajralib chiqqan vaqtda murakkab hodisalar ro'y beradi va "harorat-vaqt" diagrammasi ancha murakkab ko'rinishga ega bo'ladi (V.9-rasm). Termik analizda termoparalar yoki termometrlardan foydalaniladi. Sovish diagrammasidan (V.9-rasm, a) foydalanib, holat diagrammasi (V.9-rasm, b) tuziladi. Ikki komponentli sistema holat diagrammalarining asosiy turlari: evtektikaga ega bo'lgan diagrammalar, kongruent (barqaror kimyoviy birikma hosil qiluvchi) va inkongruent (beqaror kimyoviy birikma hosil qiluvchi) ravishda suyuqlanuvchi kimyoviy birikmali diagrammalar, qattiq va suyuq fazalarda chekli va cheklanmagan eruvchanlikka ega bo'lgan diagrammalar.



V.9-rasm. Termik analiz yordamida holat diagrammasini tuzish

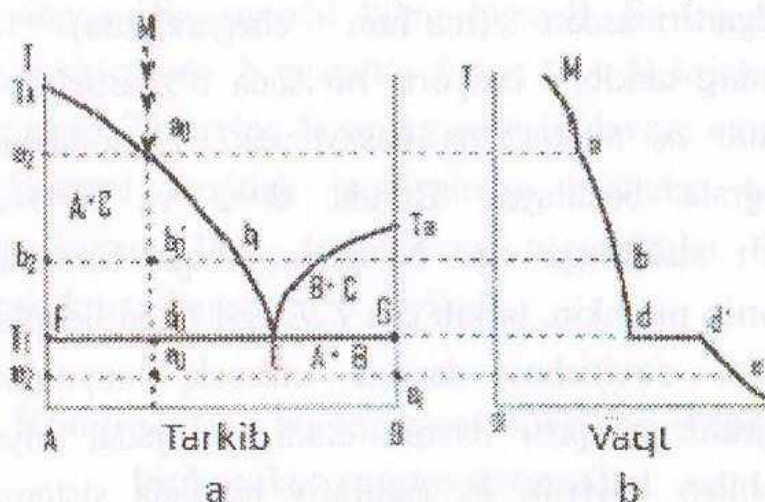
Gibbsning fazalar muvozanati qonunidan 2 komponentli kondensatsiyalangan fazali sistemalar uchun o'zgarmas bosimda $F = k - \Phi + 1$ tenglamadan $k = 2$ bo'lganda erkinlik darajasi $F = 3 - \Phi$ bo'ladi. Muvozanat holatidagi fazalar soni $\Phi = 3$ dan katta bo'lishi ($F = 0$), erkinlik darajalari soni $F = 2$ dan ko'p bo'lishi mumkin emas ($\Phi = 1$).

V.9. Komponentlari qattiq holatda bir-birida erimaydigan, lekin suyuq holatda bir-birida cheksiz eriydigan va evtektikaga ega bo'lgan sistemalar

Ikki komponentli kondensatsiyalangan sistemalar A va B komponentlar o'zaro kimyoviy birikma hosil qilmagan holda evtektikaga ega bo'lgan holat diagrammalarini beradi. Bunday diagrammalar suyuqlanma va eritma uchun bir xildir.

V.10-rasmda A va B komponentlarning suyuqlanish haroratlari T_A va T_B nuqtalar bilan belgilangan. $T_A E$ egrisi suyuqlanmaning tarkibini bildiradi va undagi har bir nuqta suyuqlanmani A moddaning kristallari bilan muvozanatini tavsiflaydi, ya'ni A moddaning suyuqlanmada ushbu haroratdagi eruvchanligini ko'rsatadi. $T_B E$ egrisi B moddaning kristallari bilan ma'lum

haroratda muvozanatda turgan suyuqlanmaning tarkibini ko'rsatadi: T_BE egrining har bir nuqtasi B moddaning suyuqlanmadagi eruvchanligini ko'rsatadi. T_AE va T_BE egrilar likvidus chiziqlari deyiladi.



V.10-rasm. Evtektikali sistemaning holat diagrammasi

T_AE va T_BE egrilarning kesishgan E nuqtasi suyuqlanmani A va B moddalarning kristallari bilan bir vaqtning o'zida muvozanatda turgan tarkibini ko'rsatadi. E nuqta evtektik nuqta deyiladi, suyuqlanma E nuqtada evtektik suyuqlanma, T_E harorat esa, evtektik harorat deyiladi. Qattiq evtektika 2 ta qattiq faza (A va B moddalarning kristallaridan) iborat bo'ladi.

FG to'g'ri chizig'idagi har bir nuqta suyuqlanmadan va A va B kristallari bo'lgan 2 ta qattiq fazadan iborat bo'lgan sistemaning tarkibini ko'rsatadi. FG chizig'i evtektik to'g'ri chiziq yoki solidus chizig'i deyiladi. Ushbu chiziqdan pastda suyuq faza bo'lmaydi.

Likvidus va solidus chiziqlari bilan diagramma 4 qismga bo'linadi. Likvidusdan yuqoridagi qismda bitta faza (suyuqlanma) bo'ladi. Qolgan 3 ta yuzalarda: suyuqlanma + A kristallar; suyuqlanma + B kristallar; $AFGB$ yuzada A va B kristallarning aralashmasi bo'ladi.

M figurativ nuqta bilan belgilangan suyuqlanmaning sovish jarayonini ko'ramiz. Diagrammada sistemaning harorati va tarkibini tavsiflovchi har qanday nuqta **figurativ nuqta** deyiladi.

M nuqtada sistema bivariant: $\Phi=1$; $F=3-1=2$, ya'ni fazalar sonini o'zgartirmasdan (ma'lum chegaralarda) harorat va suyuqlanmaning tarkibini ixtiyoriy ravishda o'zgartirish mumkin.

Haroratni a_0 nuqtagacha pasaytirsak, A moddaning birinchi kristallari ajrala boshlaydi. Bunda $\Phi=2$ va $F=3-2=1$, ya'ni monovariantli sistemaga ega bo'lamiz: faqat haroratni ixtiyoriy o'zgartirishimiz mumkin, tarkib esa T_AE egri bilan belgilanadi.

Sistemani sovitishni davom ettirsak, suyuqlanmadan A kristallari ajralib chiqishi davom etadi. Natijada, suyuqlanma B komponent bilan boyiydi. b_0 figurativ nuqtada sistema 2 fazali, monovariantligicha qoladi. Suyuqlanmaning tarkibini aniqlash uchun b_0 nuqtada b_2 b_1 gorizontaal chiziq o'tkazamiz. b_2 b_1 chizig'i **konnoda chizig'i** deyiladi. b_2 va b_1 nuqtalardan muvozanatdagi fazalarning harorati va tarkibi aniqlanadi: b_2 nuqta A kristallarini, b_1 nuqta suyuqlanma tarkibini ko'rsatadi.

Sovish egrisi ad oralig'ida Ma ga nisbatan yotiqroqdir. Buning sababi A moddaning kristallanishida issiqlikning ajralib chiqishidir, natijada, sovish jarayoni sekinlashadi. Sovitish davom ettirilsa, harorat T_E evtektik haroratgacha pasayadi va sistema d_0 figurativ nuqtaga yetadi. E nuqtada suyuqlanmaning tarkibi evtektik bo'ladi va qattiq evtektika (A va B kristallarining aralashmasi) ajralib chiqadi.

d_0 nuqtada (B kristallari ham ajralib chiqqandan so'ng) muvozanatda 3 ta faza bo'ladi: 1 ta suyuq, 2 ta qattiq, $\Phi=3$ va erkinlik darajasi $F=3-3=0$, ya'ni d_0 nuqtada nonvariant, uch fazali 2 komponentli sistema bo'ladi. $F=0$ ekanligi ushbu 3 ta fazalar ma'lum shartlar bajarilgandagina muvozanatda bo'lishi mumkinligini ko'rsatadi: harorat evtektik T_E bo'lishi kerak, suyuqlanma esa

evtektik tarkibga (E nuqta) ega bo'lishi shart. Haroratni ham, suyuqlanmaning tarkibini ham ixtiyoriy o'zgartirib bo'lmaydi (fazalar sonini o'zgartirib yubormasdan).

d_0 figurativ nuqtasida T_E haroratda kristallanish jarayoni suyuqlanmaning to'liq sovishi bilan tugaydi. Suyuq faza yo'qolgandan so'ng sistemada 2 ta qattiq faza (A va B kristallari) qoladi ($F=1$). e_0 nuqtada 2 ta qattiq fazaning sovishi davom etadi.

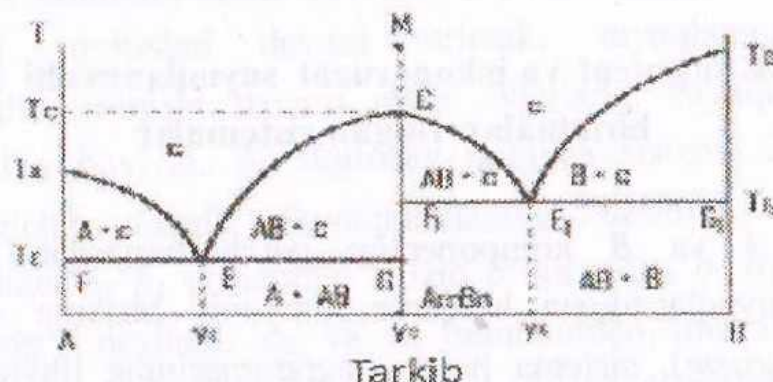
Suyuqlanmani sovitish jarayonining boshidan uni yo'qolib ketishigacha suyuq faza tarkibining o'zgarishini ko'rsatuvchi Ma_0b_1E chiziq kristallanish yo'li deyiladi.

V.10. Kongruent va inkongruent suyuqlanuvchi kimyoviy birikmalar tutgan sistemalar

Agar A va B komponentlar parchalanmasdan (kongruent ravishda) suyuqlanadigan barqaror kimyoviy birikma A_mV_n hosil qilsa (*V.11-rasm*), sistema holat diagrammasining likvidus chiziqlarida keskin maksimum paydo bo'ladi. Bunda kristall fazaning tarkibi suyuq fazaning tarkibi bilan mos keladi. C nuqtaning ikki tarafida E va E_1 evtektik nuqtalar joylashgan. *V.11-rasmda* belgilangan C nuqta yoysimon shaklda bo'lganligi sababli distektik (grekchadan "qiyin suyuqlanadigan") nuqtaga mos keladi, agar maksimum keskin shaklga ega bo'lganda, C nuqta Kurnakov ta'limoti bo'yicha **singulyar nuqta** deyiladi. Agar sistemaning tarkibi toza A komponent bilan AB kimyoviy birikma orasida joylashgan bo'lsa, T_E evtektik haroratda u_E tarkibli suyuqlanma A va AB kristallari bilan birgalikda mavjud bo'ladi. Agar sistemaning tarkibi AB kimyoviy birikma bilan B komponent orasida bo'lsa, E_1 evtektikaga to'g'ri keladigan T_{E_1} harorat y_{E_1} tarkibli suyuqlanma AB va B kristallari bilan birgalikda mavjud bo'ladi. Shunday qilib,

ko'rib chiqilgan diagramma evtektikaga ega bo'lgan 2 ta holat diagrammalaridan ($A-AB$ va $AB-B$) iboratdir.

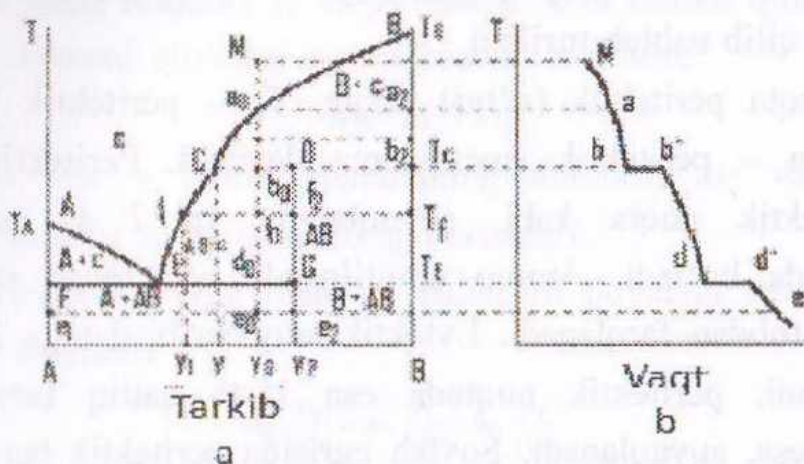
Kongruent suyuqlanuvchi AB kimyoviy birikmaga javob beruvchi M figurativ nuqtadagi suyuqlanmaning sovish jarayonini ko'rib chiqamiz (*V.11-rasm*). Ushbu tarkibda mustaqil parametrlarning soni 1 ga teng, chunki sistema bitta AB kimyoviy birikmadan tashkil topishi mumkin. T_C haroratda AB ning kristallari ajralib chiqadi ($\Phi=2$) va erkinlik darajalarining soni $F=1-2+1=0$, ya'ni sistema 1 komponentli, 2 fazali, invariant (nonvariant) va o'zgarmas haroratda kristallanadi.



V.11-rasm. Kongruent suyuqlanuvchi kimyoviy birikmali sistemaning holat diagrammasi

O'zgarmas tarkibli qattiq kimyoviy birikma – bu 1 ta faza, 1 ta kristall panjara, unda komponentlarning zarrachalari to'g'ri ketma-ketlikda joylashgan va kristall panjaraning hamma joyida komponentlar orasidagi munosabat bir xildir.

A va B komponentlari AB kimyoviy birikma hosil qila oladigan, ammo suyuqlanishi inkongruent (ya'ni parchalanish bilan) ravishda boruvchi ikki komponentli sistemaning holat diagrammasi *V.12-rasmda* keltirilgan.



V.12-rasm. Inkongruent suyuqlanuvchi kimyoviy birikmali sistemaning holat diagrammasi

Inkongruent suyuqlanuvchi AB kimyoviy birikma T_C haroratdan pastdagina barqarordir. Shuning uchun harorat ozgina oshirilganda ham ushbu qattiq birikma parchalanadi va 2 ta faza hosil qiladi: B komponentning kristallari va y tarkibli suyuqlanma (C nuqta).

M nuqtaga mos keluvchi suyuqlanmani sovitsak, CB likvidus chizig'ida joylashgan a_0 nuqtada B komponentning kristallari ajrala boshlaydi. a_0 bilan b_0 nuqtalari orasidagi haroratlar intervalida sistema 2 fazali va monovariantlidir: $F=2-2+1=1$. b_0 nuqtada T_C haroratda AB birikmaning kristallanishi boshlanadi va davom etadi, uning tarkibi y_2 (D nuqta) ga mos keladi. Bunda muvozanatda 3 ta faza bo'ladi: suyuqlanma, AB kristallari va B kristallari. Erkinlik darajalari soni $F=2-3+1=0$ bo'ladi, bu esa T_C haroratning, y (C nuqta) eritma tarkibining va y_2 (D nuqta) kimyoviy birikma tarkibining doimiyligini ko'rsatadi.

Suyuqlanmaning tarkibi o'zgarmasligi uchun AB ning kristallanishi bilan bir vaqtda avval kristallangan B ning kristallari

erishi kerak, bunda suyuqlanmadagi B komponentning miqdori o'zgarmas qilib ushlab turiladi.

C nuqta peritektik (o'tar) nuqta, T_C – peritektik harorat va suyuqlanma – peritektik suyuqlanma deyiladi. Peritektik nuqtada ham, evtektik nuqta kabi, suyuqlanma va 2 ta qattiq faza muvozanatda bo'ladi. Ammo sovutilganda uch fazali sistemadagi jarayonlar tubdan farqlanadi. Evtektik nuqtada birdaniga 2 ta qattiq faza ajraladi, peritektik nuqtada esa 1 ta qattiq faza ajraladi, ikkinchisi esa, suyuqlanadi. Sovish egrisida peritektik haroratda vv' gorizontal chiziq kuzatiladi.

b_0 nuqtada sovitsak, jarayon avval ajralgan barcha B kristallarining erishi bilan tugaydi. Suyuqlanma va AB kristallaridan iborat 2 fazali sistema qoladi. Erkinlik darajasi $F=2-2+1=1$. Sovutilganda 2 fazali sistemaning harorati pasayadi va suyuqlanmadan AB ning kristallari ajraladi. Bunda har bir haroratga suqlanmaning ma'lum tarkibi mos keladi (CE egrisida). Suyuqlanmaning yanada sovutilishi (f_0 , d_0 , e_0 figurativ nuqtalar) oddiy $A-AB$ evtektikali sistemaning holat diagrammasi bilan ifodalanadi.

V.11. Yelka qoidasi

Suyuqlanish (holat) diagrammasidan foydalanib nafaqat muvozanatdagi fazalarning soni va ularning tarkibini, balki turli fazalar massalari orasidagi munosabatni ham aniqlash mumkin. Bunda yelka qoidasidan foydalaniladi. Uni quyidagi misolda tushuntiramiz.

V.12-rasmdagi f_0 figurativ nuqtaga B komponentning y_0 , massa % ni tutgan sistema mos keladi. Bu sistema 2 ta fazadan iborat: AB kristallari (f_2 nuqta) va suyuqlanma (f_1 nuqta). Ularda B

komponentning miqdori y_2 va y_1 massa % ni tashkil qiladi. Umumiy material balansni quyidagicha ko'rsatish mumkin:

$$m_0 = m_1 + m_2 \quad (V.38)$$

bu yerda: m_0 – butun sistemaning massasi; m_2 va m_1 – AB kristallarning va suyuqlanmaning massalari.

B komponentning material balansini quyidagi tenglama orqali ifodalash mumkin

$$m_0 \frac{y_0}{100} = m_1 \frac{y_1}{100} + m_2 \frac{y_2}{100} \quad (V.39)$$

(V.38) va (V.39) tenglamalardan m_0 ni yo'qotib, quyidagi munosabatni olamiz:

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{y_0 - y_1}{y_2 - y_0} \quad (V.40)$$

Ushbu munosabat **yelka qoidasi** deyiladi.

$y_0 - y_1 = f_0 f_1$ va $y_2 - y_0 = f_0 f_2$ bo'lgani uchun, yelka qoidasini quyidagicha yozishimiz mumkin:

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{f_0 f_1}{f_0 f_2} \quad (V.41)$$

bundan

$$m_2 (f_0 f_2) = m_1 (f_0 f_1) \quad (V.42)$$

Yelka qoidasi nomi (V.41) tenglamaning mexanikada yelka uchun chiqarilgan tenglama bilan o'xshashligi sababli berilgan: bunda $f_1 f_2$ kesmani f_0 suyanchiqlik yelka, fazalarning m_1 va m_2 massalarini yelkaning uchlaridagi yuk, desak bo'ladi.

(V.38) va (V.41) tenglamalarni birgalikda yechib, m_1 va m_2 noma'lumlarni topish mumkin (agar m_0 , y_1 va y_2 lar berilgan bo'lsa).

V.12. Komponentlari o'zaro cheksiz va chekli eriydigan qattiq eritmali sistemalar

Ikki yoki undan ko'proq komponentlardan iborat tarkibi o'zgaruvchan bir jinsli sistemalar **qattiq eritmalar** deyiladi. Qattiq

eritmalar 2 xil bo'ladi: kiritib joylashtirilgan va o'rin olish natijasida hosil bo'lgan qattiq eritmalar.

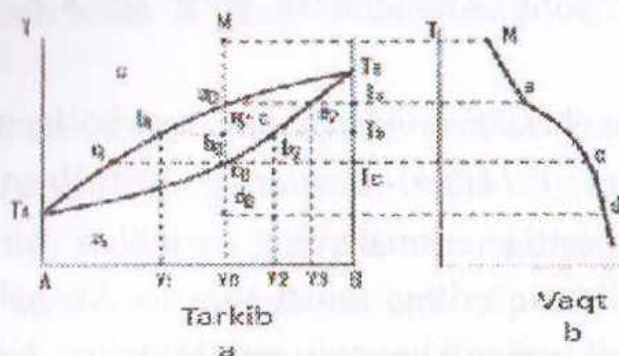
Kiritilgan qattiq eritmalarida bir komponentning zarrachalari (atom, molekula, ion) ikkinchi komponent kristall panjarasining tugunlari orasida joylashadi. Bunday eritmalar, masalan, metallmaslarni (bor, uglerod, vodorod, azot) metallarda eritib olinadi.

O'rin olish qattiq eritmalarida bir komponentning zarrachalari boshqa komponentning kristall panjara tugunlaridagi zarrachalarining o'rnini oladi. O'rin olish qattiq eritmalarida panjara turi va atomlar soni saqlanadi, lekin uning hajmi va zichligi o'zgaradi. Kristall panjaradagi bunday o'zgarish **izomorf o'zgarish** yoki **izomorfizm hodisasi** deyiladi.

Qattiq eritma hosil bo'lishi uchun qator shartlar bajarilishi kerak. Masalan, ion kristall panjarali birikmalar uchun komponentlarning kimyoviy tuzilishi bir xil bo'lishi, ionlar zaryadlarining ishoralari teng bo'lishi, ion radiuslarining iloji boricha yaqinligi, simmetriyaning va kristall yacheyka o'lchamlarining o'xshashligi talab qilinadi. Ikkita izomorf komponentning zarrachalari kristall panjara tugunlarida bir-birini butunlay xaotik ravishda almashtiradi.

Qattiq eritmalar kimyoviy birikmalardan (K_2SO_4 va Rb_2SO_4 ; $KMnO_4$ va $KClO_4$) va oddiy moddalardan (Cu va Au ; Ag va Pt) hosil bo'lishi mumkin. Bertollidlar qattiq eritmalarga kiradi, ularning kristall tuzilishi boshlang'ich komponentlarnikidan farq qiladi.

Qattiq eritmalar hosil qiladigan sistemalar. Suyuq va qattiq holatlarda A va B komponentlar cheksiz eruvchanlikka ega bo'lgan holat diagrammasi *V.13-rasmda* keltirilgan. $T_Ac_0T_B$ solidus chizig'idan pastda qattiq eritmalarining mavjud bo'lish sohasi joylashgan;



V.13-rasm. Qattiq holatda komponentlari cheksiz eriydigan sistemaning holat diagrammasi

$T_A a_0 T_B$ likvidus chizig'idan yuqorida suyuq eritmalar sohasi joylashgan. Solidus va likvidus chiziqlari orasida suyuq va qattiq eritmalarning birgalikda mavjud bo'lish sohasi joylashgan. M figurativ nuqta bilan belgilangan qotishmaning sovishini ko'rib chiqamiz. T_a haroratda a_0 nuqtada qattiq eritmaning kristallanishi boshlanadi va 2 fazalisistema hosil bo'ladi: y_0 takribli suyuqlanma u_3 tarkibli qattiq eritma bilan muvozanatda bo'ladi. T_a va T_c haroratlar intervalida erkinlik darajalar soni 1 ga teng ($F=2-2+1=1$) va har bir haroratga suyuq va qattiq eritmalarning ma'lum tarkiblari mos keladi. Masalan, b_0 figurativ nuqtadagi y_0 tarkibli sistema 2 ta fazadan tarkib topgan: y_1 tarkibli suyuq eritma (b_1 nuqta) va y_2 tarkibli qattiq eritma (b_2 nuqta).

Yelka qoidasiga binoan v_0 figurativ nuqta uchun

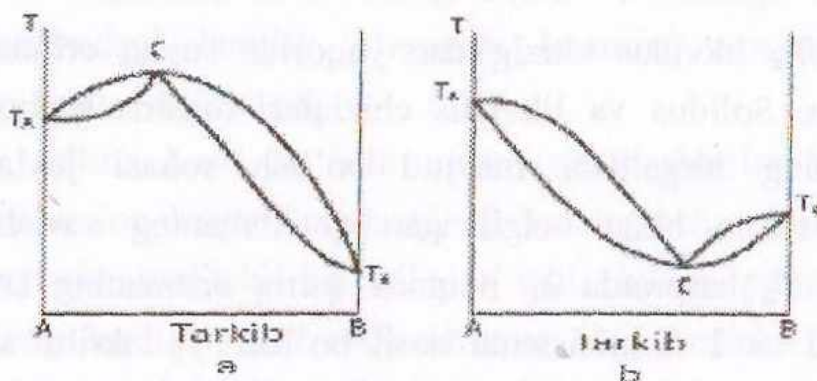
$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{y_2 - y_0}{y_0 - y_1}; m_1 + m_2 = m_0,$$

bu yerda: m_0 – suyuqlanma massasi; m_1 va m_2 – suyuqlanma va qattiq eritmalarning massalari. Suyuqlanmaning to'la qotishi T_c haroratda sodir bo'ladi; bunda qattiq eritmaning y_0 tarkibi (C_0 nuqta) a_0 boshlang'ich suyuqlanmaning y_0 tarkibiga mos keladi.

Diagrammada muvozanatda bo'lgan 3 ta faza yo'qligi sababli va erkinlik darajasi nolga teng bo'lmagani uchun sovish egrisida

gorizonta! chiziqlar yo'q. Kristallanish yo'li $Ma_0b_1c_1$ chiziq bilan ifodalanadi.

Qattiq holatda cheksiz eruvchanlikka ega bo'lgan boshqa tur holat diagrammalari *V.14(a,b)-rasmlarda* keltirilgan. Ekstremal nuqtada suyuq va qattiq eritmalarining tarkiblari bir-biriga mos keladi. C nuqtadagi qattiq eritma xuddi toza modda kabi o'zgarmas haroratda suyuqlanadi, uning kimyoviy tarkibi doimo bir xil bo'ladi, lekin u kimyoviy birikma emas, balki qattiq eritmadir.



***V.14-rasm.* Qattiq holatda cheksiz eruvchanlikka ega bo'lgan, ekstremal nuqtali sistemalarning holat diagrammasi:**

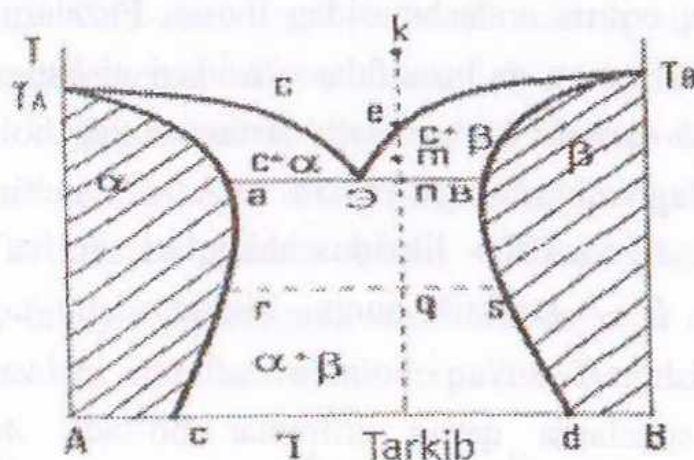
a-maksimumga ega;

b-minimumga ega

Chekli eruvchanlikka ega bo'lgan qattiq eritmali sistemalar. Chekli eruvchan holat diagrammalari ikki turli bo'ladi. 1-turdagi holat diagrammalariga 2 ta qattiq eritma tutgan sistemalar kiradi. 1-turga mansub sistemalarda qattiq eritmalar barcha haroratlarda barqaror bo'ladi (*V.15-rasm*). Bunda A va B komponentlar sistemada toza holda emas, balki qattiq eritmalar holida ajralib chiqadi. Bunday sistemalarda faqat ma'lum tarkibli qattiq eritmalar hosil bo'ladi. a va b nuqtalar orasida A ning B dagi

qattiq eritmasi bilan B ning A dagi qattiq eritmasi aralash holda bo'ladi.

Agar k tarkibli suyuq qotishmani sovita borsak, e nuqtaga kelguncha sistema birgina fazadan, ya'ni suyuq qotishmadan iborat bo'ladi. m nuqtada va hattoki n nuqtada ham (to'la qotib bo'lmagan) sistema 2 fazali bo'ladi: E tarkibli suyuq evtektik qotishma va b tarkibli qattiq eritma. Sovitish yana davom ettirilsa, evtektik qotishma qotadi va a tarkibli va b tarkibli qattiq eritmalar aralashmasi hosil bo'ladi. Bu jarayon vaqtida fazalar soni 3 ta bo'ladi: E tarkibli suyuq qotishma; a tarkibli qattiq eritma (α -kristallari); b tarkibli qattiq eritma (β -kristallari). Kristallanish batamom tugagandan keyin sistema 2 fazali bo'lib qoladi: α -kristallari va β -kristallari.



V.15-rasm. Qattiq holatda ma'lum chegarada eriydigan sistema:

C – suyuq qotishma; α – B ning A dagi qattiq eritmasi; β – A ning B dagi eritmasi; $\alpha + \beta$ – ikkala qattiq eritma aralashmasi

2-turga mansub sistemalarda esa, qattiq eritmalaridan biri ma'lum bir haroratgacha barqarordir (*V.17-rasm*). Bu diagrammada CF – peritektik chiziq va T_c – peritektik harorat. a_0 nuqtada β qattiq eritma ajrala boshlaydi (a_2 nuqta). Sovitish davom ettirilganda qattiq eritmaning tarkibi a_2F bo'yicha, suyuq qotishmaning tarkibi esa, a_0C egri bo'yicha o'zgaradi. T_c haroratda va undan quyida α qattiq eritma barqaror bo'ladi (H nuqta). Shuning uchun, T_c haroratgacha sovitilganda α qattiq eritmaning kristallari ajrala boshlaydi. Sistema 3 fazali bo'ladi va $F=0$: T_c harorat va 3 ta fazalarning tarkibi (C, H, F nuqtalar) o'zgaras bo'lib turishi kerak.

C nuqtadagi tarkibni (y_c) doimiy qilib ushlab turish uchun, α qattiq eritmaning kristallanishi davomida avval ajralib chiqqan β qattiq eritmaning kristallari suyuqlanib ketishi kerak. Jarayon β kristallarning yo'qolishi bilan tugaydi ($\Phi=2$; $F=1$).

V.13. Suyuq fazada chekli eruvchan sistemalar.

Murakkab holat diagrammalari

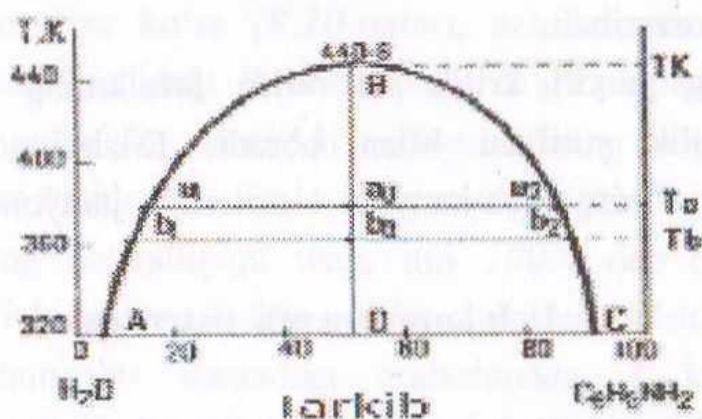
Hamma suyuqliklar turli darajada o'zaro eriydi. Biroq eruvchanlik shu darajada farqlanadiki, unga qarab sistemalarni bir nechta guruhga bo'lish mumkin:

1. Bir-birida deyarli erimaydigan suyuqliklar: benzoil-suv, simob-suv.
2. Cheklangan miqdorda o'zaro eruvchi suyuqliklar: anilin-suv, metil spirti-geksan, suv-efir-qahrabo kislotasi nitrili, benzoil-bromoform-chumoli kislotasi, suv-atseton-ksilol.
3. Bir-birida cheksiz eruvchi suyuqliklar: metil spirti-suv, benzoil-xloroform, benzoil-xloroform-uglerod to'rt xlorid, 420°C dan yuqorida Bi-Cd-Zn .

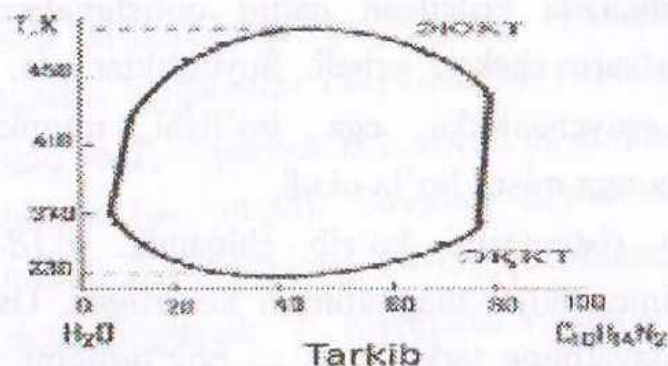
Termik analizda ko‘rilgan qattiq qotishmalarning hammasi suyuq fazada o‘zaro cheksiz eriydi. Suyuqliklar esa, suyuq fazada ham chekli eruvchanlikka ega bo‘lishi mumkin. Quyidagi diagrammalar bunga misol bo‘la oladi.

Suv-anilin sistemasini ko‘rib chiqamiz. V.18-rasmda suv-anilin sistemasining holat diagrammasi keltirilgan. Ushbu rasmdagi AB egrisi suv qavatining tarkibini T ga bog‘liqligini, BC egrisi esa anilin qavatining T ga bog‘liqligini ko‘rsatadi. a_1 a_2 va b_1 b_2 – konnoda chiziqlari bo‘lib, muvozanatdagi qavatlarining fugurativ nuqtalarini birlashtiradi.

B nuqtada ikkala qavatning tarkibi bir xil bo‘ladi ($440,6K$), undan yuqori haroratda suyuqliklar cheksiz eriydi: T_k – erishning yuqori kritik harorati (EYuKH) deyiladi. Demak, harorat ortishi bilan eruvchanlik ortib boradi. ABC egrisidan yuqorida faqat suyuq soha mavjud bo‘ladi. ABC egrining ichida fazalarning qavatlanishi kuzatiladi, ya’ni suv anilin bilan o‘zaro aralashmaydi.



V.18-rasm. Suv-anilin sistemasining holat diagrammasi



V.19-rasm. Suv-nikotin sistemasining holat diagrammasi

a_0 nuqtada sistema 2 ta qavatga ajraladi: a_1 va a_2 tarkibli aralashmalar hosil bo'ladi va fazalar soni $\Phi=2$, erkinlik darajasi $F=k-\Phi+1=2-2+1=1$ ga teng bo'ladi.

Agar suyuqliklarning o'zaro erishi past haroratlarda ham cheklangan bo'lsa va erishning ushbu harorati minimumdan o'tsa, quyi kritik harorat (*EQKH*) deyiladi:

Suv-nikotin sistemasi (*V.19-rasm*) chekli eruvchanlikka ega bo'lib, haroratlarning 330-450 K oralig'idan tashqaridagina ularning o'zaro erishi kuzatiladi.

Erishning yuqori kritik haroratida fazalarning o'zaro erish jarayoni issiqlik yutilishi bilan boradi. Erishning quyi kritik haroratida esa, o'zaro erish jarayoni ekzotermik jarayondir.

V.14. Uch komponentli sistemalar

Uch komponentli sistemaning tarkibini ifodalash uchun teng tomonli uchburchakdan foydalaniladi. Uchburchakning uchlariga toza komponentlarning tarkibi, tomonlariga 2 komponentli sistemalarning tarkibi qo'yiladi. Uchburchakning ichidagi har bir nuqta uch komponentli sistemaning tarkibini ko'rsatadi.

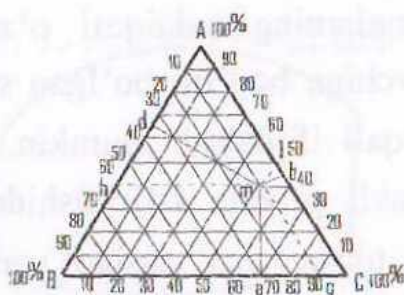
Uch komponentli sistemada o'zgaruvchan kattaliklar sifatida p , T va 2 ta konsentratsiya bo'ladi. Odatda, 3 komponentli

kondensirlangan sistemalarning tadqiqoti o'zgarmas bosimda olib boriladi. 3 ta o'zgaruvchiga bog'liq bo'lgan sistemaning xossalarini fazoviy diagramma orqali ifodalash mumkin, bunday diagramma 3 tomonli to'g'ri burchakli prizma ko'rinishida bo'ladi. Prizmaning asosini teng tomonli uchburchak tashkil qiladi va u uchlamchi sistemaning tarkibini ko'rsatadi, balandligi esa haroratni belgilaydi. Uch komponentli sistemani tekislikda ifodalash uchun bosim ham, harorat ham o'zgarmasligi shart.

Teng tomonli uchburchakning uchlari A , B va C toza moddalarga mos keladi. Uchburchakning ichida joylashgan har bir nuqta uch komponentli sistemalarning tarkibini ifodalaydi. Nuqta qanchalik uchburchakning uchiga yaqin bo'lsa, shu komponentning foizi shunchalik ko'p bo'ladi.

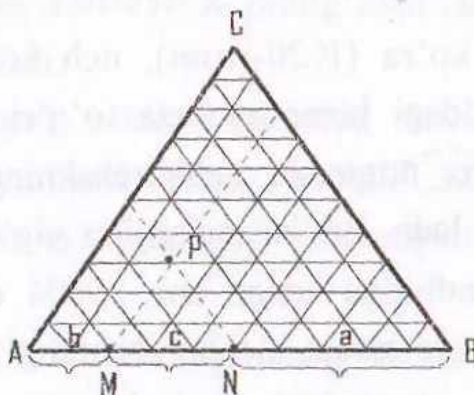
Teng tomonli uchburchak vositasida uch komponentli sistemaning tarkibini ifodalash uchun 2 usuldan foydalaniladi: Gibbs va Rozebum usullari.

Gibbs usuliga ko'ra (*V.20-rasm*), uch komponentli sistemaning uchburchak ichidagi biror nuqtaga to'g'ri keladigan tarkibini aniqlash uchun, o'sha nuqtadan uchburchakning uchala tomoniga perpendikulyar tushiriladi. Bu kesmalarning yig'indisi teng tomonli uchburchakning balandligiga teng, uni 100% deb qabul qilamiz. Uchburchak ichidagi m nuqta uchburchakning A uchidan uzoqda bo'lgani uchun bu nuqtadagi aralashmada A komponentning miqdori kam bo'ladi, ya'ni A ning miqdori uning qarshisidagi tomondan boshlangan perpendikulyarning uzunligi bilan belgilanadi. Masalan, m nuqtadagi aralashmaning tarkibida 40% A bor. Xuddi shunday usulda B va C komponentlarning tarkibi ham topiladi: 10% B va 50% C .



V.20-rasm. Uch komponentli sistema tarkibini Gibbs usulida tasvirlash

Rozebum usulida sistemaning tarkibini aniqlash uchun m nuqtadan uchburchakning 2 tomoniga parallel chiziqlar o'tkaziladi (V.21-rasm). Uchburchakning AB tomonidagi kesmalarning yig'indisi teng tomonli uchburchakning tomoniga teng. P nuqtadan uchburchakning 2 tomoniga o'tkazilgan parallel chiziqlar AB tomonni 3 ga bo'ladi va bu AM , MN , va NB kesmalar A , B va C komponentlarning miqdorini beradi.



V.21-rasm. Uch komponentli sistema tarkibini Rozebum usulida tasvirlash

Uchburchakning B uchining qarshisidagi tomonga chizilgan parallel b kesmani beradi va ushbu kesma B ning miqdorini belgilaydi. Uchburchakning A uchining qarshisidagi tomonga chizilgan parallel a kesmani beradi va u A komponentning miqdorini belgilaydi.

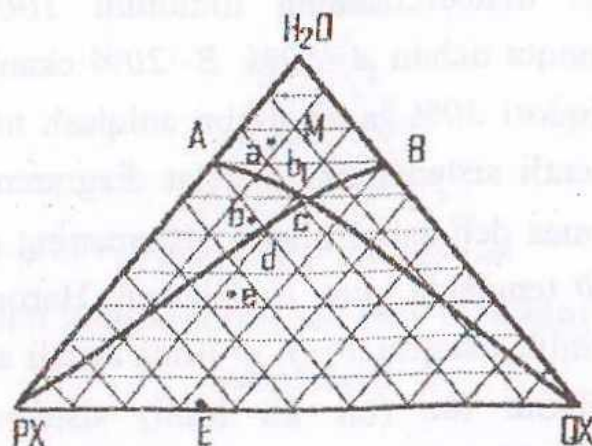
Teng tomonli uchburchakning tomonini 100% deb qabul qilsak, u holda P nuqta uchun $A=50\%$, $B=20\%$ ekanligini hamda C komponentning miqdori 30% ga tengligini aniqlash mumkin.

Uch komponentli sistemalarning holat diagrammalarini tuzishda bosimni o'zgarmas deb qabul qilsak, sistemaning erkinlik darajasi $F=3-\Phi+1=4-\Phi$ tenglama bilan ifodalanadi. Harorat ham o'zgarmas bo'lganda erkinlik darajasi $F=3-\Phi$ ifoda orqali aniqlanadi.

Suv bilan ikkita tuz (bir xil ionli) sistemasidagi fazaviy muvozanatni ko'rib chiqamiz. Agar ikkala tuzda kation va anionlar turlicha bo'lsa, u holda sistema 4 komponentli bo'lib qoladi.

V.22-rasmda suv – bir xil ionli 2 tuz sistemi izotermik proyeksiyasining holat diagrammasi ifodalangan. Tuzlar suv bilan gidratlar yoki qo'sh tuz, kompleks birikma yoki qattiq eritmalar hosil qilmaydi. Rozebum uchburchagining uchlari H_2O , RX va QX toza komponentlariga mos keladi. A nuqta suvning to'yingan eritmasida RX ning konsentratsiyasini, B nuqta esa, QX tuzining suvning to'yingan eritmasidagi konsentratsiyasini ko'rsatadi. AC egrisi RX tuzining QX ning turli tarkibli eritmalaridagi eruvchanligini tavsiflaydi, BC egrisi esa, QX tuzining RX ning suvli eritmasidagi eruvchanligini ko'rsatadi. C nuqtada eritma ikkala tuz bilan to'yingan (evtonika) bo'ladi. H_2O cho'qqi bilan ACB orasidagi maydonda joylashgan har bir nuqta tuzlarning to'yingan eritmalariga javob beradi. $ACPX$ maydonidagi xohlagan nuqta 2 ta tuzning eritmasi va PX qattiq tuzdan iborat 2 fazali sistemani ifodalaydi.

$CBQX$ maydonidagi xohlagan nuqta 2 ta tuzning eritmasi va QX qattiq tuzdan iborat sistemani bildiradi. $PXCQX$ maydoni 3 fazali sistemalarga mos keladi: ikkala tuz bilan to'yingan C tarkibli eritma hamda PX va QX kristallari.

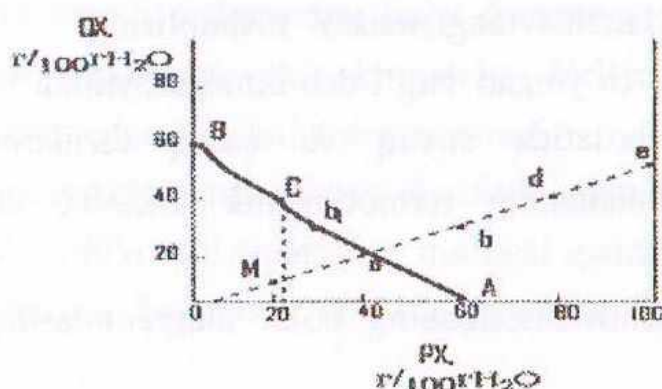


V.22-rasm. Bir xil ionli 2 ta tuzning suvda eruvchanligi diagrammasi: Rozebum uchburchagiga izotermik proyeksiya

Agar M figurativ nuqtaga mos keluvchi to'yingan eritma olib, sekin-asta suvni bug'latsak, suvning kamayib borishi bilan sistemadagi tuzlarning miqdoriy nisbati o'zgarmaydi. Shuning uchun bug'latish jarayonida sistemaning tarkibiga javob beruvchi figurativ nuqtalar (H_2O) E chizig'ida yotadi. a nuqtada PX tuzining kristallari ajrala boshlaydi. b figurativ nuqtaga mos keluvchi eritmaning tarkibini topish uchun PX cho'qqidan va b nuqtadan AC egrisidagi b_1 nuqttagacha kesishguncha konoda o'tkazamiz.

d nuqtada eritma ikkala tuzga nisbatan to'yingan bo'lib qoladi: ushbu eritmaning tarkibi C nuqta bilan ifodalanadi. Suvni bug'latishni davom ettirsak, ikkinchi QX tuzining kristallanishi boshlanadi. Eritmaning tarkibi o'zgarmas bo'lib qoladi (C nuqta), chunki 3 ta faza bo'lganda izotermik proyeksiyada erkinlik darajalari soni nolga teng bo'ladi ($\Phi=3; F=k-\Phi=3-3=0$). e nuqtada sistema C tarkibli eritma va PX va QX kristallarining aralashmasidan iborat bo'ladi. Suv to'liq chiqarilganda E nuqtada PX va QX quruq tuzlarning aralashmasi hosil bo'ladi. Ushbu tuzlarning massa miqdorlarining munosabati QXE va PXE kesmalarning munosabatiga teng bo'ladi.

Bir xil ionli va evtonikaga ega bo'lgan ikki tuz eritmasining holat diagrammasini to'g'ri burchakli koordinatalar sistemasida ham ifodalash mumkin (V.23-rasm). Koordinata o'qlari bo'yicha komponentlarning nisbiy miqdorlari qo'yiladi. Bunday ifodalashda PX va QX toza komponentlarga javob beruvchi nuqtalar cheksizlikda bo'ladi. C nuqtada eritma ikkala tuz bilan to'yingan.



V.23-rasm. Bir xil ionli ikkita tuzning suvdagi eruvchanlik diagrammasi:

to'g'ri burchakli koordinatalar sistemasidagi izotermik proyeksiya

M nuqta bilan ifodalanagan 2 tuzning to'ynmagan eritmasidan o'zgarmas haroratda suvning bug'lanishini ko'rib chiqamiz. Figurativ nuqta OMe to'g'ri chizig'i bo'yicha siljib boradi, chunki ikkala tuzning sistemadagi massalarining nisbati o'zgarmayapti. a nuqtada PX tuzining kristallanishi boshlanadi; b nuqtada PX kristallari bilan b_1 tarkibli eritma muvozanatda bo'ladi; d nuqtada ikkinchi QX tuzning kristallanishi boshlanadi ($\Phi=3$) va eritmaning tarkibi C nuqta bilan tavsiflanadi. Bug'latish davom ettirilsa, ikkala tuz kristallarining ajralib chiqishi davom etadi. Eritmaning tarkibi o'zgarmaydi, chunki erkinlik darajalarining soni nolga teng ($F=k-\Phi=3-3=0$). Agar tuzlar suv bilan gidratlar yoki qo'sh tuzlar, kompleks birikmalar yoki qattiq eritmalar hosil qilsa, ikki tuzning suvdagi eritmalarining holat diagrammalari ancha murakkab ko'rinishda bo'ladi.

**“Fazaviy muvozanatlar” bobini o‘zlashtirilganlik darajasini
tekshirish uchun savollar**

1. “Faza”, “komponent”, “komponentlar soni”, “erkinlik darajasi”, “mustaqil parametrlar” tushunchalari.
2. Fazalar qoidasini yozing va uni turli sistemalariga tatbiq qiling.
3. Klapeyron-Klauzius tenglamasini tushuntiring.
4. Suyuqlikning to‘yingan bug‘i deb nimaga aytiladi?
5. Muvozanat holatida suyuq va qattiq fazalarni tutgan bir komponentli sistemaning termodinamik erkinlik darajalari soni nechaga teng?
6. Bir komponentli sistemaning holat diagrammasidagi uchlamchi nuqta nima?
7. $26,6 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ bosim ostida siklogeksan va etilatsetat bir xil haroratda qaynaydi. Nima uchun normal bosimda siklogeksanning qaynash harorati etilatsetatnikidan $3,6^\circ\text{C}$ yuqori?
8. Fazaviy muvozanatning umumiy termodinamik sharti qanday?
9. Qattiq jism ustidagi to‘yingan bug‘ bosimi haroratga qanday bog‘langan?
10. Berilgan haroratda suyuqlikning bug‘lanish issiqligini grafik yordamida hisoblash kerak. Grafikni tuzing va hisoblash formulasini yozing.
11. Bir komponentli sistemaning uchlamchi nuqtasida termodinamik erkinlik darajalarining soni nechaga teng?
12. Tashqi bosim o‘zgartirilganda suyuqlikning qaynash harorati o‘zgaradi. Bug‘lanish issiqligining qaynash haroratiga bog‘liqligini qaysi tenglama bilan ifodalash mumkin va nima uchun?
13. Suvning oddiy va yuqori bosimlardagi holati diagrammalari.
14. Birinchi va ikkinchi tur fazaviy o‘tishlarni tushuntiring.
15. Erenfest tenglamalarini tushuntiring.
16. Oltingugurt va fosforning holat diagrammalari.

17. "Fizik-kimyoviy analiz" va "termik analiz" tushunchalari.
18. Sovish diagrammasini tushuntiring.
19. Monotrop va enantiotrop fazaviy o'tishlar qanday bo'ladi?
20. "Konoda chizig'i", "kristallanish yo'li" tushunchalari.
21. Ikki komponentli sistemalarning holat diagrammasi.
22. Suyuq holatda cheksiz eriydigan va qattiq eritma hosil qilmaydigan ikki komponentli sistemaning holat diagrammasi.
23. Inkongruent suyuqlanuvchi kimyoviy birikma tutgan ikki komponentli sistemalarning holat diagrammasi.
24. Evtektik, peritektik, singulyar va distektik nuqtalar.
25. Likvidus va solidus chiziqlarining ma'nosi qanday?
26. Qattiq va suyuq holatlarda cheksiz eriydigan ikki komponentli sistemalar.
27. Peritektik nuqta bilan evtektik nuqta orasida qanday farqlar bor?
28. Uch komponentli sistemalar. Rozebum va Gibbs usullari.
29. "Erkinlik darajasi" va "sistemaning variantligi" tushunchalari.
30. Qattiq eritmalar. Chekli va cheksiz eruvchanlikka ega bo'lgan qattiq eritmali sistemalar.
31. Bir komponentli sistemalarda geterogen muvozanatlarni ifodalovchi tenglamani keltirib chiqaring.
32. Klapeyron-Klauzius tenglamasining aniq, taqribiy va integral ko'rinishlarini yozing.
33. Kongruent ravishda suyuqlanuvchi kimyoviy birikma tutgan ikki komponentli sistemalarning holat diagrammasini tushuntiring.
34. Ikki komponentli sistemalarda uchraydigan holat diagrammalarining turlarini ko'rsating.
35. Polimorf o'tishlarni tushuntiring.
36. Yelka qoidasini tushuntiring.
37. Evtektik nuqtali va evtektik nuqtaga ega bo'lmagan ikki komponentli sistemalarning holat diagrammalari.

VI BOB. ERITMALAR TERMODINAMIKASI

VI.1. Umumiy tushunchalar

Eritmalar "Fizikaviy kimyo" fani tomonidan o'rganiladigan eng asosiy sistemalardan biri hisoblanadi. Bu sistemalar hayotda va texnikada juda katta ahamiyatga ega, shu sababli ham, fizikaviy kimyo fan sifatida eritmalar nazariyasining yaratilishi natijasida vujudga kelgan. Shunga qaramasdan, eritmalar nazariyasi hozirgi kungacha ham mukammal emas. Buning sababi, birinchi qarashda oddiy ko'ringan ushbu sistemalarning juda ham murakkabligi bilan bog'liq.

Deyarli har bir texnologik jarayonda eritmalar qo'llaniladi. Insonlar iste'mol qiladigan oziq-ovqat mahsulotlarining ko'pi ham suvli eritmalaridir. Hayvon va o'simliklardagi asosiy biokimyoviy jarayonlar hamda kimyoviy reaksiyalarning asosiy qismi ham eritmalarda boradi. Suvning hayotdagi beqiyos ahamiyati mana shular bilan belgilanadi.

Fizik-kimyoviy nuqtai nazardan eritma deganda nima tushuniladi? Eritma kamida ikkita moddadan (komponentdan) iborat bo'ladi, demak, eritma bir nechta moddaning aralashmasidir. Lekin har qanday aralashma ham eritma bo'la olmaydi. Tabiatda uchraydigan barcha aralashmalarni ikkiga bo'lish mumkin: geterogen va gomogen. Geterogen aralashmalarga suspenziya va emulsiyalarni misol qilish mumkin. Bunday ko'p fazali sistemalar turli qismlarda turlicha fizik-kimyoviy xossalarga ega bo'ladi. Geterogen, mexanik aralashmalarining komponentlari oddiy usullarda (masalan, filtrlash orqali) bir-biridan ajratilishi mumkin. Gomogen aralashmalar bir jinsli bo'lib, ularning hamma qismlari bir xil fizik-kimyoviy xossalarga ega bo'ladi. Ularning komponentlari orasida chegara sirt bo'lmaydi va shu sababli, gomogen aralashmalarni oddiy mexanik

usullarda bir-biridan ajratib bo'lmaydi. Eritmalarning bir jinsliliği undagi komponentlarning alohida molekulalargacha yoki molekullarning (ayrim hollarda ionlar yoki atomlarning) kichik assotsiatlarigacha bo'linganligi bilan bog'liq. Mana shuning uchun ham chin eritmaları **molekulyar-dispers sistemalar** deb ham atashadi. Eritmalar o'zining tarkibi ma'lum chegarada uzluksiz o'zgarishi mumkinligi bilan kimyoviy birikmalardan farq qiladi. Eritish jarayoni moddalarning oddiy aralashish jarayonidan murakkabroq jarayondir, bunda erituvchi bilan eriyotgan modda o'rtasida o'zaro ta'sirlar bo'ladi. Bunday ta'sirlar kimyoviy ta'sirlardan o'z xususiyatlari bilan farq qiladi va biroz kuchsizroq bo'ladi. Lekin ba'zi hollarda eritish jarayonidagi o'zaro ta'sirlar natijasida xuddi kimyoviy reaksiyalardagi kabi issiqlik effektlari kuzatiladi. Demak, eritma mexanik aralashma bilan kimyoviy birikma o'rtasidagi holatni egallaydi va uni quyidigacha ta'riflash mumkin: chin eritma – tarkibi ma'lum chegarada uzluksiz o'zgartirilishi mumkin bo'lgan bir jinsli molekulyar-dispers sistema.

Molekulyar-kinetik nuqtai nazarga ko'ra, chin eritmalaridan geterogen aralashmalarga o'tish uzluksiz bo'ladi. Aralashmalarning bu ikki turi o'rtasidagi soha ($1-1000\text{ nm}$) **kolloid eritmalar** egallaydi. Kolloid eritmalar o'ziga xos bo'lib, mexanik aralashmalar va chin eritmalaridan tubdan farq qiluvchi xususiyatlarga ega bo'ladi. Oxirgi yillarda fanning shiddatli ravishda rivojlanishi natijasida kolloid eritmalar bilan chin eritmalar orasidagi sohani, ya'ni zarrachalari $1-100\text{ nm}$ radiusga ega bo'lgan sistemalar, alohida sinfga ajratildi. Ushbu sohaga tegishli sistemalarni o'rganuvchi yangi fan – "Nano-kimyo" vujudga keldi va "nanotexnologiya", "nanomateriallar" kabi atamalar paydo bo'ldi.

Eritmalarga berilgan ta'rifdan ularning turli-tuman bo'lishi mumkinligi ko'rinib turibdi. Haqiqatdan, eritmalar gaz, suyuq va qattiq agregat holatlarida mavjud bo'lishi mumkin. Suyuq agregat

holatidagi, ayniqsa, suvdagi eritmalar katta amaliy ahamiyatga ega. Shuning uchun ham ba'zi olimlar suyuq agregat holatida bo'lgan gomogen aralashmalarni chin eritmalar deb nazarda tutishni taklif qilmoqdalar. Qattiq holatda ham bir jinsli bo'lgan aralashmalar (aralash kristallar, ayrim qotishmalar, minerallar) mavjud bo'lib, mineralogiya va metallurgiyada ularning ahamiyati katta.

“Fizikaviy kimyo” kursining ushbu bo'limida biz suyuqliklardagi, asosan, suvdagi eritmalarini o'rganamiz. Suyuqliklarda qattiq jismlardagi kabi yaqin tartib kuzatiladi. Bundan tashqari, kondensirlangan sistemalar gazsimon holat uchun keltirib chiqarilgan qonunlarga bo'ysunmay qoladi. Kristallsimon qattiq jismlarda uzoq tartib ham kuzatiladi. Suyuqliklarda esa, zarrachalarning harakatchanligi nisbatan yuqori bo'lganligi sababli tartibli holat “agregat” yoki “klaster”lar hosil bo'lish chegaralarida kuzatiladi. Ushbu tartibli holatlar barqaror bo'lmaydi, ulardagi bog'lar doimo buziladi va yangidan paydo bo'ladi. Bunda qo'shni klasterlar o'rtasida zarrachalar almashishi kuzatiladi. Shunday qilib, suyuqliklar labil, ya'ni harakatdagi muvozanatning mavjud bo'lishi bilan tavsiflanadi. Harorat pasayishi bilan bunday agregatlarning barqarorligi ortadi va kristallanish harorati yaqinida suyuqliklar kvazikristall tuzilishga ega bo'lib qoladi. Suyuqliklar bilan qattiq jismlar o'rtasidagi o'xshashlik energetik nuqtai nazardan ham tasdiqlanadi. Masalan, mis kristallining sublimatlanish issiqligi 334 kJ/mol bo'lsa, uning suyuqlanish issiqligi $12,9 \text{ kJ/mol}$ ga teng, ya'ni atomlarni to'liq ajratish uchun ketgan issiqlik kristall panjarani buzish uchun ketgan issiqlikdan 25 marta ko'proqdir. Demak, misning suyuqlanishida bog'lar to'liq uzilmaydi va buning uchun energiyaning 4 foizi yetarli bo'lar ekan. Bu esa suyuq va qattiq holatlar xossalari o'zaro yaqinligini va ularning gaz xossalari keskin farq qilishini ko'rsatadi. Lekin suyuq va qattiq holatlar o'rtasidagi farqlar ham katta. Suyuqliklarning fizik-kimyoviy xossalari izotrop bo'lsa,

kristall holat uchun anizotropiya hodisasi xarakterli. Suyuqlik va qattiq jismlar o'zining deformatsiyalanishi va oquvchanligi bilan ham farqlanadi. Shishasimon holatga yuqori qovushqoqlikka ega bo'lgan o'ta sovutilgan suyuq holat deb qarash mumkin, chunki ushbu holatga izotroplik hamda yaqin tartib xarakterlidir. Termodynamik nuqtai nazardan shishasimon holat metastabil (beqaror) bo'ladi. Strukturaviy nuqtai nazardan suyuqliklar qattiq jism bilan gazlar o'rtasidagi oraliq holatni egallaydi, shu sababli suyuqliklarning, ayniqsa, suyuq eritmalarning strukturasi va xossalarini nazariy jihatdan ko'rib chiqish juda ham murakkab masaladir.

Eritma hosil bo'lishiga olib keladigan jarayon **erish jarayoni** deyiladi. Ushbu jarayonning tabiati, eritmalarning tabiati kabi hozirgi kungacha yetarli darajada aniqlanmagan. Erish jarayoni va eritmalarning tabiati haqida ikkita qarama-qarshi fikr mavjud. Fizik nuqtai nazardan erish toza fizikaviy jarayon bo'lib, bunda qattiq jismlarning kristall panjarasi buziladi. Eritmalarga kimyoviy ta'sirlashmayotgan bir nechta moddaning molekulyar aralashmasi kabi qaraladi. D.I.Mendeleyevning klassik ishlarida bunga qarama-qarshi fikrlar bildirilgan. Ularga ko'ra erish kimyoviy jarayon bo'lib, **solvatlanish** (yoki **gidratlanish**) deb atalgan. D.I.Mendeleyevning fikricha, eritmalar komponentlarning kuchsiz birikmalari bo'lib, ular qisman dissotsiatsiyalangan holatda bo'ladi va kimyoviy birikmalardan tarkibining o'zgaruvchanligi bilan farq qiladi. Hozirgi vaqtda fizikaviy va kimyoviy nazariyalar asta-sekin o'zaro yaqinlashmoqda. Hozircha, kimyoviy nazariya miqdoriy xulosalarga erishishga imkoniyat bermayapti. Zamonaviy nazariyada eritmalaridagi molekulalar orasida fizikaviy va kimyoviy kuchlarning ta'siri hisobga olinadi.

Suyuq aralashmalarda erituvchi va erigan modda farqlanadi. Erituvchi deb miqdor jihatdan ko'p bo'lgan suyuq komponentga aytiladi. Eritmada kamroq miqdorda mavjud bo'lgan boshqa

komponentlar **erigan moddalar** deyiladi. Eritilayotgan moddalar qattiq, suyuq va gazsimon bo'lishi mumkin. Erituvchi va erigan modda molekulalari orasidagi o'zaro ta'sir solvatlanish (erituvchi suv bo'lgan xususiy hol gidratlanish) deyiladi. Ionni o'rab turgan erituvchi molekulalarining to'plami solvat qavat deyiladi, natijada, erituvchi molekulalari mustaqil harakatlana olmay qoladi va ion bilan birgalikda harakatlanadi. Ionning uzoqroqdagi erituvchi molekulalariga ta'siri natijasida ikkilamchi solvat qavat hosil bo'ladi, u erituvchining butun strukturasi va eritmaning makroskopik xossalariga ta'sir qiladi.

VI.2. Parsial molyar kattaliklar. Kimyoviy potensial.

Gibbs-Dyugem tenglamasi

Erimalarning muvozanatdagi xossalarini ularning tarkibi va komponentlarning xossalariga bog'liqligini o'rnatish uchun parsial molyar kattaliklardan foydalaniladi.

Eritmaning qandaydir ekstensiv termodinamik xossasini (eritmaning miqdoriga bog'liq bo'lgan) ko'rib chiqamiz:

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

Erituvchi va erigan moddadan iborat 2 komponentli eritma uchun uning X_{um} ekstensiv xossasi erituvchining n_1 mollar sonidan, erigan moddaning n_2 mollar sonidan, bosim P va haroratga T bog'liq:

$$X_{um} = f(p, T, n_1, n_2).$$

Eritmaning ekstensiv xossasi X_{um} holat funksiyasi ekanligini nazarda tutib, ushbu ifodadan $P = \text{const}$ va $T = \text{const}$ bo'lganida to'liq differensial olamiz:

$$dX_{um} = \left(\frac{\partial X_{um}}{\partial n_1} \right)_{p,T,n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial X_{um}}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1} dn_2 \quad (\text{VI.1})$$

(VI.1) tenglamadagi qavs ichidagi ifodani quyidagicha belgilab olamiz:

(VI.2)

Unda (VI.1) tenglama soddaroq ko'rinish oladi:

$$dX_{um} = \bar{X}_1 dn_1 + \bar{X}_2 dn_2 \quad (VI.3)$$

bu yerda: $\bar{X}_i$ – parsial molyar kattalik yoki eritmadagi i -komponentning xossasidir.

Eritma i -komponentining parsial molyar kattaligi deb, p , T va boshqa komponentlarning mollar soni n_j o'zgarmas bo'lganda, eritmaga i -komponentning cheksiz kichik miqdori qo'shilganda eritma xossasining cheksiz kichik o'zgarishiga aytiladi.

Yoki boshqacha ta'riflasak ham bo'ladi: eritma i -komponentining parsial molyar kattaligi deb, eritmaning katta miqdoriga, p va T o'zgarmas bo'lgan holda, i -komponentning 1 moli qo'shilgandagi ushbu ekstensiv xossaning o'zgarishiga aytiladi.

Eritmaning katta miqdori olinishiga sabab, i -komponentdan 1 mol qo'shganda eritmaning tarkibi o'zgarmasligidir. Toza modda uchun parsial molyar kattalik uning 1 molining ekstensiv xossasiga teng:

$$\bar{X}_i = X_i^0 \quad (VI.4)$$

Eritmaning termodinamik xossalariga (G_{um} , H_{um} , S_{um} , ...) i -komponentning parsial molyar kattaligi mos keladi: $\bar{G}_i$ – Gibbsning parsial molyar energiyasi; $\bar{H}_i$ – parsial molyar entalpiya; $\bar{S}_i$ – parsial molyar entropiya; $\bar{V}_i$ – parsial molyar hajm.

Parsial molyar kattaliklar ichida eng ahamiyatlisi Gibbsning parsial molyar energiyasi $\bar{G}_i$ bo'lib, u kimyoviy potensialga ayniydir:

$$\mu_i = \bar{G}_i \quad \text{yoki} \quad \left(\frac{\partial G_{um}}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} = \mu_i \quad (VI.5)$$

Demak, parsial molyar kattaliklarda doimo P va T doimiy deb olinishi kerak. Kimyoviy potensialda esa, turli funksiyalarning xususiy hosilalari turlicha o'zgarmas kattaliklarda olinadi: masalan, F uchun V va $T=const$; H uchun p va $S=const$.

Muvozanatning boshqa mezonlariga ham (F, U, H, S), eritmadagi moddaning miqdori o'zgarishi bilan, yuqoridagi mulohazalarni yuritishimiz mumkin. Bunda funksiyadan komponentning mollar soni bo'yicha olingan xususiy hosilasi ham ushbu komponentning kimyoviy potentsiali deyiladi:

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

Parsial molyar kattaliklar orasida xuddi oddiy termodinamik kattaliklar orasidagi kabi munosabatlarning saqlanib qolishi katta amaliy ahamiyatga egadir.

Masalan, $G=H-TS$ tenglamadagi Gibbs energiyasidan, p , T , va n_j lar o'zgarmas bo'lganda, n_i bo'yicha hosila olsak,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} = \left(\frac{\partial H_{um}}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} - T \left(\frac{\partial S_{um}}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} \quad (\text{VI.6})$$

tenglama kelib chiqadi.

(VI.1) va (VI.5) tenglamalarni hisobga olsak, (VI.6) o'rniga quyidagicha yozishimiz mumkin:

$$\mu_i = \bar{H}_i - T \bar{S}_i \quad (\text{VI.7})$$

bu yerda: μ_i — i -komponentning kimyoviy potentsiali; $\bar{H}_i$ — i -komponentning parsial molyar entalpiyasi; $\bar{S}_i$ — i -komponentning parsial molyar entropiyasi.

Shunday qilib, parsial molyar kattaliklar yordamida eritmalariga kimyoviy termodinamikaning barcha matematik apparatini qo'llash mumkin. Bu esa, eritmalarining xohlagan muvozanat xossalarini termodinamik tenglamalar yordamida ifodalashga imkon

beradi: komponentning eritma ustidagi bug' bosimi, eritma muzlash haroratining pasayishi va qaynash haroratining ortishi, moddalar-ning eruvchanligi, osmotik bosim, moddaning o'zaro aralashmay- digan erituvchilarda taqsimlanishi va hokazo.

Eritma komponentlari parsial molyar kattaliklarining orasidagi munosabatlarni chiqarish uchun (VI.3) tenglamani eritma tarkibi o'zgarmas bo'lgan hol uchun integrallaymiz. Eritma tarkibining o'zgarmasligi uchun eritmaga ikkala komponentdan kichik ulush- larda va ma'lum nisbatlarda qo'shib boriladi. Bunda parsial molyar kattaliklar o'zgarmasdan qoladi:

$$X_{um} = \bar{X}_1 n_1 + \bar{X}_2 n_2 \quad (\text{VI.8})$$

(VI.8) tenglamada integrallash doimiysi nolga teng, chunki $n_1=0$ va $n_2=0$ bo'lganda, $X_{um}=0$ bo'ladi.

Endi (VI.8) tenglamani n_1 , n_2 , $\bar{X}_1$, $\bar{X}_2$ lar o'zgaruvchan kattaliklar deb, differensiallaymiz:

$$dX_{um} = \left(\bar{X}_1 dn_1 + \bar{X}_2 dn_2 \right) + \left(n_1 d\bar{X}_1 + n_2 d\bar{X}_2 \right) \quad (\text{VI.9})$$

(VI.1) va (VI.9) tenglamalarni solishtirsak,

$$n_1 d\bar{X}_1 + n_2 d\bar{X}_2 = 0 \quad (\text{VI.10})$$

ekanligi kelib chiqadi.

(VI.8) va (VI.10) tenglamalarning ikkala tarafini (n_1+n_2) ga bo'lamiz va $x_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2}$ va $x_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2}$ (x_1 va x_2 —erituvchi va erigan moddalarning molyar qismlari) ekanligini hisobga olib:

$$X = x_1 \bar{X}_1 + x_2 \bar{X}_2 \quad (\text{VI.11})$$

$$x_1 d\bar{X}_1 + x_2 d\bar{X}_2 = 0 \quad (\text{VI.12})$$

tenglamalarni keltirib chiqaramiz, bu yerda $X = X_{um}/(n_1 + n_2)$ 1 mol eritmaning xossasi.

i ta komponentlardan iborat eritma uchun yig'indi barcha komponentlar uchun olinadi:

$$X = \sum_i x_i \bar{X}_i; \sum_i x_i d\bar{X}_i = 0 \quad (\text{VI.13})$$

(VI.11), (VI.12) va (VI.13) munosabatlar **Gibbs-Dyugem tenglamalari** deyiladi va termodinamikaning fundamental tenglamalari qatoriga kiradi. Ularning yordamida ideal eritmalar qonunlarini asoslab berish mumkin (Raul va Genri).

(VI.12) tenglamadan bir komponentning parsial molyar kattaligini bilgan holda, 2-komponentnikini hisoblash mumkin:

$$d\bar{X}_2 = -\frac{x_1}{x_2} d\bar{X}_1; \bar{X}_2'' = \bar{X}_2' - \int_{\bar{X}_1}^{\bar{X}_1''} \frac{x_1}{x_2} d\bar{X}_1 \quad (\text{VI.14})$$

Parsial molyar kattalik sifatida kimyoviy potensial μ_i (u, o'z navbatida, Gibbsning parsial molyar energiyasiga ayniy edi: VI.5 tenglamaga qarang) olingan Gibbs-Dyugem tenglamasi, ayniqsa, katta ahamiyat qozonadi:

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad (\text{VI.15})$$

(VI.15) tenglama (VI.12) ning o'zidir, chunki bu yerda $d\mu_i = d\bar{X}_i$.

X_1^0 va X_2^0 xossalarning yig'indisidan, ularning eritmadagi miqdoriga proporsional ravishda, 1 mol eritmaning xossasi tashkil topsa, u additiv X_{ad} deyiladi:

$$X_{ad} = x_1 X_1^0 + x_2 X_2^0 \quad (\text{VI.16})$$

bu yerda: X_1^0 — 1 mol erituvchining xossasi; X_2^0 — 1 mol erigan moddaning xossasi. $x_1 = 1 - x_2$ ni (VI.16) ga qo'ysak,

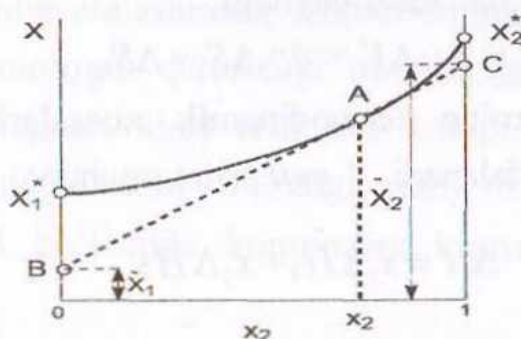
$$X_{ad} = X_1^0 + (X_2^0 - X_1^0)x_2 \quad (\text{VI.17})$$

(VI.17) tenglamadan ko'rinib turibdiki, X_{ad} ning x_2 dan bog'liqligi to'g'ri chiziqli, chunki X_1^0 va $(X_2^0 - X_1^0)$ o'zgarmas kattaliklardir. (VI.11) tenglamada X ning x_2 ga bog'liqligi to'g'ri chiziqli emas, chunki $\bar{X}_1$ va $\bar{X}_2$ koeffitsiyentlar tarkibga qarab o'zgaradi. Shuning uchun, umumiy holda eritmaning xossasi additiv kattalik emas.

(VI.11) va (VI.16) tenglamalardan

$$\Delta X = x_1 \Delta \bar{X}_1 + x_2 \Delta \bar{X}_2 \quad (\text{VI.18})$$

bu yerda: ΔX – eritma xossasining o'zgarishi (additivlikdan chetlanishi) deyiladi; $\Delta \bar{X}_1$ – erituvchi parsial molyar xossasining o'zgarishi; $\Delta \bar{X}_2$ – erigan modda parsial molyar xossasining o'zgarishi. Parsial molyar kattaliklarni grafik yordamida aniqlash mumkin. Parsial molyar kattaliklarni kesmalar usulida aniqlash uchun $X=f(x_2)$ bog'liqlik tuziladi. So'ngra biror berilgan A tarkibda egriga urinma o'tkaziladi.



VI.1-rasm. Parsial molyar kattaliklarni kesmalar usulida

aniqlash: A tarkibli (x_2) eritma uchun komponentlarning $\Delta \bar{X}_1$ va $\Delta \bar{X}_2$ parsial molyar kattaliklari: B va C nuqtalarda X_1^* va X_2^* – toza holdagi komponentlarning ekstensiv xossalari

Ushbu urinmaning ordinata o'qlari bilan kesishgan B va C nuqtalari ($x_1 = 1$ va $x_2 = 1$ da) $\bar{X}_1$ va $\bar{X}_2$ parsial molyar kattaliklarning qiymatlarini beradi.

VL3. Eritmalarning termodinamik nuqtai nazardan tasniflanishi

Eritmalar termodinamikasi bo'limida bir jinsli (gomogen) sistemalardagi chin fizik-kimyoviy muvozanat qonunlari ko'rib chiqiladi. Bunday sistemalarning xohlagan nuqtasi bir xil fizik-kimyoviy xossalarga ega bo'ladi. Eritmalar termodinamik nazariyasining asosiy masalasi – muvozanat xossalarini eritmaning tarkibiga va uning komponentlari xossalariga bog'liqligini o'rganishdan iboratdir. Ushbu nazariya umumiy holda eritmalarning molekulyar strukturasi va komponentlar orasidagi molekulyar ta'sirlarning tabiatiga bog'liq emas. Termodinamik nuqtai nazardan eritmalar ideal, cheksiz suyultirilgan va noideal (yoki real) eritmalarga tasniflanadi. **Ideal eritmalar.** Bir xil agregat holatda olingan komponentlarni har qanday nisbatda aralashtirish natijasida issiqlik effekti kuzatilmasa va hajm o'zgarmasa, entropiyaning o'zgarishi esa ideal gazlarni aralashtirgandagi entropiyaning o'zgarishiga teng bo'lsa, bunday eritmalar ideal deyiladi:

$$\Delta H = 0; \Delta V = 0; \Delta S = \Delta S_{id} \quad (\text{VL.19})$$

Ideal eritmalarning termodinamik xossalari parsial molyar kattaliklar orqali ifodalanadi. *1 mol* eritma uchun:

$$\Delta H = x_1 \Delta \bar{H}_1 + x_2 \Delta \bar{H}_2 \quad (\text{VL.20})$$

$$\Delta V = x_1 \Delta \bar{V}_1 + x_2 \Delta \bar{V}_2 \quad (\text{VL.21})$$

$$\Delta S_{id} = x_1 \Delta \bar{S}_{id,1} + x_2 \Delta \bar{S}_{id,2} \quad (\text{VL.22})$$

1 mol ideal eritma hosil bo'lishidagi entropiyaning o'zgarishi

$$\Delta S_{id} = -x_1 R \ln x_1 - x_2 R \ln x_2 \quad (\text{VL.23})$$

(VL.19-VL.23) tenglamalardan:

$$\Delta \bar{H}_1 = 0; \Delta \bar{V}_1 = 0; \Delta \bar{S}_{id,1} = -R \ln x_1 \quad (\text{VL.24})$$

$$\Delta \bar{H}_2 = 0; \Delta \bar{V}_2 = 0; \Delta \bar{S}_{id,2} = -R \ln x_2 \quad (\text{VL.25})$$

Ideal eritmada har xil molekulalarning o'zaro ta'sir energiyasi bir xil molekulalarning o'zaro ta'sir energiyasiga va hamma molekulalarning hajmi bir-biriga teng bo'ladi. Shunday qilib, ideal eritmalarda o'zaro ta'sir mavjuddir (ideal gazlarda o'zaro ta'sir yo'q, deb olingan edi).

Eritmaning fizikaviy xossalari uning termodinamik xossalari bog'liq. Eritmadagi barcha molekulalarning ta'sirlashish energiyalari bir xil bo'lgani uchun ularning fazodagi taqsimlanishi bir tekis bo'ladi, shuning uchun ideal eritma komponentlarini aralashtirgandagi entropiya o'zgarishi ideal gazlarning aralashish entropiyasidan farq qilmaydi. Buning natijasida suyuq komponentlardan ideal eritma hosil bo'lishining issiqlik effekti nolga teng bo'ladi. Ideal eritma hosil bo'lishida uning hajmi o'zgarmaydi, chunki barcha komponentlar molekulalarining hajmi bir xildir.

Ideal eritmalarining xossalariga yaqin bo'lgan eritmalar haqiqatan ham mavjud. Ular tabiati yaqin bo'lgan moddalardan hosil bo'ladi: izotoplarning aralashmasi, izomerlarning aralashmasi, organik birikmalar gomologik qatoridagi qo'shni gomologlarning aralashmalari va boshqalar. Ideal eritmalar komponentining kimyoviy potentsiali bilan uning tarkibi orasidagi oddiy munosabatni chiqaramiz. Eritma hosil bo'lishida komponent kimyoviy potentsialining o'zgarishi uchun

$$\Delta\mu_i = \Delta\bar{H}_i - T\Delta\bar{S}_i \quad (\text{VI.26})$$

deb yozishimiz mumkin.

Ideal eritma uchun (VI.22) va (VI.23) tenglamalarga muvofiq (VI.24) tenglamadan

$$d\mu_i = RT d \ln x_i = RT \frac{dx_i}{x_i}; \mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i; \quad (\text{VI.27})$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i} \right)_{p,T} = \frac{RT}{x_i} \quad (\text{VI.28})$$

$$d\mu_2 = RT d \ln x_2 = RT \frac{dx_2}{x_2}; \mu_2 = \mu_2^* + RT \ln x_2; \quad (\text{VI.29})$$

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right)_{p,T} = \frac{RT}{x_2} \quad (\text{VI.30})$$

bu yerda: μ_1^* va μ_2^* – toza erituvchi va toza eritilgan moddalarning kimyoviy potentsiallari.

Agar komponent suyuq modda bo'lsa, uning differensial erish issiqligi ideal eritmada nolga teng. Agar komponent qattiq modda bo'lsa, uning erish issiqligi moddaning suyuqlanish issiqligiga teng bo'ladi, chunki Gess qonuni bo'yicha qattiq moddaning eritmada erishini 2 ta jarayon orqali ifodalash mumkin: qattiq jismning suyuqlanishi va uning ideal eritmada erishi. Gazsimon moddaning ideal eritmada erish issiqligi kondensatsiyalanish issiqligiga yoki bug'lanish issiqligining manfiy qiymatiga teng bo'ladi.

Cheksiz suyultirilgan eritmalar. Erigan moddaning konsentratsiyasi cheksiz kam bo'lsa, bunday eritma **cheksiz suyultirilgan** deyiladi. Har qanday cheksiz suyultirilgan eritmada erituvchi ideal eritmalar qonunlariga bo'ysunadi, erigan modda esa bo'ysunmaydi. Shu sababli ideal eritmalar taalluqli bo'lgan barcha tenglamalarni cheksiz suyultirilgan eritmalarida erituvchi uchun qo'llashimiz mumkin.

Real eritmalar. Ideal va cheksiz suyultirilgan eritmalarining termodinamik qonuniyatlariga bo'ysunmagan barcha eritmalar **real (noideal) eritmalar** deyiladi. Real eritmalarining muvozanat xossalari Lyuis taklif qilgan aktivlik usulida aniqlanadi (ushbu usul haqida keyinroq to'xtalib o'tamiz). Real eritmalar ichida atermal va regulyar eritmalar alohida ajratiladi. Hosil bo'lish issiqligi nolga teng bo'lgan real eritmalar **atermal eritmalar** deyiladi, ya'ni:

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

Bu ideal eritmalarga xosdir, shuning uchun bunday eritmalar energiya xossalari nuqtai nazaridan ideal eritmalardek qarash mumkin. Ammo ular molekulalarining o'lchamlari katta farq qiluvchi komponentlardan iborat va shu sababli, molekulyar hajmlari bilan kuchli farqlanadi. Ushbu sinfga ba'zi polimerlarning monomerlardagi (gidratlangan) eritmaları mansubdir. Bunday polimerdagi bitta zvenoning monomer bilan ta'sirlashish energiyasi ikkita monomer molekulalarining ta'sirlashish energiyalariga yaqindir. Shuning uchun $\Delta H_{\text{aralashish}}=0$. Ammo entropiya ideallikdan sezilarli darajada farq qilishi mumkin: $\Delta S_{\text{aralashish}} \neq \Delta S_{\text{id}}$. Atermal eritmalarining misolida faqat energetik o'zgarishlarning kuzatilmashligi eritma ideal bo'lishi uchun yetarli shart emasligi ko'rinib turibdi. Bunday sistemalar misol tariqasida tabiiy kauchuk-benzol, polistirol-n-propilatsetat, poliizobutilen-benzol sistemalarini keltirishimiz mumkin.

Agar noideallik, asosan, aralashish issiqligi bilan bog'liq bo'lsa, bunday eritma **regulyar** deyiladi: $\Delta H_{\text{aralashish}} \neq 0$; $\Delta V_{\text{aralashish}}=0$; $\Delta S_{\text{aralashish}}=\Delta S_{\text{id}}$. Regulyar eritmalar sinfi unchalik keng emas, degan fikr bor edi, bu xulosa umumiy tushunchalardan ham kelib chiqadi: molekulalarning o'zaro ta'sirlashish energiyasining o'zgarishi ularning fazodagi taqsimlanishini o'zgartirmasligi mumkin emas, bu esa entropiyaning ideallikdan chetlanishiga olib keladi. Shuning uchun regulyar eritmalarining bo'lishi mumkin emas, deb o'ylangan. Ammo tajribalar sezilarli $\Delta H \neq 0$ qiymatlarda va yuqori haroratlarda $\Delta S_{\text{id}} \approx \Delta S_{\text{real}}$ ekanligini ko'rsatmoqda. Gildebrand eritmaning hosil bo'lishida $\Delta H \neq 0$ va $\Delta S=\Delta S_{\text{id}}$ bo'lgan hol, ya'ni entropiya xuddi ideal eritmalarникиdek bo'lgan holni **regulyar eritma** deb atagan. Ushbu nazariyada, eritmalarining boshqa nazariyalari kabi aralashish hajmining o'zgarishi e'tiborga olinmaydi: $\Delta V_{\text{aralashish}}=\Delta V_{\text{id}}$.

VI.4. Aktivlik va aktivlik koeffitsiyenti

Noideal eritmalarida ideal eritmalar qonunlaridan chetlanish aktivlik yordamida aniqlanadi (Lyuis usuli).

Ideal eritmadagi i -komponent kimyoviy potensialining ushbu komponentning eritmadagi x_i molyar qismiga bog'liqligi

$$d\mu_i = RT d \ln x_i \quad (\text{VI.31})$$

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i \quad (\text{VI.32})$$

$$\mu_{i,2} = \mu_{i,1} + RT \ln \frac{x_{i,2}}{x_{i,1}} \quad (\text{VI.33})$$

bu yerda: μ_i^* – i -komponentning ($x_i = 1$) kimyoviy potensial, u harorat, bosim va modda tabiatiga bog'liq; $\mu_{i,1}$ $\mu_{i,2}$ – μ_i ning 1 va 2-hoatlardagi qiymatlari.

Noideal eritmada i -komponentning kimyoviy potensialini hisoblash uchun (VI.31)-(VI.33) tenglamalarda konsentratsiya (molyar qism) o'rniga i -komponentning aktivligi qo'yiladi:

$$d\mu_i = RT d \ln a_i \quad (\text{VI.34})$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (\text{VI.35})$$

$$\mu_{i,2} = \mu_{i,1} + RT \ln \frac{a_{i,2}}{a_{i,1}} \quad (\text{VI.36})$$

bu yerda: μ_i^0 – standart kimyoviy potensial. Standart holatda aktivlik 1 ga teng deb qabul qilinadi: $a_i^0 = 1$.

Eritma i -komponentining aktivligi deb, ideal eritmadagi komponent kimyoviy potensialining ifodasiga qo'yib, noideal eritmadagi i -komponent kimyoviy potensialining haqiqiy qiymatini olishga imkon beruvchi kattalikka aytiladi.

Aktivlik koeffitsiyenti eritmadagi komponent aktivligini uning konsentratsiyasiga nisbatidir: $a_x = \gamma_x x$; $a_m = \gamma_m m$; $a_c = \gamma_c C$, bu yerda: x , m , C – erigan moddaning molyar qismlardagi, molyal yoki

molyar konsentratsiyalari; a_x , a_m , a_c – aktivliklar; γ_x , γ_m , γ_c – aktivlik koeffitsiyentlari.

Aktivlik va aktivlik koeffitsiyentlarini hisoblash uchun standart holat tanlanadi, unda a va γ lar 1 ga teng deb qabul qilinadi. Ikkita cheksiz eruvchi suyuqliklarning eritmalari uchun standart holat sifatida toza erituvchi tanlanadi, bu yerda:

$$x_1 \rightarrow 1 \text{ da: } a_{x_1} \rightarrow 1, \gamma_{x_1} \rightarrow 1; \quad x_2 \rightarrow 1 \text{ da: } a_{x_2} \rightarrow 1, \gamma_{x_2} \rightarrow 1.$$

VL5. Uchuvchanlik va uchuvchanlik koeffitsiyenti.

Dyugem-Margulis tenglamasi

Kimyoviy potensialni (real gazning) ikki usulda hisoblash mumkin: holat tenglamalari orqali va Lyuis usulida.

Lyuis usulida toza ideal gazning kimyoviy potensialini hisoblash uchun xuddi avvalgi ifodalar qo'llaniladi, lekin bosim o'rniga boshqa o'zgaruvchi – fugitivlik (uchuvchanlik) qo'yiladi:

$$d\mu = RT d \ln f; \quad \mu = \mu^* + RT \ln f \quad (\text{VL37})$$

bu yerda: μ^* – integrallash doimiysi. Shunday qilib, uchuvchanlik deb, ideal gaz uchun kimyoviy potensialning ifodasiga qo'yib, real gaz uchun kimyoviy potensialning qiymatini aniqlaydigan kattalikka aytiladi:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \bar{f} \quad (\text{VL38})$$

bu yerda: μ^0 – real gazning kimyoviy potensial;

$\bar{f} = f / f^0$ – real gazning nisbiy fugitivligi;

$f^0 = p^0$ – standart bosimga teng deb hisoblanuvchi real gazning standart fugitivligi.

SI sistemasida $f^0 = p^0 = 0,1013 \text{ MPa}$; f – ushbu o'lchov birligida ifodalangan real gazning fugitivligi. Agar bosim va fugitivlik

atmosferaalarda ifodalansa, $f^0 = p^0 = 1$ atm va $\bar{f} = f$ (atm), ya'ni nisbiy fugitivlikning qiymati uning absolyut qiymatiga teng bo'ladi.

Real gaz fugitivligining f_1 dan f_2 gacha o'zgarishida kimyoviy potensialning o'zgarishi

$$\mu_2 - \mu_1 = \Delta\mu = RT \ln(f_2 / f_1) = RT \ln(\bar{f}_2 / \bar{f}_1) \quad (\text{VI.39})$$

Fugitivlikning real gazning bosimiga nisbati **fugitivlik koeffitsiyenti** deyiladi:

$$\gamma = \frac{f}{p} \quad (\text{VI.40})$$

Fugitivlik bosimning o'lchoviga ega. Fugitivlik koeffitsiyenti-ning o'lchov birligi yo'q.

Real gaz aralashmalari uchun parsial bosim o'rniga "parsial fugitivlik" tushunchasi kiritiladi f_i .

Komponentning parsial uchuvchanligi uning kimyoviy potentsiali bilan bog'liq: muvozanatdagi fazalarda kimyoviy potentsiallarning tengligidan komponentlarning uchuvchanligi tengligi ham kelib chiqadi. Quyidagi

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln f_i \quad (\text{VI.41})$$

tenglamani differensiallab, olingan natijani Gibbs-Dyugemning $\sum n_i d\mu_i = 0$ tenglamasiga qo'ysak, p va $T = \text{const}$ da komponentlarning parsial uchuvchanliklarining eritma tarkibiga bog'liqligini topamiz:

$$\sum n_i d\mu_i = RT \sum n_i d \ln f_i = 0 \quad (\text{VI.42})$$

bundan binar eritma uchun

$$n_1 d \ln f_1 + n_2 d \ln f_2 = 0 \quad (\text{VI.43})$$

yoki

$$d \ln f_1 = -\frac{n_2}{n_1} d \ln f_2 = -\frac{x_2}{x_1} d \ln f_2 \quad (\text{VI.44})$$

O'z-o'zidan ko'rinib turibdiki, agar gazlarning binar eritmasi yoki binar eritma ustidagi to'yingan bug' ideal bo'lsa, unda $f_1 = p_1$ va $f_2 = p_2$ bo'ladi va

$$d \ln p_1 = -\frac{x_2}{x_1} d \ln p_2 \quad (\text{VI.45})$$

(VI.44) va (VI.45) tenglamalar Gibbs-Dyugem tenglamalarining variantlaridan bo'lib, eritmalarning termodinamik nazariyasida katta ahamiyatga ega.

(VI.45) tenglama ko'pincha **Dyugem-Margulis tenglamasi** deyiladi.

Shuni ta'kidlamoq lozimki, parsial bosim o'rniga fugitivlikni yuqori bosimlarda qo'llashga to'g'ri keladi, shundagina ideal gazlardan chetlanishlar sezilarli bo'ladi. Turli gazlar uchun ushbu chetlanishlar turli bosimlarda kuzatiladi, lekin odatda, 5-10 MPa (50-100 atm) atrofida bo'ladi. Kichik bosimlarda (0,5-1,0 MPa) parsial fugitivlik parsial bosimga deyarli teng bo'ladi.

(VI.34) va (VI.35) tenglamalarga muvofiq eritma komponentlarining kimyoviy potentsiali ularning aktivliklari bilan quyidagicha bog'langan:

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

bu yerda: μ_1^0 va μ_2^0 – standart kimyoviy potentsiallar.

Eritma komponentlarining kimyoviy potentsialini hisoblaganda, komponentlarning o'zaro eruvchanligiga qarab, standart holatlar tanlanadi:

– cheksiz eruvchan komponentlar uchun toza komponentlar olinadi: $a_1 = 1$; $a_2 = 1$ va yuqoridagi tenglamalardan $\mu_1 = \mu_1^{0I}$; $\mu_2 = \mu_2^{0II}$, indeks (I) birinchi standart holat deganidir;

– o'zaro chekli eriydigan eritmalarda erituvchi uchun 1-standart holat olinadi (toza erituvchi); erigan modda uchun, ushbu

moddaning konsentratsiyasi 1 ga teng bo'lgan gipotetik eritma olinadi (cheksiz suyultirilgan eritma), bu 2-standart holat deyiladi:

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

Quyida ushbu usullar haqida batafsil ma'lumot berilgan.

VL6. Eritma komponentlarining aktivligi va aktivlik koeffitsiyentlarini aniqlash

Uchuvchan erigan moddaning aktivligini uning parsial bug'i bosimi orqali aniqlash. Ikkinchi komponentning aktivligi uning parsial bug' bosimi orqali hisoblanadi:

$$a_2^I = \frac{p_2}{p_2^*}; \gamma_2^I = \frac{a_2^I}{x_2},$$

bu yerda: p_2 va p_2^* – erigan moddaning eritma ustidagi va toza suyuq modda ustidagi bug' bosimi; γ_2^I – aktivlik koeffitsiyenti. I indeksi tanlangan standart holatning nomerini bildiradi.

Erigan moddaning aktivligini erituvchining bug' bosimi orqali aniqlash. Ushbu usulda Gibbs-Dyugem tenglamasidan foydalaniladi:

Gibbs-Dyugem $x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$ tenglamasiga $d\mu_1 = RT d \ln a_1$ va $d\mu_2 = RT d \ln a_2$ tenglamalarini qo'ysak,

$$d \ln a_2 = -\frac{x_1}{x_2} d \ln a_1 \quad (\text{VI.46})$$

hosil bo'ladi. (VI.46) ni integrallasak,

$$\ln a_2 = \ln a_2^I + \int_{a_2^I}^{a_2} \frac{x_1}{x_2} d(-\ln a_1) \quad (\text{VI.47})$$

(VI.47) integral grafik usulida aniqlanadi.

VL7. Komponentning eritma ustidagi to'yingan bug' bosimi

VL7.1. Raul va Genri qonunlari

Eritmalarning to'yingan bug' bosimiga oid miqdoriy qonuniyat topish yo'lida Raulga qadar qilingan harakatlar muvaffaqiyatsiz bo'lib chiqdi, chunki bu maqsad uchun elektrolitlar eritmasi olinar va dissotsiatsiya tufayli manzara qorong'ilashib ketar edi. Raul esa bu maqsad uchun organik moddalarning eritmalarini oldi. Raul eritmalarning to'yingan bug' bosimini o'lchash uchun Torrichelli naylaridan foydalandi. Bu nayga avval toza erituvchi kiritib, uning to'yingan bug' bosimi (p_1^0) ni, so'ngra ma'lum konsentratsiyali eritma kiritib, uning to'yingan bug' bosimi (p_1) ni o'lchadi.

Raulning suyultirilgan eritmalar bilan qilgan tajribalarida p_1 hamma vaqt p_1^0 dan kichik bo'ldi.

1887-yilda Raul quyidagi qonunni ta'rifladi:

– noelektrolit moddalarning suyultirilgan eritmalarida erituvchi bug' bosimining absolyut pasayishi (o'zgarmas haroratda) ma'lum miqdordagi erituvchida erigan moddaning mollari soniga proporsional bo'lib, uning tabiatiga bog'liq emas. ($p_1^0 - p_1$) ayirma eritmada erituvchi bug' bosimi pasayishining absolyut miqdorini ko'rsatadi.

Raul qonuni quyidagicha ham ta'riflanadi:

– erituvchi bug' bosimining nisbiy pasayishi erigan moddaning molyar qismiga teng

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = x_2 \quad (\text{VI.48})$$

Raul qonuni yuqorida yozilgan shaklda uchuvchan bo'lmagan (yoki ayni haroratda bug' bosimi toza erituvchining bug' bosimiga

qaraganda juda kichik bo'lgan) moddalarning suyultirilgan eritmalarigagina tatbiq etilishi mumkin, chunki eritma konsentratsiyasi kichik bo'lgandagina Raul qonuni tajribaga muvofiq keladi.

(VI.48) formuladan Raul qonunining boshqa ko'rinishini chiqarish mumkin:

$$p_1^0 - p_1 = p_1^0 x_2; \quad p_1 = p_1^0 - p_1^0 x_2; \quad p_1 = p_1^0(1 - x_2) \quad \text{va} \quad 1 - x_2 = x_1 \quad \text{bo'lgani uchun:}$$

$$p_1 = p_1^0 x_1 \quad (\text{VI.49})$$

bu yerda: x_1 – erituvchining molyar qismi.

(VI.49) tenglama quyidagicha ta'riflanadi:

– erituvchining eritma ustidagi parsial bug' bosimi erituvchi molyar qismi bilan toza erituvchi bug' bosimi orasidagi ko'paytmaga teng.

Ideal eritmalar. (VI.49) tenglamani quyidagicha keltirib chiqarish mumkin:

$$d\mu_i = RT d \ln p_i \quad (\text{VI.50})$$

tenglamaga komponentlarning kimyoviy potentsiallari ifodalarini qo'ysak, (ideal eritma uchun):

$$d\mu_1 = RT d \ln x_1; \quad d\mu_2 = RT d \ln x_2 \quad (\text{VI.51})$$

quyidagini olamiz:

$$d \ln p_i = d \ln x_i \quad (\text{VI.52})$$

(VI.52) tenglamani p_i^0 dan p_i gacha $x_i = 1$ dan x_i gacha integrallasak:

$$\ln \frac{p_i}{p_i^0} = \ln x_i \quad (\text{VI.53})$$

Bundan:

$$p_1 = p_1^0 x_1; \quad p_2 = p_2^0 x_2 \quad (\text{VI.54})$$

bu yerda: p_1^0 – suyuq erituvchi ustidagi bug' bosimi; p_2^0 – suyuq, toza erigan modda ustidagi bug' bosimi. Ko'rinib turibdiki, (VI.54) va (VI.49) tenglamalar ayniydir. Ular **Raul qonuni** yoki **Raul tenglamalari** deyiladi.

Cheksiz suyultirilgan eritmalar. Cheksiz suyultirilgan eritmada Raul tenglamasini erituvchiga qo'llasa bo'ladi. Ushbu tenglamadan uchmaydigan erigan moddaning M_2 molekulyar massasini aniqlash mumkin, buning uchun erituvchining suyultirilgan eritma ustidagi bug' bosimi ma'lum bo'lishi kerak.

(VI.54) dagi $p_1 = p_1^0 x_1$ tenglamani quyidagicha o'zgartiramiz:

$$p_1 / p_1^0 = x_1 ; (1 - p_1) / p_1^0 = 1 - x_1 \quad (\text{VI.55})$$

Bundan:

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = 1 - x_1 \quad \text{yoki} \quad \frac{\Delta p_1}{p_1^0} = x_2 \quad (\text{VI.56})$$

kelib chiqadi, bu yerda: $\frac{\Delta p_1}{p_1^0}$ – erituvchining eritma ustidagi bug' bosimining nisbiy pasayishi; u erigan moddaning molyar qismiga teng edi. $n_1 = \frac{g_1}{M_1}$ va $n_2 = \frac{g_2}{M_2}$ ekanligini va $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1}$ (eritma cheksiz suyultirilgan bo'lgani uchun $n_2 \rightarrow 0$) hisobga olib, (VI.56) dan erigan moddaning molekulyar massasini aniqlaydigan ifodani keltirib chiqaramiz:

$$M_2 = M_1 \frac{g_2}{g_1} \cdot \frac{1}{(\Delta p_1 / p_1^0)} \quad (\text{VI.57})$$

bu yerda: M_1 – erituvchining molekulyar massasi; g_1 – erituvchining massasi; g_2 – erigan moddaning massasi. Cheksiz suyultirilgan eritmada erigan modda uchun Raul qonunini qo'llash mumkin emas.

Cheksiz suyultirilgan eritma deb, erigan moddaning konsentratsiyasi cheksiz kichik bo'lgan eritmaga aytiladi: xohlagan noideal cheksiz suyultirilgan eritmada erituvchi ideal eritmalar qonunlariga bo'ysunadi, erigan modda esa bo'ysunmaydi. Shuning uchun cheksiz suyultirilgan eritmalarda, ideal eritmalar uchun adolatli bo'lgan barcha tenglamalarni, erituvchi uchun qo'llash mumkin. Ammo kimyoviy potensial uchun Gibbs-Dyugem

tenglamasidan $x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$ erigan moddaning cheksiz suyultirilgan eritma ustidagi parsial bug' bosimining eritmani tarkibiga bog'liqligini keltirib chiqarsa bo'ladi. Gibbs-Dyugem tenglamasiga $d\mu_1 = RT d \ln x_1$ va $d \ln p_1 = \frac{d\mu_1}{RT}$; $d \ln p_2 = \frac{d\mu_2}{RT}$ tenglamalaridan $d\mu_1$ va $d\mu_2$ larning qiymatlarini qo'ysak: $x_1 RT d \ln x_1 + x_2 RT d \ln p_2 = 0$ va

$$d \ln p_2 = -\frac{x_1}{x_2} d \ln x_1 \quad (\text{VI.58})$$

tenglamani olamiz.

$x_1 = 1 - x_2$ va $dx_1 = -dx_2$ ekanligini hisobga olib, (VI.58) tenglamaning o'ng tomonini o'zgartiramiz:

$$-\frac{x_1}{x_2} d \ln x_1 = -\frac{x_1}{x_2} \frac{dx_1}{x_1} = \frac{dx_1}{x_2} = -\frac{d(1-x_2)}{x_2} = \frac{dx_2}{x_2} = d \ln x_2 \text{ va quyidagi}$$

$$d \ln p_2 = d \ln x_2 \quad (\text{VI.59})$$

tenglamani olamiz. (VI.59) ni integrallasak,

$$\ln p_2 = \ln x_2 + \ln K_2 \quad (\text{VI.60})$$

kelib chiqadi, bu yerda $\ln K_2$ – integrallash doimiysi. (VI.60) dan:

$$p_2 = K_2 x_2 \quad (\text{VI.61})$$

(VI.61) ifoda **Genri qonuni** deyiladi.

Genri qonuniga binoan erigan moddaning cheksiz suyultirilgan eritma ustidagi parsial bug' bosimi shu eritmada erigan moddaning molyar qismiga proporsionaldir. Genrining doimiysi K_2 tajriba natijalarini ekstrapolyatsiya qilish asosida aniqlanadi:

$$K_2 = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \left| \frac{p_2}{x_2} \right| \quad (\text{VI.62})$$

Yuqorida ko'rganimizdek, Genri qonuni $p_2 = K_2 x_2$ cheksiz suyultirilgan eritmalarda erigan modda uchun (kamroq konsentrativiyali komponent uchun) qo'llaniladi. Ideal eritmalarda esa, $K_2 = p_2^0$ (Genri koeffitsiyenti toza erigan moddaning to'yingan bug' bosimiga teng) bo'lgani uchun, Genri qonuni Raul qonuniga $p_2 = p_2^0 x_2$ o'tadi.

Demak, ideal eritmalarda kichik to'yingan bug' bosimlarida ($f_2 = p_2$, ya'ni, uchuvchanlik bilan bug' bosimi teng bo'lganda):

$$K_2 = p_2^0; \quad p_2 = p_2^0 x_2 \quad (\text{VI.63})$$

(VI.54) va (VI.63) tenglamalar ideal eritmalarning parsial bosimlarining kichik bosimlardagi xossalarini ifodalaydi (katta to'yingan bug' bosimlarida Raul tenglamasining aniqligi yo'qoladi, chunki bug'ning ideal gaz qonunlaridan chetlanishi ortib ketadi). Bunday hollarda gazlarning termodinamik xossalarini bosim bilan emas, balki uchuvchanlik f_i^0 bilan ifodalash kerak va Raul qonuni (VI.54) quyidagi ko'rinishga o'tadi:

$$f_1 = f_1^0 x_1 = f_1^0 (1 - x_2).$$

(VI.54) va (VI.63) tenglamalar $f_2 = Kx_2$; $f_2 = f_2^0 x_2$ ($x_2 = 1$ da $K = f_2^0 = f_2$) bilan birgalikda **Raul-Genrining birlashgan qonuni** deyiladi (noideal eritmalarda $K \neq f_2^0$).

VL7.2. Gazlarning eruvchanligi

Genrining (VI.61) tenglamasi gazlarning suyuqliklarda eruvchanligini o'rganishda katta ahamiyatga ega. Agar erigan modda gaz bo'lsa, (VI.61) tenglamadagi x_2 kattalik r_2 bosimdagi gazning suyuqlikda erishini ko'rsatadi. Genri tenglamasidan cheksiz suyultirilgan eritmalarda gazlarning eruvchanligi ularning eritma ustidagi parsial bosimiga proporsionalligi kelib chiqadi:

$$x_2 = \frac{p_2}{K_2} = \frac{1}{K_2} \cdot p_2 \quad (\text{VI.64})$$

bu yerda: x_2 — erigan gazning molyar qismi; $1/K_2$ — haroratga bog'liq doimiy; r_2 — gazning eritma ustidagi bosimi.

Amalda erigan gazning miqdorini molyar qismlarda emas, balki hajm birligida ifodalash qabul qilingan. Agar gazning hajmi tajriba haroratida o'lichansa, Genri qonuni

$$V_T = K_{eruv.} \cdot p_2 \quad (VI.65)$$

ko'rinishni oladi, bu yerda: $K_{eruv.}$ – eruvchanlik koeffitsiyenti. Demak, eruvchanlik koeffitsiyenti – bu berilgan haroratda va erituvchining birlik hajmida, gazning 1 MPa ga teng bo'lgan parsial bosimida erigan gazning hajmidir.

Agar gazning hajmi 273K da o'lchansa, Genri tenglamasi quyidagicha o'zgaradi:

$$V_0 = K_{yul.} \cdot p_2 \quad (VI.66)$$

bu yerda: $K_{yul.}$ – gazning yutilish koeffitsiyenti. Yutilish koeffitsiyenti – bu erituvchining birlik hajmida, gazning 1 MPa ga teng bo'lgan bosimida va 273 K da erigan gazning hajmidir.

(VI.65) va (VI.66) tenglamalardagi koeffitsiyentlar orasida oddiy munosabatlar mavjud. Agar (VI.65) ni (VI.66) ga bo'lsak va p_2 larni bir xil desak ($p_2 = const$), bu munosabatni topamiz:

$$K_{eruv.} / K_{yul.} = V_T / V_0 \quad (VI.67)$$

Gaz ideal gazlarning qonunlariga bo'ysunadi, deb hisoblab (xususan, Gey-Lyussak qonuniga: $V_T / V_0 = T / 273$), qidirgan munosabatni olamiz:

$$K_{eruv.} / K_{yul.} = \frac{T}{273} \quad (VI.68).$$

Noideal eritmalar. Noideal eritmalar uchun $d \ln p_1 = \frac{d\mu_1}{RT}$;

$d \ln p_2 = \frac{d\mu_2}{RT}$ formulalardagi kimyoviy potensialning ifodasini

$d\mu_1 = RT d \ln a_1$ va $d\mu_2 = RT d \ln a_2$ tenglamalardan qo'yamiz:

$$d \ln p_i = d \ln a_i \quad (VI.69)$$

(VI.69) ni integrallasak,

$$\ln p_i = \ln a_i + \ln K_i \quad (VI.70)$$

bu yerda: $\ln K_i$ – integrallash doimiysi.

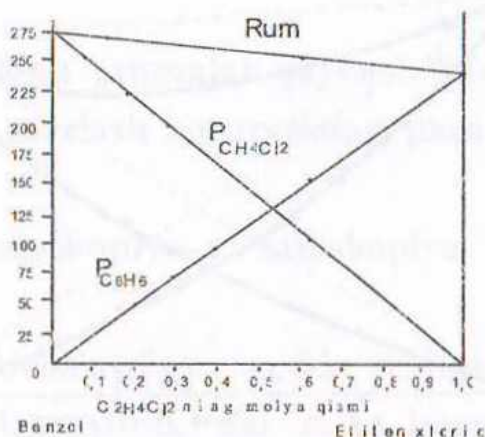
Erituvchi va erigan modda uchun

$$p_1 = K_1 a_1; \quad p_2 = K_2 a_2 \quad (VI.71)$$

Agar ikkala komponent o'zaro eruvchi suyuqliklar bo'lsa, standart holat uchun toza komponent olinadi:

$$p_1 = p_1^0 a_1; \quad p_2 = p_2^0 a_2 \quad (\text{VI.72})$$

Ideal eritmalarida tajriba asosida topilgan parsial va umumiy bug' bosimlari nazariy yo'l bilan, ya'ni Raul qonuniga muvofiq hisoblab chiqarilgan parsial va umumiy bosimlarga teng bo'ladi (VI.2-rasm).

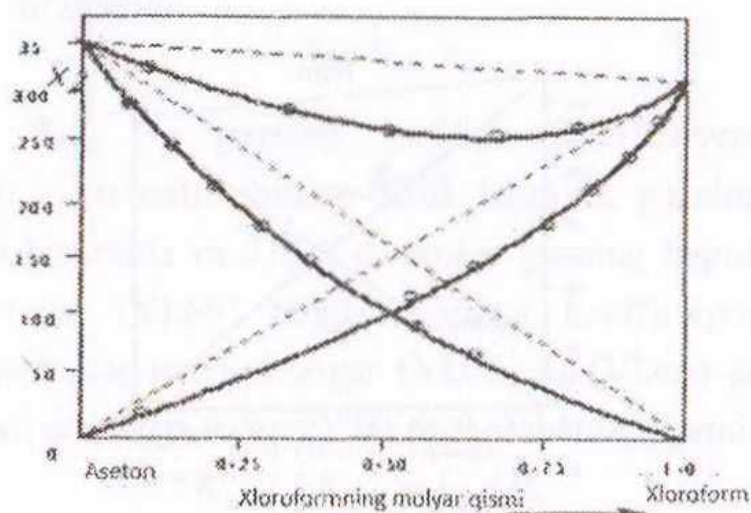


VI.2-rasm. Benzol-etilenxlorid sistemasining bug' bosimlari diagrammasi

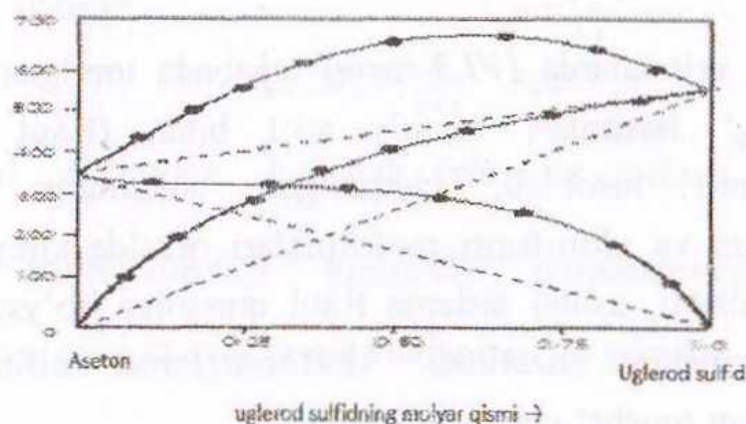
Noideal eritmalarida (VI.3-rasm) tajribada topilgan parsial va umumiy bug' bosimlari nazariy yo'l bilan (Raul va Genri tenglamalaridan) hisoblab, chiqarilgan bosimlarga qaraganda kichik. Atseton va xloroform molekulalari orasida kimyoviy ta'sir bo'lganligi sababli, ushbu sistema Raul qonuniga bo'ysunmaydi va manfiy chetlanishlar kuzatiladi. Atseton-uglerod sulfid sistemasi Raul qonunidan musbat chetlanadi.

Raul qonunidan chetlanishlarga kimyoviy omillar (assotsiatsiyanish, dissotsiatsiyanish, solvatlanish, vodorod bug'lari, kimyoviy bug' hosil bo'lishi) ham, fizikaviy omillar (molekulalarning hajmlari orasidagi farq, molekulalararo ta'sirlar) ham sabab bo'ladi. Agar turli molekulalar bir xil molekulalarga

nisbatan kuchsizroq o'zaro tortilsa, u holda molekulalarning suyuq fazadan gaz fazaga o'tishi osonlashadi (toza suyuqliklarga nisbatan) va musbat chetlanish kuzatiladi. Turli molekulalarning o'zaro tortilishi kuchaysa (solvatlanish, vodorod va kimyoviy bug'lar), molekulalarning gaz fazaga o'tishi qiyinlashadi va Raul qonunidan manfiy chetlanishlar kuzatiladi.



VI.3-rasm. Atseton-xloroform sistemasining bug' bosimi diagrammasi



VI.4-rasm. Atseton-uglerod sulfid sistemasining bug' bosimi diagrammasi

Manfiy chetlanuvchi eritmalar hosil bo'lganda issiqlik ajralib chiqadi. Bunday eritmalarda bug'lanish qiyinlashadi va bug' bosimi diagrammasida minimum hosil bo'ladi.

Issiqlikning yutilishi bilan hosil bo'ladigan eritmalar Raul qonunidan musbat chetlanuvchi sistemalardir. Bu holda bug'lanish jarayoni osonlashadi, ya'ni bug' bosimi ideal eritmanikidan ortiq bo'ladi.

VI.8. Suyultirilgan eritmalar qaynash haroratining ortishi va muzlash haroratining pasayishi.

Ebulioskopiya va krioskopiya

Ebulioskopiya. Uchmaydigan modda eritilganda, u erituvchining bug' bosimini kamaytirib, shu bilan birga, uning qaynash haroratini oshiradi. Suyuqlikning to'yingan bug' bosimi tashqi p_{tashqi} bosimga tenglashganda, u qaynaydi. Suyuqlikning qaynash haroratini topish uchun uning to'yingan bug'ining haroratga bog'liqlik grafigini tuzish va undan $p = p_{tashqi}$ bo'lgan T_0 haroratni topish yetarlidir. Shu T_0 nuqta p_{tashqi} bosimda suyuqlikning qaynash haroratiga mos keladi (VI.5-rasm).

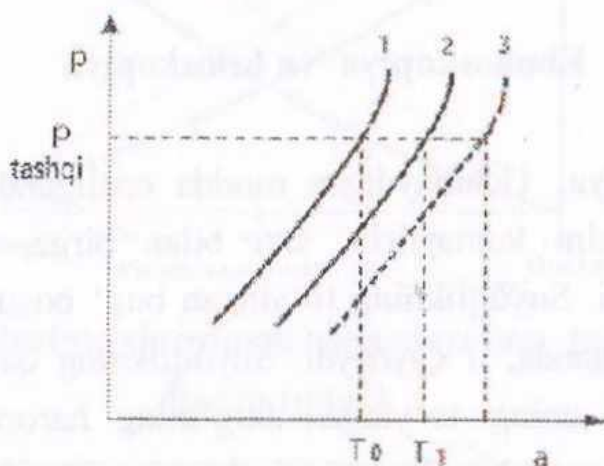
Eritma ustidagi to'yingan bug' bosimining haroratga bog'liqlik egrisi toza erituvchilikidan pastroqda o'tganligi sababli, eritmaning qaynash harorati erituvchilikidan doimo katta bo'ladi ($T_1 > T_0$). Qaynash haroratlarining farqi, eritmaning konsentratsiyasi qanchalik katta bo'lsa, shunchalik kattalashadi, chunki to'yingan bug' bosimi shunchalik pastdan o'tadi (VI.5-rasm). Eritmaning va erituvchining qaynash haroratlari orasidagi farq eritmaning tavsifiy xossasidir va qaynash haroratining ortishi nomini olgan: $\Delta T_{qay.} = T_1 - T_0$. Ushbu kattalikni ideal eritmalar uchun nazariy Raul qonunidan foydalanib hisoblash mumkin (VI.6-rasm).

$$\frac{p_0 - p}{\Delta T_{\text{qay}}} = \operatorname{tg} \alpha \quad (\text{VI.73})$$

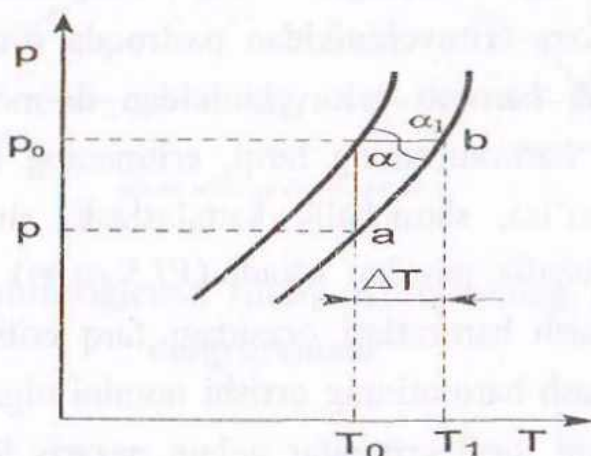
Ammo toza erituvchi ustidagi bug' bosimi egrisi uchun

$$\operatorname{tg} \alpha_1 = \frac{dp_0}{dT} \quad (\text{VI.74})$$

Hisoblarda ab egrisining kesmasini to'g'ri chiziqli deb olayapmiz, chunki ΔT_q ning qiymati nisbatan kichik. Erituvchining T_0 qaynash haroratidagi dp_0/dT ning qiymatini Klapeyron-Klauzius tenglamasidan topish mumkin. Bunda to'yingan bug' ideal gaz qonunlariga bo'ysunadi deb hisoblaymiz:



VI.5-rasm. Erituvchining va uchmaydigan moddalar eritmalarining qaynash haroratini grafikdan hisoblash



VI.6-rasm. Eritmalarning qaynash harorati ortishini hisoblash

$$\frac{1}{p_0} \cdot \frac{dp_0}{dT} = \frac{\lambda}{RT_0^2} \quad (\text{VI.75})$$

bu yerda: λ – erituvchining solishtirma bug‘lanish issiqligi.

$\frac{dp_0}{dT}$ ning qiymatini (VI.73) ga qo‘ysak,

$$\frac{p_0 - P}{\Delta T_{qay.}} = \frac{p_0 \lambda}{RT_0^2} \quad \text{yoki} \quad \Delta T_{qay.} = \frac{RT_0^2}{\lambda} \left(\frac{p_0 - P}{p_0} \right) \quad (\text{VI.76})$$

Nihoyat, Raul qonunidan $\frac{p_0 - P}{p_0} = x_2$ foydalansak,

$$\Delta T_{qay.} = \frac{RT_0^2}{\lambda} x_2 \quad (\text{VI.77})$$

ya’ni, ideal eritma qaynash haroratining ortishi erigan moddaning molyar qismiga to‘g‘ri proporsional (bu tajribada tasdiqlanadi). (VI.77) tenglamani suyultirilgan eritmalar uchun qulayroq ko‘rinishda yozishimiz mumkin. Suyultirilgan eritmalar uchun

$$x_2 = \frac{M_1}{1000} \cdot m \quad (\text{VI.78})$$

(VI.78) dan (VI.77) ga x_2 ning qiymatini qo‘ysak,

$$\Delta T_{qay.} = \frac{RT_0^2}{1000\lambda} m M_1 \quad (\text{VI.79})$$

yoki

$$\Delta T_{qay.} = \frac{RT_0^2}{1000L} m \quad (\text{VI.80})$$

bu yerda: $L = \lambda / M_1$ – erituvchining molyar bug‘lanish issiqligi;

$\frac{RT_0^2}{1000L} = K_E$ **ebulioskopik doimiy** deyiladi.

Ebulioskopik doimiy faqat erituvchining xossalariga bog‘liq va erigan moddaning xossalariga bog‘liq emas. K_E kattalik **qaynash haroratining molekulyar ortishi** ham deyiladi, chunki u $m=1$ da $\Delta T_{qay.}$ ga tengdir: $\Delta T_{qay.} = K_E$. Turli erituvchilar uchun K_E ebulioskopik doimiyning qiymatlari quyidagicha:

$0,52^0$ (H_2O); $1,20^0$ (C_2H_5OH); $2,60^0$ (C_6H_6); $5,00^0$ (CCl_4).

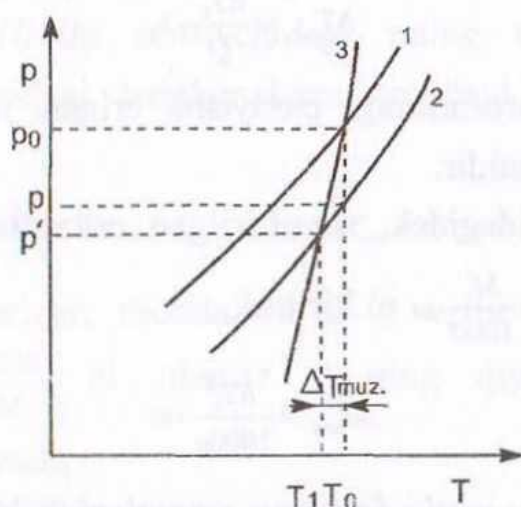
Krioskopiya. Eritma ustidagi bug' bosimi pasayganligini hisobga olsak, uchmaydigan moddalarning eritmaları toza erituvchiga nisbatan pastroq haroratda muzlashi kerakligini ko'rsatish mumkin. Masalan, dengiz suvlari noldan past haroratda muzlaydi. Suyuqlikning muzlash harorati (yoki qattiq jismning suyuqlanishi) deb shunday haroratga aytiladiki, ushbu haroratda suyuqlik va undan kristallanish natijasida hosil bo'lgan qattiq modda muvozanatda bo'ladi, ya'ni ular bir xil uchuvchanlikka (yoki bir xil to'yingan bug' bosimiga) ega bo'ladilar.

Muzlash haroratini grafikdan topish uchun (VI.7-rasm) suyuq erituvchi (1) va qattiq faza (3) uchun to'yingan bug' bosimining haroratga bog'liqlik egrilarini chizish kerak. 3-egri 1-egriga nisbatan kattaroq og'ish burchagiga ega. Bu Klapayron-Klauzius tenglamasidan kelib chiqadi:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2}.$$

Sublimatlanish (3) (qattiq→bug') uchun $\frac{dp}{dT}$ bug'lanish (1) ga nisbatan katta, chunki sublimatlanish issiqligi λ_{sub} bug'lanish issiqligi λ_b dan kristall panjaraning buzilishi uchun talab qilingan issiqlik miqdoriga (eski adabiyotlarda "yashirin suyuqlanish issiqligi" deyiladi) katta. 1 va 3-egrilarning kesishish nuqtasi suyuq va qattiq fazalar muvozanatda bo'lgan T_0 haroratni belgilaydi. Bu harorat erituvchining muzlash haroratidir. Eritmaning muzlash haroratini aniqlash uchun, xuddi yuqoridagiga o'xshab, eritma ustidagi erituvchining bug' bosimi egrisi (2) bilan qattiq fazaning egrisi (3) kesishgan nuqtasi topiladi. Bu mumkin, chunki eritma muzlaganda qattiq faza ko'rinishida toza erituvchi ajraladi (sho'r ko'llardagi muz toza holdagi suvdur). 2-egri 1-egridan pastroqdan o'tganligi sababli, eritmaning muzlash harorati T_1 toza erituvchining muzlash harorati T_0 dan doimo past bo'ladi. Ushbu haroratlarning

$T_0 - T_1$ farqi eritmani tavsiflovchi xossa bo'lib, u **eritma muzlash haroratining pasayishi** $\Delta T_{muz.}$ deyiladi. Muzlash haroratining pasayishi, xuddi qaynash haroratining ortishi kabi, eritmaning konsentratsiyasi ortishi bilan ortadi. $\Delta T_{muz.}$ bilan eritma konsentratsiyasi orasidagi bog'liqlikni Klapeyron-Klauzius tenglamasidan foydalanib topamiz.



Klapeyron-Klauzius tenglamasini qattiq jism – bug‘ va eritma – bug‘ muvozanatlari uchun yozamiz: $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\lambda_{sub}}{RT^2}$ va $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\lambda_b}{RT^2}$, bu yerda: λ_{sub} va λ_b – sublimatlanish va bug‘lanish issiqliklari.

λ_{sub} va $\lambda_b = \text{const}$ deb, yuqoridagi tenglamalarni T_1 dan T_0 gacha integrallaymiz: $\ln \frac{p_0}{p'} = \frac{\lambda_{sub}}{RT_0 T_1} (T_0 - T_1)$ va $\ln \frac{p_0}{p'} = \frac{\lambda_b}{RT_0 T_1} (T_0 - T_1)$

Birinchi tenglamadan ikkinchisini ayirsak,

$$\ln p \frac{p_0}{p} = \frac{(\lambda_{sub} - \lambda_b)}{RT_0 T_1} \cdot \Delta T_{muz.} \quad (\text{VI.81})$$

$(\lambda_{sub} - \lambda_b) = Q$ – erituvchining molekulyar suyuqlanish issiqligi, shuningdek, $T_1 \approx T_0$ (chunki $\Delta T_{muz.}$ kichik) ekanligini e'tiborga olib, quyidagi taqribiy tenglamani yozishimiz mumkin:

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{Q}{RT_0 T_1} \cdot \Delta T_{muz.} \quad (\text{VI.82})$$

Raul qonuniga binoan: $\ln \frac{P_0}{P} = \ln x_1 = \ln(1 - x_2)$. Suyultirilgan eritmalarida x_2 juda kichik bo'lgani uchun, $\ln(1 - x_2)$ ni qatorga ajratib, qatorning 1-hadi bilan chegaralanib, $\ln \frac{P}{P_0} = x_2$ ni olamiz. $\ln \frac{P}{P_0}$ ning qiymatini (VI.82) tenglamaga qo'yamiz:

$$\Delta T_{muz.} = \frac{RT_0^2}{Q} \cdot x_2 \quad (\text{VI.83})$$

ya'ni muzlash haroratining pasayishi erigan moddaning molyar qismiga proporsionaldir.

Xuddi yuqoridagidek, suyultirilgan eritmalar uchun x_2 ning o'rniga; $\Delta T_{muz.} = \frac{RT_0^2}{Q} \cdot \frac{M_1}{1000} \cdot m$ ni kiritsak,

$$\Delta T_{muz.} = \frac{RT_0^2}{1000q} \cdot m \quad (\text{VI.84})$$

bu yerda: $q = \frac{Q}{M} - I$ g qattiq fazaning suyuqlanish issiqligi,

$$\frac{RT_0^2}{1000q} K_{muz.} \quad (\text{VI.85})$$

muzlash haroratining molekulyar pasayishi deyiladi. U $m=1$ da $\Delta T_{muz.}$ ga teng: $K_{muz.} = \Delta T_{muz.}$. Ushbu konstanta faqat erituvchining xossalariga bog'liq bo'lib, turli eritilgan moddalar uchun bir xildir. $K_{muz.}$ H_2O uchun: $1,86^0$, kamfora uchun: $48,20^0$.

Eritmalarning muzlash haroratini o'lchashlar birinchi bor M.Lomonosov tomonidan 1748-yilda o'tkazilgan va eritmalar pastroq haroratda muzlashi aniqlangan. $\Delta T_{muz.}$ ning konsentratsiyaga bog'liqligini miqdoran Blagden ko'rsatgan. Ammo (VI.84) tenglamani Vant-Goff keltirib chiqargan.

Eritmalarning muzlash haroratini o'lchashga asoslanib, ularning xossalarini o'rganish usulini Bekman ishlab chiqqan. Ushbu usul krioskopiya deb nomlangan. Krioskopiya eritma

kossalarni o'rganishning juda ham aniq usullaridan biri bo'lib, aniqlik $0,000001^0$ gacha yetkazilgan.

Yuqorida keltirib chiqarilgan tenglamalardan erigan moddaning molekulyar massasini aniqlashda foydalanish mumkin, chunki bug' bosimining nisbiy pasayishi, qaynash haroratining ortishi va muzlash haroratining pasayishi erigan moddaning tabiatiga bog'liq emas va faqat $1000g$ erituvchidagi uning mollar soni bilan belgilanadi. Yuqoridagi tenglamalarni quyidagi ko'rinishda yozib olamiz:

$$\frac{\Delta p}{p^0} = Kt; \quad \Delta T_K = K_E t; \quad \Delta T_{muz} = K_{muz} m.$$

Agar a g erigan modda va b g erituvchi tutgan eritma tayyorlasak, $t = \frac{1000a}{bM}$ ni olamiz. t ning qiymatini yuqoridagi tenglamalarga qo'ysak,

$$\frac{\Delta p}{p^0} = K \frac{1000a}{bM}; \quad \Delta T_q = K_E \frac{1000a}{bM}; \quad \Delta T_{muz} = \frac{1000a}{bM}$$

bundan $M = K \frac{1000a}{b \frac{\Delta p}{p^0}} = K_E \frac{1000a}{b \Delta T_q} = K_{muz} \frac{1000a}{b \Delta T_{muz}}$ moddaning molekulyar massasini hisoblash mumkin.

Shreder tenglamasi. Klapayron-Klauziusning bug'lanish va sublimatlanish jarayonlarining tenglamalaridan hamda suyuqlanish jarayoni uchun (VI.81) tenglamadan foydalanib, qattiq moddalarining suyuqliklarda erishini ifodalovchi Shreder tenglamasini keltirib chiqarishimiz mumkin. Bunda quyidagi mulohazalardan kelib chiqiladi. To'yingan eritmada moddaning erigan qismi bilan erimay qolgan qismi muvozanat holatida turadi va erigan moddaning kimyoviy potentsiali ikkala fazada ham bir xil bo'ladi. Demak, erigan moddaning eritma ustidagi parsial bug' bosimi uning kristall ustidagi to'yingan bug' bosimi, ya'ni sublimatlanish bosimiga teng bo'ladi: $P_2 = P_2^S$. Moddaning suyuqlanish issiqligi yuqorida

aytilgandek, sublimatlanish va bug'lanish issiqliklarining farqiga teng bo'lganligi sababli, Raul qonuniga ko'ra, $P_2 = P_2^0 x_2$ va $x_2 = \frac{P_2}{P_2^0}$

yoki $x_2 = \frac{P_2^s}{P_2^0}$ ekanligini hisobga olib, (VI.81) tenglamadan **Shreder**

tenglamasining differensial ko'rinishini quyidagicha ifodalashimiz mumkin:

$$d \ln x_2 / dT = Q_{\text{suyuql}} / RT^2.$$

Ushbu tenglama qattiq moddaning ideal eritmada eruvchanligini haroratga bog'liqligini ko'rsatadi. Qattiq moddaning suyuqlanish issiqligi bilan kristallanish issiqligi ushbu moddaning suyuqlanish haroratida o'zaro teng $\lambda_{\text{suyuql}} = \lambda_{\text{krist}}$ deb hisoblab, Shreder tenglamasini x_2 dan 1 gacha va T_1 dan T_0 gacha integrallasak, qattiq moddaning ideal eritma hosil bo'lishidagi eruvchanligini ko'rsatuvchi tenglamaning integral ko'rinishini keltirib chiqaramiz:

$$\lg x_2 = \frac{Q_{\text{suyuql}} (T_1 - T_0)}{4,575 T_1 T_0}.$$

VI.9. Diffuziya va osmos. Osmotik bosim qonunlari

Diffuziya. Aralashma konsentratsiyasining tashqi ta'sirlarsiz o'z-o'zidan tenglashish jarayoni **diffuziya** deyiladi. Termodinamik nuqtai nazardan diffuziya qaytmas jarayon bo'lib, sistema entropiyasining ortishi bilan boradi. Molekulyar-kinetik nuqtai nazardan diffuziya molekulalarning xaotik issiqlik harakati natijasi bo'lib, zarrachalarning geometrik fazoda teng taqsimlanishga olib keladi.

Jarayonni miqdoriy tavsiflash uchun **diffuziya tezligi** (diffuzion oqim) tushunchasi kiritilgan. Diffuzion oqim deb, diffuziya yo'nalishiga perpendikulyar bo'lgan maydon birligidan vaqt birligi ichida diffuziyalanuvchi moddaning miqdoriga aytiladi:

$$\frac{1}{S} \cdot \left(\frac{dm}{dt} \right) \quad (\text{VI.86})$$

bu yerda: $m - t$ vaqt ichida S sirtidan o'tgan moddaning massasi. Diffuziya tezligi diffuziyalanuvchi moddaning tabiati, diffuziya o'tayotgan muhit va haroratga bog'liq. Fik diffuziyaning quyidagi asosiy qonunini o'rnatgan: $T = \text{const}$ da diffuziya tezligi diffuziyalanuvchi modda kimyoviy potensialining gradiyentiga to'g'ri proporsional. Ideal sistemalar uchun kimyoviy potensial gradiyenti konsentratsiya gradiyentiga proporsional bo'lgani uchun, **Fik qonuni** quyidagicha yozilishi mumkin:

$$\frac{1}{S} \left(\frac{dm}{dt} \right) = -D \text{grad} C = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_t \quad (\text{VI.87})$$

bu yerda: $\text{grad} C = \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_t$ — birlik uzunlik uchun konsentratsiyaning o'zgarishi (eng sodda holdagi diffuziya); D — diffuziya koeffitsiyenti deb ataluvchi doimiy kattalik.

Fikning 1-qonuni faqat statsionar jarayonlar uchun qo'llanishi mumkin bo'lgani sababli, undan D ni aniqlab bo'lmaydi: konsentratsiyaning gradiyenti fazoda va vaqtda o'zgaradi. Shu sababli, bu maqsadlarga Fikning 2-qonunidan foydalaniladi:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_x = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)_t \quad (\text{VI.88})$$

Fikning 2-qonuni ko'rsatishicha, konsentratsiyaning o'zgarish tezligi konsentratsiya gradiyentining masofa bo'yicha o'zgarishiga to'g'ri proporsional. Ushbu (VI.88) teglamadan D ni hisoblash mumkin. (VI.88) tenglamani umumiy holda integrallab bo'lmaydi. Faqat xususiy hollarda integrallash mumkin:

$$\frac{C_2}{C_1} = e^{-\frac{x_2^2 - x_1^2}{4Dt}} \quad (\text{VI.89})$$

bu yerda: C_2 va C_1 — t vaqtda diffuziya boshlanuvchi nuqtadan x_2 va x_1 masofalardagi aralashmaning konsentratsiyalari.

Diffuziya koeffitsiyentini hisoblash uchun, odatda, (VI.89) tenglama ishlatiladi. Diffuziya koeffitsiyenti diffuziyanuvchi molekulalarning o'lchamlariga bog'liq: molekulyar massa qanchalik katta bo'lsa, diffuziya tezligi shunchalik kichik va demak, D ham kichik bo'ladi. Harorat ortishi bilan molekulalarning harakatlanish tezligi ortadi, demak, D ham ortadi, lekin harorat ortishi bilan diffuziya kimyoviy jarayonlarga nisbatan ancha sekin ortadi.

Geterogen sistemalarda boradigan kimyoviy reaksiyalarning kinetikasida diffuziya juda katta ahamiyatga ega. Diffuziya tabiatining eng umumiy hodisalaridan biridir. Konsentratsiyalarning tenglashishiga olib keluvchi har qanday jarayon o'z-o'zidan boruvchi bo'ladi. Buni tajribada ko'rsatish mumkin: shisha qalpoqning tagiga konsentratsiyalari turlicha bo'lgan 2 ta bir xil eritmarni qo'yamiz. Ko'p vaqt o'tgandan so'ng ularning konsentratsiyalari tenglasha boshlaydi, bu hodisa suvning suyultirilgan eritmadan bug'lanib, konsentratsiyasi yuqoriroq bo'lgan eritmaning sirtida kondensatsiyalanishi hisobiga boradi (chunki konsentratsiyasi kam bo'lgan eritma ustidagi bug' bosimi ko'proq bo'ladi). Konsentratsiyalarning asta-sekin tenglashishiga olib keluvchi bunday jarayon **izotermik haydash** deyiladi.

Osmos. Biror moddaning C_1 konsentratsiyali eritmasi idishi bilan xuddi shu moddaning konsentratsiyasi kichikroq C_2 bo'lgan idish ichiga tushirilgan deylik. Agar ichki idishning devorlari g'ovak bo'lib, eritma komponentlarining molekulalari g'ovaklardan o'ta olsa edi, unda sistemada oddiy diffuziya jarayoni borar edi. Ichki idishning devorlari yarim o'tkazgich materialdan yasalgan bo'lib, undan erituvchining molekulalari bimalol o'ta olsin, erigan moddaning molekulalari esa butunlay o'ta olmasin. Bu holda oddiy diffuziya mumkin emas: erigan moddaning molekulalari idish devoridan o'ta olmaydi. Ammo eritma konsentratsiyalarining tenglashish jarayoni bu yerda borishi mumkin: tashqi idishdagi

erituvchining molekulalari ichki idishga o'tadi va konsentratsiyalar tenglashadi. Erituvchi suyultirilgan eritmada konsentrlangan eritmaga o'tadi, jarayon konsentratsiyalarning tenglashi-shi yo'nalishida boradi. Yarim o'tkazgich to'siq (parda) orqali bunday bir taraflama diffuziya jarayoni osmos deyiladi. Yarim o'tkazgich materiallar tabiatda ko'p tarqalgan, barcha o'simlik va hayvonlarning membranalari bunga misol bo'ladi. Har bir hujayra (o'simlik va hayvonlarning) yarim o'tkazgich qobiq bilan qoplangan. Yarim o'tkazgich membranalarni tayyorlash ham mumkin, masalan, sellofan, turli yuqori molekulyar birikmalar, mineral kolloid cho'kmalar.

Yarim o'tkazuvchanlikning mexanizmi hozirgacha to'liq aniqlanmagan. Yarim o'tkazgich materiallar o'zini molekulyar elaklar kabi tutadi, degan taxminlar ham noto'g'ri bo'lib chiqdi, chunki ayrim hollarda yarim o'tkazgich membranalardan kattaroq molekulalar o'tib, kichikroqlari ushlanib qoladi. Bundan tashqari, bunday to'siqlarning kapillyarlari molekulalarning diametridan ancha katta bo'ladi. Yarim o'tkazgichlik xossasi sirdagi hodisalarga (adsorbsiyaga) bog'liq bo'lishi mumkin. Ammo ushbu masala ham oxirigacha o'rganilmagan. Ideal yarim o'tkazgich to'siqlar tabiatda yo'qligini eslatib qo'yish kerak (xuddi ideal gazlar kabi). Real yarim o'tkazgich to'siqlar erituvchi molekulalarini deyarli erkin o'tkazadi, erigan moddaning molekulalarini esa deyarli ushlab qoladi.

Osmos tabiatda juda katta ahamiyatga ega. Hujayralardagi barcha modda almashinishlar — ozuqa moddalarning hujayralarga borishi, almashinish mahsulotlarining ulardan chiqib ketishi — osmotik tabiatga egadir. Shu sababli osmos hodisasini birinchi bor fizikaviy kimyo sohasi olimlari emas, balki botanik Pfeffer o'rgangan.

Osmosning tabiatdagi rolini ko'rsatish uchun daraxtning tanasiga suv va mineral tuzlarning kirib borish mexanizmini ko'rib chiqamiz. O'simliklarning ildiz sistemasi hujayralari tuproqda bo'ladi va tuproq suyuqligi bilan ta'sirlashib turadi. Tuproq suyuqligida tuzlarning miqdori ildiz sistemasi hujayralari sharbatidagidan kamroq bo'ladi, ya'ni tuproq namining osmotik bosimi kamroq bo'ladi. Bunday eritmalar **gipotonik** deyiladi. Osmos hisobiga suv gipotonik eritmadan o'simliklarning birinchi hujayralariga so'riladi va hujayra sharbatini suyultiradi, natijada, hujayra-ning sharbati ham gipotonik bo'lib qoladi (boshqa hujayralarga nisbatan), shu sababli suv yuqoridagi hujayralarga o'ta boshlaydi. Shunday qilib, suv hujayradan hujayraga o'tadi va daraxt tanasi bo'yicha o'nlab metrga ko'tarilishi mumkin. Sho'rlangan tuproqlarda o'simliklarning yomon ildiz otishini osmos yordamida oson tushuntirish mumkin. Dengiz yoki sho'r ko'llar yaqinidagi sho'rlangan tuproqlar yuqori namlikka ega va o'simliklarning hayoti uchun zarur bo'lgan mineral tuzlar ham yetarli darajada. Ammo agar tuproq suyuqligining osmotik bosimi hujayra sharbatining osmotik bosimidan yuqori bo'lsa, bu suyuqlikka o'simliklar erisha olmaydilar. Bu holda osmos teskari yo'nalishda boradi: suv hujayra sharbatidan tuproq suyuqligiga o'tadi. Tuproq suyuqligining hujayraga o'tishi **endoosmos** deyiladi, hujayra sharbatidan suyuqlikning tuproqqa o'tishi **ekzoosmos** deyiladi. Ekzoosmos tufayli sho'r tuproqlarda o'simliklar quriydi, chunki tuproq ulardan namlikni "so'rib" oladi. Endoosmos – gipotonik eritmalarda sodir bo'ladi (gipotonik eritmalarda osmotik bosim hujayra sharbatidagidan kam bo'ladi); ekzoosmos – gipertonik eritmalarda sodir bo'ladi, ulardagi osmotik bosim hujayra sharbatinikidan yuqori bo'ladi. Tirik o'simlik va hayvonlar to'qimalarining elastikligini (turgor deb ataladi) ham osmos bilan tushuntirsa bo'ladi. Agar o'simlik to'qimasi gipotonik eritmada bo'lsa, hujayralarga borayot-

gan suv ulardagi bosimni oshiradi va hujayraning yarim o'tkazgich qobig'ini uning sellyulozadan tashkil topgan tashqi zich qobig'igacha siqadi.

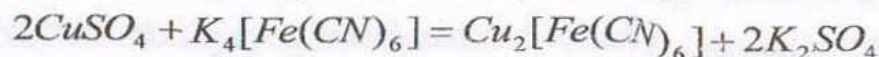
Osmos hayvonlar hayotida ham katta ahamiyatga ega. Biologik mexanizmlar barcha to'qimalardagi suyuqliklarning osmotik bosimini doimiy ushlab turadi. To'qimalardagi osmotik bosimning har qanday buzilishlari turli kasalliklarning kelib chiqishiga sabab bo'ladi (masalan, osmoregulyatsiya buzilganligi sababli, oyoqlarning shishib ketishi). Osmotik xossalarning vaqtinchalik tuzilishlari to'qimalarda turli fiziologik tuyg'ularni keltirib chiqaradi: masalan, chanqoqlik – sho'r ovqat yegandan keyin paydo bo'ladi. Bunda hujayra sharbatida tuzlarning miqdori ortib ketadi. Organizm to'qima eritmalarining osmotik bosimini kamaytirish uchun suv talab qiladi, bu esa chanqoqlik ko'rinishida namoyon bo'ladi. Ma'lumki, qattiq issiq bo'lgan sharoitda sayohatchilarga sho'rttak ichimliklar beriladi. Ushbu paradoks juda oson tushuntiriladi. Kuchli issiqda ter bilan barcha organizmdan ko'p miqdorda tuzlar chiqib ketadi. Terda tuzning miqdori hujayra sharbatidagidan ko'proq bo'lgani sababli, osmoregulyatsiya buziladi va to'qimalardagi osmotik bosim normadan pastlashib ketadi. Ammo organizm osmotik bosimning har qanday chetlashishiga bir xil reaksiya bilan javob beradi – chanqoq bilan. Odam suv ichadi, ammo chanqoqlik yanada kuchayadi. Chanqoqlikdan qutulish uchun to'qimalardagi osmotik bosimni oshirish kerak, ya'ni ularga suv emas, balki qo'shimcha tuzlarni kiritish kerak.

To'qimalarning osmotik xossalarini tibbiyotda dorilarni qon tomir ichiga yuborilayotganda ham e'tiborga olish lozim. Kiritilayotgan eritmaning osmotik bosimi qon plazmasining bosimi bilan bir xil bo'lishi, ya'ni u bilan izotonik bo'lishi kerak. Masalan, odamlarning qon tomiri ichiga ko'p miqdorda kiritilishi mumkin bo'lgan fiziologik eritma – bu $NaCl$ ning izotonik eritmasidir.

Osmotik bosimi 0,9% NaCl nikidan katta bo'lgan eritmalar – gipertonik eritma, kichik bo'lsa – gipotonik eritma deyiladi.

Osmotik bosim qonunlari. Osmotik bosim – osmosni to'xtatish uchun eritmaga berilishi kerak bo'lgan qo'shimcha bosimdir.

Eng sodda osmometr sopol stakan (CuSO_4 ning suvdagi eritmasi bilan) va tashqi idishdan ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ iborat eritma) tashkil topgan va unda quyidagi reaksiya boradi:



Stakan devorlaridagi g'ovaklarda $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ tuzi cho'kib, natijada, juda yaxshi yarim o'tkazgich parda hosil bo'ladi. Membrana orqali suv molekulalari bemalol harakat qiladi va stakandagi eritmani (masalan, shakar eritmasini) suyultiradi (endoosmos). Stakanda suyuqlikning hajmi ortib ketadi va osmometr nayida gidrostatik bosim hosil bo'ladi. Vaqt o'tishi bilan dinamik muvozanat qaror topadi. Gidrostatik bosim orqali osmotik bosimni aniqlash mumkin.

Shunday qilib, gidrostatik bosim osmotik bosimga tenglashganda osmos hodisasi to'xtaydi, demak, osmotik bosim – osmosni to'xtatish uchun eritmaga berilishi kerak bo'lgan qo'shimcha bosim ekan. Agar eritmaga bosimni sun'iy ravishda oshirsak, ekzoosmos ketadi va suv yacheykadan chiqib boshlaydi.

Osmotik bosimni taxminiy aniqlash uchun biologik usullarni ham qo'llash mumkin (Gyugo de Friz). Agar qattiq sellulyoza qobig'i, yarim o'tkazgich protoplazma, hujayra sharbatidan iborat o'simlik hujayrasini gipotonik eritmaga salsak, endoosmos natijasida protoplazma tashqi qobig'iga siqilgan bo'ladi. Tashqi suyuqlikning osmotik bosimini oshira borsak, u gipertonik bo'lib qoladi va ekzoosmos kuzatiladi, natijada, hujayra protoplazmasi bujmayadi va tashqi qobiqdan chetlashadi. Mikroskop tagida bora-

digan bu hodisa **plazmoliz** deyiladi. Osmotik bosimni mikroskop-siz, vizual ham kuzatish mumkin. Buning uchun hayvonlarning hujayralarini – qizil qon zarrachalarini ko‘ramiz. Ular mustahkam tashqi qobiqqa ega emas, shuning uchun gipotonik eritmada ularning qobig‘i, suv uning ichiga kirgani tufayli, hosil bo‘lgan bosimga chiday olmasdan yirtiladi va suyuqlik qizil rangga bo‘yaladi (gemoliz deyiladi).

De-Friz o‘zining tadqiqotlariga asoslanib, quyidagi xulosaga kelgan:

bir xil haroratda turli moddalarning bir xil molyar konsentratsiyada olingan eritmalarining osmotik bosimni bir xil bo‘ladi yoki ekvimolekulyar eritmalar o‘zaro izotonik bo‘ladi.

Pfefer va De-Frizning tekshirishlariga asoslanib, 1886-yilda Vant-Goff eritmalarining fizikaviy nazariyasini yaratdi, osmotik bosimning konsentratsiya va haroratga bog‘liqlik qonuniyatlarini topdi.

Osmotik bosimni hisoblash uchun ideal gazning holat tenglamasini ishlatamiz $pV = nRT$, bu yerda: $C = \frac{n}{V}$ ekanligini hisobga olsak:

$$p = CRT \text{ yoki } \pi = CRT \quad (\text{VI.90})$$

bu yerda: π – osmotik bosim; C – molyar konsentratsiya. Ushbu tenglama faqat noelektrolitlarning cheksiz suyultirilgan eritmaları uchun to‘g‘ri natija beradi. Real eritmalarining osmotik bosimi ushbu tenglama yordamida hisoblangandan yuqoridir.

Eritmalarining osmotik bosimi ularning barcha xossalari bilan bevosita bog‘langan: to‘yingan bug‘ bosimi, qaynash va muzlash haroratlari. Shuning uchun, osmotik bosimni erituvchining eritma ustidagi bug‘ bosimi qiymatlari bo‘yicha hisoblash mumkin (eritmaning qaynash va muzlash haroratlari bo‘yicha). Ushbu kattaliklarni aniqlash osonroq va aniqroq bo‘lgani sababli, osmotik

bosimni bevosita aniqlamasdan, $\Delta T_{muz.}$, ΔT_q yoki Δp larning qiymatlari orqali hisoblanadi.

Vant-Goff qonuni termodinamik yo'l bilan chiqarilishi mumkin: erituvchining ideal eritmadagi kimyoviy potentsiali

$$\mu_1 = \mu_0 + RT \ln x_1 = G_1 + RT \ln x_1 \quad (VI.91)$$

$\ln x_1 < 0$ bo'lgani uchun, $\mu_1 < G_1$ va shuning uchun, erituvchi yarim o'tkazgich pardadan eritmaga o'tadi (jarayon kimyoviy potentsialning kamayishi bilan boradi).

Osmotik muvozanat o'rnatish uchun eritmadagi erituvchining kimyoviy potentsialini $\Delta\mu$ ga oshirib, G_1 ga tenglashtirish kerak:

$$G_1 + RT \ln x_1 + \Delta\mu = G_1 \quad (VI.92)$$

bundan:

$$\Delta\mu = -RT \ln x_1 \quad (VI.93)$$

$\Delta\mu$ ning qiymatini topish mumkin, $\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial p}\right)_T = \bar{V}_1$ ekanligini hisobga olib

($\bar{V}_1$ – erituvchining eritmadagi parsial molyar hajmi), uni doimiy deb hisoblab (p ga bog'liq emas):

$$\Delta\mu = \int_0^p \bar{V}_1 dp = \bar{V}_1 p \quad (VI.94)$$

(VI.94) dagi $\Delta\mu$ ning qiymatini (VI.93) ga qo'yamiz:

$$p = -\frac{RT}{\bar{V}_1} \ln x_1 = -\frac{RT}{\bar{V}_1} \ln(1 - x_2) \quad (VI.95)$$

bu yerda: x_2 – erigan moddaning molyar qismi. Agar $x_2 \ll 1$ bo'lsa (suyultirilgan eritma), unda $\ln(1 - x_2) \approx -x_2$ va

$$p = \frac{RT}{\bar{V}_1} \cdot x_2 \quad (VI.96)$$

Cheksiz suyultirilgan eritmalarda $\frac{x_2}{\bar{V}_1} = C$ bo'lgani uchun yuqorida keltirilgan

$$p = CRT \quad (VI.97)$$

Vant-Goff tenglamasi kelib chiqdi. Shunday qilib, Vant-Goff tenglamasi cheksiz suyultirilgan eritmalarga adolatli. (VI.95) tenglama aniqroq, u osmotik bosimni ideal eritmalarning boshqa xossalari bilan bog'lab turadi. Masalan, Raul qonunidan $x_1 = \frac{p}{p_0}$ ekanligini hisobga olsak,

$$p = -\frac{RT}{\bar{V}_1} \ln \frac{p}{p_0} = \frac{RT}{\bar{V}_1} \ln \frac{p_0}{p} \quad (\text{VI.98})$$

Osmotik bosimni tajribada oson aniqlanishi mumkin bo'lgan kattaliklar bilan bog'lash mumkin ($\Delta T_{qay.} = \frac{RT_0^2}{\lambda} \cdot x_2$ va $\Delta T_{muz.} = \frac{RT_0^2}{Q} \cdot x_2$ lardan foydalanib):

$$\pi = \frac{LT}{\bar{V}_1 T_0^2} \cdot \Delta T_{qay.} = \frac{qT}{\bar{V}_1 T_{muz.}^2} \cdot \Delta T_{muz.} \quad (\text{VI.99})$$

(VI.98) va (VI.99) tenglamalardan foydalanib, ebullioskopik va krioskopik o'lchashlar yordamida eritmaning osmotik bosimini topish mumkin.

Elektrolit eritmalarida osmotik koeffitsiyent i real eritmalarning ideallikdan chetlanishini ko'rsatadi:

$$i = \frac{\pi_{\text{cheksiz suyult.}}}{\pi_{\text{nazariy}}}.$$

VI.10. Taqsimlanish koeffitsiyenti. Ekstraksiya

Ikkita toza suyuqlikning aralashmasida, agar ular bir-birida erimasa yoki chekli eruvchanlikka ega bo'lsa, ikkita qavat hosil bo'ladi, butunlay o'zaro erimaydigan aralashmada qavatlarda toza komponentlar bo'ladi: chekli eruvchanlikka ega bo'lgan aralashmalarda esa, turli tarkibli eritmalar bo'ladi. Agar bunday aralashmaga uchinchi modda qo'shilsa (ikkala komponentda eriydigan), muvozanat qaror topgandan so'ng, uchinchi modda ikkala qavatda taqsimlanadi va turli konsentratsiyali eritmalar hosil qiladi.

Ikki faza orasida taqsimlangan moddaning muvozanat sharti uning fazalardagi kimyoviy potentsiallarining tengligi bo'ladi: $\mu_3^I = \mu_3^{II}$. 3-moddaning birinchi va ikkinchi fazalardagi ideal eritmaları uchun quyidagini yozish mumkin:

$$\mu_3^{0I} + RT \ln x_3^I = \mu_3^{0II} + RT \ln x_3^{II} \quad (\text{VI.100})$$

bu yerda: x_3^I va x_3^{II} — uchinchi moddaning fazalardagi molyar qismlari. O'zgartirishlar kiritib, $T = \text{const}$ da

$$\ln x_3^I / x_3^{II} = \frac{\mu_3^{0II} - \mu_3^{0I}}{RT} = f(T) = \text{const} \quad (\text{VI.101})$$

demak,

$$\frac{x_3^I}{x_3^{II}} = K_{\text{taq.}} = f_1(T) \quad (\text{VI.102})$$

ga teng bo'ladi va $K_{\text{taq.}}$ haroratga bog'liq bo'ladi.

Uchinchi komponentning eritmaları noideal bo'lsa, molyar qismlar aktivliklar bilan o'zgartiriladi:

$$\frac{a_3^I}{a_3^{II}} = K_{\text{taq.}} \quad (\text{VI.103})$$

$a_i = \gamma_i C_i$ bo'lgani uchun $K_{\text{taq.}} = \frac{\gamma_3^I C_3^I}{\gamma_3^{II} C_3^{II}}$ yoki $K' = \frac{C_3^I}{C_3^{II}}$; $K' = \frac{\gamma_3^I}{\gamma_3^{II}}$, bu yerda: γ_3^I va γ_3^{II} — erigan moddaning 1- va 2-erituvchilardagi aktivlik koeffitsiyentlari; C_3^I va C_3^{II} — erigan moddaning 1- va 2-erituvchilardagi konsentratsiyalari.

Eritmani suyultirganda aktivlik koeffitsiyentlari 1 ga yaqinlashadi, ularning nisbatlari esa taxminan o'zgarmas bo'lib qoladi. Shuning uchun suyultirilgan eritmada taqsimlanishning formal koeffitsiyenti K' konsentratsiyaga deyarli bog'liq emas. Bunday eritmalar uchun K va K' ning qiymatlari deyarli teng.

Ideal eritmalar qonunlaridan barcha chetlanishlarni aktivlik koeffitsiyentlari bilan hisobga olinadi. Shu sababli, 2 ta erituvchida taqsimlanayotgan komponentning aktivligi aniq bo'lsa, (VI.103)

tenglamani dissotsiatsiyanish yoki assotsiatsiaylanish jarayonlari uchun qo'llasa bo'ladi.

Ekstraksiya jarayoni ikkita aralashmaydigan erituvchilarda moddaning taqsimlanishiga asoslangan. Ergan moddani erituvchi bilan deyarli aralashmaydigan boshqa erituvchi yordamida (ekstragent) eritmadan ajratib olish ekstraksiya deyiladi. Ekstraksiya murakkab tabiiy va texnikaviy eritmalardan tashkiliy qismlarni ajratib olishda keng qo'llaniladi. Ergan moddani to'liq ekstraksiya qilib olish uchun ekstraksiya jarayoni bir necha marta o'tkaziladi. Moddani ekstragentning kichik miqdorlari bilan bir necha marta ekstraksiya qilish umumiy miqdori xuddi shunday bo'lgan ekstragent bilan 1 marta ekstraksiya qilishdan ancha samarali bo'ladi.

Kimyoviy texnologiyada ko'p martalik ekstraksiya qarama-qarshi oqim jarayoni bilan almashtiriladi. Masalan, ekstraksiya qilinayotgan eritma vertikal kolonnada pastdan yuqoriga ko'tarilsin, ekstragent esa, katta zichlikdagi mayda tomchilar ko'rinishida eritma qavatidan yuqoridan pastga qarab o'tsin. Ekstragent va ekstraksiya qilinayotgan eritmaning har bir qavatida muvozanatga yaqin bo'lgan holat qaror topadi. Bunda kolonnaning yuqori qismida ekstragentning yangi tomchilari ekstraksiya qilinayotgan eritmadan moddaning oxirgi qoldiqlarini ajratib oladi. Kolonnaning quyi qismida ekstragentning tomchilari eritmaning yangi miqdorlari bilan to'qnashadi va ekstraksiyalanayotgan moddaning ekstragentdagi miqdori maksimal qiymatga yetadi.

VI.11. Uchuvchan suyuq aralashmalar termodinamikasi.

Gibbs-Konovalov qonunlari. Azeotrop aralashmalar

Yuqorida ta'kidlaganimizdek, Raul tenglamalari ideal eritmalar uchun keltirib chiqarilgan va to'g'ri natijalarni beradi. Cheksiz suyultirilgan eritmalarda Raul tenglamalarini faqat erituvchiga qo'llasa bo'ladi, erigan moddaga esa, qo'llab bo'lmaydi. Chunki

cheksiz suyultirilgan eritmalarida faqat erituvchining parsial bug' bosimi ideal eritmalar qonunlariga bo'ysunadi. Erigan moddaning cheksiz suyultirilgan eritma ustidagi parsial bug' bosimi Genri qonuni bilan ifodalanadi. Ideal eritmalarida Genri koeffitsiyenti erigan moddaning to'yingan bug' bosimiga teng bo'lib qoladi va **Genri qonuni Raul qonuniga** o'tadi: $p_2 = p_2^0 x_2$. Raul qonuni erigan moddaning bug' bosimi toza erituvchidan juda kichik bo'lgan, ya'ni uchuvchan bo'lmagan moddalarning suyultirilgan eritmalari-gagina tatbiq etilishi mumkin, shundagina Raul qonuni tajribaga muvofiq keladi. Katta to'yingan bug' bosimlarida va gazlarning aralashmalarida Raul tenglamasining aniqligi yo'qoladi, chunki bug'ning ideal gaz qonunlaridan chetlanishi oshib ketadi. Bunday hollarda bosim o'rniga uchuvchanlik qo'llaniladi. Ammo Gibbs-Dyugem va Dyugem-Margulis tenglamalaridan erigan moddaning cheksiz suyultirilgan eritma ustidagi parsial bug' bosimini eritma-ning tarkibiga bog'liqligini keltirib chiqarish mumkin. Uchuvchan moddalar aralashmalari (eritmaları) bug' bosimining qonuniyatlarini **Gibbs-Konovalov qonunlari** ifodalaydi. Ushbu haroratda yuqori bug' bosimiga ega bo'lgan suyuqlikka **uchuvchan suyuq modda** deyiladi. Ikkala komponenti uchuvchan suyuqliklardan iborat bo'lgan eritmalar **uchuvchan suyuq aralashmalar** deyiladi (neft va toshko'mirni qayta ishlash mahsulotlari bunga misol bo'ladi). Uchuvchan aralashmalar ikki xil bo'ladi: umumiy bug' bosimining eritma tarkibidan bog'lanishida ekstremal nuqtalar bo'lmagan va ekstremal nuqtalarga ega bo'lgan bog'lanishli aralashmalar. Gibbs-Konovalov qonunlari suyuqlik bilan bug'ning tarkibi orasidagi munosabatlarni o'rnatganligi sababli, ularning ahamiyati juda katta. Masalan, rektifikatsiya jarayonlari suyuqlik-bug' muvozanati o'rnatilganda suyuqlikning va bug'ning tarkiblari teng emasligiga asoslangan. Ushbu hodisalarni ifodalashda Gibbs-Dyugem va Dyugem-Margulis tenglamalari ahamiyatli, chunki uchuvchan

aralashmalar, asosan, noideal (real) eritmalaridir. Ammo, avvalambor, ikkala fazaning muvozanat tarkibini ko'rib chiqish foydalidir. O'zining bug'i bilan kontaktda bo'lgan ideal suyuq eritmalar uchun ham tarkiblar turlicha bo'lishi mumkin ekan.

Raul qonuniga binoan $p_i = x_i p_i^0$, bu yerda x_i eritmaning tarkibini ifodalaydi. Bug'ning tarkibini y_i bilan belgilaylik. Holat tenglamasini $V_{p_i} = n_i RT$ $V = \text{sonst}$ da Dalton qonuni ko'rinishida yozishimiz mumkin:

$$\frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{p_i}{\sum p_i} = y_i \quad (\text{VI.104})$$

Dalton qonuni bug'ning tarkibi y_i ni parsial p_i va umumiy bosim $p_\Sigma = \sum p_i$ lar orqali ifodalaydi:

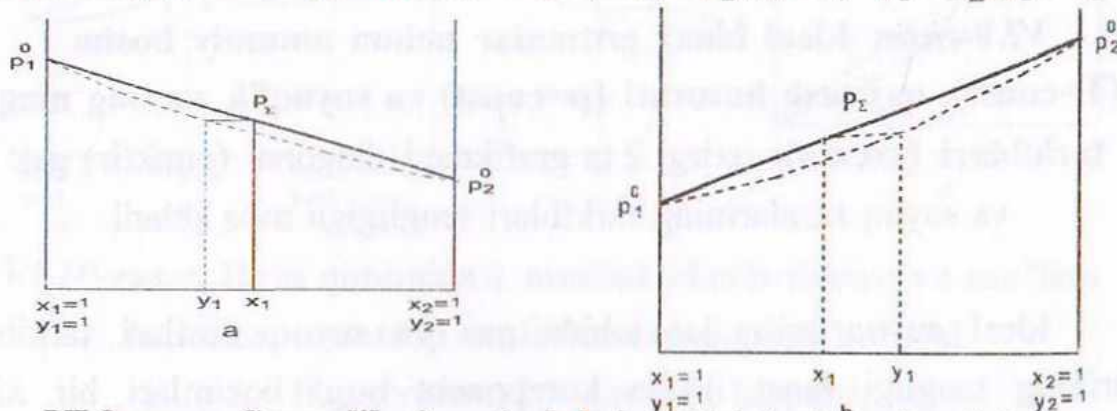
$$y_i = \frac{p_i}{\sum p_i} \quad (\text{VI.105})$$

Raul qonuni r_i ni i -komponentning eritmadagi molyar qismi x_i bilan bog'lab turadi. Bu biz qidirayotgan x_i va y_i orasidagi munosabatni beradi:

$$y_i = \frac{p_i}{\sum p_i} = \frac{p_i^0 x_i}{p_\Sigma} \quad \text{yoki} \quad \frac{y_i}{x_i} = \frac{p_i^0}{p_\Sigma} \quad (\text{VI.106})$$

(VI.106) tenglamadan ideal eritmalarda gaz fazasi doimo uchuvchanligi yuqoriroq komponent bilan boyiganligi kelib chiqadi. Bu VI.8-rasmda ko'rsatilgan:

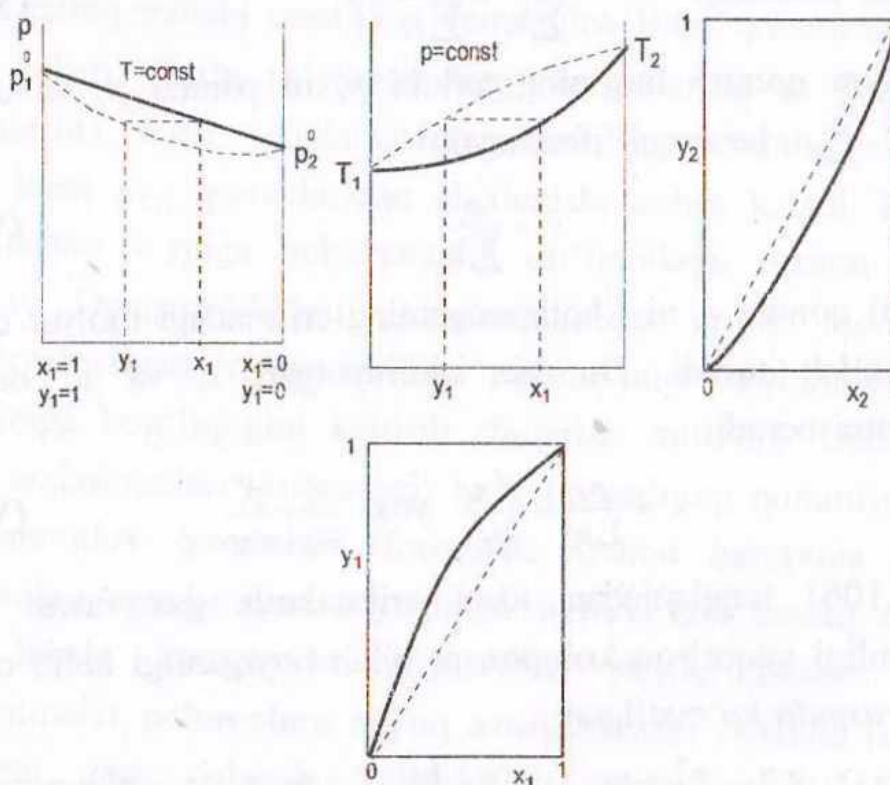
a). $p_1^0 > p_\Sigma; y_1 > x_1$ $p_2^0 < p_\Sigma; y_2 < x_2$ b). $p_1^0 < p_\Sigma; y_1 < x_1$ $p_2^0 > p_\Sigma; y_2 > x_2$



VI.8-rasm. Suyuqlikning (uzluksiz chiziqlar) ^b va bug'ning (punktir) tarkiblari (2 komponentli ideal suyuq eritmalar uchun)

Bug'ning yuqori bosimi qaynash haroratining past ekanligini bildiradi. Shuning uchun eritmalar nazariyasida ham, rektifikatsiya jarayonlarini ifodalashda ham tarkibni eritmaning qaynash haroratidan bog'liqlik grafigi keng ishlatiladi, bunda umumiy bosim p_{Σ} tashqi bosimga tenglashadi: normal qaynash harorati uchun 1 atm .

Binar ideal eritmalar xossalari ifodalash uchun qo'llaniladigan diagrammalarning to'plami VI.9-rasmda misol tariqasida keltirilgan.

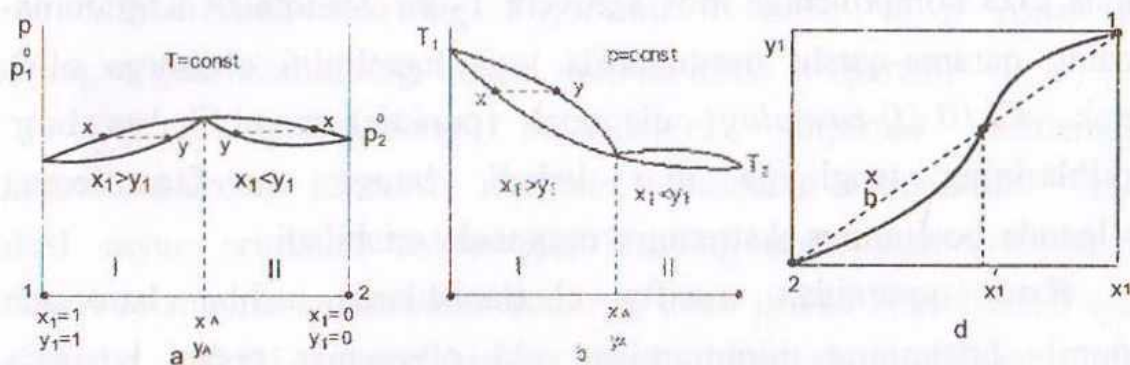


VI.9-rasm. Ideal binar eritmalar uchun umumiy bosim ($T=\text{const}$), qaynash harorati ($p=\text{const}$) va suyuqlik va bug'ning tarkiblari (sxema): oxirgi 2 ta grafikdagi diagonal (punktir) gaz va suyuq fazalarining tarkiblari tengligiga mos keladi

Ideal suyuq eritmalar ichida gaz va suyuq fazalari tarkiblarining tengligi faqat ikkala komponent bug' bosimlari bir xil $p_1^0 = p_2^0$ bo'lgan aralashmalarda kuzatiladi. Gaz fazasi doimo uchuvchan komponent bilan boyigan bo'lishi juda ham tabiiy

holdek ko'rinadi, ammo bu tabiat qonuni emas. Real sistemalar juda ham turli-tuman xossalarga ega va tajriba natijalariga ko'ra, gaz fazasi uchuvchanligi kamroq komponent bilan ham boyigan bo'lishi mumkin ekan.

Noideal eritmalarda parsial bosim ideal eritmalarinikiga nisbatan katta yoki kichik bo'lishi mumkin, ammo u toza komponent-nikidan doimo kichikdir. Shu sababli, parsial bosimlar tarkib funksiyasi sifatida ekstremumlarga ega emas, umumiy bosim esa minimum va maksimumlardan o'tishi mumkin. Raul qonunidan ikkala komponent bo'yicha musbat chetlanishlarda ($\gamma_1 > 1$ va $\gamma_2 > 1$) umumiy bosim maksimumdan o'tishi $p_{\Sigma} = p_1 + p_2$ va p_1^0 yoki p_2^0 lardan oshib ketishi mumkin. Bunday holat azeotropiyaning hosil bo'lishiga olib keladi: eritmaning ma'lum tarkibida suyuqlik va bug' bir xil tarkibga ega bo'lib qoladi, ya'ni suyuqlik komponent-larga ajralmasdan haydaladi. Ushbu hodisa 1810-yilda Dalton tomonidan H_2O-HNO_3 sistemasi misolida ochilgan. Daltonning fikricha, bosimning maksimumi H_2O-HNO_3 birikmaning hosil bo'lishiga javob beradi, chunki umumiy bosimning maksimumiga mos nuqtada suyuqlik va bug'ning tarkibi bir xil bo'ladi (VI.10-rasm).



VI.10-rasm. Raul qonunidan musbat chetlanishlar va ma'lum tarkibda azeotrop aralashmaning hosil bo'lishi:

a – bug' bosimi; b – qaynash harorati;

d – suyuqlik va bug' tarkiblari

1859-yilda x_A ning qiymati umumiy bosimga bog'liqligi topilgan, 1911-yilda esa, ushbu sinfga tegishli hodisalarni ifodalash uchun "azeotropiya" atamasi kiritilgan. Azeotrop yoki doimiy haroratda qaynaydigan $x=x_A$ tarkibli aralashmalar, xuddi individual moddalar kabi, tarkibi o'zgarmasdan haydaladi. Ammo qaynash haroratining minimumiga mos keluvchi (ushbu bosimda) azeotrop aralashmaning tarkibi, turli bosimlarda turlichadir. Azeotrop aralashmalarni haydash orqali ajratishning usullaridan biri xuddi shunga asoslangan. Ajratishning boshqa usullaridan biri maxsus tanlab olingan uchinchi komponentni qo'shishdan iborat bo'lib, uning ishtirokida azeotrop umuman hosil bo'lmaydi yoki 2-komponent bilan 3-komponent orasida hosil bo'ladi va 1-komponent sof holda ajratib olinadi.

Azeotrop aralashmalar uchun "uchuvchanligi kattaroq komponent" degan tushunchaning ma'nosi bo'lmaydi. II sohada (VI.10-rasm), ya'ni $x_1 < x_A$ da bug' 1-komponent bilan boyigan, $x_1 > x_A$ da esa bug'da 2-komponent ko'proqdir. VI.10.(d)-rasmda 1-komponentning ikkala fazadagi molyar qismlari orasidagi munosabat ko'rsatilgan. VI.10.(a) va VI.10.(d)-rasmlardagi diagrammalar solishtirilganda toza komponentga mos keluvchi 1- va 2-nuqtalar diagrammalarining qarama-qarshi tomonlarida joylashganligini e'tiborga olish kerak. VI.10.(d)-rasmdagi diagonal (punktir) suyuqlik va bug' tarkiblarining tengligiga mos keladi, bunga esa faqat $x=x_A$ bo'lganda bosimning ekstremum nuqtasida erishiladi.

Raul qonunidan manfiy chetlanishlarda ushbu haroratda umumiy bosimning minimumiga yoki o'zgarmas tashqi bosimda qaynash haroratining maksimumiga ega aralashmalar paydo bo'ladi. Bosim va haroratning ekstremumlarida ikkala fazaning tarkiblari bir xil (VI.11-rasm).

Har bir komponent uchun Raul qonunidan chetlanishlar bir tipda bo'lmasa, murakkabroq holat diagrammalari kuzatiladi.

O'zaro chegarali eruvchi suyuqliklar uchun ham holat diagrammalari murakkab bo'ladi.

Shunday qilib, noideal suyuq eritmalarining real holat diagrammalari juda xilma-xildir. Bunday xilma-xil tajribaviy natijalardan eritmalar termodinamikasining usullari ayrim umumiy qonuniyatlarni keltirib chiqarishga erishgan: Konovalov qonunlari va Vrevskiy qoidalari. Avvalo, ushbu qonunlar empirik qonuniyatlarning sifatida topilgan, ammo keyinchalik ularni Gibbs-Dyugem tenglamalari yordamida termodinamik nuqtai nazardan asoslab borishga muvaffaq bo'lindi. Hozirgi vaqtda ular **Gibbs-Konovalov qonunlari** deyishadi.

Gibbs-Konovalovning 1-qonuni: to'yingan bug' sistemaga qo'shilganda, uning umumiy bosimini oshiruvchi komponent bilan boyigan bo'ladi yoki aralashmadagi komponentlardan qaysi biri aralashmaga qo'shilganda aralashmaning bug' bosimi ko'tarilsa yoki qaynash harorati pasaysa, bug'da o'sha komponent ko'p bo'ladi.

Gibbs-Konovalovning 2-qonuni: umumiy bosimning ekstremum nuqtalarida suyuqlik va bug'ning tarkiblari bir xildir.

Gibbs-Konovalovning 3-qonuni: $T=const$ va $p=const$ da suyuq va gaz fazalarining tarkibi mos ravishda o'zgaradi.

Ushbu qoidalarining bajarilishini yuqorida keltirilgan diagrammalardan kuzatish mumkin. Masalan, 1-qonundan faqat ideal suyuq eritmalar uchun gaz fazaning uchuvchan komponent bilan boyishigina emas, balki azeotrop hosil qilishi mumkin bo'lgan eritmalar tarkibi o'zgarishining barcha qonuniyatlari ham kelib chiqadi. Masalan, umumiy bosimida maksimum bo'lgan aralashmalarda (VI.10-rasm) $x_1 < x_A$ da bug' uchuvchanligi kamroq bo'lgan 1-komponent bilan boyigan, u qo'shilganda umumiy bosim ortadi. Xuddi shunday, VI.11-rasmda $x_1 < x_1$ da bug' uchuvchanligi kamroq 2-komponent bilan boyigan. Bunday qonuniyatni empirik yo'l bilan

o'rnatish juda ham mushkul bo'lar edi. Bu qonuniyat eritmalarning umumiy xossasi bo'lib chiqdi. Gibbs-Konovalovning 1-qonuni komponentlarning kritik haroratidan uzoqroq sohada barcha eritmalar uchun bajariladi. 2- va 3-qonunlar har qanday eritmalar uchun termodinamikaning umumiy qonunlari ekanligi ma'lum bo'ldi. Bug'ni ideal gazlarning aralashmasi deb qarash mumkin bo'lgan holni ko'rib chiqamiz.

$$\text{Gibbs-Dyugem} \quad x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0,$$

$$\text{Dyugem-Margulis} \quad x_1 d \ln p_1 + x_2 d \ln p_2 = 0,$$

$$\text{Dalton} \quad \frac{p_1}{p_2} = \frac{y_1}{y_2} \quad \text{tenglamalaridan} \quad x_1 \frac{dp_1}{p_1} + x_2 \frac{dp_2}{p_2} = 0 \quad \text{tenglamani va}$$

undan

$$dp_1 = -\frac{x_2}{x_1} \cdot \frac{p_1}{p_2} \cdot dp_2 \quad (\text{VI.107})$$

tenglamani keltirib chiqargan edik.

(VI.107) tenglamaning ikkala tarafini dx_2 bo'lamiz va p_1/p_2 o'rniga uning y_1/y_2 qiymatini qo'yamiz:

$$\frac{dp_1}{dx_2} = -\frac{x_2}{x_1} \cdot \frac{y_1}{y_2} \cdot \frac{dp_2}{dx_2} \quad (\text{VI.108})$$

bu yerda: y_1, y_2 eritma bilan muvozanatdagi 1-va 2-komponentlarning bug'dagi molyar qismlari.

Uchuvchan suyuq aralashma ustidagi umumiy bug' bosimi komponentlar parsial bosimining yig'indisiga teng:

$$p_{\Sigma} = p_1 + p_2 \quad (\text{VI.109})$$

(VI.109) tenglamaning ikki tarafidan x_2 bo'yicha hosila olamiz:

$$\frac{dp}{dx_2} = \frac{dp_1}{dx_2} + \frac{dp_2}{dx_2} \quad (\text{VI.110})$$

(VI.108) ifodani (VI.110) ga qo'ysak,

$$\frac{dp}{dx_2} = \frac{dp_2}{dx_2} \left(1 - \frac{x_2}{x_1} \cdot \frac{y_1}{y_2}\right) \quad (\text{VI.111})$$

bu yerda: $\alpha = \frac{x_2}{x_1} \cdot \frac{y_1}{y_2}$ ga teng.

α ning qiymati eritmaning tarkibiga bog'liq. Eritmaning tarkibi u bilan muvozanatdagi bug'ning tarkibidan qanchalik ko'p farq qilsa, α shunchalik 1 dan farq qiladi va uchuvchan aralashmani haydash yordamida komponentlarga ajratib olish shunchalik oson bo'ladi.

Agar $\alpha = 1$ bo'lsa, komponentlarni haydash yo'li bilan azeotrop aralashmani ajratib bo'lmaydi, chunki $x_2 = y_2$ va $x_1 = y_1$ yoki $x_2 y_1 = x_1 y_2$.

(VI.111) tenglama cheksiz aralashuvchi binar uchuvchan suyuq aralashmalarning asosiy tenglamasidir.

Uchuvchan aralashma ustidagi umumiy bug' bosimi uchun hamda komponentning bug'dagi va eritmadagi nisbiy miqdori uchun qonuniyatlarni keltirib chiqaramiz. Komponentning eritmadagi miqdori ortishi bilan bug'ning parsial bosimi doimo ortadi:

$$\begin{aligned} p_1 &= p_1^o x_1; & p_2 &= p_2^o x_2 \\ p_1 &= p_1^o a_1; & p_1 &= p_1^o a_2 \end{aligned}$$

Ushbu tenglamalardan:

$$\frac{dp_2}{dx_2} > 0 \quad \text{va} \quad \frac{dp_1}{dx_1} > 0 \quad (\text{VI.112})$$

Ammo eritma ustidagi bug' bosimi p_Σ eritma tarkibi o'zgarishi bilan ortishi ham, kamayishi ham mumkin. Agar umumiy bug' bosimi p_Σ 2-komponentning eritmadagi molyar qismi x_2 ortishi bilan ortsa ($\frac{dp_\Sigma}{dx_2} > 0$), (VI.111) tenglamaga muvofiq:

$$1 - \frac{x_2}{x_1} \frac{y_1}{y_2} > 0 \quad \text{va} \quad \frac{y_2}{y_1} > \frac{x_2}{x_1} \quad (\text{VI.113})$$

Bundan:

$$y_2 > x_2 \quad \text{va} \quad y_1 < x_1 \quad (\text{VI.114})$$

Aksincha, 2-komponentning eritmadagi molyar qismi x_2 ortishi bilan umumiy bug' bosimi p_Σ kamaysa, (VI.111) tenglamaga

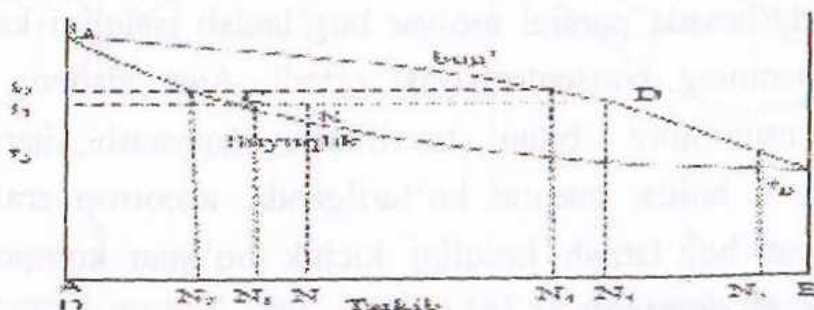
harorat o'zgartirilishi bilan bug'ning va suyuq azeotrop aralashmaning tarkiblari bitta yo'nalishda o'zgaradi. Agar binar sistema umumiy bosimning minimumi bilan tavsiflansa, harorat o'zgartirilishi bilan, bug'ning va azeotrop aralashmaning tarkiblari qarama-qarshi yo'nalishlarda o'zgaradi.

Eritmalar termodinamikasida harorat, umumiy bosim, muvozanatdagi fazalarning tarkibi o'rtasidagi o'zaro bog'lanish Gibbs-Dyugemning turli ko'rinishdagi tenglamalari yordamida yoki Van-der-Vaals tenglamasi yordamida analiz qilinadi. Van-der-Vaals tenglamasini keltirib chiqarish murakkab bo'lsa ham, undan ko'pdan-ko'p xulosalar chiqarish mumkin.

VI.12. Suyuq aralashmalarni haydash

Haydash yordamida eritmani tarkibiy qismlarga ajratish jarayoni **distillyatsiya** deyiladi. Ushbu usulning asosida muvozanatdagi suyuqlik va bug'larning tarkiblari turlicha ekanligi yotadi. Muvozanatdagi suyuqlik va bug'larning tarkibi qanchalik katta farq qilsa, ajratish shunchalik oson bo'ladi: ajratish koeffitsiyenti α ning qiymati eritmani miqdoran tavsiflaydi va eng sodda sistemalarda α

tarkibga bog'liq bo'lmaydi: $\alpha = \frac{p_B^0}{p_A^0}$. Murakkab sistemalarda α tarkibga bog'liq bo'ladi.



VI.13-rasm. Binar sistemaning tarkib-qaynash harorati diagrammasi

Suyuqlikda: N_3 tarkibli bug' B komponent bilan boy bo'lgani uchun, eritmada A komponent ko'proq bo'lib qoladi.

Bug'da: suyuqlikdan bug'lanib chiqqan N_3 tarkibli (D nuqta) bug'ni kondensatlasak, ajratib olingan kondensat t_3 da qaynaydi va uning bug'i N_5 tarkibga ega bo'ladi, u esa, B komponent bilan boyigan bo'ladi.

Kondensatlanish-bug'lanish jarayonini davom ettirsak, nihoyatda toza B komponent ajralib chiqishiga erishamiz.

Aralashmani haydash yo'li bilan turli haroratlarda qaynaydigan suyuqliklarni ayrim-ayrim idishlarga yig'ib olish usuli **fraksiyaviy** yoki **maydalab haydash** deyiladi. Bu usul azeotrop tutmagan sistemalarda komponentlarni ajratish imkoniyatini beradi. Ammo bu usul juda murakkab va ko'p mehnat talab qiladi. Amalda laboratoriya sharoitida deflegmatordan foydalaniladi.

Sanoatda suyuqliklar aralashmasini haydash uchun **rektifikatsiyaviy kolonnalar** ishlatiladi. Ulardan eng ko'p tarqalgani likopchali kolonnalardir. Kolonnalardagi likopchalar soni qanchalik ko'p bo'lsa, rektifikatsiya jarayoni shunchalik samarali bo'ladi. Usulning ajratish qobiliyati uchta omilga bog'liq bo'ladi:

1. Ajratish koeffitsiyenti (α).
2. Kolonnaning likopchalari soni.
3. Har bir likopchaning samaradorligi.

“Eritmalar termodinamikasi” bobi bo‘yicha nazorat savollari

1. Eritmalar qanday sinflarga bo‘linadi?
2. Eritma konsentratsiyasini ifodalash usullari.
3. Eritmalar hosil bo‘lishi fizik-kimyoviy nuqtai nazardan qanday tushuntiriladi?
4. Termodinamik jihatdan eritmalarning sinflanishi.
5. Eritmaning ekstensiv termodinamik xossasini tushuntiring.
6. Parsial molyar kattalik nima?
7. Parsial molyar kattaliklar qanday usullarda hisoblanadi?
8. Gibbs-Dyugem tenglamalarini tushuntiring.
9. Dyugem-Margulis tenglamasi qanday sistemalarga qo‘llaniladi?
10. Lyuis usulini tushuntiring.
11. “Uchuvchanlik” va “uchuvchanlik koeffitsiyenti” tushunchalari.
12. Aktivlik va aktivlik koeffitsiyentlari qanday usullarda aniqlanadi?
13. Raul qonuni va undan chetlanishlarning sabablarini tushuntiring.
14. Genri qonuni va u qanday sistemalarga qo‘llaniladi?
15. Ebulioskopik konstantaning ma‘nosi nima?
16. Krioskopik konstantaning ma‘nosini tushuntiring.
17. Diffuziya va osmos jarayonlarini tushuntiring.
18. Osmotik bosim qonunlarini asoslab bering.
19. Qattiq moddalarning uchuvchanligini tushuntiruvchi Shreder tenglamasini yozing.
20. Ekstraksiya va taqsimlanish koeffitsiyenti.
21. Gibbs-Konovalov qonunlarini tushuntirib bering.
22. Vrevskiy qonunlarini izohlang.
23. Uchuvchan moddaning suyuq uchuvchan erituvchidagi suyultirilgan eritmasi mavjud. Erigan moddaning to‘yingan bug‘ bosimi uning eritmadagi konsentratsiyasi funksiyasi sifatida qaysi qonun bo‘yicha o‘zgaradi?

24. Ikki komponentli ideal eritma ustidagi umumiy to'yingan bug' bosimi uchun matematik ifodani yozing, agar x_1 va x_2 – komponentlarning molyar qismlari va p_1^0 va p_2^0 – toza komponentlar ustidagi to'yingan bug' bosimlari bo'lsa.
25. Individual moddalarning molyar entropiyasi, entalpiyasi va Gibbs energiyasi hamda ideal binar eritmadagi ushbu komponentlarning mos parsial molyar kattaliklari o'zaro qanday munosabatda?
26. Shakar suvda o'zgarmas harorat va bosimda eritilganda sistemaning Gibbs energiyasi qanday o'zgaradi?
27. Uchuvchan erituvchi, uchmaydigan moddaning suyultirilgan eritmasi va uchuvchan moddaning ushbu konsentratsiyadagi suyultirilgan eritmasi mavjud. Ushbu sistemalarning qaysi biri yuqoriroq qaynash haroratiga ega bo'ladi va nima uchun?
28. Gazlarning suyuqliklarda eruvchanligi haroratga qanday bog'liq? Javobingizni izohlang.
29. Parsial molyar kattalik umumiy ko'rinishining matematik ifodasini keltiring, bunda quyidagi belgilashlardan foydalaning: L – eritmaning ekstensiv xossasi; $\bar{L}$ – intensiv xossasi; n_i – ushbu komponentning eritmadagi mollari.
30. Binar eritma komponentlari aktivlik koeffitsiyentlari orasida Gibbs-Dyugem qonuni bo'yicha qanday bog'lanish bor?
31. Eritma komponentining parsial molyar energiyasi deb nimaga aytiladi?
32. Katta bo'lmagan bosimlarda gazning uchuvchanligi qanday taxminiy tenglama bilan ifodalanishi mumkin?
33. Eritma komponentining parsial molyar hajmi qanday qiymatlarni qabul qilishi mumkin (musbat, manfiy yoki nolga teng)?

VII BOB. KIMYOVIY KINETIKA

VII.1. Kimyoviy kinetikaning asosiy tushunchalari

Kimyoviy kinetika kimyoviy reaksiyalarning tezliklari haqidagi fan bo'lib, turli jarayonlarni vaqt birligi ichida borish mexanizmlari va qonuniyatlarini o'rganadi. Reaksiya tezligi kimyoviy kinetikaning asosiy tushunchalaridan biridir. Avvalgi boblarda turli jarayonlarning borish-bormasligi, yo'nalishi, sistemada muvozanat qaror topishi haqidagi termodinamika qonunlaridan foydalandik. Ammo bu qonunlar orqali reaksiyaning tezligi, oraliq holatlarning sodir bo'lishi haqida ma'lumot olib bo'lmaydi, aniqroq qilib aytganimizda, sodir bo'layotgan jarayon qanday vaqt oralig'ida va qay holatda sodir bo'lishiga termodinamika javob bera olmaydi. Kimyoviy kinetika qonunlari yordamida vaqtning nihoyatda kichik ulushlarida yoki yillab sodir bo'ladigan reaksiyalar, nihoyatda murakkab ravishda ketadigan yadro reaksiyalari, turli tirik organizmlarda sodir bo'ladigan reaksiyalarni o'rganish mumkin.

Kimyo sanoatida jarayonlarni tezlashtirish usullarini ishlab chiqish, xalal beruvchi qo'shimcha reaksiyalarning tezliklarini kamaytirish, uskunalarni avtomatlashtirish borasida kimyoviy jarayonlarni vaqt birligi ichida sodir bo'lish qonuniyatlarini o'rganish talab qilinadi.

Odatda, kimyoviy reaksiyalar murakkab jarayon bo'lib, turli elementar bosqichlardan tashkil topadi. Har bir elementar bosqich o'ziga xos zarrachalarning o'zaro ta'sirlanishiga bog'liqdir. Ilmiy jihatdan shu kabi ta'sirlanishlarning kinetikasini o'rganish reaksiyalarni qanday yo'l bilan olib borish mumkinligini, ya'ni ularning mexanizmini nazariy va amaliy jihatdan o'rganish imkoniyatini beradi. Kimyoviy kinetikaning dastlabki rivojlanish davrlarida reaksiyaning tezligi o'rganilgan bo'lsa, bunda e'tibor, asosan, reaksiyalarni sinflarga ajratishga va molekulyar-kinetik nazariyaga

asoslangan holda reaksiyalarni borishini ifodalovchi kinetik tenglamalarni yaratishga qaratilgan. Reaksiyalarni bu tariqa o'rganish **formal kinetika** deb ataladi. Keyinchalik reaksiya kinetikasini o'rganishda e'tibor ko'proq reaksiyalarning mohiyatini, mexanizmi va boshqa xossalarini o'rganishga qaratildi.

Demak, kimyoviy kinetika formal kinetika va kinetika nazariyalarini o'rganuvchi qismlardan iborat bo'lib, kinetik nazariyalar asosida kimyoviy ta'sirlarning mexanizmlari va reaksiyalarning borish qonuniyatlari ochib beriladi. Kimyoviy reaksiyaning har taraflama asoslangan mexanizmini bilish ancha murakkab bo'lganligi sababli, bir qancha nazariyalar taklif qilingan. Ularning asosiylari gazlarning molekulyar-kinetik nazariyasiga tayanib taklif qilingan faol to'qnashishlar va faollashgan komplekslar (o'tar holat) nazariyalaridir. Faollashgan komplekslar sifat nazariyasi asosida G. Eyring va M. Polyani (1935) statistik termodinamikaning matematik apparatidan foydalangan holda, reaksiyalarning absolyut tezliklari deb nomlangan miqdoriy nazariyani taklif qilganlar. Eritmalarda boruvchi reaksiyalarning kinetikasi diffuzion mexanizm bo'yicha boradi va to'qnashishlar nazariyasi asosida tushuntiriladi. Eritmalardagi reaksiyalarning mexanizmi gazlardagiga nisbatan ancha murakkab, chunki boshlang'ich moddalarning molekulalari bir-biri bilangina emas, balki erituvchi molekulalari bilan ham to'qnashadi. Eritmalarda molekulalar gazlardagiga nisbatan bir-biriga ancha yaqin joylashgan va umumiy to'qnashishlar soni ko'p bo'lishiga qaramasdan ikkita ta'sirlashayotgan moddalarning o'zaro to'qnashishi qiyinlashadi, chunki buning uchun ular erituvchi qavatidan diffuziyalanib o'tishi kerak bo'lib qoladi. Eritmalarda ko'pincha ion reaksiyalar borganligi sababli, ularga erituvchining dielektrik singdiruvchanligi va eritmaning ion kuchi ta'sir qiladi. Eritmaning ion kuchi birlamchi va ikkilamchi tuz effektlarini keltirib chiqaradi.

Kimyoviy reaksiyalar kinetik jihatdan molekulyarligi va tartibiga ko'ra tasniflanadi. Reaksiyaning molekulyarligi bir vaqtda to'qnashib, kimyoviy reaksiyaga kirishgan molekulalar turining soni bilan belgilanadi va mono-, bi- va uch molekulyar reaksiyalarga bo'linadi. Monomolekulyar reaksiyalarga ba'zi ajralish reaksiyalari, molekulalar ichida atomlarning qayta guruhlanishi, izomerlanish reaksiyalari, radioaktiv parchalanish misol bo'ladi. Murakkab efir suyultirilgan eritmasining gidrolizi reaksiyasida suvning miqdori ko'p bo'lganligi sababli, uning konsentratsiyasi o'zgarmaydi. Shuning uchun, bu kabi reaksiyalar "psevdomonomolekulyar" deyiladi. Oddiy reaksiyalar kam uchraydi. Ko'pincha bir vaqtning o'zida bir necha xil oddiy reaksiyalar yonma-yon (parallel), ketma-ket (konsekutiv) yoki birgalikda boradi. Bunday reaksiyalar **murakkab reaksiyalar** deyiladi.

Murakkab reaksiyalarning kinetik ta'limotiga ko'ra yonma-yon yoki ketma-ket boradigan oddiy reaksiyalar bir-biriga bog'liq bo'lmaydi. Har qaysi oddiy reaksiya bir vaqtning o'zida mustaqil boradi va ularning har biri ham massalar ta'siri qonuniga bo'ysunadi. Konsentratsiyalarning umumiy o'zgarishi ayrim reaksiyalarda sodir bo'lgan konsentratsiya o'zgarishlarining yig'indisiga teng bo'ladi. Murakkab reaksiyalardagi oddiy reaksiyalar yonma-yon borayotgan bo'lsa, umumiy tezlik oddiy reaksiyalar tezliklarining yig'indisiga, agar ketma-ket borayotgan bo'lsa, eng sekin borayotgan reaksiyaning tezligiga teng bo'ladi.

Reaksiya tartibi reaksiya tezligining qaysi darajada konsentratsiyaga bog'liqligini ko'rsatadi. Reaksiya tartibi jarayonda qatnashayotgan bir modda uchun alohida topilsa, **xususiy tartib** deyiladi. Barcha moddalar xususiy tartiblarining yig'indisi reaksiyaning umumiy tartibini beradi. Agar reaksiya bir bosqichda borsa, reaksiya tartibi bilan molekulyarligi o'zaro mos kelishi mumkin, lekin ko'pincha reaksiyalar bir qancha bosqichlarda borganligi

tufayli reaksiya tartibi bilan molekulyarligi turli qiymatlarni qabul qiladi. Masalan, yuqorida keltirilgan murakkab efirning suyultirilgan eritmada gidrolizlanish reaksiyasi **bimolekulyar** (yoki “pseudomonomolekulyar”) bo‘lib, birinchi tartiblidir. Ushbu reaksiyada efirning miqdori ham ortiqcha olinsa, reaksiya natijasida sarflanayotgan efir o‘rni efir qatlamidan to‘ldirib borilganligi sababli, uning konsentratsiyasi doimiy bo‘ladi va natijada, reaksiya tezligi o‘zgarmaydi. Demak, ushbu reaksiya nolinchi tartibli bo‘ladi. Reaksiya davomida bitta yoki bir necha moddaning konsentratsiyasi o‘zgarmay qolsa, “psevdo” yoki “kuzatilgan” tartib atamasi qo‘llaniladi. Reaksiyaning tezligi reaksiya davomida o‘zgarmasa, bunday reaksiya nolinchi tartibli bo‘ladi. Nolnchi tartibli reaksiyalar ko‘pincha geterogen va fotokimyoviy jarayonlarda uchraydi. Ko‘pincha radioaktiv parchalanish reaksiyalari ham nolnchi tartibli reaksiyalarga kiradi.

VII.1-jadval

Turli tartibli kimyoviy reaksiyalarning differensial va integral kinetik tenglamalari

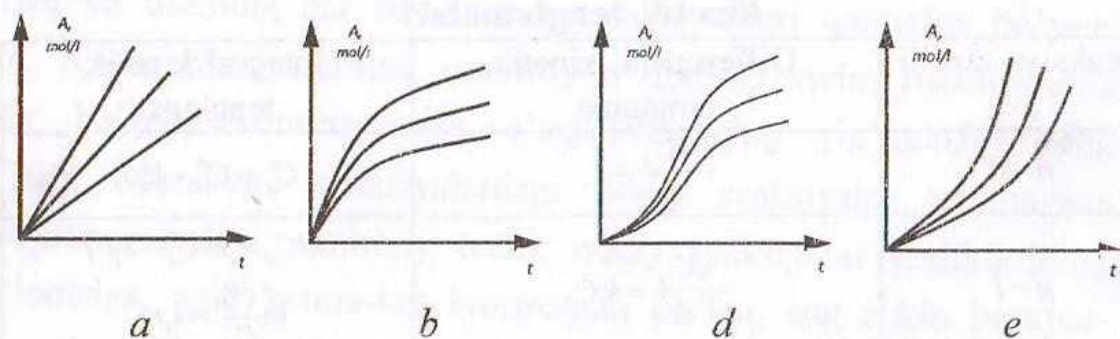
Reaksiya tartibi	Differensial kinetik tenglama	Integral kinetik tenglama
$n=0$	$-\frac{dC_A}{dt} = k_0$	$C_A = C_A^0 - k_0 t$;
$n=1$	$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A$	$\ln C_A = \ln C_A^0 - k_1 t$; $\ln \frac{C_A^0}{C_A} = k_1 t$;
$n=2$	$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A^2$ $-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A C_B$	$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^0} = k_2 t$; $\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^0} + k_2 t$; $\frac{1}{C_A^0 - C_B^0} \cdot \ln \frac{C_A C_B^0}{C_A^0 C_B} = k_2 t$
$n=3$	$-\frac{dC_A}{dt} = k_3 C_A^3$	$\left(\frac{1}{2C_A}\right)^2 = \left(\frac{1}{2C_A^0}\right)^2 + k_3 t$ *

*Ushbu tenglamalardan grafik yordamida reaksiya tartibi aniqlanadi.

Reaksiya tartibini aniqlashning bir nechta differensial va integral usullari mavjud. Reaksiya tartibi formal kattalik bo'lib, moddalarning miqdoriga, bosim, harorat va katalizator ishtirokiga bog'liqdir, u 0,5 dan 4 gacha bo'lgan qiymatlarni qabul qilishi mumkin.

Kinetik tenglamalar kimyoviy kinetikaning yana bir asosiy tushunchasidan. Kinetik tenglama – tezlikni yoki birorta kinetik doimiyni unga ta'sir qiluvchi (yoki uni tashkil qiluvchi) omillar bilan bog'liqligining matematik ifodasi. Kinetik doimiylarga tezlik konstantasi, muvozanat konstantasi, reaksiyaning xususiy va umumiy tartibi, faollanish energiyasi va sterik omillar kiradi. VII.1-jadvalda turli tartibli reaksiyalarning differensial va integral kinetik tenglamalari keltirilgan.

Kinetik tenglamalar asosida tuzilgan grafik bog'lanishga **kinetik egrilar** deyiladi. Kinetik egrilar turli xil bo'ladi. Masalan, modda unumining vaqtga bog'liqligi 4 xil ko'rinishga ega (VII.1-rasm).



VII. 1-rasm. Modda unumining vaqtga bog'liqligini ifodalovchi kinetik egrilar:

a) to'g'ri chiziqli bog'lanish reaksiyaning mexanizmi reaksiya davomida o'zgarmasligini ko'rsatadi; b) kinetik egrining tashqariga bo'rtganligi reaksiya jarayonida hosil bo'layotgan asosiy yoki qo'shimcha moddalar tomonidan reaksiyaning sekinlashtirilayotganini bildiradi; d) S-simon ko'rinishdagi grafik gel effektining paydo bo'lishi yoki radikal polimerlanishda ikkilamchi jarayonning

ketishi bilan bog'liq; e) kinetik egrilarning ichkariga bo'rtganligi reaksiya muhitida reaksiyani sekinlashtiradigan oz miqdordagi begona moddalarning borligini yoki jarayon avtotezlashish bilan ketishini ko'rsatadi.

Reaksiyalar boshlang'ich moddalarning agregat holatiga qarab yoki ularning o'zaro eruvchanligiga asosan gomogen va geterogen sistemalarda ketadiganlarga bo'linadi. Kimyoviy kinetikaning yuqorida keltirilgan tushunchalari va nazariyalari gomogen sistemalarda ketadigan reaksiyalarga taalluqlidir. Ikkita faza chegarasida ketadigan turli-tuman kimyoviy va fizikaviy jarayonlar katta amaliy ahamiyatga ega. Rudalardan metallarning qaytarilishi, qattiq yoqilg'ining yonishi, bug'lanish va kondensatlanish, erish va kristallanish, adsorbiylanish va absorbiylanish, katalitik reaksiyalar, elektrod-elektrolit eritmasi chegarasidagi elektrokimyoviy reaksiyalar va boshqa, texnik nuqtai nazardan muhim, jarayonlar geterogen reaksiyalarga kiradi. Geterogen sistemalardagi reaksiyalarning kinetikasi qator o'ziga xos xususiyatlarga ega. Reaksiya davomida yangi faza hosil bo'lsa, "geterofazaviy reaksiya" degan tushuncha ham qo'llaniladi.

Geterogen sistemalardagi jarayonlarning kinetikasi birinchi bor qattiq moddalarning suyuqliklarda erishini batafsil o'rganish orqali tushuntirilgan va Nernst tomonidan geterogen jarayonlar kinetikasining diffuzion nazariyasi taklif qilingan. Geterogen jarayonlarning diffuzion mexanizmi haqidagi tasavvurlar faqat erish uchun emas, balki qator boshqa reaksiyalar uchun ham qo'llanishi mumkin. Ammo barcha geterogen jarayonlarning tezligi diffuziya bilan belgilanadi, deb hisoblash noto'g'ri, chunki geterogen jarayonlar qator ketma-ket bosqichlardan iborat bo'lib, ularning har biri limitlovchi bosqich bo'lishi mumkin. Hozirgi tasavvurlarga ko'ra, geterogen jarayonlar uch guruhga bo'linadi: kinetik, diffuzion

va oraliq sohalarda boruvchi reaksiyalar. Geterogen jarayon quyidagi asosiy bosqichlardan iborat bo'ladi:

- reagentni eritmadan qattiq jism sirtiga yetkazish;
- qattiq jism sirtida kimyoviy reaksiyaning sodir bo'lishi;
- reaksiya mahsulotlarini sirtidan eritma ichiga olib o'tish.

Reaksiya tezligi boshlang'ich moddalarning muhitga kirish tezligidan katta bo'lsa, reaksiya diffuzion sohada borayotgan bo'ladi. Bunday jarayonlarda fazalararo chegaraga moddaning yetkazib berilishi konveksiya va diffuziya hisobiga amalga oshadi. Muhitning to'liq siljishi **konveksiya** deyiladi. Konveksiya eritmaning hajmi bo'yicha turli zichlik bo'lganligi tufayli paydo bo'ladi. Eritmani aralashtirish yoki qattiq jismni aylantirib turish natijasida konveksiyani hosil qilish ham mumkin. Diffuziya esa, eritmaning hajmida konsentratsiyalar gradiyenti mavjudligi tufayli paydo bo'ladi. Demak, ta'sirlashuvchi moddalarning fazalararo chegaraga transport qilinishi molekulyar yoki konvektiv diffuziya natijasida amalga oshiriladi. Bunday reaksiyalarga erish, metall oksidlarining gazlar bilan qaytarilish jarayonlari kiradi va bu hollarda tashqi diffuziya yoki tashqi massa tashish haqida fikr yuritiladi.

Geterogen reaksiyalarda ko'pincha yuqori g'ovaklik tufayli katta solishtirma sirtga ega bo'lgan qattiq jismlar qatnashadi. Bunday hollarda jarayonning kinetikasi ta'sirlashayotgan moddalarning qattiq jism kapillyarlarining ichiga kirish tezligi, ya'ni ichki diffuziya bilan belgilanadi. Ko'pchilik geterogen reaksiyalarda xuddi shu ichki diffuziya limitlovchi bosqich bo'ladi. Ichki diffuziya kuzatiladigan jarayonlarning tezligi Fikning ikkinchi qonuni asosida hisoblanadi. Birinchi va uchinchi bosqichlar umumiy qonuniyatlarga bo'ysunadi.

Geterogen jarayonlarning eng sekin boruvchi (limitlovchi) bosqichi fazalararo chegaradagi kimyoviy reaksiyaning o'zi ham

bo'lishi mumkin. Bu holda jarayon kinetik sohada boradi deyiladi. Reaksiya kinetik sohada ketganda boshlang'ich moddalarning muhitga kirish tezligi reaksiya tezligidan ancha katta bo'ladi. Bunda reaksiya tezligi gomofazaviy reaksiyalardagi kabi, asosan, boshlang'ich moddalarning konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi.

Diffuzion sohada faollanish energiyasi ($7,5 \text{ kkal/mol}$ dan oshmaydi) kinetik sohanikidan (10 kkal/mol dan kattaroq) ancha kichik bo'ladi. Reaksion muhitni aralashtirish tezligi diffuzion sohadagi reaksiya tezligiga ta'sir qiladi, kinetik sohadagiga esa, ta'sir qilmaydi. Diffuzion sohadagi reaksiyaning tezligi boshlang'ich moddalarning konsentratsiyasiga bog'liq emas, ya'ni jarayon nolinchi tartibda boradi.

Reaksiya olib borish usuliga qarab, statsionar sharoitlarda boruvchi va oqimda boradigan reaksiyalarga ajratiladi. Statsionar sharoitlarda konsentratsiyalarning shunday gradiyentlari hosil qilinadiki, bunda reaksiyaning barcha ketma-ket boruvchi bosqichlarining tezliklari bir xil bo'ladi.

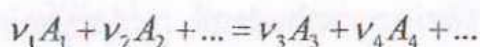
VII.2. Kimyoviy reaksiyaning tezligi

Kimyoviy reaksiyaning tezligi deb, o'zaro ta'sirlashayotgan moddalar konsentratsiyasining vaqt birligi ichida o'zgarishiga aytiladi. Reaksiya davomida dastlabki olingan moddalarning miqdori kamayib boradi, aksincha, hosil bo'layotgan moddalarning miqdori esa ko'payib boradi. Agarda reaksiya davomida ishtirok etayotgan moddalarning konsentratsiyalari vaqt birligi oralig'ida kichik miqdorga o'zgaradi desak, reaksiya tezligi quyidagicha ifodalanadi:

$$V = -\frac{dC}{dt} \quad \text{yoki} \quad V = \frac{dC'}{dt} \quad (\text{VII.1})$$

Bunda: C va C' lar mos ravishda boshlang'ich moddalar va reaksiya mahsuloti konsentratsiyalari.

Yuqorida ta'kidlaganimizdek, bir tomonga yo'nalayotgan reaksiyani ikki turda tasniflash mumkin: birinchidan, borayotgan reaksiyaning tenglamasi bo'yicha reaksiya tezligi tenglamasi orqali olingan reaksiya tartibiga ko'ra; ikkinchidan, reaksiyaning molekulyarligi, ya'ni ayni reaksiyada ishtirok etayotgan zarrachalarning soniga ko'ra. Reaksiyaning tartibi deb, yuqorida ta'kidlaganimizdek, reaksiyaning kinetik tenglamasidagi daraja ko'rsatichlari yig'indisiga aytiladi. Masalan, quyidagicha reaksiya sodir bo'layapti desak:



bunda to'g'ri reaksiya tezligining $V = k C_{A_1}^{\nu_1} \cdot C_{A_2}^{\nu_2} \dots$ kinetik tenglamasi bo'yicha reaksiya tartibi $(\nu_1 + \nu_2 + \dots)$ yig'indi orqali ifodalanadi.

Reaksiyaning tartibi va molekulyarligi ko'pchilik hollarda birbiriga mos kelmaydi. Bu kattaliklar oddiy reaksiyalar uchun mos kelishi mumkin. Chunki jarayonning borishini ifoda etayotgan reaksiya tenglamasi amalda sodir bo'layotgan oraliq jarayonlarni to'liq qamrab ololmaydi, natijada, reaksiyaning mexanizmi yoritilmay qoladi.

Sodir bo'layotgan reaksiya bir bosqichdan iborat bo'lsa, reaksiyaning tezligi o'zaro ta'sirlashayotgan moddalar stexiometrik koeffitsiyentlariga mos ravishda ularning konsentratsiyalariga proporsional bo'lar edi, ya'ni yuqorida keltirilgan reaksiya tenglamasi uchun quyidagini yozish mumkin bo'lardi:

$$V = -\frac{dC}{dt} = k C_{A_1}^{\nu_1} \cdot C_{A_2}^{\nu_2} \quad (\text{VII.2})$$

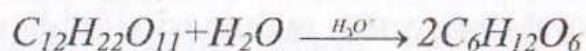
Bunda: k – reaksiya tezligi doimiysi (reaksiyaga kirishayotgan moddalar konsentratsiyalari birga teng bo'lgandagi reaksiya tezligi). Uning o'lchov birligi $[k] = [c]^{1-n} [t]^{-1}$.

Haqiqatdan ham, amalda ko'pchilik reaksiyalar tezliklari turlicha bo'lgan bir qator bosqichlardan iborat bo'lib, umumiy reaksiyaning tezligi ana shu bosqichlar ichida eng sekin boruvchi

bosqichning tezligi bilan o'lchanadi. Shuning uchun ham, (VII.2) tenglamadagi dastlabki moddalar stexiometrik koeffitsiyentlaridan iborat daraja ko'rsatkichlari ($\nu_1, \nu_2, \dots$) butun sonlardan tashqari kasr sonlardan ham iborat bo'lishi mumkin.

Odatda oddiy reaksiyalar uchun reaksiya tartibi o'zaro reaksiyaga kirishayotgan moddalar stexiometrik koeffitsiyentlarining yig'indisidan iborat bo'ladi, ya'ni $n = \sum \nu_i$.

Reaksiya davomida bitta yoki bir nechta moddaning miqdorlari o'zgarmay qolsa, yuqorida ta'kidlaganimizdek, reaksiyaning "psevdo" yoki "kuzatilgan tartibi" degan ibora ishlatiladi. Misol uchun, shakarni inversiyalanish reaksiyasini olaylik:



Ayni reaksiyada shakardan tashqari erituvchi sifatida suvning ishtirokini va reaksiya kislotali muhitda borishini hisobga olgan holda, reaksiya tezligini quyidagicha ifodalash mumkin:

$$V = k [C_{12}H_{22}O_{11}] [H_2O] [H_3O^+]$$

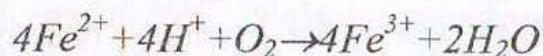
Tenglamadan ko'rinib turibdiki, ayni reaksiyani uchinchi tartibli reaksiya deyish mumkin edi. Aslida esa, reaksiya aralashmadagi suvning miqdori erituvchi sifatida ortiqcha ekanligi va gidroksoniy ioni katalizator sifatida o'zgarmas miqdorga ega bo'lganligi sababli, reaksiya tezligini

$$V = k [C_{12}H_{22}O_{11}]$$

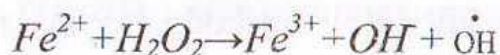
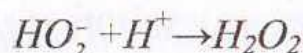
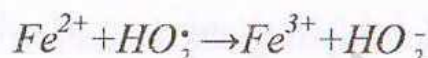
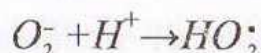
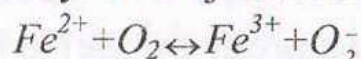
ko'rinishda yozish kifoya qiladi. Natijada, yuqoridagi reaksiya birinchi tartibli reaksiya ekanligini ko'ramiz.

Reaksiyaning molekulyarligi ishtirok etayotgan elementar atom yoki molekulalarning aniq soniga bog'liq bo'lib, odatda, 1 dan 3 gacha bo'lgan butun sonlar orqali ifodalanadi. Chunki to'rtta atom yoki molekulani bir vaqtda o'zaro to'qnashishi amaliy jihatdan mumkin emas.

Reaksiya tartibi va molekulyarligini reaksiya mexanizmiga bog'liqligini chuqur tushunish uchun misol tariqasida ikki valentli temirni kislotali muhitda kislorod bilan oksidlanish reaksiyasini ko'rib chiqaylik. Reaksiya tenglamasini quyidagicha ifodalaymiz:



Tenglamadan ko'rinib turibdiki, reaksiya sodir bo'lishi uchun 4 ta temir ioni, 4 ta vodorod ioni va bitta kislorod molekulasini, ya'ni 9 ta zarracha bir vaqtda o'zaro to'qnashishi kerak. Lekin amaliy jihatdan bu mumkin emas. Ikkinchi tomondan, ayni zarrachalarning sakkiztasi musbat zaryadlangan zarrachalar bo'lib, ular o'zaro itarilish kuchiga ega. Shuning uchun ham, ushbu reaksiyaga quyidagi bosqichlardan iborat reaksiyalar majmuasi sifatida qarash mumkin:



Keltirilgan reaksiya tenglamalaridan ko'rinib turibdiki, birorta ta'sirlanishda ikkitadan ortiq zarrachalar ishtirok etmaydi va shu bilan birga, bir xil zaryadli zarrachalar ham o'zaro to'qnashmaydi. Xulosa qilib aytganda, reaksiya mexanizmi reaksiyani tashkil etuvchi bosqichlar majmuasidir.

Reaksiyaning molekulyarligi o'zaro to'qnashayotgan zarrachalarning soniga bog'liq ravishda monomolekulyar, bimolekulyar va uchmolekulyar bo'lishi mumkin. Lekin biz yuqorida qayd etganimizdek, uchta va undan ortiq zarrachalarning bir vaqtda o'zaro to'qnashish ehtimolligi juda kichikdir. Sxematik ravishda reaksiyaning molekulyarligini quyidagicha ifodalash mumkin:

- 1) $A \rightarrow L$ – monomolekulyar reaksiyalar
- 2) $A+B \rightarrow L$; $2A \rightarrow L$ – bimolekulyar reaksiyalar;
- 3) $A+B+C \rightarrow L$; $2A+B \rightarrow L$; $3A \rightarrow L$ – uchmolekulyar reaksiyalar.

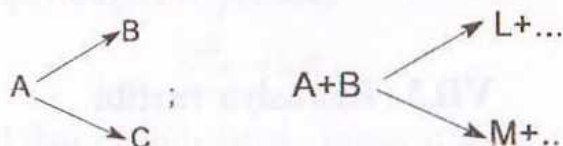
Agarda reaksiya davomida bir dona o‘zaro ta’sirlashish sodir bo‘layotgan bo‘lsa, reaksiya tartibi bilan molekulyarligi bir-biriga teng bo‘ladi. Murakkab reaksiyalarda esa reaksiya tartibi alohida reaksiya bosqichlarining molekulyarliklariga bog‘liq bo‘ladi.

Sodir bo‘layotgan reaksiyalar moddalarning o‘zaro ta’sirlashishiga ko‘ra, oddiy va murakkab reaksiyalarga bo‘linadi. Odatda, oddiy reaksiyalar bir tomonga yo‘nalgan bo‘lib, bitta kimyoviy bosqichdan iborat bo‘ladi. Murakkab reaksiyalarning bir necha turlari mavjud bo‘lib, ularni sxematik ravishda quyidagi turlarga bo‘lish mumkin:

1. Qaytar reaksiyalar:



2. Yonma-yon (parallel) boruvchi reaksiyalar

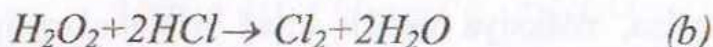
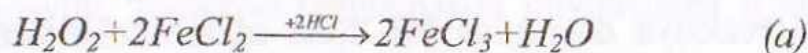


3. Birgalikda boruvchi reaksiyalar



Bu turdagi reaksiyalar sodir bo‘layotganda reaksiyalardan biri o‘z-o‘zicha boradi va uning mahsulotlaridan biri ikkinchi reaksiyaning sodir bo‘lishiga sababchi bo‘ladi. Masalan, bizning misolimizdagi (a) reaksiyada hosil bo‘lgan L moddasi (b) reaksiyaning sodir bo‘lishiga yordam beradi. Odatda, ikkala reaksiyada ham ishtirok etuvchi A modda **aktor** deb ataladi. A moddasi bilan oson reaksiyaga kirishib ikkinchi reaksiyani sodir bo‘lishiga sababchi bo‘luvchi B modda **induktor** deb ataladi. C moddasi akseptor deb

ataladi. O'z-o'zicha sodir bo'luvchi birinchi reaksiya birlamchi, uning ketidan boruvchi reaksiya ikkilamchi reaksiya deb ataladi. Misol tariqasida Fe^{2+} ioni kuchli kislotali muhitda H_2O_2 bilan oksidlanish reaksiyasini ko'rishimiz mumkin:



Bunda: H_2O_2 – aktor, Fe^{2+} – induktor, HCl – akseptor vazifasini bajaradi va (a) reaksiya birlamchi, (b) esa, ikkilamchi reaksiyadir.

4. Ketma-ket boruvchi reaksiyalar



Umuman, formal kinetikaning vazifasi reaksiyada ishtirok etayotgan moddalar konsentratsiyasining vaqt birligi ichida o'zgarishini o'rganish orqali har qanday sharoitda reaksiya doimiysini hisoblash imkonini beruvchi tenglamalarni ishlab chiqishga qaratilgan. Buning uchun o'rganilayotgan reaksiya tartibini aniqlash asosiy omillardan biri hisoblanadi.

VII.3. Reaksiya tartibi

O'zgarmas haroratda reaksiyaning kinetik tenglamasini chiqarish uchun reaksiyada ishtirok etayotgan moddalardan birortasining konsentratsiyasi vaqtga bog'liqligini o'rganish kerak. Buning uchun (VII.2) tenglamasidan foydalanamiz. Agarda (VII.2) tenglamani integrallasak, konsentratsiya bilan vaqt o'rtasidagi o'zaro bog'liqlik kelib chiqadi. Olingan natijalarni amaliy yo'l bilan aniqlangan konsentratsiyaning (C_i) vaqtga bog'liqlik egrilari bilan taqqoslash orqali reaksiya tartibi aniqlanadi.

Birinchi tartibli reaksiyalar. Bunday reaksiyalarga radioaktiv parchalanish, izomerlanish, moddalarning gaz fazasida parchalanishi va boshqalarni misol qilib keltirish mumkin.

Sxematik ravishda quyidagi reaksiya tenglamasini olaylik:



(VII.2.) tenglamadagi moddalar konsentratsiyasi o'rniga ularning mollar sonidan foydalanaylik. Reaksiya boshlanmasdan avval V hajmda ($t=0$) A moddaning mollar soni a ga teng desak, t vaqt o'tgandan so'nggi mollar soni x ga teng. A moddaning t vaqtdagi miqdori $(a-x)$ molga teng bo'ladi, natijada,

$$C_0 = \frac{a}{V} \quad C = \frac{(a-x)}{V} \quad \text{va} \quad \frac{dC}{dt} = -\frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$$

bo'ladi, bunda C_0 va C lar dastlabki moddaning boshlang'ich va t vaqtdagi konsentratsiyalari.

Olingan natijalarni (VII.2) bilan taqqoslasak,

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) \quad (\text{VII.3})$$

kelib chiqadi. Monomolekulyar reaksiyalarda reaksiyadan so'ng olingan moddaning miqdori dastlabki modda hajmiga bog'liq bo'lmaganligi sababli, yuqoridagi tenglamaga hajm kiritilgan emas. Agarda (VII.3) ni quyidagicha yozsak:

$$\frac{dx}{a-x} = k_1 dt \quad (\text{VII.4})$$

va uni 0 dan x va 0 dan t oraliqlarida integrallasak

$$\ln a - \ln(a-x) = \ln \frac{a}{a-x} = k_1 t \quad (\text{VII.5})$$

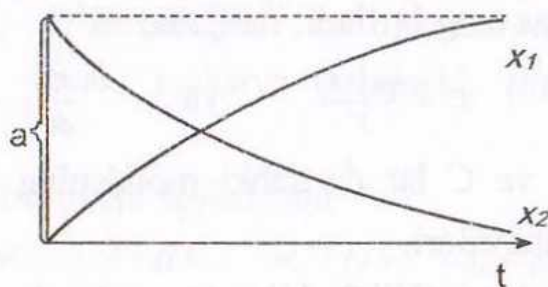
hosil bo'ladi. (VII.5) dan birinchi tartibli reaksiya tezligi doimiysi k_1 ni topish mumkin:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (\text{VII.6})$$

Reaksiya tezligi doimiysining o'lchov birligi $[k_1] = [c]^{1-n} [t]^1$ dan $n=1$ bo'lganda, $[k_1] = [t]^1$ bo'ladi. Shuning uchun birinchi tartibli reaksiya tezlik doimiysi konsentratsiyani ifodalash o'lchov birligiga bog'liq bo'lmaydi. Agarda reaksiyaga kirishayotgan moddalar konsentratsiyasining o'zgarishini x_1 bilan, hosil

bo'layotgan moddalar konsentratsiyasining o'zgarishini x_2 bilan belgilasak, reaksiya uchun olingan dastlabki moddalar miqdori a ning vaqt t ga bog'liqligi VII.2-rasmda ko'rsatilgan.

Sodir bo'layotgan reaksiyalarni o'rganishda reaksiyaning yarim yemirilish vaqti $t_{1/2}$ dan foydalaniladi. Bu vaqt reaksiya uchun olingan modda miqdorining yarmi sarflangan vaqt bilan o'lchanadi.



VII.2-rasm. Dastlabki modda x_1 va reaksiya mahsuloti x_2 konsentratsiyalari o'zgarishining vaqtga bog'liqligi

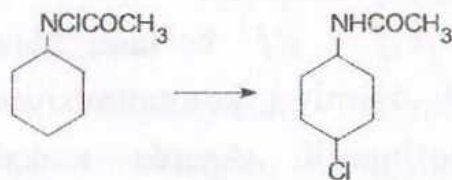
Shunga muvofiq, (VII.6) tenglamadan $x = \frac{a}{2}$; $t = t_{1/2}$ ekanligini hisobga olsak

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,693}{k_1} \quad (\text{VII.7})$$

bo'ladi va ko'rinib turibdiki, reaksiyaning yarim yemirilish vaqti faqat muvozanat doimiysiga bog'liq bo'lib, reaksiya uchun olingan moddaning boshlang'ich konsentratsiyasiga bog'liq emas ekan.

Birinchi tartibli reaksiyalarga quyidagilarni ko'rsatish mumkin:

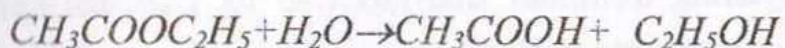
1. Atsetoxloranilinni paraxloratsetoanilidga izomerlanish reaksiyasi:



2. Ikkimetil efirining parchalanishi

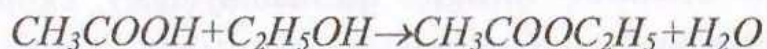
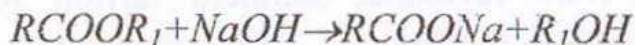


3. Murakkab efirning suyultirilgan eritmadagi gidrolizi

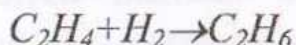
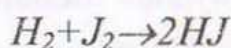


Bu reaksiyada suvning miqdori ko'p bo'lganligi sababli, uning konsentratsiyasi o'zgarmay qoladi deb hisoblanadi. Shuning uchun ham bu kabi reaksiyalarni "**pseudomonomolekulyar**" reaksiyalar, deb ataladi.

Ikkinchi tartibli reaksiyalar. Ikkinchi tartibli reaksiyalarga turli fazalarda sodir bo'ladigan gomogen reaksiyalarni misol qilib olishimiz mumkin. Masalan, murakkab efirni sovunlanishi va eterifikatsiya reaksiyalari:



Gaz fazada sodir bo'ladigan birikish reaksiyalari:



Agarda yuqoridagi reaksiya tenglamalarini umumiy $A+B \rightarrow L+M$ sxematik reaksiya tenglamasi orqali ifodalasak va dastlabki vaqtdagi ($t=0$) A va B moddalarining konsentratsiyalarini mos ravishda a va b deb olsak, t vaqt o'tgandagi konsentratsiyalarini $(a-x)$ va $(b-x)$ deb olsak, (VII.3) tengligini quyidagicha yozish mumkin:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x) \quad (VII.8)$$

(VII.8) dagi o'zgaruvchan kattaliklarni ajratsak,

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k_2 dt \quad (VII.9)$$

hosil bo'ladi. Bu tenglamalardagi k_2 – ikkinchi tartibli reaksiya tezligi doimiysi.

Agarda reaksiyaga kirishayotgan moddalar konsentratsiyalari o'zaro teng bo'lsa, ($a=b$), (VII.9) quyidagicha yoziladi:

$$\frac{dx}{(a-x)^2} = k_2 dt \quad (\text{VII.10})$$

Reaksiyaning dastlabki shartlari $t=0$ va $x=0$ dan kelib chiqqan holda (VII.10) ni integrallasak, ayni holat uchun ikkinchi tartibli reaksiyaning kinetik tenglamasi hosil bo'ladi:

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k_2 t \quad (\text{VII.11})$$

(VII.11) dan x va k_2 larning qiymatlarini topish mumkin:

$$x = \frac{a^2 k_2 t}{1 + a k_2 t} \quad (\text{VII.12})$$

$$k_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)} \quad (\text{VII.13})$$

(VII.13) dan ko'rinib turibdiki, ikkinchi tartibli reaksiya tezligi doimiysining o'lchov birligi qo'llanilayotgan konsentratsiya birligiga bog'liq bo'lib $[k_2] = [c]^{-1} [t]^{-1}$, $\text{mol}^l / \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ bilan ifodalanadi.

Ikkinchi tartibli reaksiyalar uchun yarim o'zgarish vaqti tushunchasini bitta modda ikkinchi tartibli reaksiya mexanizmi bo'yicha o'zgarsa yoki ikki moddaning konsentratsiyalari o'zaro teng bo'lgan hollardagina qo'llanishi mumkin. Agarda reaksiyaning yarim o'zgarish vaqtini $t_{1/2}$ desak, shu vaqt oralig'ida sarf bo'lgan modda miqdori $a/2$ ga teng bo'lsa, (VII.13) dan

$$t_{1/2} = \frac{1}{a k_2} \quad (\text{VII.14})$$

ekanligini ko'ramiz. (VII.14) dan ko'rinib turibdiki, yuqoridagi shartga ko'ra yarim o'zgarish vaqti ikkinchi tartibli reaksiyalar uchun moddalar konsentratsiyasiga teskari proporsional kattalikdir.

Agarda reaksiyaga kirishayotgan moddalar konsentratsiyalari o'zaro teng bo'lmasa, ($a \neq b$), (VII.8) ga asosan

$$k_2 dt = \frac{dx}{a-b} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-x} \right) \quad (\text{VII.15})$$

tengligi kelib chiqadi. (VII.15) ni $x=0$ dan x gacha va $t=0$ dan t gacha integrallash quyidagini beradi:

$$k_2 t = \frac{1}{a-b} [\ln(a-x) - \ln(b-x)] - \frac{1}{a-b} \ln \frac{b}{a} \quad (\text{VII.16})$$

Bunda: $\frac{1}{a-b} \ln \frac{b}{a}$ integrallash doimiysi.

(VII.16) dan k_2 ni qiymati quydagiga teng bo'ladi:

$$k_2 = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (\text{VII.17})$$

Reaksiya uchun olingan moddalardan birining konsentratsiyasi ikkinchisidan ancha katta bo'lsa (masalan, $b \gg a$ va hech vaqt $a > b$ bo'la olmasligini hisobga olsak), (VII.16) ni quyidagicha yozish mumkin:

$$\ln \left(\frac{a}{a-x} \right) = b k_2 t \quad (\text{VII.18})$$

(VII.6) va (VII.18) lardan $k_1 t = b k_2 t$ yoki $k_1 = b k_2$ ekanligini ko'rish mumkin. Demak, bu turdagi reaksiyalarni birinchi tartibli reaksiyalarga taqqoslash mumkin ekan.

Uchinchi tartibli reaksiyalar. Uchinchi tartibli reaksiyalar uchun dastlabki moddalar konsentratsiyalari bir-biriga teng bo'lgan hol uchun kinetik tenglamalarni nisbatan sodda ko'rinishda ifodalash mumkin:

$$\frac{dx}{dt} = k_3 (a-x)^3 \quad (\text{VII.19})$$

Agarda (VII.19) ni 0 dan x va 0 dan t oraliqda integrallasak,

$$k_3 t = \frac{1}{(a-x)^3} - \frac{1}{2a^2} \quad (\text{VII.20})$$

hosil bo'ladi. Bunda $\frac{1}{2a^2}$ integrallash doimiysi. (VII.20) dan

quyidagi kelib chiqadi: $k_3 = \frac{x^2(2a-x)}{2ta^2(a-x)}$

Reaksiya uchun olingan dastlabki moddalar miqdorlari turlicha bo'lsa, ya'ni $a \neq b \neq c$,

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a-x)(b-x)(c-x) \quad (\text{VII.21})$$

bo'ladi. Agarda bu tenglamani integrallasak, k_3 ning qiymatini topamiz:

$$k_3 = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{(a-e)(c-a)} \ln \frac{a}{a-x} + \frac{1}{(a-e)(e-c)} \ln \frac{e}{e-x} + \frac{1}{(e-c)(c-a)} \ln \frac{1}{c-x} \right] \quad (\text{VII.22})$$

Uchinchi tartibli reaksiya tezligi doimiysining o'lchov birligi $[k_3] = [C]^2 [t]^{-1}$ orqali, ya'ni $\text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ yoki $\text{mol}^2 \cdot \text{sm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ larda ifodalanadi.

Uchinchi tartibli reaksiyalarga quyidagilar misol bo'la oladi:



Umuman olganda, o'zaro ta'sirlashayotgan moddalar miqdorlari bir xil bo'lgan hol uchun n -tartibli reaksiyaning tezlik doimiysini yuqorida qilingan hisoblashlar asosida quyidagicha ifodalash mumkin:

$$k_n = \frac{1}{t} \frac{1}{(n-1)} \frac{a^{n-1}(a-x)^{n-1}}{a^{n-1}(a-x)^{n-1}} \quad (\text{VII.23})$$

n -tartibli reaksiyaning o'lchov birligi $[k_n] = [c]^{1-n} [t]^{-1}$ ko'rinishda ifodalanadi. Bu kabi reaksiyalarning yarim ajralish vaqti quyidagiga teng:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_n} \frac{1}{(n-1)} \frac{2^{n-1}}{a^{n-1}} \quad (\text{VII.24})$$

Agarda vaqt o'tishi bilan reaksiya tezligi o'zgarmasa, bunday reaksiyalar nolinchii tartibli bo'ladi. Masalan, yuqorida keltirilgan efirning suvda gidrolizlanishi:

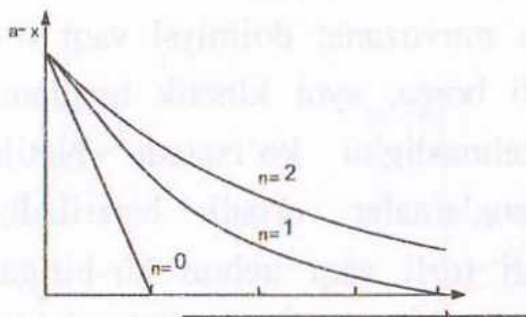


reaksiyasida efirning miqdori ortiqcha olinsa, reaksiya natijasida sarflanayotgan efir o'rni efir qatlamidan uzluksiz to'ldirilib borilganligi sababli, uning konsentratsiyasi doimiyligicha qoladi. Natijada, reaksiya tezligi o'zgarmaydi va bu kabi reaksiya nolinchii tartibga ega bo'ladi. Nolinchii tartibli reaksiyalar ko'pchilik geterogen va fotokimyoviy jarayonlarda uchraydi. (VII.23) tenglamaga $n=0$ ni qo'ysak va tegishli o'zgartirishlar kiritsak,

$$a-x=a-k_0t \quad (\text{VII.25})$$

ekanligini ko'rish mumkin. Nolinchi tartibli reaksiyaning o'lchov birligi $[k_0]=[c][t]^{-1}$ yoki $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ bilan ifodalanadi. (VII.24) ga $n=0$ qo'ysak, nolinchi tartibli reaksiyaning yarim o'zgarish vaqtini topamiz:

$$t_{1/2} = \frac{a}{2k_0} \quad (\text{VII.26})$$



VII.3-rasm. Dastlabki miqdorlari teng bo'lgan turli tartibdagi reaksiyalarning kinetik egrilari

Demak, (VII.26) ga ko'ra, yuqoridagi kabi reaksiyalar uchun $t_{1/2}$ modda miqdoriga to'g'ri proporsional va tezlik doimiysiga teskari proporsional kattalik ekan.

VII.3-rasmdan ko'rinib turibdiki, $n=0$ bo'lganda $a-x$ ning vaqt bilan o'zgarishi deyarli to'g'ri chiziqdan iborat. $n=1$ va $n=2$ bo'lganda bu bog'liqlik egri ko'rinishiga ega. Yuqorida keltirgan misolimizdan tashqari ko'pchilik radioaktiv parchalanish reaksiyalari ham nolinchi tartibli reaksiyalarga kiradi.

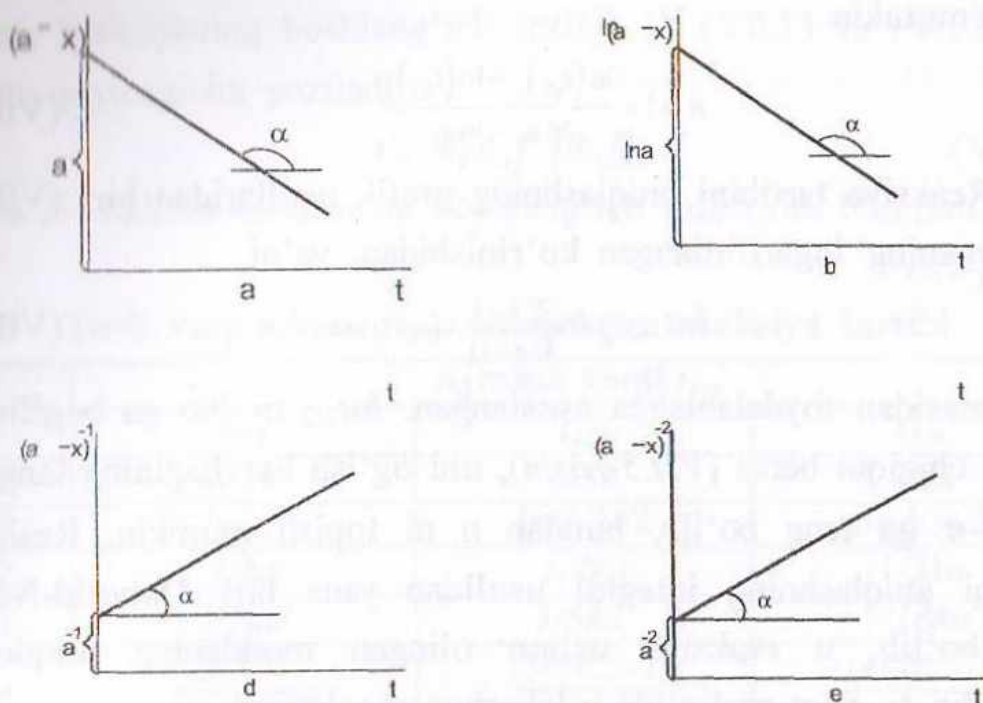
VII.4. Reaksiya tartibini aniqlash usullari

Reaksiya tartibini aniqlashning bir nechta tajribaviy usullari mavjud bo'lib, ularni ikki guruhga – **integral** va **differensial** guruhlarga bo'lish mumkin. Bu usullar olingan tajribaviy

ma'lumotlarni kinetik tenglamalarga qo'yish va grafik usuldan foydalanishga asoslangan.

Kinetik tenglamalarga olingan natijalarni qo'yib, butun sonlar orqali ifodalangan 0 dan 3 gacha bo'lgan reaksiya tartibini aniqlash mumkin. Buning uchun dastlab, 0 dan 3 gacha bo'lgan reaksiya tartibi uchun tezlik doimiysini turli vaqt uchun hisoblab ko'riladi. Agarda olingan natijalar, masalan, birinchi tartibli reaksiya tenglamasi bo'yicha muvozanat doimiysi vaqt o'tishi bilan doimo oshib yoki kamayib borsa, ayni kinetik tenglama o'rganilayotgan reaksiyaga mos kelmasligini ko'rsatadi. Natijada, hisoblashlar boshqa kinetik tenglamalar orqali bajariladi. Agarda tezlik doimiysining qiymati turli vaqt uchun bir-biriga mos kelsa yoki amaliyotda yo'l qo'yiladigan ba'zi xatoliklarni hisobga olgan holda bir-biridan oz miqdorga farq qilsa, reaksiya tartibi shu kinetik tenglama orqali ifodalangan tartibga to'g'ri keladi. Agarda qilingan hisoblashlar hech qaysi tenglamada qoniqarli natija bermasa, o'rganilayotgan reaksiya mexanizmi murakkab ekanligi va reaksiya tartibi kasr sonlar orqali ifodalanishi yoki manfiy ishoraga ega bo'lishi mumkin ekanligini ko'rsatadi.

O'rniga qo'yish usulining ikkinchi turi grafik usuli bo'lib, bunda 0 dan 3-tartibgacha bo'lgan reaksiyalar uchun mos ravishda $(a-x)$, $\ln(a-x)$, $(a-x)^{-1}$ va $(a-x)^{-2}$ kattaliklarni vaqtga bog'liqlik chizmalari tuziladi.



VII.4-rasm. Reaksiya tartibini grafik usulida aniqlash

($a-n=0$; $b-n=1$; $d-n=2$ va $e-n=3$ uchun)

VII.4-rasm $\bar{d}$ a ko'rsatilganidek, bog'liqlik to'g'ri chiziqdan iborat bo'lsa, ayni reaksiya shu tartibga mos kelishini ko'rsatadi. a , b , d va e rasmlarning ordinata o'qidagi a , $\ln a$, a^{-1} va a^{-2} kesmalar mos ravishda dastlabki modda miqdorlariga to'g'ri keladi. To'g'ri chiziqlarning og'ish burchaklaridan muvozanat doimiysini topish mumkin, ya'ni $n=0$ va $n=1$ bo'lganda, $-\operatorname{tg} \alpha=k_0$ va $-\operatorname{tg} \alpha=k_1$ ga, $n=2$ va $n=3$ bo'lganda, $\operatorname{tg} \alpha=k_2$ va $\operatorname{tg} \alpha=2k_3$ ga teng bo'ladi.

Reaksiya tartibini aniqlashning integral usullaridan biri yarim ajralish vaqti usulidir. Bu usulga ko'ra, (VII.24) tenglamadan foydalanamiz. Agarda (VII.24) ni quyidagi ko'rinishda yozib olsak,

$$t_{1/2} a^{n-1} = \frac{1}{k_n} \cdot \frac{1}{n-1} 2^{n-1} - 1 \quad (\text{VII.27})$$

$t_{1/2} a^{n-1}$ ko'paytma o'zgarmas kattalik ekanligini ko'ramiz. Agarda reaksiya boshlang'ich $a_1, a_2, \dots, a_i$ miqdorlarda olib borilsa,

$$(t_{1/2})_1 a_1^{n-1} = (t_{1/2})_2 a_2^{n-1} = \dots = (t_{1/2})_i a_i^{n-1} \quad (\text{VII.28})$$

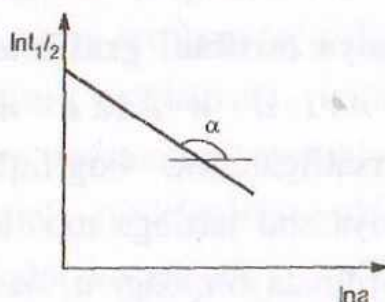
tengliklarini yozish mumkin. Bu tengliklardan n ning qiymatini topish mumkin

$$n = 1 - \frac{\ln(t_{1/2})_2 - \ln(t_{1/2})_1}{\ln a_2 - \ln a_1} \quad (\text{VII.29})$$

Reaksiya tartibini aniqlashning grafik usullaridan biri (VII.24) tenglamaning logarifmlangan ko'rinishidan, ya'ni

$$\ln t_{1/2} = \ln \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)} - (n-1) \ln a \quad (\text{VII.30})$$

tenglamasidan foydalanishga asoslangan. $\ln t_{1/2}$ ni $\ln a$ ga bog'liqligi to'g'ri chiziqni bersa (VII.5-rasm), uni og'ish burchagining tangensi $\operatorname{tg} \alpha = 1-n$ ga teng bo'lib, bundan n ni topish mumkin. Reaksiya tartibini aniqlashning integral usulidan yana biri **Ostvald-Noyes usuli** bo'lib, u reaksiya uchun olingan moddaning miqdorini qandaydir $t_{1/x}$ vaqt oralig'ida o'lchashga asoslangan.



VII.5-rasm. Yarim ajralish vaqtini moddaning boshlang'ich miqdoriga bog'liqligi

Bu usulga ko'ra, n tartibli reaksiya uchun (VII.24) tenglama quyidagicha yoziladi:

$$t_{1/x} = \frac{[x/(x-1)^{n-1}] - 1}{(n-1)ka^{n-1}} \quad (\text{VII.31})$$

Ushbu usul bo'yicha, $t_{1/x}$ vaqt oralig'ida aniqlangan reaksiya tartibi VII.1-jadvalda keltirilgan.

Reaksiya tartibini aniqlashning differensial usuli. Bu usulning ham bir necha turi mavjud bo'lib, ulardan biri boshlang'ich tezlik usulidir.

Agarda reaksiya $nA+mB \rightarrow C$ ko'rinishda sodir bo'layotgan bo'lsa, reaksiyaning boshlang'ich tezligi V_o (VII.1) va (VII.2)larga asosan quyidagicha yoziladi:

$$V_o = k[A_o]^n [B_o]^m \quad (\text{VII.32})$$

bunda (o) indeksi moddaning boshlang'ich miqdorini bildiradi.

VII.2-jadval

Turli vaqt ichida ($t_{1/x}$) aniqlangan reaksiya tartibi

Tartib	Ajralish vaqti $t_{1/x}$		
	$t_{1/2}$	$t_{1/3}$	$t_{1/4}$
0	$a/2k$	$a/3k$	$a/4k$
1	$\ln 2/k$	$\ln(3/2)/k$	$\ln(4/3)/k$
2	$1/ka$	$1/2ka$	$1/3ka$
3	$3/2ka^2$	$5/8ka^2$	$7/18ka^2$
n	$\frac{2^{n-1}-1}{(n-1)ka^{n-1}}$	$\frac{(3/2)^{n-1}-1}{(n-1)ka^{n-1}}$	$\frac{(4/3)^{n-1}-1}{(n-1)ka^{n-1}}$

Reaksiyaga kirishayotgan moddalardan birining miqdorini boshlang'ich vaqt oralig'idan o'zgarishi, ya'ni avval A modda, keyin B modda miqdorining o'zgarishi o'rganiladi. Agar o'tkazilgan turli tajribalarda B modda miqdori o'zgarmas bo'lsa, (VII.32) quyidagicha yoziladi:

$$V_o = k[A_o]^n \quad (\text{VII.33})$$

Boshlang'ich reaksiya davomida A moddaning miqdori doimiy saqlanib B moddaning miqdori o'zgarishi kuzatilsa, (VII.32)ni quyidagicha yozish mumkin:

$$V_o = k[B_o]^m \quad (\text{VII.34})$$

(VII.32) tenglamani logarifmlasak,

$$\ln V_o = \ln k + n \ln [A_o] + m \ln [B_o] \quad (\text{VII.35})$$

hosil bo'ladi. Bu tenglamadagi $\ln k$ va $m \ln [B_o]$ lar (B moddaning miqdori doimiy bo'lganligi uchun) o'zgarmas kattaliklar bo'lganligi sababli, (VII.35) quyidagi qo'rinishga keladi:

$$\ln V_o = n \ln [A_o] \quad (\text{VII.36})$$

Tezlik konstantasining haroratga bog'liqligini o'rnatish uchun Vant-Goff kimyoviy reaksiyaning izoxorik tenglamasidan foydalandi:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = -\frac{Q_v}{RT^2} \quad (\text{VII.41})$$

bu yerda: $K_c = k_1/k_2$ bo'lgani uchun

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = -\frac{Q_v}{RT^2} \quad (\text{VII.42})$$

Reaksiyaning issiqlik effekti ikkita kattalikning farqi $Q_v = E_2 - E_1$ ekanligini hisobga olsak, quyidagi tenglamalar kelib chiqadi:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + B \quad (\text{VII.43})$$

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + B \quad (\text{VII.44})$$

bu yerda: B – doimiy son. Arrenius $B=0$ ekanligini ko'rsatdi va bu holda yuqoridagi tenglama

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} \quad (\text{VII.45})$$

ko'rinishni oladi. Arrenius E_A kattalikni *1 mol* faollangan molekula-ning hosil bo'lishiga sarf bo'ladigan issiqlik miqdori ekanligidan kelib chiqib, **faollanish energiyasi** deb atadi. (VII.45) tenglamani integrallasak,

$$\ln k = -\frac{E_A}{RT} + C \quad (\text{VII.46})$$

bu yerda: C – haroratga bog'liq bo'lmagan integrallash doimiysi. Ushbu tenglamani quyidagi ko'rinishda ham yozsa bo'ladi:

$$k = e^{-E_A/RT+C} = e^C \cdot e^{-E_A/RT+C} = 10^{0.4343 \cdot C} \cdot e^{-E_A/RT} \quad (\text{VII.47})$$

Shunday qilib, k haroratga bog'liq bo'lmagan had bilan haroratga bog'liq bo'lgan hadning ko'paytmasidan iborat ekan. Haroratga bog'liq bo'lmagan had A bilan belgilanadi:

$$A = 10^{0.4343 \cdot C} \quad (\text{VII.48})$$

U holda, (VII.47) tenglama quyidagi ko'rinishni oladi:

$$k = Ae^{-E_A/RT} \quad (\text{VII.49})$$

$$\ln k = \ln A - E_A/RT \quad (\text{VII.50})$$

$$\ln k = -B/T + C \quad (\text{VII.51})$$

bu yerda: $B = -E_A/R$; $C = \ln A$

Faollanish energiyasini topish uchun tajriba natijalaridan $\ln k = f(1/T)$ grafigi chiziladi. Ushbu bog'lanish to'g'ri chiziqli bo'lsa, jarayon Arrenius tenglamasiga bo'ysunadi va uning burchagi tangensidan faollanish energiyasi aniqlanadi:

$$\tan \alpha = E_A/2,303R \text{ va } E_A = \tan \alpha \cdot 4,575 \quad (\text{VII.52})$$

(VII.45) tenglamani T_1 dan T_2 gacha aniq integrallansa, ya'ni T_1 va T_2 lardagi k_1 va k_2 lar topilsa, quyidagi tenglamadan E_A ni hisoblash mumkin:

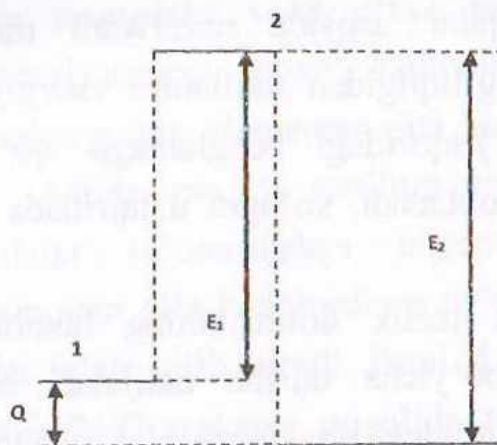
$$\ln k_2/k_1 = E_A/2,303R \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\text{VII.53})$$

Arrenius tenglamasidan $\ln k = f(1/T)$ bog'liqligi chiziqli ekanligi kelib chiqadi, bu esa turli-tuman reaksiyalar uchun tajribada olingan natijalarga mos keladi. Arrenius tenglamasi reaksiya tezligining haroratga bog'liqligini juda ham yuqori darajada to'g'ri ifodalab berganligi sababli, uni asoslab berish kimyoviy kinetika nazariyasining vazifalaridan biriga aylandi. Quyida ushbu nazariyalarni ko'rib chiqamiz.

Faol to'qnashishlar nazariyasi. Kimyoviy kinetika nazariyalari kimyoviy reaksiyaning elementar akti sodir bo'lishining zarur sharti reaksiyada qatnashayotgan zarrachalarning o'zaro to'qnashishlari haqidagi tasavvurlarga asoslangan. Agar ushbu shart bajarilsa va yetarli bo'lsa, ya'ni har bir to'qnashish elementar akt keltirib chiqarsa, u holda reaksiya tezligini gazlarning kinetik nazariyasidan hisoblab chiqarsa bo'ladi. Ammo gazlarning kinetik nazariyasiga asoslanib hisoblangan reaksiyalarning tezligi tajribada topilganlaridan juda ko'p tartiblarga ortiqdir. Bunday natija

molekulalarning ayrim to'qnashishlaridagina samarali bo'lib, faqat ular reaksiyaning elementar akti amalga oshishiga olib kelishidan dalolat beradi. Molekulalar barcha to'qnashishlarining samarali ekanligi haqidagi taxminning noto'g'riligini reaksiya tezligining harorat ortishi bilan eksponensial ravishda ortishi, to'qnashishlarning umumiy soni esa, sezilarsiz o'zgarishi ham tasdiqlaydi.

Yuqorida ko'rsatilgan qarama-qarshiliklarni yo'qotish uchun Arrenius to'qnashgan molekulalarning hammasi emas, balki faqat o'rtacha energiyadan ko'proq energiyaga ega bo'lganlarigina reaksiyaga kirishadi, deb taxmin qildi. Bunday molekulalar **faol molekulalar** deb ataldi, ushbu qarashlarga asoslanib rivojlantirilgan nazariya esa, **faol to'qnashishlar nazariyasi** deb ataldi. Ushbu nazariyaga asosan, to'qnashayotgan molekulalarning og'irlik markazlarini birlashtiruvchi to'g'ri chiziq bo'yicha kinetik energiya-ning tashkil qiluvchisi kritik kattalikdan ortiq bo'lgan to'qnashishlardagina samarali bo'ladi. Samarali to'qnashishlarning o'rtacha energiyaga nisbatan ortiqcha bo'lgan energiyasi **jarayonning faollanish energiyasi** deyiladi. Reaksiyaning elementar aktini amalga oshirish uchun boshlang'ich moddalar molekulalaridagi bog'larni uzish zarurligi va bunga ma'lum energiya sarflash talab qilinishi bilan Arrenius tasavvurlarini oson asoslash mumkin. Shunday qilib, kimyoviy jarayonda ma'lum energetik to'siqni yengish talab qilinadi. Ushbu fikrlar VII.7-rasmda tasvirlangan: ekzotermik reaksiyaning boshlang'ich moddalari (1) va mahsulotlari (3) energiya sathlari hamda boshlang'ich moddalar orasida reaksiyaning elementar akti boradigan minimal energiya sathi (2) sxematik ravishda keltirilgan. E_1 va E_2 kattaliklar to'g'ri va teskari reaksiyalarning faollanish energiyalarini tavsiflaydi: $Q=E_1-E_2$.



VII.7-rasm. Faollanish energiyasi tushunchasining sxematik ifodasi

Reaksion aralashmada faol molekulalar issiqlik harakati natijasida paydo bo‘ladi va kimyoviy ta’sirlar sodir bo‘layotganda sarflanadi. Zarrachalarning to‘qnashishlar natijasida faollanish tezligi ularni reaksiyada sarflanish tezligidan ancha katta deb taxmin qilinadi. Demak, kimyoviy jarayon molekulalarning tezliklar bo‘yicha maksvellcha muvozanat taqsimlanishini deyarli buzmaydi. Bolsman statistikasi bo‘yicha faol to‘qnashishlar Z_{ef} , ya’ni faol molekulalarning to‘qnashishlari soni

$$Z_{ef} = Ze^{E/RT} \quad (\text{VII.54})$$

va bimolekulyar reaksiyaning tezlik konstantasi, barcha molekulalar to‘qnashishlari samarali bo‘lgan hol uchun

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \frac{1}{2} \ln T + A \quad (\text{VII.55})$$

bu yerda: A – doimiy kattalik. $\ln T$ ning qiymati haroratga deyarli bog‘liq bo‘lmagani sababli, ushbu tenglama bilan $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$

tenglamasi bir-biriga mosdir. Demak, faol to‘qnashishlar nazariyasi tajribada o‘rnatilgan reaksiya tezligining haroratga bog‘liqligini sifat jihatdan to‘g‘ri ifodalaydi.

Tajribaviy natijalar asosida nazariyani miqdoriy tekshirish uchun $\ln k = f(1/T)$ bog'liqligidan faollanish energiyasi aniqlanadi va uning qiymatlarini yuqoridagi tenglamaga qo'yib, reaksiyaning tezlik konstantasi hisoblanadi, so'ngra u tajribada olingan qiymatlar bilan solishtiriladi.

Ayrim hollarda tezlik doimiysining hisoblangan qiymatlari kattalikning tartibi bo'yicha tajriba natijalari bilan mos keladi. Ammo ko'pchilik bi-molekulyar jarayonlar uchun tezlik doimiysining hisoblab topilgan qiymatlari tajribada aniqlangan qiymatlardan juda katta bo'ldi. Bunday natija faol molekulalarning barcha to'qnashishlari ham samarali emasligidan dalolat beradi.

Faol to'qnashishlar nazariyasidan hisoblab topilgan tezlik doimiysining qiymatlari tajribaviy natijalarga mos kelishi uchun, to'qnashishlarning yetarli energiyasidan tashqari, molekulalar to'qnashayotganda ularning ma'lum oriyentatsiyasi ham talab qilinadi. Shu sababli, Arrenius tenglamasiga **sterik faktor p** deb ataluvchi tuzatma ko'paytuvchi kiritiladi:

$$k = pk_0 e^{-E/RT} \quad (\text{VII.56})$$

Turli reaksiyalar uchun sterik faktor 10^{-6} dan 1 gacha bo'lgan keng oraliqda o'zgarib turadi. Nazariy jihatdan sterik faktor hozirgacha hisoblanmaganligi faol to'qnashishlar nazariyasining ahamiyatini kamaytiradi, chunki ushbu nazariya kimyoviy reaksiyalarning absolyut tezliklarini avvaldan aytib berish imkoniyatiga ega emas. Shunga qaramasdan, Arrenius nazariyasining faqatgina yuqori energiya zaxirasiga ega bo'lgan molekulalar ta'sirlashishi mumkin, degan asosiy holati to'g'ridir.

Molekulalar faqat to'qnashishlar natijasidagina emas, balki nur energiyasini yutish, qattiq moddalarning sirtiga adsorbilanish va kimyoviy reaksiyaning elementar aktining o'zi sodir bo'layotganda ham faollanishi mumkin.

Faollashgan kompleks yoki o'tar holat nazariyasi. Faol to'qnashishlar nazariyasining asosiy kamchiligi shundan iboratki, unda kimyoviy reaksiyaning elementar akti bir zumda sodir bo'ladi, deb hisoblanadi. Aslida esa, u ma'lum vaqt oralig'ida amalga oshadi. Molekulalar to'qnashishga ulgurmasdan oldin valent kuchlar o'zini namoyon qila boshlaydi va to'qnashishdan so'ng ham ma'lum vaqtgacha ta'sir qilib turadi. Buni A atom va BD molekula orasidagi $A+BD \rightarrow AB+D$ reaksiya misolida tushuntiramiz. A atomi BD molekulaga B va D atomlarning yadrolarini birlashtirib turuvchi to'g'ri chiziq bo'yicha yaqinlashadi, chunki bunday yaqinlashish energetik jihatdan eng yutuqli bo'lib, minimal energiya talab qilinadi. Zarrachalar yaqinlashishi bilan B va D atomlari orasidagi bog' kuchsizlanib, A va B atomlar orasida esa yangi bog' shakllanib boradi va shunga mos ravishda barcha sistemaning potentsial energiyasi ham o'zgaradi. Natijada, sistemaning alohida bir holati – o'tar holat vujudga keladi. O'tar holatda BD molekulasidagi bog'lar yetarli darajada kuchsizlangan va A va B atomlar orasida yangi bog' o'zini namoyon qilayotgan bo'ladi. Demak, o'tar holatda uchala atom ham o'zaro bog'langan bo'lib, faollashgan kompleks hosil qiladi. Ushbu kompleks juda ham beqaror bo'lib, ma'lum energiya zaxirasiga hamda aniq konfiguratsiyaga ega bo'ladi. Faollashgan kompleksning mavjud bo'lish vaqti juda ham kichik ($\sim 10^{-12}$ – 10^{-13} sek) bo'lib, so'ngra u reaksiya mahsulotiga aylanadi. Ushbu kompleksda energiya turlarining normal koordinatlarga bog'liqligi barqaror molekulalardagi kabi bo'lganligi sababligina u molekulaga o'xshash bo'ladi. Ammo, molekulalardan farqli o'laroq, mavjud bo'lish vaqti juda kam bo'lganligi sababli faollashgan kompleksda davriy tebranishlar amalga oshishga ulgurmaydi va shuning uchun uni spektroskopik usullarda o'rganib bo'lmaydi. Faollashgan kompleksning tebranma erkinlik darajalari soni barqaror

molekulalarnikidan kichik, chunki unda reaksiya yo'li bo'yicha tebranma harakat kuzatilmaydi. Lekin faollashgan kompleksning ilgarilanma harakat erkinlik darajalari soni barqaror molekulalarga qaraganda ko'proq bo'ladi, chunki u reaksiya yo'li bo'yicha harakatlanadi.

Ushbu mulohazalar kvant-kimyoviy hisoblar bilan tasdiqlangan va reaksiyaning elementar aktini amalga oshirish uchun potensial to'siqni yengib o'tish kerakligini ko'rsatadi. Jarayonning faollanish energiyasini tavsiflovchi ushbu to'siqning balandligi faollashgan kompleks bilan boshlang'ich moddalar orasidagi energiyalarning farqiga tengdir.

VII.6. Zanjir reaksiyalar

Biz yuqoridagi bo'limlarda ko'rib chiqqan reaksiyalardan farqli ravishda zanjirsimon ko'rinishda sodir bo'ladigan murakkab reaksiyalar mavjud bo'lib, bunday reaksiyalar ko'p hollarda faol markazlar va erkin radikallarning ishtirokida sodir bo'ladi. Bu kabi reaksiyalarning mavjudligi 1913-yilda M. Bodenshteyn tomonidan aniqlangan. U 1916-yilda zanjirli reaksiyalarda energetik qo'zg'algan molekulalar, keyinroq (1918) esa, V. Nernest vodorod xloridni vodorod va xlordan hosil bo'lish reaksiyasi misolida atom va erkin radikallar ishtirok etish sxemasini ko'rsatib bergan.

Zanjir reaksiyalarga ko'plab misollar keltirish mumkin, masalan, azonning termik parchalanishi, vodorod va uglevodorodlarning xlor va brom bilan ta'sirlanishi, organik birikmalarning polimerlanishi, radioaktiv parchalanish reaksiyalari shu kabi reaksiyalar qatoriga kiradi.

I.N. Semyonovning ta'limotiga ko'ra, zanjir reaksiyalarning sodir bo'lish jarayoni, asosan, uch bosqichdan, ya'ni zanjirning hosil bo'lishi, zanjirning o'sishi va zanjirning uzilishidan iboratdir.

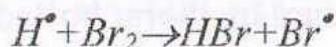
Zanjirning hosil bo'lish bosqichi eng ko'p energiya talab etiladigan jarayondir. Bunda neytral atom yoki molekulalardan faol markazlar hosil bo'ladi. Masalan, H_2 va Br_2 lardan HBr ning hosil bo'lishida H_2 va Br_2 aralashmasiga nur ta'sir ettirilganda, H_2 ga qaraganda, Br_2 osonroq dissotsiatsiyanishi sababli, quyidagi jarayon sodir bo'ladi:



Hosil bo'lgan $Br^\bullet$ radikali H_2 bilan bog'lanadi

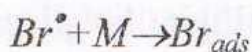


Hosil bo'lgan $H^\bullet$ radikali Br_2 ga ta'sir etadi.



Shu tariqa, ketma-ket reaksiyalar davom etadi. Odatda, bu kabi zanjirning o'sish reaksiyalari uchun energiya ko'p sarf bo'lmaydi.

Erkin radikallar yoki atomlarning so'nishi, reaksiyaning to'xtashi, uchinchi bosqich – zanjirning uzilishiga olib keladi. Uzilish faol markazlarni idish devoriga adsorbiylanishi (urilishi) va natijada, neytral molekulalarning hosil bo'lishiga bog'liq bo'ladi:



Bunda: M – idish devori yuzasi.

Bu kabi zanjirning uzilishi birinchi tartibli reaksiyalar qatoriga va bunday uzilish chiziqsimon uzilish turiga kiradi. Ayni reaksiya tezligi quyidagicha ifodalanadi:

$$V_y = k_y M [Br^\bullet] \quad (VII.57)$$

Ba'zi sharoitlarda erkin radikallarning biror neytral molekula bilan to'qnashishi ham zanjirning uzilishiga olib keladi, masalan,



Ushbu zanjirning uzilish tezligi quyidagicha yoziladi:

$$V_y = k_y [HBr] [Br^\bullet]^2 \quad (VII.58)$$

Zanjir reaksiyalar **tarmoqlanmagan va tarmoqlangan reaksiyalarga** bo'linadi. Yuqorida qayd etilgani kabi, tarmoqlan-

magan zanjir reaksiyalar zanjirning hosil bo'lishi, o'sishi va zanjirning uzilishi bosqichlaridan iborat bo'ladi. Bu turdagi reaksiyalarni tavsiflashda "zanjir bo'g'ini" va "zanjirning uzunligi" tushunchalaridan foydalanamiz. Zanjir bo'g'ini, asosan, reaksiyaning boshlanishiga sababchi bo'lgan va reaksiya davomida ishtirok etuvchi faol markazlardan hosil bo'lib, reaksiya davomida ishtirok etgan faol markazni qayta tiklanishiga olib keluvchi ketma-ket sodir bo'ladigan elementar reaksiyalar yig'indisini ifoda etadi, masalan, $C_2H_6 + Cl_2 \rightarrow C_2H_5Cl + HCl$ reaksiyasida zanjir bo'g'ini quyidagi (a) va (b) elementar reaksiyalardan iborat bo'ladi:



Hosil bo'layotgan zanjirning o'rtacha uzunligi zanjirning hosil bo'lishida paydo bo'lgan har bir faol markazga to'g'ri keladigan to'liq zanjir bo'g'ini bilan o'lchanadi.

Agarda α bilan zanjirning o'rtacha uzunligini, β bilan har bir zanjir bo'lagida zanjirning uzilish ehtimolligini va $\alpha = 1 - \beta$ bilan zanjirni davom etish ehtimolligini belgilasak,

$$\nu = \frac{\alpha}{\beta} = \frac{1 - \beta}{\beta} = \frac{V_D}{V_y} \quad (VII.59)$$

bo'ladi, bunda: V_D va V_y – zanjirni davom etish va uzilish tezliklari. Tarmoqlanmagan zanjirli reaksiyalarning uzluksiz ravishda davom etishi uchun, zanjirning hosil bo'lish tezligi bilan zanjirning uzilish tezliklari teng bo'lishi kerak. Ayni turdagi reaksiyaning tezligi

$$V = n_0 \nu = \frac{V_D}{\beta} \quad (VII.60)$$

tengligi orqali ifodalanadi. Bunda: n_0 – bir sekunda hosil bo'ladigan zanjirlar soni, ν – zanjirning uzunligi (bo'g'inlar soni). (VII.60) tengligi qaror topishi uchun reaksiyani boshlanganligiga ma'lum vaqt o'tgan bo'lishi kerak, chunki zanjirning o'sishi uchun ma'lum miqdorda vaqt talab qilinadi.

Tarmoqlanmagan zanjirli reaksiyaning faol markazlar hosil bo'lish miqdorini (n) vaqtga bog'liqlik differensial tenglamasi quyidagi ko'rinishga ega:

$$\frac{dn}{dt} = n_0 - gn \quad (\text{VII.61})$$

Bunda: g – uzilish reaksiyasining solishtirma tezligi.

Reaksiyaning boshlang'ich holati uchun $n=0$, $t=0$ deb hamda n_0 va g larni ayni sharoitda o'zgarmas kattaliklar deb (VII.61) ni integrallasak,

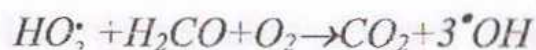
$$n = \frac{n_0}{g} (1 - e^{-gt}) \quad (\text{VII.62})$$

Agarda reaksiya tezligi V va faol markazlar hosil bo'lish soni n o'rtasida $V=1$ n tengligi mavjudligini hisobga olsak, reaksiya tezligining vaqtga bog'liqlik tenglamasi quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi :

$$V = \frac{l \cdot n_0}{g} (1 - e^{-gt}) \quad (\text{VII.63})$$

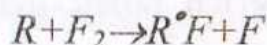
Bunda: l – reaksiya mahsuloti hosil bo'lishida zanjirning o'sishga olib keluvchi reaksiyaning solishtirma tezligi.

Zanjirli reaksiyalarning yanada murakkab turi, bu – tarmoqlanmagan zanjirli reaksiyalardir. Bunday reaksiyalarga bir vaqtda ikki yoki undan ortiq faol markazlarning hosil bo'lishi bilan boradigan reaksiyalar kiradi. Bu kabi reaksiyalarda faol markazlarning hosil bo'lishi va shu bilan birga, reaksiya tezligining oshishi shiddatli ravishda sodir bo'lib, dastlabki moddalar miqdorini yetarlicha kamayish vaqtigacha tezlik oshib borib, so'ngra kamayadi. Bu turdagi reaksiyalarga oksidlanish (yonish yoki portlash) bilan boradigan reaksiyalar kiradi. Masalan, yuqori haroratda metanning oksidlanishi natijasida hosil bo'ladigan HO_2 radikali reaksiyaning oraliq mahsuloti – formaldegid bilan ta'sirlashib, uchta $\cdot OH$ radikalini hosil qiladi:



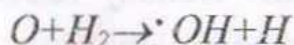
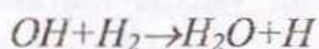
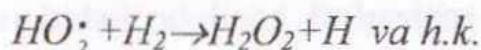
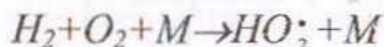
Har bir hosil bo'lgan faol markaz orqali reaksiya davom etishi natijasida tarmoqlangan reaksiya sodir bo'ladi.

Tarmoqlanish reaksiyalari atom yoki radikallarning hosil bo'lishi bilan boradigan qo'zg'algan molekular reaksiyalarida ham sodir bo'ladi, masalan, ftorlash reaksiyasini olaylik:



Bu vaqtda shunday katta miqdorda energiya ajraladiki, bu energiya $R-F$ bog'i energiyasidan katta bo'ladi, natijada, $R^{\bullet}F$ molekulasini monomolekulyar mexanizm bo'yicha $R^{\bullet}$ radikali va $F^{\bullet}$ atomiga ajralib, reaksiya tarmoqlarining hosil bo'lishiga olib keladi.

Ba'zi reaksiyalar, masalan, vodorodni oksidlanish reaksiyasida (yuqori bosimda va yuqori haroratda) siyrak tarmoqlangan zanjir reaksiyasi sodir bo'ladi. Bunday reaksiya bosqichlarini quyidagicha tavsiflash mumkin:



Reaksiyada ishtirok etayotgan M ortiqcha energiyani yutuvchi qo'shimcha zarrachadir, ba'zan uning o'rnini idish devori egallashi ham mumkin. Ayni reaksiyalar qatoridagi $H + O_2 \rightarrow ^{\bullet}OH + O$ reaksiyasi $H_2 + O_2 + M \rightarrow HO_2^{\bullet} + M$ reaksiyasiga qaraganda sekinroq borgan sababli, zanjirda tarmoqlanish sodir bo'ladi. (VII.61) tenglamadagi kabi tarmoqlangan zanjirli reaksiyalar tezligini quyidagicha ifodalash mumkin:

$$\frac{dn}{dt} = n_0 - gn + fn = n_0 - (g - f)n \quad (\text{VII.64})$$

bunda: gn – faol markazlarning soʻnish tezligi, fn – tarmoqlanish natijasida faol markazlarning hosil boʻlish tezligi.

Hisoblashni soddalashtirish maqsadida reaksiyaning boshlangʻich sharoitida $t=0$ da $n=0$ boʻlishini hisobga olgan holda, g va f larni oʻzgarmas kattaliklar deb hisoblab hamda dastlabki moddalar miqdorining oʻzgarishini inobatga olmagan holda (VII.64) ni integrallasak, quyidagi kelib chiqadi:

$$n = \frac{n_0}{f-g} (e^{(f-g)t} - 1) \quad (\text{VII.65})$$

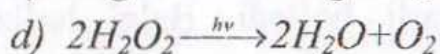
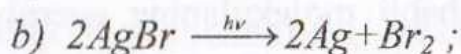
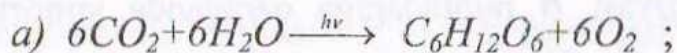
(VII.65) dagi t vaqt oraligʻida faol markazlar sonining oshishi orqali ifodalangan reaksiya tezligi quyidagicha ifodalanadi:

$$V = \frac{I \cdot n_0}{f-g} (e^{(f-g)t} - 1) \quad \text{VII.66}$$

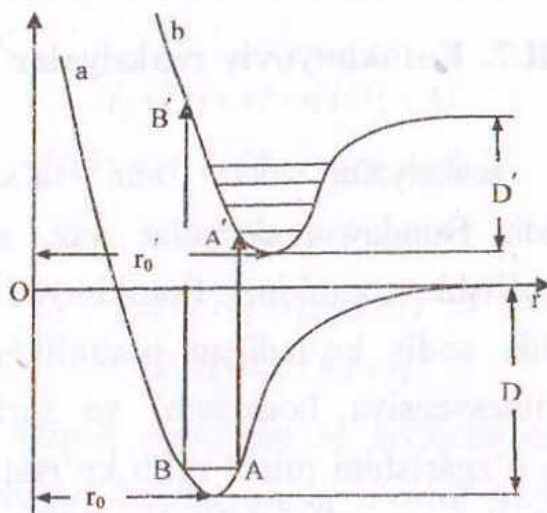
bunda I – zanjir uzayishining solishtirma tezligi.

VII.7. Fotokimyoviy reaksiyalar

Fotokimyoviy reaksiyalar deb, nur taʼsirida boradigan reaksiyalarga aytiladi. Bunday reaksiyalar gaz, suyuq va qattiq fazalarda sodir boʻlishi mumkin. Fotokimyoviy reaksiyalarga quyosh nuri taʼsirida sodir boʻladigan oʻsimliklardagi fotosintez reaksiyalarini, lyuminessensiya hodisasini va turli boʻyoqlarning rangini nur taʼsirida oʻzgarishini misol qilib koʻrsatishimiz mumkin. Bunday reaksiyalar toʻlqin uzunligi 170 dan 750 nm gacha boʻlgan koʻzga koʻrinuvchi va ultrabinafsha nurlar taʼsirida sodir boʻladi. Misol sifatida, fotosintez reaksiyasini (a), fotografiyadagi kumush galogenli birikmalarining nur taʼsirida parchalanishini (b), peroksidlarning (b) parchalanishini keltirish mumkin:



Reagentlar tomonidan nurning yutilishi natijasidagina fotokimyoviy reaksiya sodir bo'lib, bunda yutilgan energiya kvanti modda molekulasining energiyasini oshiradi va molekula qo'zg'algan holga o'tadi. VII.8-rasm^{da} asosiy (a) va qo'zg'algan (b) holdagi molekulalar atom yadrolari o'rtasidagi masofaning (r) potensial energiyaga bog'liqlik egrilari berilgan. Odatda, elektron pog'onalarining qo'zg'alishi juda tez sodir bo'ladiki, yadro o'z holatini o'zgartirishga ulgurmaydi. Natijada, asosiy holatdagi potensial energiya A nuqtadan qo'zg'algan holdagi potensial energiya egrisining A' nuqtasiga ko'chadi, xuddi shu kabi B nuqtasi B' nuqtaga ko'chadi. Energiya holatining bunday o'zgarishi molekulaning qo'zg'algan holatga o'tishiga olib keladi. Natijada, molekulaning mustahkamligi susayadi va dissotsiatsiyalanish energiyasining kamayishiga olib keladi.



VII.8-rasm. Asosiy (a) va qo'zg'algan (b) holdagi molekulalar atom yadrolari o'rtasidagi masofaning potensial energiyaga bog'liqligi

Molekulaning energiyasi B nuqtadagiga qaraganda yuqoriroq bo'lgan B' nuqtasiga ko'chganligi sababli molekulaning energiyasi uning dissotsiatsiyalanishi uchun yetarli bo'ladi. Ba'zi hollarda

tarqalayotgan energiya kvanti potensial energiyadan kam bo'lsa, molekula tomonidan yutilgan energiya fluoressensiya yoki foto-lyuminessensiya hodisalariga sarf bo'lib, molekula o'zining asosiy energetik holatiga qaytishi mumkin, natijada, kimyoviy o'zgarishlar sodir bo'lmaydi.

Nur ta'sirida sodir bo'ladigan fotokimyoviy reaksiyalar qonuniyatlaridan biri Buge (1729) va Lambert (1760) tomonidan yaratilgan bo'lib, uni **Buge-Lambert qonuni** deb ataladi. Bu qonun muhitning nur yutish qobiliyatini energiya oqimiga bog'liq emasligini ko'rsatadi:

$$-\frac{1}{I} \frac{dI}{dx} = L \quad (\text{VII.67})$$

bunda: I – muhit qatlamiga tushayotgan nur oqimining jadalligi ($E \cdot \text{sm}^{-1} \cdot \text{sek}^{-1}$, bunda E – tizimdan tashqari Eynshteyn birligi); dx – bir jinsli nur yutuvchi muhitning cheksiz yupqa qatlami; L – muhitning yutuvchanligi.

1852-yilda Ber tomonidan muhitning yutuvchanligi L bilan shu qatlamdagi tushayotgan nurni yutayotgan molekulalar miqdori (n) o'rtasidagi o'zaro bog'liqlik aniqlandi:

$$L = kn \quad (\text{VII.68})$$

Bunda: k –yutilishning molekulyar koeffitsiyenti. Agarda (VII.67) va (VII.68) lardan

$$-\frac{1}{I} \frac{dI}{dx} = kn \quad (\text{VII.69})$$

ekanligini hisobga olgan holda, (VII.69) dagi I ni I dan I_x gacha va x ni 0 dan nur yutuvchi qatlarni umumiy qalinligi l gacha integrallab, bir qator o'zgartirishlar kiritsak,

$$I_t = I_0 e^{-knl} \quad (\text{VII.70})$$

hosil bo'ladi, bunda: I_0 – tushayotgan nurning boshlang'ich jadalligi, I_t – l qalinlikdagi qatlamdan o'tgan nur oqimining jadalligi. (VII.70) tenglama **Buge-Lambert-Berning birlashgan tenglamasi**

deyiladi. Agarda shu tenglamaga k ning o'rtacha molyar yutilish ko'effitsiyentini qo'ysak, ya'ni $kn = \varepsilon C$ tengligidan foydalansak, Buge-Lambert-Ber tenglamasi quyidagi ko'rinishda yoziladi:

$$I_t = I_0 e^{-\varepsilon C l} \quad (\text{VII.71})$$

bunda: C – nurlanayotgan modda konsentratsiyasi. Odatda, I_t/I_0 nisbati **muhitning o'tkazuvchanligi** deb, $-\lg(I_t/I_0)$ esa, **muhitning yutuvchanligi** yoki **optik zichlik** (D) deb ataladi. (VII.70) va (VII.71) tenglamalarni, asosan, ideal eritmalar uchun qo'llash mumkin.

Fotokimyoviy reaksiyalarning birinchi qonuni Grotgus va Dreperlar tomonidan ochilgan bo'lib, u quyidagicha ta'riflanadi: faqat muhit tomonidan yutilgan nur undagi sodir bo'ladigan kimyoviy o'zgarishlarga sabab bo'ladi.

Eynshteyn va Shtern tomonidan asoslab berilgan fotokimyoning ikkinchi qonuni ekvivalentlik qonuni, deb ataladi va u quyidagicha ta'riflanadi: birlamchi ta'sirlanishdagi yutilgan nur kvanti bir dona molekulaning o'zgarishiga olib keladi.

Fotokimyoviy jarayonlarni tavsiflashda birlamchi (φ_1), ikkilamchi (φ_2) va ularga bog'liq bo'lgan umumiy "kvant unumi" (Φ) tushunchasidan foydalaniladi. Bular o'rtasidagi bog'liqlik quyidagicha ifodalanadi:

$$\Phi = \varphi_1 \cdot \varphi_2 \quad (\text{VII.72})$$

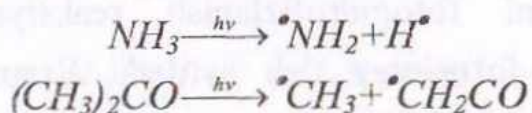
Birlamchi kvant unumi φ_1 birlamchi ta'sirlanish natijasida qo'zg'algan molekulalar sonining yutilgan kvant soniga nisbati orqali o'lchanadi. Odatda, φ_1 ning qiymati birga teng yoki undan kichik bo'lishi mumkin. Ikkilamchi kvant unumi φ_2 jarayon davomida hosil bo'lgan molekulalar soni birlamchi ta'sirlanish natijasida sarf bo'lgan molekulalar soniga bo'lgan nisbati bilan o'lchanib, sodir bo'layotgan ikkilamchi reaksiyalar me'yorini ko'rsatadi.

Eynshteyn-Shtarkning ekvivalentlik qonuniga ko'ra, bir *mol* modda tomonidan yutilgan energiya quyidagicha ifodalanadi:

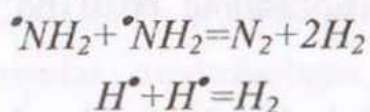
$$E_m = N_A h \nu = N_A \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{VII.73})$$

bunda: N_A – Avagadro soni ($6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), h – Plank doimiysi ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$), c – yorug'lik tezligi ($3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), ν – chastota (s^{-1}), ω – to'lqin soni (m^{-1}), λ – nurlanish to'lqin uzunligi (m). Eynshteyn bo'yicha, $E_m = 1$ deb qabul qilingan. Lekin turli fizik-kimyoviy jarayonlar tufayli tushayotgan nurning bir qismi kimyoviy reaksiyalarga sarf bo'lmay, balki issiqlik energiyasi sifatida tarqalishi mumkinligi sababli, E_m birdan kichik bo'lishi ham mumkin.

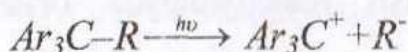
Fotokimyoviy reaksiyalar sodir bo'lish turlari bo'yicha bir nechta sinfga bo'linadi. Shulardan biri fotoparchalanish yoki fotodissotsiatsiyanish reaksiyalaridir. Bunday reaksiyalarga bobimizning boshida keltirilgan AgBr va H_2O_2 larning nur ta'sirida parchalanishi reaksiyalarini misol qilib olishimiz mumkin. Bulardan tashqari, molekulalarning parchalanishi natijasida erkin radikallar ham hosil bo'lishi mumkin, masalan:



Bu kabi dissotsiatsiyanish reaksiyasi reaksiyaning birinchi bosqichidir. Reaksiyaning ikkinchi bosqichi nur ta'sir etmay "qorong'uda" sodir bo'ladigan qismini tashkil etadi:



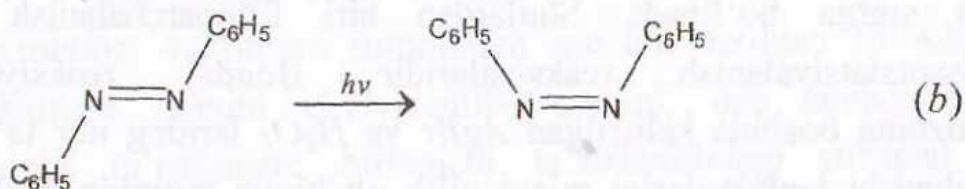
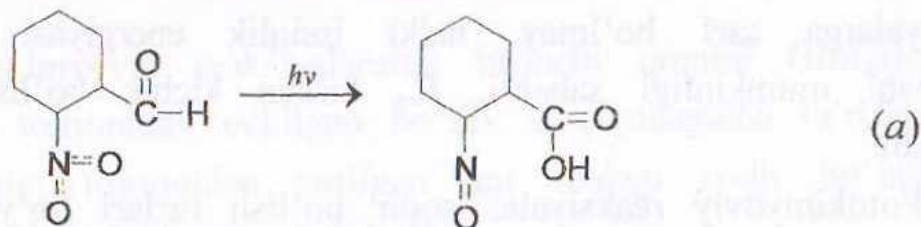
Fotodissotsiatsiyanish reaksiyalari natijasida fotoionlanish ham sodir bo'ladi:



Ba'zi reaksiyalarda radikallanish va ionlanish jarayoni bir vaqtda sodir bo'lishi mumkin. Bunday reaksiyalarni sxematik ravishda quyidagicha ifodalasa bo'ladi:



Fotokimyoviy reaksiyalarning yana bir turi foto qayta guruhlanish reaksiyalari bo'lib, bu reaksiyalarga quyidagi *o*-nitrobenzaldegidni *o*-nitrobenzoy kislotasiga tautomerlanish (a) va azobenzolni *trans*-ko'rinishdan *sis*-ko'rinishga izomerlanishi (b) reaksiyalari misolida ko'rishimiz mumkin:



Nur ta'sirida ba'zi moddalarni kislorod ishtirokida oksidlanishi, bir xil molekulalarni o'zaro birikib dimerlar hosil qilishi, bo'yoqlarni fotogidrolizlanish reaksiyalari **fotobirikish reaksiyalari** yoki **fotosintez** deb aytiladi. Sxematik ravishda bu reaksiyalarni quyidagicha ifodalash mumkin:

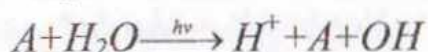


Bularga misol qilib kislorod ishtirokida toluoldan nur ta'sirida perikslarning, benzoy kislotasining hosil bo'lishi kabi reaksiyalarni ko'rsatish mumkin.

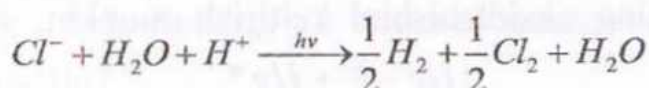
Fotokimyoviy reaksiyalar davomida elektronlarning ko'chishi natijasida fotooksidlanish va fotoqaytarilish reaksiyalari sodir bo'ladi. Fotooksidlanish reaksiyalarida organik yoki noorganik moddalar molekulalari va ionlari ishtirok etadilar. Masalan, fotosintez reaksiyasida suv birlamchi fotooksidlanishga uchraydi va

qorong'ida sodir bo'ladigan ikkilamchi reaksiya CO gazini uglevodorodlarga qaytarilish reaksiyasiga sababchi bo'ladi.

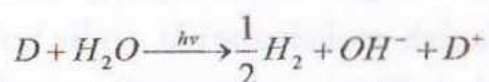
Fotooksidlanish reaksiyalariga quyidagi sxema bo'yicha gidratlangan komplekslarning parchalanishi va suvni eritmalarda oksidlanishini keltirish mumkin:



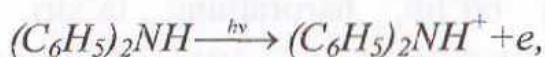
Bunda: A – elektronlar akseptori. Suvdan tashqari, fotooksidlanish reaksiyalarida Cl^- , OH^- , SO_3^{2-} , Fe^{2+} va boshqa ionlar ham ishtirok etishi mumkin, masalan,



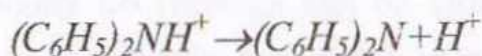
Yuqorida keltirilgan reaksiyalardan farqli ravishda elektrodonorlar ishtirokida suv molekulasini qaytarilishini kuzatish mumkin:



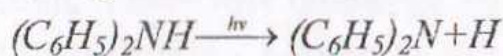
Birgina fotokimyoviy reaksiyada oksidlanish hamda qaytarilish sodir bo'lishi mumkin, masalan, difenilaminga nur ta'sirini olaylik:



ya'ni reaksiya natijasida elektron ajralib chiqib, ortiqcha zaryadli beqaror molekula va undan proton ajralib chiqib, neytral molekula hosil bo'ladi:



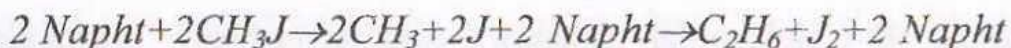
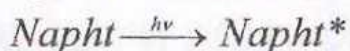
Yuqoridagi reaksiyalar umumlashgan holda yozilsa, neytral vodorod atomi hosil bo'lganini ko'ramiz:



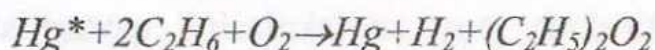
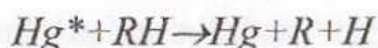
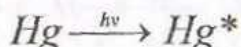
Bu reaksiya fotoqaytarilish reaksiyasiga kiradi.

Ba'zi moddalarning fotokimyoviy reaksiyaga kirishishi uchun berilayotgan nur miqdori yetarli darajada bo'lsa-da, reaksiya sodir

bo'lmaydi. Shu kabi reaksiyani amalga oshirish uchun berilayotgan nur ta'sirida faol markazlar hosil qila oladigan qo'shimcha moddalardan foydalaniladi. Bu kabi reaksiyalar **fotosensibillanish reaksiyalari** deb ataladi. Fotosensibillanish reaksiyalariga misol sifatida metil yodidni benzolli eritmada naftalin ishtirokidagi dissotsiatsiyanish reaksiyasini keltirish mumkin:



Faol markaz hosil qiluvchi sifatida metallar yoki biror inert jism ishtirok etishi mumkin. Masalan, simob ishtirokida uglevodorodlarning oksidlanishini keltirish mumkin:



Yuqorida ko'rib o'tilgan fotokimyoviy reaksiyalarning deyarli barchasi fotosensibillanish reaksiyalarida sodir bo'lishi mumkin.

Fotokimyoviy reaksiyalarga haroratning ta'siri turli reaksiyalarda o'ziga xos bo'lib, bir xil qonuniyatga bo'ysunmaydi. Buning asosiy sababi fotokimyoviy reaksiya tezligi yutilayotgan kvant miqdoriga bog'liq bo'lib, haroratning ta'siri ahamiyatga ega bo'lmaydi. Ba'zi reaksiyalarda haroratning oshishi qaytar reaksiya tezligini oshirib, fotokimyoviy reaksiya unumining pasayishiga olib keladi.

"Kimyoviy kinetika" bobi bo'yicha nazorat savollari

1. Reaksiyaning tartibi deb qanday kattaliklarga aytiladi va u qanday qiymatlarga ega bo'ladi?
2. Reaksiyaning molekulyarligi va ular qanday turdagi reaksiyalar uchun qo'llaniladi?
3. Reaksiya molekulyarligi qanday qiymatlarga ega bo'ladi?
4. Reaksiya tartibini aniqlashning qanday integral usullari bor?
5. Reaksiya tartibini aniqlashning qanday differensial usullari mavjud?
6. $\lg K$ ning T^{-1} ga bog'liqlik chizmasi qanday ko'rinishga ega?
7. Tezlik doimiysining o'lchami qanday va u qanday kattaliklarga bog'liq?
8. Birinchi tartibli reaksiyaning tezlik doimiysi tenglamasini yozing.
9. Birinchi va ikkinchi tartibli reaksiyalar o'lchamlarini ko'rsating.
10. Kimyoviy reaksiyaning tezlik doimiysiga quyidagi omillarning qaysilari ta'sir etadi: reaksiyaning tabiati, moddalar konsentratsiyasi, katalizator ishtiroki, eritmaning tabiati, bosim va harorat.
11. Harorat 235 dan 305K gacha ko'tarilsa, reaksiya tezligi ikki marta ortadigan reaksiyaning faollanish energiyasini hisoblang.
12. Reaksiya tezligi logarifmining teskari harorat bilan bog'liqlik grafigi qanday ko'rinishga ega bo'ladi?
13. Reaksiyaning tajribaviy faollanish energiyasi nima?
14. Agar 293K da reaksiya 2 soat davom etsa, shu reaksiya 15 daqiqada tugashi uchun, Vant-Goff qoidasiga ko'ra, harorat nechaga teng bo'lishi kerak? Reaksiyaning harorat koeffitsiyenti 3 ga teng.
15. Birinchi reaksiyaning faollanish energiyasi ikkinchi reaksiyanikidan katta. T_1 haroratda bu reaksiyalarning tezlik

doimiylari teng. Agar $T_2 > T_1$ bo'lsa, T_2 haroratda reaksiyalarning tezlik doimiylari nisbati qanday bo'ladi?

16. Faollanish energiyasini hisoblash uchun qanday tajribaviy qiymatlar kerak?

17. Zanjir reaksiyalar va ularning turlari.

18. Zanjir reaksiyalarning tezligi va tezlik tenglamasi.

19. Tarmoqlangan zanjir reaksiyalarda faol markazning hosil bo'lish miqdori nimaga bog'liq?

20. Tarmoqlangan zanjir reaksiyalari.

21. Fotokimyoviy reaksiyalarning turlarini ko'rsating.

22. Fotokimyoviy reaksiyalarda muhit qatlamiga tushayotgan nur jadalligining reaksiya unumiga bog'liqligi.

23. Fotokimyoviy reaksiyalarning sinflari.

24. Foto qayta guruhlanish reaksiyalari.

25. Fotosensibillanish reaksiyalari.

26. Parallel va konsektiv reaksiyalar.

27. Faollashgan komplekslar nazariyasi.

28. Faol to'qnashuvlar nazariyasi.

29. O'tar holat nazariyasi.

30. Reaksiyalarning absolyut tezliklari nazariyasi.

31. Reaksiyalarning psevdomolekulyarligi va psevdotartibi tushunchalari.

32. Kimyoviy reaksiyalarning kinetik tenglamalari.

33. Reaksiya mexanizmini ifodalovchi kinetik egrilar.

34. Geterogen sistemalardagi reaksiyalar kinetikasining o'ziga xos tomonlari qanday?

35. "Kimyoviy reaksiyaning limitlovchi bosqichi" tushunchasi.

36. Geterogen jarayonlarning diffuzion mexanizmi.

37. Kinetik sohada boruvchi reaksiyalar.

VIII BOB. KATALIZ

VIII.1. Kataliz to'g'risida umumiy tushunchalar

“Kataliz” atamasi fanga 1836-yilda Berselius tomonidan kiritilgan. Turli moddalar ta'sirida reaksiya tezligini oshirish **kataliz** deb ataladi. Katalitik reaksiyalar tabiatda juda keng tarqalgan bo'lib, kimyoviy texnologiyada va hayotda katta ahamiyatga ega. Buning isboti sifatida tirik organizmlarda boruvchi barcha biokimyoviy jarayonlarning tezligi alohida biologik katalizatorlar – fermentlar bilan boshqarilishini misol qilishimiz mumkin. Ko'p kimyoviy ishlab chiqarishlarda ham katalitik jarayonlardan foydalaniladi. Avval oddiy deb hisoblangan ko'pgina reaksiyalar, aslida, ta'sirlashayotgan moddalarning tarkibida bo'lgan katalizatorlarning kam miqdori bilan tezlashtiriladi. Ko'p hollarda kimyoviy reaksiyalar reaksiya aralashmaning tarkibida juda kam miqdorda bo'lgan suv bilan tezlashtirilishi aniqlangan. Ayrim hollarda reaksiya olib borilayotgan idishning o'zi katalizator vazifasini bajarishi mumkin. Katalitik jarayonlar qator o'ziga xos xususiyatlarga ega. Ulardan biri katalizator miqdori bilan substrat orasida stexiometrik nisbatlarning mavjud emasligi. Jarayon davomida katalizator sarflanmaydi va kimyoviy jihatdan o'zgarmaydi. Lekin amalda turli yonaki jarayonlarning borishi tufayli katalizator, albatta, sarflanadi.

Katalizator qator reaksiyalarning muvozanat konstantasiga ta'sir qilmasligini termodinamik nuqtai nazardan ko'rsatish mumkin. Katalizator yangi reaksiyalarni keltirib chiqarmaydi, u faqat termodinamik jihatdan ruxsat etilgan reaksiyalarning tezligini oshiradi va sistemaning muvozanat holatiga yetish uchun talab qilingan vaqtni kamaytiradi. Katalizator ishtirokida reaksiyaning tezlik

konstantasi ortadi, muvozanat konstantasi esa, o'zgarmaydi. Demak, katalizator to'g'ri va teskari reaksiyalarni bir xil tezlashtiradi.

Katalizatorlarning yana bir o'ziga xosligi ularning tanlovchanligi bilan bog'liq. Universal katalizatorlar mavjud emas, har bir reaksiya uchun o'zining maxsus katalizatori talab qilinadi. Kataliz to'g'risidagi ta'limotning asoschilaridan biri Ostvald aytganidek, katalizator ta'sirlashayotgan moddalarga xuddi kalit qulfga tushgandek mos kelishi kerak. Hozirgi vaqtgacha u yoki bu jarayonda qanday moddani samarali katalizator sifatida ishlatish mumkinligini avvaldan aytish mumkin emas. Bu masala hozir ham empirik ravishda yechiladi va ma'lum bir reaksiya uchun optimal bo'lgan katalizatorni tanlash ko'p vaqtni talab qiladi. Masalan, ammiakning sintezi uchun katalizator qidirilganda 20 mingdan ko'proq moddalar sinab ko'rilgan va katalizator sifatida tanlangan temir eng samarali ekanligini hozir ham ta'kidlab bo'lmaydi. Aksincha, texnikada qo'llanilayotgan katalizatorlar mukammallikdan juda uzoq. Sintetik katalizatorlar bilan fermentlarning katalitik xossalarini solishtirishning o'zigina shunday xulosaga olib keladi, chunki fermentlarning xossalari tabiatning uzoq vaqt evolyutsiyasi jarayonida mukammallashgani uchun, ularning katalitik faolligi mineral katalizatorlarning faolligidan o'n ming martagacha ortiqdir.

Sun'iy tayyorlangan katalizatorlarning faolligi yetarli darajada bo'lmaganligi sababli, ko'p reaksiyalarni yuqori haroratlarda olib borishga to'g'ri keladi, bu esa texnologik jarayonlarni qiyinlashtiradi va ishlab chiqarish harajatlarini oshiradi. Termodinamik hisoblarning ko'rsatishicha, elementlardan ammiakni sintez qilish xona haroratida borishi mumkin. Ammo ushbu reaksiyani quyi haroratlarda yetarli darajada tezlashtiruvchi katalizator hozirgacha topilmagan. Shu sababli ammiak 500°C haroratda sintez qilinadi, lekin ushbu haroratda ammiakning ko'p qismi parchalanadi ham. Ammiakning unumini oshirish uchun jarayonni yuzlab atmosfera

bosimlarida olib borishga to'g'ri keladi. Shuning uchun kataliz nazariyasining asosiy vazifalaridan biri moddalarning katalitik xossalarini oldindan aytib beruvchi va ma'lum bir reaksiya uchun optimal bo'lgan katalizatorni tanlash usullarini ishlab chiqishdan iborat. Katalitik reaksiyalarning turli-tumanligi katalizning umumiy nazariyasini ishlab chiqishni qiyinlashtiradi. Katalitik reaksiyalar-ning ko'pgina o'ziga xos tomonlari katalizatorlarning ta'sirlashayotgan moddalar bilan qanday aralashma hosil qilishiga bog'liq.

Gomogen katalitik reaksiyalar gaz fazasida va eritmalarda borishi mumkin. Bunday reaksiyalarning o'ziga xosligi jarayon tezligining katalizator konsentratsiyasiga proporsionalligidir. Demak, katalizator reaksiyada bevosita ishtirok etadi, deb taxmin qilish mumkin. Lekin boshqa tomondan, reaksiya tugagandan so'ng katalizator kimyoviy o'zgarmaydi. Ushbu dalillarning ikkalasi ham o'tar birikmalar nazariyasi orqali oson tushuntirilishi mumkin. Ushbu nazariyaga ko'ra, katalizator ta'sirlashayotgan moddalarning biri bilan beqaror oraliq birikma hosil qiladi, u esa boshqa reagentlar bilan ta'sirlashadi, bunda katalizator o'zgarmagan holda ajralib chiqadi. Oraliq birikmalar nazariyasi asosiy tajribaviy dalil-larni tushuntiradi, ya'ni katalizatorning tanlab ta'sir qilishini hamda reaksiya tezligining katalizator konsentratsiyasiga proporsionalligini tasdiqlaydi. Ushbu nazariya katalizatorning ta'sirlashayotgan modda bilan hosil qilayotgan oraliq birikmani tajribada bevosita aniqlash mumkinligi bilan ham tasdiqlanadi.

Ammo gomogen kataliz mexanizmi doimo oraliq birikmalar hosil bo'lishi bilan bog'lanmagan. Masalan, zanjir reaksiyalarda katalizatorning roli zanjirning o'sish jarayoniga ta'sir qilish bilan bog'liq. Katalizator zanjir rivojlanishining yangi yo'nalishlarini va tarmoqlanishlarini hosil qilishi mumkin, bunda zanjirning uzunligi ortadi, bu esa jarayonning tezlashishiga olib keladi.

Eritmalardagi barcha gomogen katalitik reaksiyalarni **kislota-asosli** va **oksidlanish-qaytarilish jarayonlariga** ajratish mumkin. Kislota-asosli katalizga elektron juftlarning uzilishisiz (geterolitik) boruvchi jarayonlar kiritiladi. Efirlarning sovunlanishi, eterifikasiya, polisaharidlarning gidrolizi, izomerlanish, galloidlash, kondensatsiylanish reaksiyalari bunga misol bo'ladi. Bunday reaksiyalarda H_3O^+ va OH^- ionlari katalizator vazifasini bajaradi.

Oksidlanish-qaytarilish kataliziga elektron juftlarning uzilishi va elektronlarning bir molekuladan boshqasiga o'tishi (gomolitik) kuzatiladigan jarayonlar kiritiladi. Bunday reaksiyalar eritmalarda ko'pincha turli ionlar bilan tezlashtiriladi. Ionlarning katalitik ta'siri ularning strukturasiga bog'liq. Ionning tarkibi qanchalik murakkab bo'lsa, bir xil sharoitlarda uning katalitik ta'siri shunchalik yuqori bo'ladi. Murakkab zarrachalarda erkinlik darajalari soni katta bo'lganligi sababli, ular reaksiyaning elementar akti davomida ajralayotgan energiyani o'ziga yig'ib olishi mumkin. Ushbu energiya keyinchalik ta'sirlashayotgan moddalarni faollashtirish uchun ishlatiladi. Bunday jarayonni katalizator yordamida energiyani "rekuperatsiya"lash deyiladi va u fermentativ katalizga tegishlidir. O'zining kimyoviy tuzilishi bo'yicha fermentlar (enzimlar), oqsillar yoki oqsillarning kichik molekulali birikmalar bilan komplekslaridir. Ko'p fermentlarda oqsillar tashuvchi vazifasini bajaradi, ular bilan bog'langan prostetik guruh esa katalitik faollikka ega bo'ladi.

Fermentlarning ta'sir mexanizmi ferment-substrat oraliq birikmaning hosil bo'lishi bilan bog'liq bo'lib, keyinchalik u mahsulotga aylanadi, ferment esa o'zgarmas ko'rinishda qoladi. Fermentlarda oqsildan iborat tashuvchining mavjudligi fermentativ katalizning qator o'ziga xosliklarini keltirib chiqaradi. Ulardan eng ahamiyatlisi fermentlarning katalitik ta'siri haroratning va muhit kislotaliligining kichik oraliq'idagina namoyon bo'lishidadir. Fermentlarning eng yuqori faolligi $40-50^{\circ}C$ harorat oraliq'ida

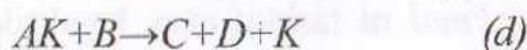
yotadi. 40°C dan past haroratlarda fermentlarning faolligi keskin kamayadi, 0°C ga yaqin haroratlarda fermentativ jarayonlar deyarli to'xtaydi. Fermentlar faolligining xuddi shunday keskin kamayishi 50°C dan yuqori haroratlarda ham kuzatiladi, buning sababi harorat optimal sharoitlardan chetlashganda oqsildan iborat tashuvchi strukturasi o'zgarishidir. Har bir ferment eritma pHning ma'lum oralig'ida yuqori faollikni namoyon qiladi. Fermentlarning faolligi reaksiya aralashmada begona qo'shimchalarning mavjudligiga ham bog'liq bo'ladi.

Kataliz jarayoni tabiatda, ya'ni biokimyoviy reaksiyalarda, texnologik jarayonlarda va kimyoviy izlanishlarda nihoyatda katta ahamiyatga ega. Masalan, oqsillar sintezi, biologik tizimlardagi modda almashuvi, neftni va neft mahsulotlarini qayta ishlash, ammiak olish va uni oksidlash, sulfat kislotasini olish, metanol olish va boshqalar. Bu kabi reaksiyalar tezliklarini oshiruvchi moddalar **katalizatorlar** deb ataladi. Katalizator ta'sirida borayotgan reaksiyada ishtirok etayotgan moddalar katalizator bilan oraliq mahsulotlar hosil qiladi, so'ngra reaksiya mahsuloti hosil bo'lib, katalizator qayta ajralib chiqadi. Katalizator ishtirokida hosil bo'lgan oraliq moddalar yetarli darajada turg'un moddalar bo'lib, ularni alohida ajratib olish mumkin. Ammo bu ko'p hollarda reaksiyaning qanday fazada sodir bo'lishi bilan bog'liq.

Sxematik ravishda quyidagi reaksiya sodir bo'layotgan bo'lsin:

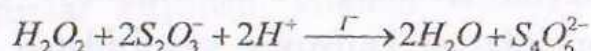


Shu reaksiya katalizator ishtirokida quyidagicha amalga oshadi:



Bunda: K – katalizator. (b) va (d) reaksiyalarning tezligi (a) reaksiyasining tezligidan katta bo‘ladi. Bu farq, asosan, ishtirok etayotgan katalizatorning faolligiga bog‘liq.

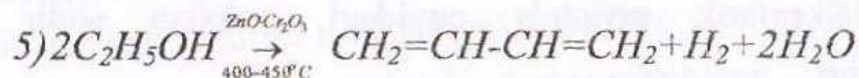
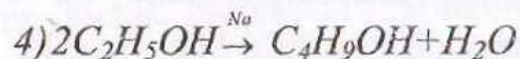
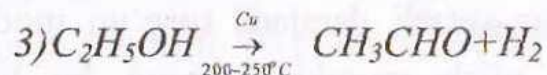
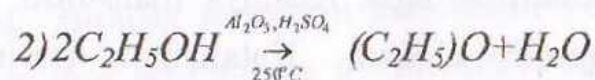
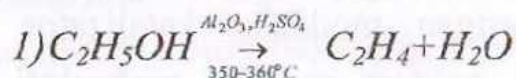
Katalizatorlarda tanlovchanlik (selektivlik) mavjud bo‘lib, biror reaksiyani tezlatgan katalizator boshqa reaksiyaga ta’sir etmasligi mumkin yoki tezligi past bo‘ladi. Agarda biror reaksiyaning tezligiga bir nechta katalizator ta’sir eta olsa, bu ta’sirlanish turli usulda bo‘lishi mumkin. Masalan, tiosulfatning yod ioni ishtirokida vodorod peroksid bilan oksidlanish reaksiyasi tetrationsat hosil bo‘lishi bilan boradi:



Agarda shu reaksiyani yod ioni o‘rniga molibdat kislota ishtirokida olib borilsa, sulfat hosil bo‘ladi:

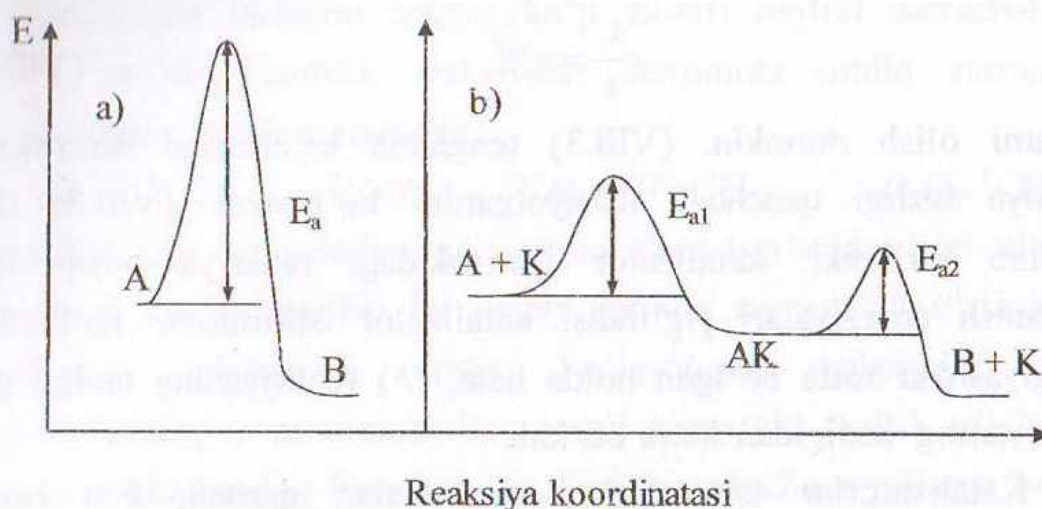


Reaksiya sharoiti va katalizator turini o‘zgartirish orqali etil spirtidan turli mahsulotlar olish mumkin:



Katalizatorlar yordamida boradigan reaksiyalar tezliklarining oshishi, asosan, reaksiya uchun olingan moddalar faollanish energiyalarining kamayishi bilan bog‘liq. Masalan, katalizatorsiz sodir bo‘ladigan reaksiyalarda, o‘rtacha olinganda, faollanish energiyasi 125-190 kJ/mol ni tashkil etsa, katalitik reaksiyalarda bu kattalik 65-125 kJ/mol ga teng, fermentativ reaksiyalarda esa undan ham kam, 34-50 kJ/mol ni tashkil etadi.

Katalitik reaksiyalarda reaksiya sodir bo'lishi uchun zarur bo'lgan faollanish energiyasini ifodalovchi energiya g'ovining o'zgarishi VIII.1-rasmda ko'rsatilgan.



VIII.1-rasm. Kimyoviy reaksiyaning energetik diagrammasi:

a) katalizator ishtirokisiz; b) katalizator ishtirokida

Rasmdan ko'rinib turibdiki, katalizatorsiz sodir bo'layotgan $A \rightarrow B$ reaksiyaning faollashish energiyasi E (a) katalizator ishtirokida borayotgan $A + K \rightarrow AK$ (K —katalizator) va $AK \rightarrow B + K$ reaksiyalarining faollanish energiyalari E_1 va E_2 (b)larning yig'indisidan katta ($E > E_1 + E_2$) bo'lganligi sababli, (a) reaksiyaga qaraganda (b) reaksiyaning tezligi yuqori bo'ladi. Agarda katalizator ishtirokidagi reaksiya uchun $E_1 = E_2$ deb qaralsa, $\frac{1}{2} E = E_1 = E_2$ ekanligini ko'rish mumkin. (a) reaksiya uchun reaksiyaning tezlik doimiysi

$$k = A e^{-E/RT} \quad (\text{VIII.1})$$

tenglamasi orqali ifodalanishini hisobga olsak

$$k_1 = k_2 = A_1 e^{-E/RT} \quad (\text{VIII.2})$$

tengligi hosil bo'ladi.

(a) va (b) reaksiyalari sodir bo'lganda, entropiya o'zgarishi katta bo'lmaganligi sababli, $A \approx A_i$ deb qarab, (VIII.1) va (VIII.2) lardan

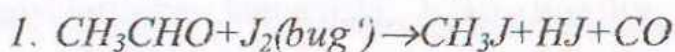
$$\frac{k_1}{k} = e^{\frac{E}{2RT}} \quad (\text{VIII.3})$$

nisbatni olish mumkin. (VIII.3) tenglama katalizator ishtirokida reaksiya tezligi qanchaga oshayotganini ko'rsatadi. (VIII.3) dan ko'rinib turibdiki, katalizator ishtirokidagi reaksiya bosqichlari faollanish energiyalari yig'indisi katalizator ishtirokisiz faollanish energiyasidan katta bo'lgan holda ham, (b) reaksiyaning tezligi (a) reaksiyaning tezligidan katta bo'ladi.

Katalizatorlar ishtirokidagi reaksiyalar, asosan, uch turga bo'linadi: gomogen, geterogen va fermentativ katalizlar. Biz keyingi bo'limlarda gomogen va geterogen katalizlar ustida to'xtab o'tamiz.

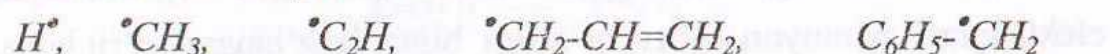
VIII.2. Gomogen kataliz

Reaksiyada ishtirok etayotgan moddalar va katalizator bir fazada bo'lsa, **gomogen kataliz** deb ataladi. Gomogen kataliz ham VIII.1-rasmda ko'rsatilganidek, bir necha bosqichda borib, reaksiyaning tezligi faollanish energiyasining o'zgarishiga bog'liq. Masalan, katalizator ishtirokisiz atsetaldegid parchalanishining ($\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$) faollanish energiyasi 191 kJ/mol ga teng, shu reaksiya yod bug'i ishtirokida olib borilsa, bu qiymat $136,0 \text{ kJ/mol}$ ga teng bo'lib, reaksiya quyidagi bosqichlarda sodir bo'ladi:

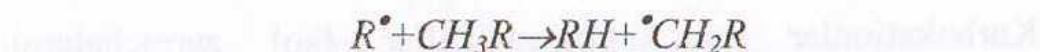


Gomogen katalizning asosiy tomonlaridan biri shundan iboratki, reaksiya davomida karboanion, karbokation va turli

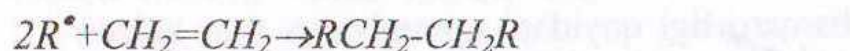
radikallar ko'rinishidagi reaksiyaga kirishish qobiliyati kuchli beqaror oraliq moddalar hosil bo'ladi. Bu kabi faol zarrachalardan biri erkin radikallar va atomlardir. Erkin radikallar va atomlar juftlashmagan elektron tutgan ko'p atomli neytral zarrachalardan iborat bo'lib, katalitik reaksiyalar dovomida oraliq zarrachalar sifatida hosil bo'ladi, masalan:



Bu kabi zarrachalarning muhim xususiyatlaridan biri ularning kimyoviy faolligi bo'lib, bu nisbiy kattalik zarrachalar o'rtasida va radikallar ishtirokida sodir bo'layotgan reaksiyalar tezlik doimiylarining o'zaro nisbatlari orqali kimyoviy faollik o'lchanadi. Erkin radikallarning kimyoviy faolligi bir qancha omillarga bog'liq bo'lib, ulardan biri reaksiyada ishtirok etayotgan radikal turiga bog'liqligi, masalan:



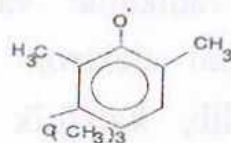
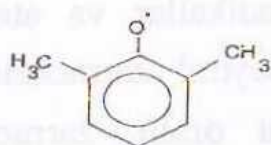
reaksiyasi uchun ${}^{\bullet}C_2H_5$ (etil), ${}^{\bullet}CCl_3$ (trixlormetil) va ${}^{\bullet}CH_3$ (metil) radikallarining faolligi gaz fazada 400°K da 1: 320: 720 nisbatida bo'ladi. Shu radikallarni etilen ishtirokidagi quyidagi reaksiyasi uchun



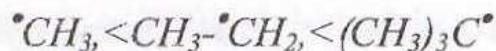
yuqoridagi nisbat 1:2:2 ekanligi ma'lum bo'lgan. Demak, faollikning o'zgarishi reaksiya uchun olingan moddaga ham bog'liq bo'ladi.

Erkin radikallar faolligining o'zgarishiga sababchi omillardan yana biri reaksiya markaz yaqinida hajmi katta o'rinbosarlarning mavjudligidir, masalan, 2,6-dimetilfenoksilinning tetraallilgidroksididan vodorod atomini tortib olish reaksiyasi tezlik doimiysi suyuq fazada $1,7 \cdot 10^3$ l/mol·sek ga teng, 2,4,6-uchlamchi butilfenoksil esa, shu reaksiyada $1 \cdot 10^1$ l/mol·sek ga teng tezlik

doimiysi bilan reaksiyaga kirishadi, ya'ni ikkita uchlamchi butil guruhi radikalning faolligini ikki marta kamaytiradi:



Radikallarning faolligiga erkin valentlik (juftlashmagan elektronlar) namoyon qiluvchi atom bilan bog'langan o'rinbosarlar mavjudligi ham katta ta'sir etadi. Masalan, C-H bug'idan vodorod atomini tortib olish bo'yicha alkil radikallarini quyidagi qator ko'rinishida joylashtirish mumkin:



Ta'kidlangandek, juftlashmagan elektronning vinil guruhi yoki benzol halqasi bilan delokallanishi radikalning kimyoviy faolligi pasayishiga olib keladi.

Karbokationlar va kation-radikallar faol zarrachalarning ikkinchi turiga kiradi. Bu kabi zarrachalarni uglerod atomida musbat zaryad tutgan karbokation – ionlar tashkil etib, ularning hosil bo'lishi qanchalik oson bo'lsa, turg'unligi shunchalik katta bo'ladi, ammo faolligi shunchalik kam bo'ladi. Karbokationlarning barqarorligi quyidagi qonuniyatga mos keladi:

a) tarkibidagi vodorodni – $^{\bullet}\text{CH}_3$ yoki boshqa guruhga almashinilishi:



b) tarkibida taqsimlanmagan elektron juftli geteroatom tutgan va II elektronli guruhlar kiritilishi:



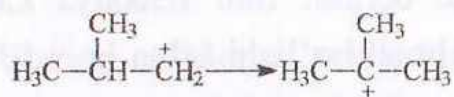
Bulardan tashqari, karbokationning barqarorligi taqsimlanmagan p-elektronlar jufti yoki qo'shbo'g' hamda benzol halqasining π -elektronlari bilan ta'sirlanishi natijasida zaryadning delokallanishiga ham bog'liq. Bunday zarrachalar turli geterolitik

reaksiyalarda faol oraliq zarracha sifatida hosil bo‘ladi, masalan, karbokation protonni (H^+) qo‘sh bog‘ga birikishidan hosil bo‘lishi mumkin:

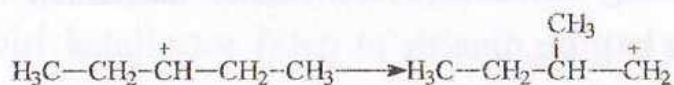


Karbokationlarni radikallardan kimyoviy xossalari jihatidan asosiy farqi ularni tezlik bilan izomerlanish xususiyatiga ega ekanligidir. Izomerlanish jarayoni ham gidrid ionining, ham karbokationning ko‘chishi hisobiga sodir bo‘lishi mumkin.

Gidrid ionining ko‘chishini quyidagicha tasvirlash mumkin:



Metil anionining ko‘chib o‘tishi karbokation uglerod zanjirining izomerlanishiga olib keladi:



Kation-radikallar juftlashmagan elektronga va musbat zaryadga ega bo‘ladi. Bunday zarrachalar molekulalardan elektron tortib olish va radikalga proton biriktirish orqali hosil bo‘ladi.

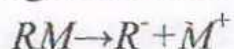
Faol zarrachalarning yana bir turi karboanionlar va anion-radikallardir. Karboanionlar o‘zida bo‘linmagan elektron juftiga ega uglerod atomi tutgan manfiy zaryadlangan ionlardan iborat, masalan,



Karboanionlar organik molekulalarga kuchli asos ta’sir ettirish orqali olinadi:



Bu kabi ionlar metallorganik birikmalar orqali ham olinadi:



Anion-radikal manfiy zaryadli juftlashmagan elektronga ega zarracha bo'lib, anionga elektron birikishi natijasida hosil bo'ladi.

Reaksiya uchun olingan moddalarni katalizator bilan o'zaro ta'sirlanishi birgalikda yoki alohida bo'lishi mumkin. Birgalikdagi mexanizm bo'yicha faol kompleksga katalizator bilan birga, o'zaro ta'sirlashayotgan barcha moddalar kiradi. Masalan, quyidagi elementar reaksiyani olaylik:



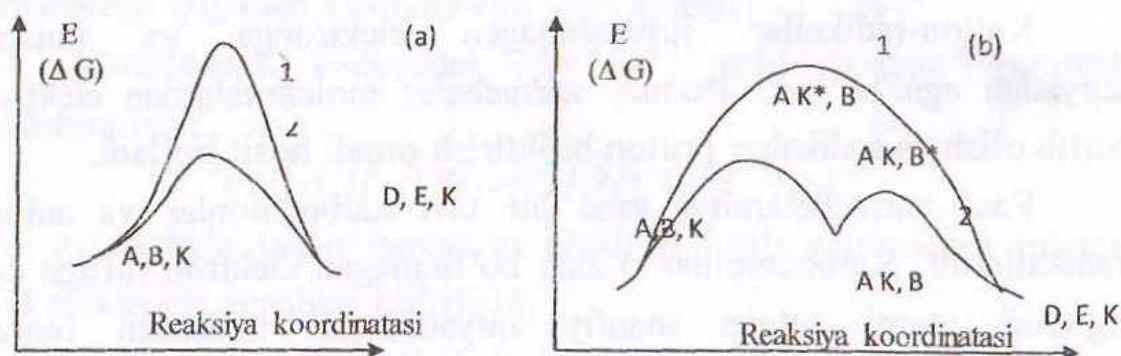
Agar reaksiya katalizatorsiz olib borilsa, AB kompleks hosil bo'lib, reaksiya



sxemasi bo'yicha yuz beradi. Shu reaksiya katalizator ishtirokida ABK faol kompleksni hosil bo'lishi bilan boradi:



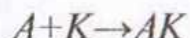
ABK faol kompleksining hosil bo'lishi bilan boradigan reaksiya tezligining oshishi (VIII.2-rasm) faollanish energiyasining kamayishi bilan bog'liq.



VIII.2-rasm. Oraliq faol kompleks hosil bo'lish bilan yuz beradigan reaksiyaning faollanish energiyasiga katalizator ta'siri:

- a) birgalikdagi va b) alohida boradigan mexanizm; 1) katalizatorsiz; 2) katalizator ishtirokida

Reaksiyada qatnashayotgan moddalar soni ikki va undan ortiq bo'lsa, birgalikdagi faol kompleksning hosil bo'lish ehtimolligi kam bo'lganligi sababli, ko'pchilik katalitik reaksiyalar alohida mexanizm bilan faol kompleks hosil bo'lish orqali sodir bo'ladi:



VIII.2, b-rasmda ko'rsatilganidek, energetik diagramma har bir faol kompleksga (AK va AKB) va hosil bo'layotgan oraliq mahsulotlarga (AK) tegishli maksimum va minimumlardan iborat bo'ladi.

Gomogen kataliz reaksiyalari, yuqoridagilardan kelib chiqqan holda bir necha turga bo'linishi mumkin: bir modda ishtirokidagi reaksiya:



bunda: A – reagent; P – reaksiya mahsuloti. Bu tur bo'yicha $A+K\rightarrow AK$ tenglamasiga asosan oraliq faol kompleks hosil bo'lib, so'ngra $AK\rightarrow P+K$ tenglamasi bo'yicha katalizator ajralib chiqadi.

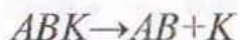
Agarda reaksiyada ikki modda qatnashsa ($A+B\rightarrow P$), avval reagentlardan biri katalizator bilan ta'sirlanib, oraliq mahsulot hosil qiladi:



So'ngra, hosil bo'lgan mahsulot (AK) ikkinchi reagent bilan ta'sirlashib, yangi faol kompleks hosil qiladi:

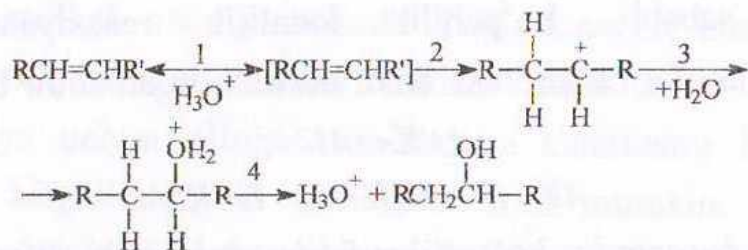


Keyingi bosqichda reaksiya mahsuloti bilan katalizator ajralib chiqadi:



(a) va (b) larda ko'rsatilganidek, faol komplekslarning hosil bo'lishi qaytar jarayon bo'lib, shu jarayonning tezlik doimiysidan bog'liq bo'ladi. Berilgan reaksiya turlariga misol sifatida olefinlarni

katalizator sifatida mineral kislotalar (H_3O^+) ishtirokidagi gidratlanish reaksiyasini keltirish mumkin:



Ushbu jarayonning 1 va 2-bosqichlarida olefin molekulasidagi $C=C$ bug'i oraliq π -kompleks hosil qilib protonlanadi va oraliq birikma hosil qiladi. Ixchamlantirilgan holda bu sxemani quyidagicha tasvirlash mumkin:



3-bosqichda hosil bo'lgan kompleks qayta suv molekulasini bilan birikib $AK+B \rightarrow AbK$ kompleksini beradi. 4-bosqichda proton H_3O^+ ko'rinishida ajralib chiqib reaksiya mahsuloti hosil bo'ladi.

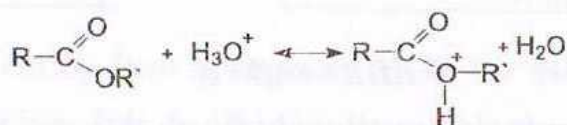
Agarda ikki modda o'rtasidagi reaksiya davomida ikkita mahsulot

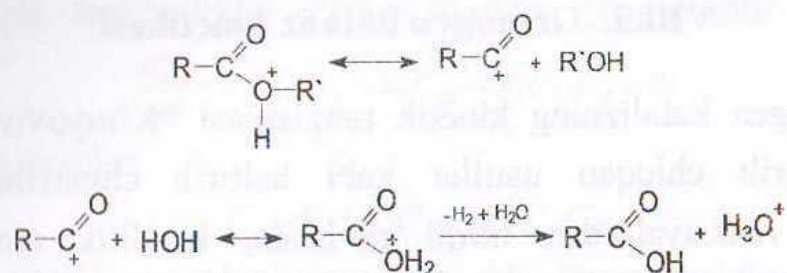


hosil bo'lsa, katalizatorning ta'sirini sxematik ravishda quyidagicha ko'rsatish mumkin:



Bu kabi reaksiyalarga murakkab efirlarni H_3O^+ ishtirokidagi reaksiyasini misol sifatida keltirish mumkin:





Yuqoridagilardan shuni xulosa qilish mumkin: gomogen kataliz bo'yicha sodir bo'ladigan reaksiyalarda katalizator reagent bilan faol kompleks AK^+ yoki AKB^+ va oraliq mahsulot AK hosil qilish orqali sodir bo'lar ekan. Shu kabi reaksiyalar bosqichlarining tezliklari quyidagi omillardan kelib chiqadi:

1) oraliq birikma (yoki AK^+ turidagi kompleks) hosil bo'lishida reagent molekulasidagi elektron bulutlarni qayta taqsimlanishi, masalan, protonni (H^+ yoki H_3O^+) reagent molekulasiga birikishi molekula elektrofilligini oshiradi, bu esa reagentni kuchsiz nukleofil reagent bilan birikish qobiliyatini oshiradi;

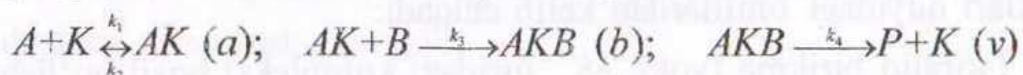
2) agarda AKB kompleks hosil bo'lishida ikkala reagent ham qatnashsa (alohida mexanizm bo'yicha), katalizator ularni fazoviy yaqinlashishini ta'minlaydi;

3) katalizator reagent kompleksining hosil bo'lishida sinxron parchalanishga va yangi bog'larning hosil bo'lishiga sababchi bo'lib, reagentlardan reaksiya mahsulotining hosil bo'lishiga olib keladi.

VIII.3. Gomogen kataliz kinetikasi

Gomogen katalizning kinetik tenglamasi "Kimyoviy kinetika" bobida ko'rib chiqqan usullar kabi keltirib chiqariladi. Lekin nokatalitik reaksiyalardan farqli ravishda, katalitik reaksiyalarda ba'zi reagentlarning miqdorlari kinetik tenglamada ishtirok etmasligi mumkin. Kinetik tenglamaga reaksiyada ishtirok etayotgan katalizator miqdori ham kirishi mumkin.

Agarda katalitik reaksiya $A+B \rightarrow P$ sxemasi bo'yicha borayotgan bo'lsa, har bir reaksiya bosqichlarini



ko'rinishda yozish mumkin, bunda: k_1 va k_2 oraliq birikma (AK) ning hosil bo'lishi va boshlang'ich reagentlarga parchalanish tezlik doimiylari; k_3 — AKB kompleksining hosil bo'lish tezlik doimiysi; k_4 — reaksiya mahsuloti (P) ning tezlik doimiysi. Bunda umumiy reaksiyaning tezligi sifatida AKB kompleksining reaksiya mahsuloti va katalizatorga ajralishning eng sekin boradigan bosqichi olinadi, ya'ni:

$$V=k_4 C_{AKB} \quad (\text{VIII.1})$$

O'zgarmas miqdor tamoyiliga ko'ra, (b) va (v) reaksiyalari tezliklaridan kelib chiqqan holda S_{AKB} ning vaqt birligi ichida o'zgarishini quyidagicha ifodalash mumkin:

$$\frac{dC_{AKB}}{dt} = V_3 - V_4 = k_3 C_{AK} C_B - k_4 C_{AKB} = 0 \quad (\text{VIII.2})$$

(VIII.2) dan $k_3 C_{AK} C_B = k_4 C_{AKB}$ ekanligidan

$$C_{AKB} = \frac{k_3 C_{AK} C_B}{k_4} \quad (\text{VIII.3})$$

kelib chiqadi. Qaytadan o'zgarmas miqdor tamoyilini AK oraliq kompleks uchun qo'llasak,

$$\frac{dC_{AK}}{dt} = V_1 - V_2 - V_3 = 0 \quad (\text{VIII.4})$$

ekanligini ko'ramiz.

(VIII.4) dagi tezliklar o'rniga ularning qiymatlarini qo'ysak,

$$\frac{dC_{AK}}{dt} = R_1 C_A C_K - R_2 C_{AK} - R_3 C_{AK} C_B = 0 \quad (\text{VIII.5})$$

ekanligi va bundan

$$C_{AK}(k_2 + k_3 C_B) = k_1 C_A C_K \quad (\text{VIII.6})$$

tengligini yozish mumkinligi uchun AK kompleksining miqdorini topish mumkin:

$$C_{AK} = \frac{k_1 C_A C_K}{k_2 + k_3 C_B} \quad (\text{VIII.7})$$

(VIII.7) ni (VIII.3) ga va chiqqan natijani (VIII.1) ga qo'ysak, gomogen katalitik reaksiya tezligi tenglamasi hosil bo'ladi:

$$\frac{dC_{AK}}{dt} = \frac{k_1 k_2 C_A C_B C_K}{k_2 + k_3 C_B} \quad (\text{VIII.8})$$

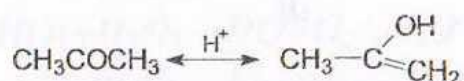
Yuqorida keltirilganlarga misol sifatida atsetonni yod bilan vodorod ion ishtirokidagi reaksiyasini keltirish mumkin:



Reaksiyaning tezligi atseton va vodorod ionining miqdoriga bog'liq bo'lib, yodning miqdoriga bog'liq bo'lmaydi:

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{COCH}_3]}{dt} = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{H}^+]$$

Buning sababi reaksiyaning umumiy tezligini ifodalovchi atseton va vodorod ion ishtirokida qaytar ravishda sodir bo'ladigan ketonning yenollanish reaksiyasidir:



Navbatdagi bosqichda yenolning yod bilan birikishi va katalizator – vodorod ionining ajralib chiqishi juda tez sodir bo'ladi:



Ba'zi katalitik reaksiyalarda katalizator vazifasini reaksiya mahsuloti bajarishi mumkin, masalan, uchlamchi amilatsetatni

gidrolizi reaksiyasida hosil bo'layotgan sirka kislotasi katalizator vazifasini bajaradi:



Bu kabi reaksiyalar **avtokatalitik reaksiyalar** deb ataladi. Ayni avtokatalitik reaksiya ikkinchi tartibli reaksiyalarga kiradi, uning kinetik tenglamasi quyidagicha ifodalanadi:

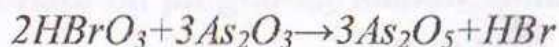
$$\frac{dx}{dt} = k(x + x_0)(1 - x) \quad (\text{VIII.9})$$

bunda: x – parchalangan amilatsetatning nisbiy miqdori; x_0 – sirka kislotasining boshlang'ich nisbiy miqdori.

(VII.70) ni nitegrallasak va $t=0$ da $x=0$ ekanligini hisobga olib, integrallash doimiysi o'zgarmas kattalik ekanligini bilgan holda quyidagini hosil qilamiz:

$$kt = \frac{1}{1 + x_0} \ln \frac{x + x_0}{(1 - x)x_0} \quad (\text{VIII.10})$$

Birinchi tartibli avtokatalitik reaksiyalarga bromat kislotasi va arsentium oksidi o'rtasidagi reaksiya misol bo'ladi:



Bu reaksiyaning umumiy tezligi eng sekin boradigan bromat va bromid kislotalarining o'zaro ta'sirlanishiga bog'liq bo'lib, reaksiya tezligi quyidagicha ifodalanadi:

$$\frac{dx}{dt} = kx(1 - x) \quad (\text{VIII.11})$$

(VII.72) integrallansa,

$$kt = \ln \frac{x}{1 - x} - \text{const} \quad (\text{VIII.12})$$

hosil bo'ladi. (VII.73) tenglamadagi integrallash doimiysini reaksiyaning yarim yemirilish davridan foydalanilgan holda aniqlash mumkin:

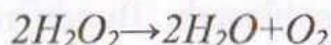
$$\ln \frac{x}{1 - x} = k(t - \tau) \quad (\text{VIII.13})$$

Bunda: τ – reaksiyaning yarim yemirilish davri.

VIII.4. Gomogen-katalitik reaksiyalarning turlari

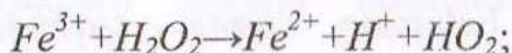
Gomogen-katalitik reaksiyalarda qo'llaniladigan katalizatorlar, reagentlar bilan ta'sirlashish mexanizmlariga va katalizatorga bog'liq ravishda, bir necha turga bo'linadi.

Oksidlanish-qaytarilish katalitik reaksiyalarida katalizator sifatida tuz holidagi o'zgaruvchan valentli metallarning oddiy va murakkab ionlaridan foydalaniladi. Bu kabi reaksiyalarga vodorod peroksidni Fe^{3+} ioni ishtirokida parchalash misol bo'ladi. Bu reaksiya katalizator ishtirokisiz juda sekin boradi:

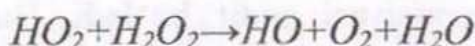
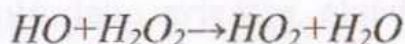
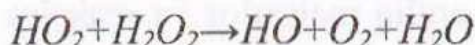


Fe^{3+} ionlari ishtirokida esa, reaksiya keskin tezlashadi. Buning sababi quyidagilardan iborat:

a) katalizatorning oksidlangan ko'rinishi Fe^{3+} qaytaruvchi H_2O_2 molekulalari bilan ta'sirlashib, qaytarilgan Fe^{2+} ionlarini hosil qiladi, H_2O_2 molekulalari esa oksidlangan ko'rinishga o'tadi va HO_2 radikalini hosil qiladi:

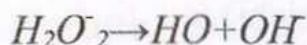
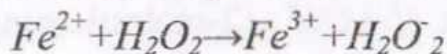


b) hosil bo'lgan HO_2 radikallari quyidagicha H_2O_2 molekulalarining parchalanishiga olib keladi:



Bu sikl zanjirning uzilishigacha davom etadi;

d) katalizator Fe^{3+} ning regeneratsiyasi qaytarilgan Fe^{2+} ni ham qaytaruvchilik, ham oksidlovchilik xossasiga ega bo'lgan H_2O_2 molekulasi bilan ta'sirlanishi natijasida sodir bo'ladi:



Gomogen-katalitik reaksiyalarning ikkinchi turi kislota-asosli katalitik reaksiyalar bo'lib, Brensted-Louri va Lyuislarning kislota-asos nazariyalariga asoslangan quyidagi asosiy turlardan iborat:

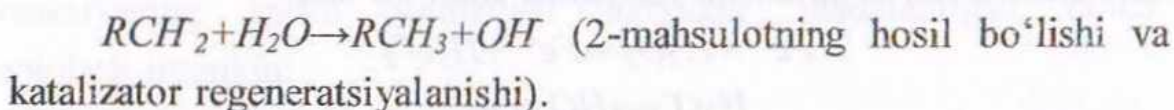
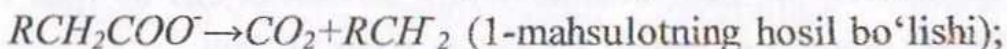
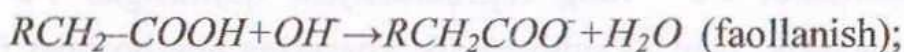
- a) alohida kislotali (katalizator H^+ yoki H_3O^+);
- b) umumiy kislotali (katalizator NA turidagi kuchli mineral kislotalar);
- d) alohida asosli (katalizator OH ionlari);
- e) umumiy asosli (xohlagan B asos), bunga asoslar, ammiak, aminlar, anilin va boshqalar kiradi.

Asosli kataliz (alohida va umumiy) kislota-asosli gomogen katalizda asosiy usul hisoblanadi. Bunda reagent molekulalarining faollanishi protonning ajralishi va faol anionning hosil bo'lishi, uni vodorod bug'i hisobiga kompleks hosil qilishi bilan boradi:

- a) alohida asosli $AH + OH \rightarrow A^- + H_2O$;
- b) umumiy asosli $AH + B \rightarrow A^- + BH^+$ yoki $AH + B^- \rightarrow A^- + BH$

Hosil bo'lgan faol zarracha – karboanionning o'zgarishi ikki xil mexanizm bilan borishi mumkin.

1. Elektron bulutning qayta taqsimlanishi natijasida karboanionning monomolekulyar parchalanishi va katalizatorning regeneratsiyalanishi sodir bo'ladi. Bunda bir vaqtda reaksiyaning barcha mahsulotlari (oraliq mahsulot va reaksiya mahsulotlari) hosil bo'ladi. Keyingi bosqichda reaksiya mahsuloti bilan bir qatorda katalizatorning regeneratsiyasi sodir bo'ladi. Bunga misol sifatida to'yingan organik kislotalarning dekarboksillanish reaksiyasini keltirish mumkin:



2. Katalizator bilan faollashtirilgan reagent nukleofil sifatida ikkinchi reagent molekulalari bilan (yoki birinchi reagent molekula-

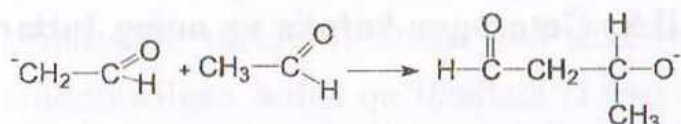
lari bilan) ta'sirlashib, karboanion hosil qiladi. Misol sifatida atsetaldegidning ikki molekulasini o'zaro ta'sirlashib, aldegidospirt hosil qilish, ya'ni aldokondensatlanish reaksiyasini olamiz:



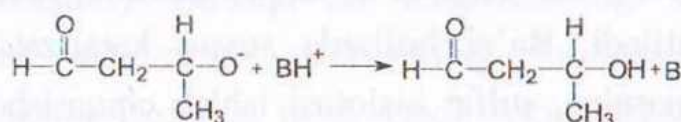
Bu reaksiya asosli katalizator (ammiak, anilin, trimetilamin, Brensted-Lauri asoslari) ishtirokida oraliq birikma karboanion hosil qiladi:



Hosil bo'lgan karboanion nukleofil sifatida atsetaldegidning ikkinchi molekulasini bilan ta'sirlashib, yangi karboanionni hosil qiladi:



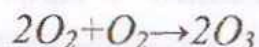
Keyingi bosqichda reaksiya mahsuloti aldegidospirt va katalizator ajralib chiqadi:



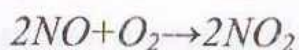
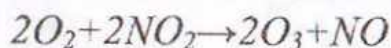
Umumiy kislota-asosli katalitik reaksiyalarda Brensted kislotasi va asosi, ya'ni $HA-B$ qo'llaniladi. Elektrofild katalitik reaksiyalarda Lyuis katalizatorlari $AlCl_3$, BF_3 , $CoCl_3$ va ba'zi metall ionlari Li^+ , Ag^+ , Hg^{2+} qo'llaniladi. Bunday katalizga aromatik uglevodorodlarning elektrofild o'rin olish reaksiyasi (alkillash, nitrolash) va olefinlarga galogenlarni birikish reaksiyalari kiradi.

Gomogen-katalitik reaksiyalarning yana bir turi – gaz fazadagi gomogen-katalitik reaksiyalardir. Bunday reaksiyalarda katalizator sifatida NO , NO_2 , Br_2 va boshqa moddalar qo'llaniladi. Masalan, SO_2 dan SO_3 gazini olishda NO_2 gazi katalizator sifatida ishtirok

etadi. Kisloroddan ozon hosil qilish reaksiyasi katalizatorsiz nihoyatda sekin sodir bo'ladi:



Shu reaksiya NO_2 ishtirokida quyidagi sxema bo'yicha sodir bo'lib, juda tez ketadi:



ya'ni NO_2 qayta hosil bo'ladi.

Yuqorida to'xtab o'tilgan gomogen-katalitik reaksiyalardan tashqari reaksiya muhitda eruvchan kompleks birikma hosil qiluvchi koordinatsion gomogen-katalitik reaksiyalar va turli fermentlar yoki biokatalizatorlar ishtirokida boradigan fermentativ kataliz reaksiyalari ham mavjud.

VIII.5. Geterogen kataliz va uning turlari

Geterogen-katalitik reaksiyalar deb, fazalarni chegaralovchi yuzada sodir bo'ladigan reaksiyalarga aytiladi. Geterogen-katalitik reaksiyalarda katalizator sifatida metallar, oksidlar, tuzlar va boshqa moddalar ishlatiladi. Ba'zi hollarda suyuq katalizatorlardan ham foydalaniladi, masalan, sulfat kislotasi ishlab chiqarishda SO_2 ni O_2 bilan oksidlab, SO_3 gazini olishda katalizator sifatida suyuq holdagi sulfovanadat ishlatiladi.

Faza chegarasidagi yuzada sodir bo'ladigan jarayonlar nihoyatda turli va murakkab bo'lganligi sababli geterogen kataliz nazariyasi ham turlicha bo'lib, ba'zan bir-biriga qarama-qarshidir. Masalan, silikogel surtilgan rux oksidi ishtirokida metanolni parchalash umuman rux oksidi kristallarining yuzasiga bog'liqligi qayd etilgan. Teylorning fikricha, katalizatorning barcha yuzasi faol bo'lmay, balki ma'lum faol markazlarigina faoliyat ko'rsatadi.

Uning fikricha, faol markazlar kristall panjarada bo'shroq joylashgan atomlar hisobiga hosil bo'lishi mumkin.

Umuman olganda, hozirgi kungacha geterogen kataliz haqida yagona nazariya mavjud emas.

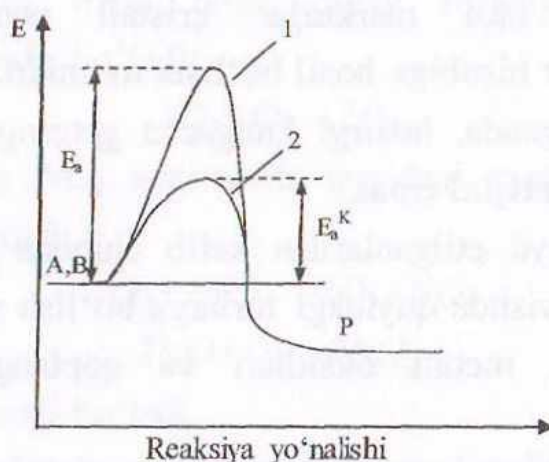
Yuqorida qayd etilganlardan kelib chiqqan holda, geterogen katalizni shartli ravishda quyidagi turlarga bo'lish mumkin:

1. Metallar, metall oksidlari va qoplangan katalizatorlar sirtlaridagi kataliz.

2. Qattiq kislotalar va oksidlar (kislotali katalizatorlarning faol markazlarini tavsiflovchi protonlar – Brensted markazlari yoki taqsimlanmagan elektron juftini biriktiruvchi atomlar – Lyuis markazlari orqali sodir bo'ladigan kataliz.

3. Ko'p funksional katalizatorlar sirtidagi kataliz o'zida turli xossalarni mujassamlashtirgan bo'lib, komponentlar aralashmasidan iborat bo'ladi, masalan, metall (platina yoki nikel) kislotali oksid (Al_2O_3) bilan aralashtirilgan holda qo'llaniladi (Lyuis kislotasi).

4. Geterogenlashtirilgan metall kompleksi sirtidagi kataliz (polistirol, shisha va boshqa qattiq moddalar ustiga qoplangan metall komplekslari). Boshqa tur katalizatoridagi kabi geterogen katalizda ham katalizator reaksiyaning faollanish energiyasini kamaytirib reaksiya tezligiga ta'sir etadi, lekin reaksiyaning issiqlik effekti o'zgarmay qolishi sababli, reagentlar va reaksiya mahsulotlarining energiyasi o'zgarmaydi (VIII.3-rasm va VIII.1-jadval).



VIII.3-rasm. Nokatalitik (1) va katalitik (2) reaksiyalarning energetik holatlari:

E_a va E_a^k lar nokatalitik va katalitik reaksiyalarning faollanish energiyalari

VIII.1-jadval

Geterogen-katalitik reaksiyalarning faollanish energiyalari

Reaksiya tenglamasi	E_a kJ·mol ⁻¹ , katalizatorsiz	Katalizator	E_a^k kJ·mol ⁻¹ , katalizator bilan
$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$	182	Mis, nikel, platina	29-50
$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow SO_3$	240	Platina	60
$N_2O \rightarrow N_2 + \frac{1}{2}O_2$	244	Platina, oltin	136 121

VIII.6. Geterogen kataliz bosqichlari.

Fizikaviy adsorbiyanish va kimyoviy sorbiyanish

Barcha geterogen katalitik reaksiyalarning sodir bo'lishi bir qator bosqichlardan iborat bo'ladi:

– diffuziya – reagent molekulalarining fazodan katalizator sirtiga tarqalishi va ularning katalizator g'ovaklariga kirishi (adsorбилanish);

– katalizator sirtida faol markazlar hosil bo'lishi;

– reaksiya mahsulotlarining katalizator sirtidan desorбилanishi va faol markazlarining regeneratsiyasi;

– hosil bo'lgan reaksiya mahsulotlarining katalizator sirtidan ajralib chiqishi.

Geterogen katalitik reaksiyaning umumiy tezligini ifodalovchi limitlovchi bosqich va qo'llanilayotgan katalizator tabiatiga ko'ra katalitik jarayon quyidagi sohalarida borishi mumkin:

1. Limitlovchi bosqich adsorбилanish, kataliz, desorбилanish bosqichlaridan birida sodir bo'lsa, reaksiya kinetik sohada ketadi, ya'ni reaksiya tezligi harorat va o'zaro ta'sirlashayotgan moddalar miqdoriga bog'liq bo'ladi.

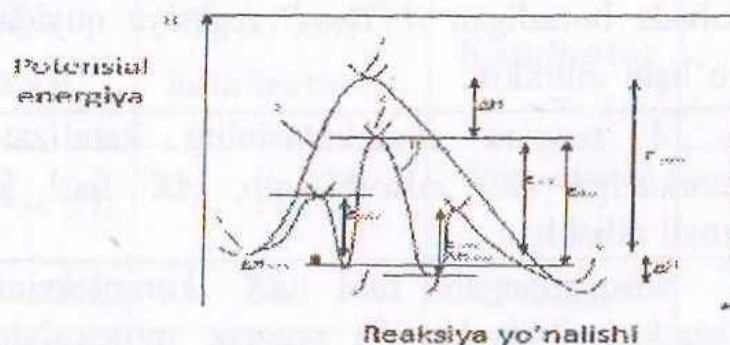
Reagentlardan biri (masalan, A) katalizator sirtiga adsorбилan-ganda kinetik sohada boradigan $A+B \rightarrow P$ reaksiya quyidagi sxema bo'yicha sodir bo'lishi mumkin:

$A+K \rightarrow AK$	– A reagent molekulasining katalizator faol markaziga (K) adsorбилanib, AK faol kompleks hosil qilishi;
$AK+B \rightarrow BAK$	– adsorбилangan faol AK kompleksining gaz fazadagi ikkinchi (B) reagent molekulalari bilan ta'sirlashib, BAK faol kompleksini hosil qilishi;
$BAK \rightarrow PK$	– BAK kompleksining P mahsulotga parchalanib katalizator sirtida adsorбилangan PK hosil qilishi;
$PK \rightarrow P+K$	– bir vaqtda katalizatorning regeneratsiyasi va reaksiya mahsulotlarini katalizator sirtidagi desorбилanishi.

Keltirilgan sxemadan ko'rinib turibdiki, katalitik ta'sirlanib, faol markaz hosil qilishi uchun reagentlardan biri katalizator sirtiga adsorбилanishi kerak. Faol markaz adsorбилanish natijasidagi

ta'sirlanishidan tashqari kimyoviy sorbilanish hisobiga ham hosil bo'ladi. Reaksiya ana shu hosil bo'lgan adsorбилangan yoki kimyoviy sorбилangan qatlamlarda davom etadi.

Gaz fazasida qattiq katalizator sirtiga adsorбилanish natijasida boradigan va desorбилanish orqali mahsulot hosil qiluvchi $A+B \rightarrow P$ sxema bo'yicha boruvchi reaksiyaning energetik holati VIII.4-rasmda keltirilgan. Rasmdan ko'rinib turibdiki, katalitik reaksiyaning energetik o'zgarishi murakkab ko'rinishga ega (II egri). Avval reaksiyaga kirishayotgan moddalardan biri (masalan, A) kimyoviy sorбилanadi, bu E_{ads} – faollanish energiyasi bilan belgilanadi. Natijada, sistema AK faol kompleksni hosil bo'lishi hisobiga kamroq energetik holatga o'tadi. So'ngra E_{chin} – chin faollanish energiyasiga ega bo'lgan katalizator sirtidagi faol markazlardan desorбилangan ABK faol kompleksi hosil bo'ladi. Keyingi bosqich E_{des} – desorбилanish energiyasi hosil bo'lgan mahsulotni katalizator sirtidan desorбилanishiga to'g'ri keladi.



VIII.4-rasm. Nokatalitik (I) va geterogen-katalitik (II) reaksiyalarning energetik egrilari

Geterogen katalitik reaksiyalarning faollanish energiyasi gomogen-katalitik reaksiyalardan Arrenius tenglamasi yordamida tajriba asosida aniqlanuvchi siljuvchan faollanish energiyasi orqali topiladi (VIII.4-rasm): $E_{sil} = E_{chin} - \Delta H_{ads}$, bunda ΔH_{ads} – reagentni

adsorbilanish energiyasi, odatda, ΔH_{ads} – qiymatini amaliy aniqlash qiyin bo‘lganligi sababli, E_{sil} ning o‘zidan foydalaniladi.

2. Agar geterogen katalitik reaksiyaning limitlovchi bosqichi reagent yoki reaksiya mahsulotlarining katalizator sirtidan reaksiya hajmga diffuziyasi hisoblansa, u holda katalitik reaksiya tashqi diffuzion sohada boradi va Fik tenglamasiga bo‘ysunadi:

$$V = \frac{dG}{dt} = -D \cdot S \frac{dC}{dZ} \quad (\text{VIII.14})$$

bu yerda: G – t vaqt ichida katalizator donasi sirtiga perpendikulyar Z yo‘nalish bo‘yicha diffuziyalanuvchi S konsentratsiyali modda massasi; S –katalizator donasining sirti (granula, sim); D – diffuziya koeffitsiyenti.

Tashqi diffuzion sohada reaksiya yuqori faollikka ega bo‘lgan katalizator sirtida ketadi. Bunda reaksiya tezligi ko‘p hollarda chiziqli, ya’ni turbulent oqim tezligiga bog‘liq bo‘ladi.

Yuqorida qayd qilinganlardan ko‘rinib turibdiki, geterogen kataliz reagentlarni katalizator yuzasiga fizikaviy adsorbilanishi kimyoviy sorbilaranishiga bog‘liq. Aslida, bu ikki jarayon o‘rtasida keskin chegara mavjud emas. Fizikaviy adsorbilanish past haroratdayoq kam faollanish energiyasi bilan sodir bo‘lishi mumkin.

Fizikaviy adsorbilanish qiymati kimyoviy sorbilaranish qiymatidan oz farq qilsa-da, reagentning kondensatlanish haroratiga yaqinlashgan sari oshib boradi. Fizikaviy adsorbilanish qaytar jarayon bo‘lib, uning adsorbilanish entalpiyasi katta bo‘lmaydi $[(-10)–(-50) \text{ kJ/mol}]$. Odatda, fizikaviy adsorbilanish ekzotermik bo‘lib, $(\Delta H < 0)$, reagent molekulalarini katalizator ustiga kondensatlashishi natijasida sistema entropiyasining kamayishi bilan bog‘liq. Haqiqatdan ham Gibbs tenglamasiga ko‘ra, ΔS manfiy qiymatga ega bo‘lganda jarayon ekzotermik bo‘lishi kerak $(\Delta H < 0)$. Bunga misol qilib quyidagi jadvalda qurumga argon gazi va benzol bug‘ining fizikaviy adsorbilanishi keltirilgan.

**Qurumga argon gazi va benzol bug'ining fizikaviy
adsorbilanishi**

Adsorbent	T^0, K	$\Delta S^0, j \cdot mol^{-1}$	$\Delta H^0, kJ \cdot mol^{-1}$
Ar	140	- 79,4	- 8,9
C_6H_6	291	- 97,0	- 36,2

Fizikaviy adsorbilanish unchalik tanlovchanlikka ega bo'lmay, katalizatorning tabiatiga deyarli bog'liq emas. Aksincha, kimyoviy sorbilarish katalizator va reagentlarning yuzada o'zaro ta'sirlanishi natijasida kimyoviy modda hosil bo'lganligi sababli, ularning tabiatiga bog'liq bo'ladi. Shuning uchun ham kimyoviy sorbilarish entalpiyasining qiymati $100 kJ \cdot mol^{-1}$ dan yuqori bo'ladi. Hatto molibdenga kislorodning kimyoviy sorbilarish entalpiyasi $-720 kJ \cdot mol^{-1}$ ga teng. Bundan tashqari, fizikaviy adsorbilanishdan farqli ravishda, kimyoviy sorbilarish vaqtida entropiyaning o'zgarishi noldan katta va noldan kichik ham bo'lishi mumkin.

Kimyoviy sorbilarish reagentning katalizator yuzasi bilan aynan to'qnashishidan tashqari adsorbilanuvchi qatlam orqali ham sodir bo'lishi mumkin.

VIII.7. Geterogen kataliz nazariyalari

Adsorbilanish nazariyalari. Oraliq birikmalar nazariyasi. Geterogen katalitik jarayonning zarur sharti ta'sirlashayotgan moddalardan hech bo'lmasa bittasining adsorbilanishidir. Shuning uchun reaksiyani katalitik tezlashishining sababi adsorbilanish deb taxmin qilindi. Adsorbilanish natijasida esa, katalizator sirtida ta'sirlashayotgan moddalarning konsentratsiyasi ortadi va massalar ta'siri qonuniga binoan reaksiya tezlashishi kerak. Ammo bunday

tushuntirish tajribaga mos kelmadi, chunki ta'sirlashayotgan moddalar konsentratsiyasining ortishiga qaraganda reaksiya tezligi katalizator ta'sirida juda ham ko'p marotaba ortib ketadi. Bundan tashqari, ko'p adsorbentlar katalitik faollikka ega emas. Bularning hammasi ta'sirlashayotgan moddalarning adsorbiylanishi katalitik jarayon borishining yetarli sharti emasligidan dalolat beradi.

Keyinchalik ta'sirlashayotgan moddalarning faqat faol adsorbiylanishi kuzatilgandagina katalitik jarayonning borishi aniqlandi. Demak, reagentlarning sirt bilan kimyoviy ta'sirlashishi katalizning zaruriy sharti ekan. Bunday ta'kidlash oraliq birikmalar nazariyasining asosida yotadi. Avvaliga katalizator ta'sirlashayotgan moddalarning biri bilan fazaviy oraliq birikma hosil qiladi, u esa keyinchalik boshqa moddalar bilan ta'sirlashadi va bunda katalizator kimyoviy o'zgarmagan holda ajralib chiqadi, deb taxmin qilingan. Keyinroq geterogen katalizda fazaviy birikmalar emas, balki o'zgaruvchan tarkibli sirt birikmalari hosil bo'lishi haqidagi taxminlar rivojlantirildi.

Oraliq birikmalar nazariyasidan kelib chiqadigan ayrim xulosalar ko'p marta tajribada tasdiqlangan. Ushbu nazariya katalitik jarayonlarning tajriba natijalari bilan mos keladigan kinetik tenglamalarini asoslab beradi. Moddalarning turli reaksiyalardagi katalitik xossalari oldindan aytib berish imkoniyati borligi oraliq birikmalar nazariyasining amaliy jihatdan juda muhim tomonidir. Ushbu nazariya asosida qanday moddalar orasida ma'lum jarayon uchun faol bo'lgan katalizatorlarni qidirish kerak ekanligini aytib berish mumkin. Masalan, kislorod bilan beqaror birikmalar hosil qila oladigan, ya'ni oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida qatnasha oladigan moddalar oksidlanish reaksiyalarida faol katalizator bo'lishi kerakligi ko'rinib turibdi. Bunday talablarga o'zgaruvchan valentli metall oksidlari javob beradi va ular oksidlanish jarayonlarida katalizator sifatida keng qo'llaniladi. Gidratlash reaksiyalari-

ning katalizatorlarini beqaror gidritlar hosil qilishga qodir bo'lgan moddalar orasidan qidirish zarur (nikel, palladiy kabi metallarga o'xshash). Ammiak sintezi reaksiyasida azotning reaksiya qobiliyati eng kam bo'lganligi sababli, ma'lum barqarorlikka ega bo'lgan nitridlarni hosil qiluvchi moddalar katalizatorlik vazifasini bajaradi. Shunday qilib, oraliq birikmalar nazariyasi ammiak sintezining katalizatorlarini metallar orasidan qidirish kerakligini ko'rsatib beradi. Lekin magniy va kalsiy kabi metallarni katalizator sifatida qo'llab bo'lmaydi, chunki ular juda ham barqaror nitridlarni hosil qiladi.

Qalay va vismut kabi metallar ham katalizator sifatida yaramaydi, chunki ular nitridlar hosil qilmaydi (past haroratlarda). Xuddi shunday, oraliq birikmalar nazariyasidan foydalanib, xlorlash jarayonlarining katalizatorlari bo'lib ayrim metallarning xloridlari ($AlCl_3$, $FeCl_3$ va boshqalar) xizmat qilishi mumkin.

Lekin oraliq birikmalar nazariyasi ko'pgina tajribaviy dalillarni tushuntira olmadi. Qator ishlarda umumiy katalitik jarayon taxmin qilinayotgan oraliq mahsulot hosil bo'lish tezligidan ancha tezroq borishi ko'rsatilgan. Oraliq birikmalar nazariyasi katalizator faolligi uning olinish usuliga bog'liq ekanligini, begona aralashmalar mavjudligining ta'sirini va boshqa ko'pgina dalillarni tushuntira olmaydi.

Katalizning multiplet nazariyasi. Birinchi bor Zelinskiy tomonidan bayon qilingan va Balandin tomonidan rivojlantirilgan qarashlarga binoan, faol markaz bo'lib kristall panjara tugunlariga joylashgan katalizator sirt qavatidagi bir nechta qo'shni atomlar xizmat qiladi. Ushbu atomlarning to'plami **multiplet** deyiladi. Ta'sirlashayotgan moddalarning molekulalari bitta atomda emas, balki birdaniga multiplet tarkibiga kiruvchi bir nechta atomda adsorбилanadi. Bunda ta'sirlashayotgan moddalar molekulalaridagi valent bog'lar deformatsiyalanadi va ta'sirlashayotgan sirt bilan

kimyoviy sorbilangan multiplet kompleks hosil bo'ladi. Uning parchalanishi reaksiya mahsulotlari hosil bo'lishiga olib keladi.

Multiplet adsorbilanish faqat katalizator kristall panjarasining qo'shni atomlari orasidagi masofa ta'sirlashayotgan moddalar molekulasining uzunligiga mos kelgandagina hosil bo'lishi mumkin (geometrik mos kelish prinsipi). Faqat shu holdagina molekula multipletdagi ikkita qo'shni atomlarga kimyoviy sorbilanishi va natijada, undagi kimyoviy bog'ning deformatsiyalanishiga olib kelishi mumkin. Agar katalitik jarayonda murakkab molekula qatnashsa, multipletda uning kimyoviy bog'larni tutgan (reaksiya natijasida uzilib va yangidan hosil bo'lib turgan) bir qismigina adsorbilanishi kerak. Molekulaning indeks guruhi deb ataluvchi ushbu qismi multipletdagi atomlarning shakliga va ular orasidagi masofaga geometrik jihatdan mos kelishi kerak.

Multipletning strukturasi bog'liq ravishda bitta molekula-ning o'zi turlicha adsorbilanishi mumkin va shuning uchun reaksiya turli mahsulotlar hosil bo'lishi bilan boradi. Masalan, katalizatorga bog'liq ravishda spirtlar degidratlanishi mumkin. Multiplet nazariyaga binoan katalizatorning selektiv ta'sirlanishi shu bilan tushuntiriladi.

Katalitik reaksiya amalga oshishi uchun geometrik mos kelishdan tashqari, hosil bo'layotgan multiplet kompleksning ma'lum mustahkamligi ham zarur. Multiplet nazariya organik birikmalar orasidagi ko'pgina reaksiyalarda o'zini oqlaydi. Ammo ushbu nazariya barcha hollar uchun umumiy emas, xususan, uni oksidlanish katalizi jarayonlariga qo'llab bo'lmaydi.

Faol ansambllar nazariyasi. 1939-yilda Kobozev katalizning yangi nazariyasini rivojlantirdi. Ushbu nazariya katalitik faol material inert tashuvchi sirtida taqsimlangan va **adsorbilanevchi katalizatorlar** deb nom olgan katalizatorlarning xossalarini o'rganish natijasida vujudga kelgan. Inert tashuvchining sirti kam

miqdorda qoplanganda, ushbu komponent alohida atomlar ko'rinishida joylashishi mumkin (amorf faza sifatida). Bunday adsorbilanuvchi katalizatorlar qator o'ziga xosliklarga ega. Masalan, katalizator mahsuldorligini tashuvchi sirtining faol material bilan qoplanish darajasiga bog'liqligi ma'lum qiymatda maksimumdan o'tadi. Katalizatorning solishtirma faolligi qoplanish darajasi ortishi bilan eksponensial ko'rinishda kamayadi yoki maksimal qoplanish darajasida maksimumga ega bo'ladi. Adsorbilanuvchi katalizatorlarning o'ziga xosligini tushuntirish maqsadida faol ansambllar nazariyasi taklif qilingan. Ushbu nazariya quyidagi taxminlarga asoslangan:

- katalizatorning faol markazi atomlarning assotsiatlaridan iborat bo'lib, faol ansambl deyiladi;

- inert tashuvchi blokli strukturaga ega, ya'ni ozod migratsiya sohalarining to'plamidan iborat bo'lib, ular bir-biridan geometrik yoki energetik to'siqlar bilan ajratilgan bo'ladi. Katalitik faol materialning atomlari ushbu sohalarning har birida ozod migratsiyalanadi va bunda turli tarkibli ansambllar hosil qiladi, lekin qo'shni sohalarga o'ta olmaydi.

Berilgan qoplanish darajasida ma'lum tarkibli ansambllar hosil bo'ladi. Inert tashuvchining sirtida ma'lum sonli atomlarni tutgan ansambllarning hosil bo'lish ehtimolligi maksimal bo'lgan holdagi qoplanish darajasida katalizatorning faolligi eng katta bo'ladi. Faol ansambllar nazariyasi tajribaviy ma'lumotlar asosida faol ansamblidagi atomlar sonini, migratsiyalanuvchi yacheykaning o'lchamlarini, sirt birligidagi faol ansambllar sonini va bitta faol ansamblning mahsuldorligini hisoblashga imkoniyat beradi. Ushbu nazariya asosida ko'pchilik adsorbilanuvchi katalizatorlar o'rganilgan. Oksidlanish reaksiyalarida bitta atomdan iborat ansambl, gidrogenlashda – ikkita va ammiak sintezida uchta atomdan iborat ansambllar faol bo'ladi. Ayrim hollarda ikki yoki uch xildagi

ansambllar katalitik faol bo'ladi. Bunday hollarda turli miqdordagi atomlardan iborat ansambllar hosil bo'lish ehtimolligining inert tashuvchini qoplanish darajasiga bog'liqligida bir nechta ekstremal nuqtalar kuzatiladi.

Katalizning elektron nazariyalari. Moddaning katalitik xossalari uning elektron tuzilishiga bog'liqligini birinchi bor Pissarjevskiy asoslab bergan. U metallar va yarim o'tkazgichlar katalizatorlar ekanligiga va bunday moddalar ozod yoki kuchsiz bog'langan elektronlar tutishini va ular adsorbiylanish qavatida boruvchi oksidlanish-qaytarilish jarayonlarida qatnashishi mumkinligiga e'tibor bergan. Misol uchun, vodorodning platinada katalitik oksidlanishini ko'rib chiqamiz. Gaz fazasida $2N_2 + O_2 = 2N_2O$ reaksiyasi sekin boradi, chunki ushbu reaksiyaning ketishi boshlang'ich moddalar molekulalaridagi bog'larning uzilishini, ya'ni ma'lum energetik to'siqni yengishni talab qiladi. Metallning sirtida adsorbiylanganda molekulalar ionlanishi mumkin. Kislorod metallning sirt qavatidagi ozod elektronini tortib, O^- ioniga aylanadi, metallning o'zi musbat zaryadlanib qoladi va adsorbiylanayotgan vodorod molekulalaridan elektronni tortib oladi. Ko'rsatilgan jarayonlarda katalizator elektronlarning donori yoki akseptori bo'lib xizmat qiladi. Uning sirtida adsorbiylangan zarrachalar ionlanadi. Sirt bo'yicha migratsiyalanib, qarama-qarshi zaryadlangan ionlar bir-biri bilan oson ta'sirlashadi. Ma'lumki, bunday jarayonlarning faollanish energiyasi katta emas.

Keyinchalik Roginskiy, Volkenshteyn va boshqalar tomonidan rivojlantirilgan elektron nazariyalarda katalitik ta'sirni elektronlarning ta'sirlashayotgan sirtidan chiqish ishi hamda atomlarning bo'sh d -qobiqlari bilan bog'lashgan. Ko'p hollarda haqiqatan ham qotishmalarning katalitik faolligi bilan ulardagi d -qobiqlarning to'lish darajasi orasida bog'liqlik o'rganilgan. Shunday qilib, sirtidagi faol markazda boruvchi ko'pchilik geterogen katalitik

jarayonlardagi elementar aktning mexanizmi ta'sirlashayotgan moddalar va katalizator orasida sodir bo'luvchi elektron almashinuv bilan bog'liq ekan.

Katalizning zanjir nazariyalari. Geterogen katalitik reaksiyalarning zanjir mexanizmi haqidagi nazariyani Semyonov va Voyevodskiylar taklif qilgan. Ularning fikricha, qattiq jismning sirti doimo moyillikning erkin birliklariga ega va shuning uchun unga poliradikal kabi qarash mumkin. Radikallar, odatda, juda katta reaksiya qobiliyatiga ega va kimyoviy o'zgarishlarda regeneratsiyalanishi mumkin. Geterogen katalitik jarayon sirt qavatda yassi zanjirlarning paydo bo'lishi orqali ketishi mumkin. Valent to'yingan molekula katalizator sirtidagi erkin valentlik bilan ta'sirlashib, radikalga aylanadi va u boshqa adsorбилangan molekula bilan ta'sirlashib, reaksiya mahsulotini hosil qiladi, bunda sirt qavatidagi moyillikning erkin birligi regeneratsiyalanadi.

Geterogen katalitik jarayonlarda faqat radikal zanjirlar emas, balki energetik zanjirlar ham rivojlanishi mumkin. Gomogen sistemalarda molekularning harakatchanligi katta bo'lganligi sababli, energetik zanjirlar rivojlanishining ehtimolligi juda kam. Qattiq jism sirtida zarrachalarning harakatchanligi ancha kichik, shuning uchun faol markaz reaksiyaning elementar aktidagi energiyani yig'ishi mumkin, u esa adsorбилangan molekularni qo'shimcha faollantirishga ketadi. Shunday qilib, boshlang'ich katalitik akt keyingi aktning amalga oshishini osonlashtiradi. Energiyaning bunday rekuperatsiyasi sirtida ortiqcha energiyaga ega bo'lgan nomuvozanat strukturalarning hosil bo'lishi bilan bog'liq. Yuqorida ta'kidlaganimizdek, bunday jarayon ko'proq fermentativ katalizga tegishlidir. Katalizatorning energiyani vaqtinchalik akkumulyatsiya qilishi natijasida kimyoviy reaksiya davomida uning sirtida faol markazlar soni ortadi. Oraliq mahsulotning hosil bo'lishi va

parchalanishi reaksiyalariga nisbatan summar katalitik reaksiyaning tezroq borishini xuddi shu jarayonlar bilan tushuntirish mumkin.

Nihoyat, geterogen katalitik zanjir reaksiyalar borishining yana bir mexanizmi Polyakov tomonidan ko'rsatilgan bo'lib, u katalizator sirtida ozod radikallarning paydo bo'lishi bilan bog'liq. Ozod radikallar reaksiya hajm bo'yicha tarqalib, unda sekin-asta so'nib boruvchi gomogen zanjir reaksiyani keltirib chiqaradi. Geterogen-gomogen deb ataluvchi bunday reaksiyalarda katalizator faqat ozod radikallarni yetkazib beradi, jarayonning o'zi esa gomogen ravishda boradi. Katalitik jarayonlarning geterogen-gomogen mexanizmi ko'p hollarda tajribalar bilan tasdiqlangan.

VIII.8. Katalizator xossalari

Katalizatorlarning reaksiya tezligiga ta'siri ularning bir qator xususiyatlariga bog'liq bo'lib, ular quyidagilardan iborat: faolligi, selektivligi (tanlab ta'sir etishi), unumdorligi, solishtirma sirti, regeneratsiyalanishi.

Qattiq katalizatorlar haroratga, turli zaharlarga va suv bug'i ta'sirlariga chidamli hamda mexanik mustahkam bo'lishi kerak. Bundan tashqari, ularning yetarli g'ovaklikka va solishtirma sirtga ega bo'lishi talab qilinadi. Katalizator donachalarining ma'lum o'lchamga ega bo'lishi ham muhimdir, chunki reaksiyaga kirishuvchi moddalarning katalizatorga diffuziyalanishi va katalizator qatlamidan o'tish jarayonlari uning o'lchamlariga bog'liqdir. Katalizatorlarning ayni keltirilgan xususiyatlarini qisqacha ko'rib chiqamiz.

Katalizator faolligi, "Kataliz" bobining kirish qismida keltirganimizdek, katalizator ishtirokida reaksiya tezligining nisbiy ortishi bo'lib, quyidagicha ifodalanadi:

$$k = V_K/V \quad \text{va} \quad B_K = \frac{k_K}{k} \quad (\text{VIII.15})$$

bunda: B_K – katalizator faolligi; V_K , V , k_K va k – mos ravishda katalizator ishtirokida hamda katalizatorsiz reaksiyalar tezligi va tezlik doimiylari.

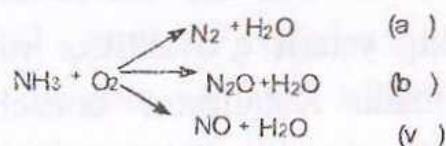
Katalizatorlarni o‘zaro taqqoslashda ularning solishtirma faolligidan foydalaniladi. Gomogen katalizda sirt faolligi o‘rniga katalizatorning konsentratsiya birligi orqali ifodalangan reaksiya tezligi qo‘llanilsa, geterogen katalizda berilgan haroratda katalizator sirt birligiga mos keluvchi reaksiya tezligi qo‘llaniladi.

Katalizatorsiz va katalizator ishtirokidagi reaksiyalar uchun Arrenius tenglamalari $k = Ae^{-E/RT}$ va $k_K = Ae^{-E_K/RT}$ ko‘rinishlarga ega bo‘lishidan va (VIII.15) dan

$$B_K = e^{\Delta E/RT} \quad (\text{VIII.16})$$

ekanligini ko‘ramiz, bunda ΔE – katalizatorsiz va katalizator ishtirokidagi reaksiyalar faollanish energiyalarining o‘zgarishi.

Katalizator selektivligi (S_K) uning ta‘sir etish yo‘nalishi bilan tavsiflanadi, ya‘ni selektiv katalizator mumkin bo‘lgan bir necha xil yo‘nalishdagi reaksiyalardan bittasini tezlashtiradi. Masalan, ammiakning oksidlanishi uch xil yo‘nalishda borishi mumkin:



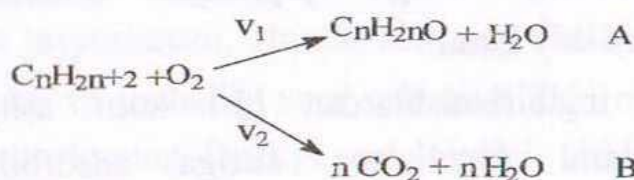
Agarda shu jarayon platina ishtirokida olib borilsa, faqat (v) reaksiya sodir bo‘ladi. Qolgan reaksiyalar ayni sharoitda sodir bo‘lmaydi.

Katalizatorning selektivligini ikki usulda aniqlash mumkin. Birinchi usul bo‘yicha selektivlik reaksiyaning asosiy mahsuloti massasining hosil bo‘lishi mumkin bo‘lgan mahsulotlar (asosiy va qo‘shimcha) massasiga nisbati bilan o‘lchanadi:

$$S_K = \frac{m_i}{\Sigma m} \cdot 100 \quad (\text{VIII.17})$$

bunda: m_i – asosiy mahsulot massasi; Σm – asosiy va qo‘shimcha mahsulotlar massasi.

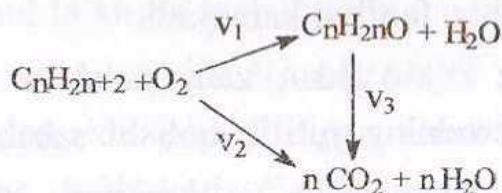
Selektivlikni aniqlashning ikkinchi usuli asosiy mahsulot hosil bo'layotgan reaksiya tezligini asosiy va qo'shimcha mahsulotlar hosil bo'lish reaksiya tezliklari yig'indisiga nisbati bilan o'lchanadi. Masalan, quyidagi sxematik reaksiyalarni olaylik:



bunda: A – asosiy mahsulot, B – qo‘shimcha mahsulot. Natijada, selektivlik quyidagicha ifodalanadi:

$$S_K = \frac{V_1}{V_1 + V_2} \quad (\text{VIII.18})$$

Agarda asosiy mahsulot quyidagi sxema bo'yicha qo'shimcha mahsulotga aylansa, ya'ni:



bo'lsa, selektivlik quyidagicha ifodalanadi:

$$S_K = \frac{V_1 - V_3}{V_1 + V_2} \quad (\text{VIII.19})$$

Katalizator unumdorligi reaktorga joylangan 1 kg katalizatorning 1 soat ishlashi davomida hosil bo'ladigan mahsulot unumi (kg) bilan ifodalanadi. Agar reaktorga yuklangan (kg) yoki $V_K(\text{m}^3)$ katalizator 1 soat davomida $M_m(\text{kg})$ yoki $V_M(\text{m}^3)$ mahsulot hosil qilsa, katalizatorning unumdorligi quyidagiga ifodalanadi:

$$V_C = M_m / t \quad \text{yoki} \quad V_C = V_m / t V_K \quad (\text{VIII.20})$$

bunda V_C — katalizatorning solishtirma hajmi.

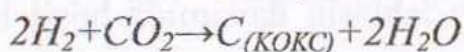
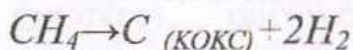
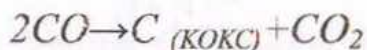
VIII.9. Katalizatorning ingibirlanishi va regeneratsiyasi

Geterogen katalizda qo'llaniladigan qattiq holdagi katalizatorlarning ingibirlanishi ikki xil – fizikaviy va kimyoviy bo'lishi mumkin.

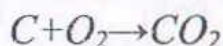
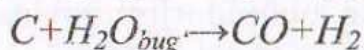
Fizikaviy ingibirlanishga katalizator g'ovaklarining berkilib qolishi, solishtirma sirt yoki faza solishtirma faolligining kamayishi (masalan, katalizator sirtiga qoplangan modda miqdorining kamayishi va kuyishi) kiradi.

Kimyoviy ingibirlanishlardan biri xom ashyo tarkibidagi katalitik zaharlarni katalizator sirtiga adsorbilanishidir. Bu ingibirlanish qaytar jarayon bo'lib, xom ashyo tarkibidagi katalitik zaharlardan tozalash orqali uning oldini olish mumkin. Masalan, neftning hidini yo'qotish jarayonida nikel, platina, palladiy va boshqa metallarga 0,4-1,0% atrofida alyuminiy oksidi, seolitlar va boshqa moddalar shimdirilgan holda ishlatiladi. Bu moddalar oltingugurtli organik moddalar ta'siriga sezgir bo'lib, ularning ta'sirida katalizatorning faolligi kamayadi.

Katalizatorning o'z-o'zidan zaharlanishiga katalizator sirtida va g'ovaklarida uglerodning yutilib qolishi sabab bo'ladi. Masalan, uglevodorodlarning oksidlanishi va krekingi, metanni suv bug'i bilan konversiyasi reaksiyalarida katalizator sirtida koks hosil bo'ladi:



Shu tariqa faolligi kamaygan katalizatorning sirtida hosil bo'lgan koksni yuvish yoki yoqish orqali qayta tiklanadi:



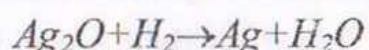
Ba'zi hollarda katalizatorlarning regeneratsiyasida kislota, ishqor va turli erituvchilardan ham foydalaniladi. Zaharlangan qimmatbaho metallarni esa, suyuqlantirib tozalanadi.

VIII.10. Katalizatorlarni tayyorlash

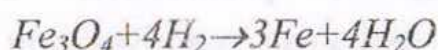
Gomogen katalizda ishlatiladigan katalizatorlar maxsus usullar bilan tayyorlanmaydi. Geterogen katalizda qo'llaniladigan katalizatorlar maxsus tayyorlanadi. Bunda ularning fizikaviy va kimyoviy xossalari, tannarxi va mahalliy xom ashyoligi kabi omillar e'tiborga olinadi. Katalizatorlarning faolligi, selektivligi, chidamliligi, solishtirma sirt, mexanik mustahkamligi va boshqa xossalari ularni tayyorlash usullariga bog'liq. Katalizatorlarni tayyorlashning quyidagi usullari keng tarqalgan: cho'ktirish, aralashtirish va shimdirish.

Geterogen katalizda metall katalizatorlari ham keng qo'llaniladi. Metall katalizatorlar quyidagi usullarda olinadi:

1. Metall oksidlari o'zakka shimdiriladi va azot bilan suyultirilgan vodorod ta'sirida metallgacha qaytariladi:



2. Ammiak sintezida ishlatiladigan temir katalizatorini olish uchun yuqori harorat va bosimda Fe_3O_4 dan tabletka tayyorlanadi va u qaytariladi:

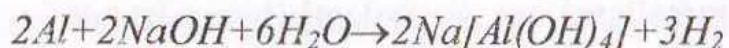


3. Nodir metallar sim, to'r yoki yupqa gazlama holida qo'llaniladi.

4. Arzon metallning sirti galvanik usulda katalizator vazifasini bajaruvchi nodir metallning yupqa qatlami bilan qoplanadi.

5. Reney usuli (ishqor bilan ishlash): masalan, nikel bilan alyuminiyning ma'lum tarkibdagi qotishmasi kerakli shaklda

tayyorlanadi, so'ngra u $NaOH$ ning 20% li suvli eritmasi bilan qayta ishlanadi:



Hosil bo'lgan tuz suvda yaxshi eriganligi sababli, oson yuviladi va natijada, qolgan Ni g'ovaksimon holda bo'ladi (Reney katalizatori).

Promotorlar. Katalizator xossasiga ega bo'lmagan birikmalarni boshlang'ich moddalarga qo'shish tayyorlanadigan katalizatorning faolligini, selektivligi va ishlash vaqtini ancha oshiradi. Bunday moddalar **faollashtirgichlar** yoki **promotorlar** deyiladi. Ular ikki guruhga bo'linadi:

1. Katalizatorning tuzilishini yaxshilaydiganlar.

2. Katalizatorning xossasini o'zgartiradiganlar.

1-tur promotorlar ko'proq miqdorda qo'shiladi. Masalan, fenolni gidrogenlab siklogeksanol olishda ishlatiladigan nikel katalizatori 20% li soda eritmasi bilan faollashtiriladi.

2-tur promotorlar esa, kam miqdorda ham yaxshi natija beradi. Masalan, vodorod peroksid parchalanishining katalizatori 98% $Fe_3O_4 + 2\% Al_2O_3$ dan iborat bo'lishi mumkin.

Har ikkala tur promotorlarning kritik konsentratsiyalari mavjud.

Umuman olganda, promotorlar ta'sirida katalizatorlar faolligining oshishi faollanish energiyasining kamayishi, solishtirma sirtning o'zgarishi va faol markazlar sonining ko'payishi bilan bog'liq.

Katalizator zaharlari. Katalizatorlar ba'zi moddalar ta'sirida o'z faolligini butunlay yo'qotadi yoki kamaytiradi, ya'ni zaharlanadi. Zaharlanish qaytar yoki qaytmas bo'lishi mumkin.

Qaytar zaharlanishda zahar molekulasi katalizatorning sirtiga qaytar adsorbsiyalanadi. Masalan, vodorodni oksidlashda qo'llaniladigan platina katalizatori CO yoki etilen ta'sirida zaharlanadi. Ular

platina sirtidan desorbSiyalanganda esa, katalizator yana faol bo'lib qoladi. Ammiak sintezida qo'llaniladigan katalizatorlar CO , CO_2 , spirt va suv bug'laridan qaytar zaharlanadi.

Qaytmas zaharlanishda zahar molekulalari barqaror sirt birikmalar hosil qiladi va natijada, desorбилanmaydi. Bunda katalizator faolligini tiklash uchun sirtida hosil bo'lgan birikmalar parchalanishi kerak.

“Kataliz” bobi bo'yicha nazorat savollari

1. Gomogen katalizatorlarning reaksiya tezligini oshirishdagi ta'sirining mohiyati nimada?
2. Gomogen katalitik reaksiya tezligi gomogen katalizatorning reaksiyadagi boshlang'ich konsentratsiyasiga bog'liqmi?
3. Gomogen katalitik reaksiyalarning qanday turlari mavjud?
4. Kislota-asosli gomogen katalitik reaksiyalarning sinflanishini keltiring.
5. Maxsus kislotali katalizda katalizator sifatida qanday moddalar qo'llaniladi?
6. Umumiy asosli katalizda katalizator sifatida qanday moddalar qo'llaniladi?
7. Oksidlanish-qaytarilish gomogen katalitik reaksiyalar mexanizmining mohiyati nimada?
8. Gomogen katalizning geterogen katalizdan asosiy farqi nimada?
9. Gomogen reaksiyada oraliq modda deganda nimani tushuniladi?
10. Geterogen kataliz deb qanday katalizga aytiladi?
11. Geterogen katalizning qanday turlari mavjud?
12. Geterogen katalizda kimyoviy sorbilanishning roli qanday?
13. Geterogen katalizatorlarni tayyorlashning qanday usullari mavjud?
14. Katalizatorlarning muhim xususiyatlari nimalardan iborat?
15. Katalizatorlarning solishtirma sirt yuzasi deganda nimani tushunasiz?
16. Fermentativ katalizda energiya rekuperatsiyasi.
17. Fermentativ katalizning mexanizmi.
18. Katalizator reaksiyaning muvozanat konstantasiga qanday ta'sir ko'rsatadi?
19. Katalizator reaksiyaning tezlik konstantasiga qanday ta'sir ko'rsatadi?

20. Gomogen katalitik reaksiyalarni oraliq birikmalar nazariyasi orqali tushuntiring.
21. Zanjir reaksiyalarida katalizatorning roli qanday?
22. Eritmalardagi gomogen-katalitik reaksiyalarning mexanizmlarini tushuntiring.
23. Geterogen kataliz qanday bosqichlardan iborat?
24. Geterogen katalizning qanday nazariyalari mavjud?
25. Katalizning multipler nazariyasi.
26. Faol ansambllar nazariyasi.
27. Katalizning elektron nazariyasi.
28. Katalizning zanjir nazariyasi.
29. Katalizatorlarga qo'yiladigan talablar.
30. Katalizatorning ingibirlanishi va regeneratsiyasi.
31. Katalizatorlarni tayyorlash usullari.
32. Promotorlar. Katalizator zaharlari.

IX-BOB. ELEKTROKIMYO

IX.1. Elektrolit eritmalarining xossalari

Suyultirilgan eritmalarining barcha umumiy xossalari, ya'ni kolligativ xossalari (to'yingan bug' bosimining nisbiy pasayishi, qaynash haroratining ortishi, muzlash haroratining pasayishi, osmotik bosim) erigan moddaning molyar qismiga chiziqli bog'langan (erigan modda zarrachalarining soniga proporsional ravishda o'zgaradi) va uning tabiatiga bog'liq emas. Ushbu ta'rif suyultirilgan eritmalar uchun Raul va Vant-Goffning umumlashgan qonunini ifodalaydi. Bunday umumiy qonuniyat organik moddalarning suvdagi va organik erituvchilardagi eritmaları uchun adolatli bo'lib chiqdi. Ammo tuzlar, kislotalar va ishqorlarning suvdagi eritmalarining kolligativ xossalari yuqoridagi qonuniyatga bo'ysunmasligi aniqlandi. Masalan, $NaCl$ molyar eritmasi muzlash haroratining pasayishi suvning krioskopik doimiysidan ($1,86^0$) deyarli ikki baravar yuqori ($3,36^0$). Demak, kislota, ishqor va tuzlarning suvli eritmalaridagi zarrachalarning soni eritmaning molyar konsentrasiyasiga mos kelmaydi. Bundan tashqari, suyultirilgan eritmalar qonunlaridan chetlanuvchi eritmalar organik moddalarning suvdagi eritmalariga nisbatan ancha yuqori elektr o'tkazuvchanlikka ega, bu esa eritmada zaryadlangan zarrachalar mavjudligidan darak beradi. Eritmalari elektr tokini o'tkazuvchi bunday moddalar **elektrolitlar** deb ataladi. Elektrolitlarning xossalari elektrolitik dissotsiatsiylanish nazariyasining asoschisi **Arrenius** (1887) tomonidan ko'rib chiqilgan va umumlashtirilgan.

Erituvchining qutbli molekulalari bilan erigan modda zarrachalari orasidagi ta'sir natijasida elektrolitik dissotsiatsiylanish sodir bo'ladi. Bunday ta'sir hattoki kovalent bog'larni ham, masalan, vodorod xloridni qutblantiradi. Ushbu gaz suvda eritayot-

ganda dielektrik doimiysi katta bo'lgan muhitda $H-Cl$ bog'ining kuchsizlanishi hisobiga vodorod va xlor ionlari hosil bo'ladi. Gidratlanish natijasida ionlar eritmaga o'tadi. Ion kristallari (masalan, $NaCl$) suvda eritayotganda ham xuddi shunday jarayon kuzatiladi. $NaCl$ ning kristall panjarasida Na^+ va Cl^- ionlari bo'lmasa ham, erituvchining qutbli molekulalari bilan ta'sirlashishi kristalldagi bog'larning qutblanishiga, ularning kuchsizlanishiga va zarrachalarning gidratlangan ionlar hosil qilib eritmaga o'tishiga imkoniyat yaratadi. Gidratlanish jarayoni kuchli ekzotermik bo'lib, entalpiyaning kamayishi bilan o'z-o'zidan boradi. Odatda, gidratlanish darajasi (har bir ionni o'rab olgan erituvchi molekulalarining miqdori) juda katta bo'ladi. Faqat kislotaning ionlanishida gidratlanish darajasi 1 ga teng, bu esa vodorod ionining kichik o'lchami bilan bog'liq. Gidratlanish jarayonida proton H_2O molekulasi sferasiga kirib, giroksoniy H_3O^+ ionini hosil qiladi. Yangi kovalent bog' kislorodning erkin elektron jufti hisobiga donor-akseptor mexanizmi bo'yicha hosil bo'lib, to'yingan bo'ladi.

Elektrolitlarning ushbu qonunlardan chetlanishini baholash uchun **Vant-Goff osmotik koeffitsiyent** i tushunchasini kiritishni taklif qildi:

$$i = \frac{P_{taj.}}{P_{naz.}} = \frac{\Delta T_{taj.}}{\Delta T_{naz.}} = \frac{\Delta T_{muz.taj.}}{\Delta T_{muz.naz.}} = \frac{\Delta P_{taj.}}{\Delta P_{naz.}} \quad (IX.1)$$

(IX.1) tenglama elektrolit eritmalarining termodinamik xossalari haqidagi tajribaviy ma'lumotlar asosida osmotik koeffitsiyentni hisoblash uchun ishlatilishi mumkin. Eng sodda elektrolitlar uchun osmotik koeffitsiyent $2 > i > 1$, murakkab elektrolitlar uchun $3 > i > 2$ ekanligi tajribada aniqlangan. Bunday chetlanishlar ko'proq yoki kamroq darajada, istisnosiz, barcha elektrolitlar uchun tegishlidir. Demak, elektrolit eritmalarining noelektrolitlar uchun o'rnatilgan qonunlardan chetlanishi qandaydir umumiy sabablardan kelib chiqadi. Yuqorida aytganimizdek,

noelektrolitlar elektr tokini o'tkazmaydi, elektrolit eritmalariga esa elektr o'tkazuvchanlik xosdir. Elektrolitlarga tuzlar, mineral, organik kislotalar va asoslar kiradi. Ushbu moddalarning hammasi katta amaliy ahamiyatga ega va shuning uchun, ularning xossalari batafsil o'rganilgan, xususan, ushbu eritmalarining elektr xossalari har tomonlama ko'rib chiqilgan.

Ma'lumki, elektr tokini o'tkazuvchilar birinchi va ikkinchi tur o'tkazgichlarga bo'linadi. Birinchi tur o'tkazgichlarda, ya'ni metallarda, elektr tokini elektronlar tashib o'tadi. Bunday o'tkazgichlardan tok o'tishining o'ziga xos tomoni kimyoviy o'zgarishlarning kuzatilmasligidadir (faqat issiqlik ajralib chiqadi).

Ikkinchi tur o'tkazgichlarda, ya'ni elektrolit eritmalarida, elektr tokini ionlar tashib o'tadi. Ikkinchi tur o'tkazgichlardan o'zgarmas tokning o'tishi faqat issiqlik ajralishini emas, balki kimyoviy o'zgarishlarni ham keltirib chiqaradi (elektroliz hodisasi). O'tkazgichlarning faqat birinchi va ikkinchi turlarga bo'linishi to'liq sinflanish emasligini eslatib o'tish lozim, chunki ulardan tashqari tabiatda yarim o'tkazgichlar (elektron yoki teshikli o'tkazuvchanlik) va aralash (elektron va ion) o'tkazuvchanliklarga ega eritmalar va turli moddalarning suyuqlanmalari mavjud.

Elektrolit eritmalaridan o'zgarmas elektr tokining o'tishi ionlarning elektr maydonning qutblariga yo'nalgan harakati bilan, ya'ni musbat zaryadlangan zarrachalar – kationlarning manfiy qutbga – katodga va manfiy zaryadlangan zarrachalar – anionlarning musbat qutbga – anodga harakati bilan belgilanadi.

XIX asrning oxirigacha elektrolit eritmalarida tashqi elektr maydonning ta'siridagina elektrolit molekulalarining parchalanishi natijasida ionlar paydo bo'ladi, deb hisoblangan. Ammo elektrolit eritmalarining termodinamik xossalarini o'rganish natijalari ushbu qarashlarni o'zgartirishga olib keldi.

IX.2. Elektrolitik dissotsiatsiyalanish nazariyasining asosiy holatlari

Elektrolit eritmalarining termodinamik xossalarini tushuntirish uchun Arrenius elektrolitlarning molekulari ionlarga elektr maydoni ta'sirida emas, balki eritilgandayoq ajraladi, deb taxmin qildi. Elektrolit molekularining ionlarga bunday ajralishini Arrenius **elektrolitik dissotsiatsiyalanish** deb atadi. Ushbu gipoteza keyinchalik kimyoda keng qo'llaniladigan nazariyaga aylandi. Xususan, analitik kimyoning ko'p qismlari elektrolitik dissotsiatsiyalanish nazariyasiga asoslangan. Bundan tashqari, ushbu nazariya koordinatsion birikmalar kimyosida hamda kislota va asoslar nazariyalarini tushuntirishda katta ahamiyatga ega. Elektrolit molekularining eritmada ionlarga ajralishi nima uchun ushbu eritmalarining termodinamik xossalari kutilayotgandan kattaroq natija berishini tushuntiradi. Haqiqatan ham, agar eritma $1\ l$ da $C\ g\text{-mol}$ CH_3COOH tutsa, uning osmotik bosimi, Vont-Goff qonuni bo'yicha, $P_{naz}=CRT$ ga teng bo'ladi. Faraz qilaylik, CH_3COOH ning har bir molekulasini 2 ta ionga ajraladi. Unda eritmaning umumiy konsentratsiyasi $2C$ bo'ladi. Osmotik bosim erigan modda zarrachalarining miqdorigagina bog'liq bo'lganligi sababli, amaldagi osmotik bosim $P_{taj}=2CRT$ ga teng bo'lishi kerak, osmotik koeffitsiyent esa $i=2$. Haqiqatda esa, osmotik koeffitsiyent $2>i>1$ oraligida o'zgaradi va dissotsiatsiyalanish kuzatilmagan holatdagidan kattaroq hamda to'liq dissotsiatsiyalanish kuzatilgan holdan kichikroq qiymatlarni oladi. Ushbu natijalardan Arrenius elektrolitik dissotsiatsiyalanish oxirigacha bormasligi va eritmada ionlar bilan bir vaqtda dissotsiatsiyalanmagan molekular ham mavjud ekanligi haqida xulosa qildi. Shunday qilib, elektrolitik dissotsiatsiyalanish nazariyasi asosida quyidagi taxminlar yotadi:

– elektrolit eritmalarida uning molekulari ionlarga ajraladi;

– elektrolitlar suvli eritmalarining elektr o'tkazuvchanligi eritmadagi ionlarning umumiy konsentratsiyasiga to'g'ri proporsional;

– elektrolitik dissotsiatsiylanish jarayoni qaytardir.

Arrenius taklif qilgan gipoteza avvaliga ko'p e'tirozlarni keltirib chiqardi, buning sababi zamondosh olimlarning ionlar bilan atomlarning xossalari orasidagi prinsipial farqlarni tushunmaganlaridir. Shu sababli, Arrenius ko'p yillar davomida elektrolitik dissotsiatsiylanish nazariyasini tizimli ravishda asoslashga majbur bo'ldi.

IX.3. Dissotsiatsiylanish darajasi va uni aniqlash

Arrenius bo'yicha, CH_3COOH eritmasida quyidagi muvozanat o'rnatiladi: $CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$

Ushbu jarayon oxirigacha bormaganligi sababli, barcha molekulalarning qanday qismi ionlarga ajralishini belgilaydigan kattalik kiritish zarur. Arrenius ushbu kattalikni **elektrolitik dissotsiatsiylanish darajasi** α deb atadi. Demak, α ionlarga ajralgan molekulalar miqdorining erigan modda molekulalarining umumiy miqdoriga nisbatiga teng. α noldan birgacha o'zgarishi mumkin. Dissotsiatsiylanish darajasi ayrim hollarda foizlarda ham ifodalanadi.

Arrenius α ni aniqlash usullarini ishlab chiqdi. Birinchi usul α ning osmotik koeffitsiyent bilan bog'liqligiga asoslangan bo'lib, eng sodda 1-1 turdagi binar elektrolitlar uchun $i = \frac{P_{haj}}{P_{noz}} = 1 + \alpha$. Har qanday elektrolitning (masalan, 3 ta ionlarga ajraluvchi ternar elektrolit) dissotsiatsiylanish darajasi bilan osmotik koeffitsiyent orasidagi bog'liqlik uchun Arrenius quyidagi

$$i = 1 + (v - 1)\alpha$$

ifodani taklif qildi, bu yerda $v = v_k + v_a$ – dissotsiatsiyanuvchi ionlarning soni.

Dissotsiatsiyanish darajasini hisoblashning boshqa, birinchi usul bilan bog'liq bo'lmagan, mustaqil usulini ishlab chiqish juda ham muhim bo'lgan, chunki bu turli yo'llar bilan aniqlangan α ning qiymatlari bir xil bo'lishini ko'rsatib, Arrenius nazariyasi asosiy holatlarining to'g'ri ekanligidan dalolat berar edi. Arrenius α ni hisoblashning ikkinchi mustaqil usulini ham taklif qildi. Bunda α ni eritmalarining elektr o'tkazuvchanliklari orqali aniqlash mumkinligi ko'rsatildi.

Ushbu bir-biri bilan bog'liq bo'lmagan ikki usulda hisoblangan dissotsiatsiyanish darajalarining qiymatlari deyarli bir xil chiqdi, bu esa Arrenius nazariyasining to'g'ri ekanligining birinchi isboti bo'ldi.

Dissotsiatsiyanish darajasining qiymati bo'yicha barcha elektrolitlarni ikki guruhga bo'lish mumkin. Birinchi guruhga konsentrlangan eritmalarda ($0,1-1,0\ n$) ham $\alpha > 0,5$ bo'lgan kuchli elektrolit eritmaları (barcha tuzlar, mineral kislotalar va ishqorlar) kiradi. Ikkinchi guruhga esa, kuchsiz elektrolitlar (organik kislotalar va asoslar) kiradi, ularda $\alpha < 0,5$. Shuni aytib o'tish kerakki, kuchli va kuchsiz elektrolitlar chegaraviy hollar bo'lib, oraliq kuchga ega bo'lgan elektrolitlar ham mavjud. Moddaning dissotsiatsiyanish darajasi faqat uning xossalarigagina bog'liq emas, balki erituvchining xossalariga ham bog'liq. Bir moddaning o'zi biror muhitda kuchli, boshqa muhitda kuchsiz bo'lishi mumkin. Shunday qilib, erigan moddaning o'zigina elektrolit emas, balki erigan modda bilan erituvchidan iborat bo'lgan eritma elektrolit hisoblanadi. Erituvchining yuqori dielektrik singdiruvchanligi elektrolitik dissotsiatsiyanish jarayonini kuchaytiradi, lekin bu kuchli dissotsiatsiyanishning birdan-bir sababchisi emas. Erituvchining erigan modda

bilan kompleks birikmalar hosil qilishi mumkinligi ham dissotsiatsiyalanishni kuchaytirishi ko'rsatilgan. Ammo bunday komplekslarning tabiati hozirgacha to'liq o'rganilmagan, shuning uchun biz oldindan moddaning u yoki bu erituvchida dissotsiatsiyalanishini nazariy aytib bera olmaymiz.

Dissotsiatsiyalanish darajasi tashqi sharoitlar – harorat va eritma konsentratsiyasiga ham bog'liq. Harorat ortishi bilan sistemada endotermik jarayonlar ketadi. Dissotsiatsiyalanish musbat va manfiy issiqlik effektiga ega bo'lishi mumkinligi tufayli, harorat ortishi bilan dissotsiatsiyalanish darajasi ortishi yoki kamayishi mumkin. Eritmaning konsentratsiyasi kamayishi bilan dissotsiatsiyalanish darajasi ortishi va $C \rightarrow 0$ da $\alpha \rightarrow 1$ ga intilishi kerak. Kuchli elektrolitlarning eritmaları suyultirilganda dissotsiatsiyalanish darajasi, ayniqsa, tez ortadi. Yuqoridagi fikrlar tajribada tasdiqlangan.

Arreniusning elektrolitik dissotsiatsiyalanish nazariyasi juda katta yutuqlarga erishgani sababli, olimlar tomonidan tan olindi. Ammo ushbu nazariya chegarasida tushuntirib berish mumkin bo'lmagan dalillar ham bor edi, ayniqsa, kuchli elektrolitlar uchun. Ushbu nazariyani kuchli elektrolitlarning eritmalariga qo'llash mumkin emasligi ko'p vaqt o'tgandan so'ng aniqlandi.

IX.4. Elektrolitik dissotsiatsiyalanishni keltirib chiqaruvchi sabablar

Elektrolitik dissotsiatsiyalanish mexanizmini ion panjaraga ega bo'lgan moddalar ($NaCl$ va boshqalar) uchun tushuntirish oson, chunki ularda ionlar qattiq holatda ham mavjud bo'ladi. Bunday elektrolitlar eriyotganda faqat ionlar orasidagi tortilish kuchi kamayadi, holos. Buni soddalashtirgan holda muhit dielektrik singdiruvchanligining o'zgarishi bilan tushuntirish mumkin.

Haqiqatdan ham, kristall panjarada Kulon qonuniga muvofiq, ikkita bir zaryadli ionlar orasidagi tortilish kuchi $f = \frac{e^2}{\epsilon r^2}$, bu yerda: e – elektronning zaryadi; r – ionlarning kristallokimyoviy radiuslarining yig'indisiga teng bo'lgan panjaraning ionlari orasidagi masofa; ϵ – muhitning dielektrik singdiruvchanligi. Kristallning havodan ($\epsilon \approx 1$) erituvchiga, masalan, suvga ($\epsilon \approx 81$) o'tishida ionlar orasidagi tortishish kuchlari 81 marta kamayadi va ularning panjaradagi tebranishlari (issiqlik tebranishlari) energiyasi pasayib, panjaraning buzilishiga va ionlarning ozod bo'lishiga olib keladi. Ionlar orasidagi o'zaro ta'sir kuchlarining kamayishidan tashqari, ularning erituvchi bilan kimyoviy ta'sirlashishi (solvatlanish) ham juda ahamiyatlidir. Shunday qilib, ion kristalllarda elektrolitik dissotsiatsiyalanish juda ham tabiiydir.

Qattiq holatda molekulyar panjaraga ega bo'lgan elektrolitlarning dissotsiatsiyalanish mexanizmi murakkabdir. Ushbu jarayon elektrolitning qutbli molekulalari bilan erituvchi molekulalarining dipollari o'rtasidagi o'zaro ta'sir orqali tushuntiriladi. Dipollarning elektrolit molekulasiga ta'siri natijasida ionlar hosil bo'ladi va ular erituvchi molekulalari bilan ta'sirlashib, mustahkam solvatlarni hosil qiladi.

Elektrolitik dissotsiatsiyalanish mexanizmida ionlar solvatlanishining ahamiyati haqidagi tasavvurlarni birinchi bo'lib 1891-yilda I.A.Kablukov taklif qildi va Arrenius nazariyasini yanada rivojlantirdi. Hozirgi zamon tushunchalariga ko'ra, ionlar eritmada kuchli solvatlangan va erituvchining ma'lum sonli oriyentatsiyalangan dipollari bilan o'ralgan bo'ladi, ular ionning yaqinida mahkam ushlanadi va ion bilan bir butundek issiqlik harakatida qatnashadilar. Ushbu solvat qavat erituvchi molekulalarining ikkinchi qavati bilan o'ralgan bo'lib, undagi molekulalarning oriyentatsiyasi unchalik to'g'ri bo'lmaydi va issiqlik harakatini

mustaqil ravishda bajaradilar. Shunday qilib, har bir ionning atrofida eritmada mustahkam solvat qavat joylashadi va ushbu qavat ionlarning dissotsiatsiyalanmagan molekulalargacha birlashishiga to'sqinlik qiladi. Tuzlarning solvatlanish issiqligi oddiy kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effektlaridan ham yuqori bo'lib, yuzlab kkal/mol larni tashkil qiladi. Bunday yuqori solvatlanish issiqligi ionlarning kichik ichki energiya bilan tavsiflanuvchi juda mustahkam solvatlar hosil qilishini ko'rsatadi. Ionning zaryadi qanchalik yuqori va radiusi qanchalik kichik bo'lsa, solvatlanish issiqligi shunchalik yuqori bo'lishi aniqlangan. Ionlarning solvatlanishi erituvchining molekulyar strukturasini buzib yuborishini alohida ta'kidlash lozim, suvli eritmalar uchun buning ahamiyati, ayniqsa, kattadir.

IX.5. Elektrolitik dissotsiatsiyalanish nazariyasini tajribaviy asoslash

Dissotsiatsiyalanishda bir xil ionlar hosil qiluvchi barcha elektrolit eritmaları (kislota va ishqorlarning eritmaları) o'xshash xossalarni namoyon qiladi. Tarkibida bir xil rangli ionlarni tutuvchi elektrolit eritmaları bir xil yutilish spektrlariga ega. Eritmalarning ko'pgina xossalari elektrolitning umumiy konsentratsiyasiga emas, balki ozod ionlarning konsentratsiyasiga proporsionaldir, masalan, kislotalarning katalitik ta'siri.

Arreniusning tasavvurlari adolatli ekanligini elektrolit eritmalarining termokimyosi ham isbotlaydi. Masalan, barcha kuchli kislotalarning xohlagan kuchli asos bilan neytrallanish issiqligi bir xil va $13,7 \text{ kkal/g-ekv}$ ga teng. Agar dissotsiatsiyalanmagan turli molekulalar o'zaro ta'sirlashadi, deb hisoblasak, ushbu natijani hech qanday tushuntirib bo'lmaydi. Arrenius bo'yicha, barcha hollarda

birdan-bir reaksiya $H^+ + OH = H_2O + 13,7 \text{ kkal/g-ekv}$ borayapti desak, hammasi oydin bo'ladi.

Elektrolit eritmalarida ionlar va dissotsiatsiylanmagan molekular o'rtasida muvozanat holatining mavjudligi haqidagi taxminni tekshirish natijasida Arrenius nazariyasining yana bir isboti olindi. Gomogen sistemalarda haqiqiy muvozanat uchun keltirib chiqarilgan barcha qonunlarni, birinchi navbatda, massalar ta'siri qonunini, ushbu holatga qo'llashimiz mumkin. Massalar ta'siri qonunini elektrolit eritmalaridagi muvozanatga qo'llab, Arrenius nazariyasini tekshirish uchun natijalar olindi. Misol uchun sirka kislotasining elektrolitik dissotsiatsiylanish jarayonini ko'rib chiqamiz:



Massalar ta'siri qonuni bo'yicha ushbu jarayon uchun

$$\frac{C_{CH_3COO^-} \cdot C_{H^+}}{C_{CH_3COOH}} = K_D \quad (IX.2)$$

deb yozishimiz mumkin, bu yerda: K_D – dissotsiatsiylanish doimiysi bo'lib, eritmaning konsentratsiyasiga bog'liq emas. Agar Arrenius nazariyasi adolatli bo'lsa, eritma suyultirilganda K_D ning qiymati o'zgarmasligi kerak ($T = const$). Bu esa elektrolitik dissotsiatsiylanish nazariyasini yana bir bor tekshirish imkoniyatini beradi.

(IX.2) tenglamani ushbu ko'rinishda tekshirib bo'lmaydi, chunki unga ionlar va dissotsiatsiylanmagan molekularning konsentratsiyalari kiradi, ularni tajribada aniqlab bo'lmaydi. Ammo ushbu tenglamani tajribaviy tekshirish mumkin bo'lgan ko'rinishga keltirish oson. 1 l eritmada $C \text{ g-mol } CH_3COOH$ bo'lsin va uning dissotsiatsiylanish darajasi α ga teng deylik. Unda $\alpha C \text{ g-mol}$ dissotsiatsiyalangan va shuning uchun

$$C_{CH_3COOH} = C(1 - \alpha) ; \quad C_{H^+} = C_{CH_3COO^-} = \alpha C \quad (IX.3)$$

Olingan qiymatlarni (IX.2) tenglamaga qo'ysak

$$\frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} = K_D \quad (\text{IX.4})$$

ifodani olamiz. Ushbu ko'rinishda **Massalar ta'siri qonunining** elektrolit eritmalariga qo'llanishi tajribada tekshirilishi mumkin, buning uchun turli konsentratsiyalarda α aniqlanadi va K_D hisoblab tekshiriladi. (IX.4) tenglama **Ostvaldning suyultirish qonuni** deyiladi. Ushbu ko'rinishda u faqat binar elektrolitlarga qo'llanishi mumkin, ammo uni xohlagan elektrolitga oson umumlashtirsa bo'ladi. Kuchsiz elektrolitlar uchun Ostvaldning suyultirish qonuni tajriba bilan kelishadi. Yuqori konsentratsiyalardagina chetlanishlar kuzatiladi, ammo ushbu chetlanishni, konsentratsiya o'rniga aktivlik qo'yib, yo'qotish mumkin.

Kuchli elektrolit eritmaları uchun Ostvald qonuni o'zini oqlamaydi va kichik konsentratsiyalarda ham K_D o'zgaradi. Demak, Arreniusning kuchli elektrolit molekulalarining qisman dissotsiatsiyanishi haqidagi nuqtai nafari noto'g'ri ekan.

Elektrolitik dissotsiatsiyanish nazariyasi amalda keng qo'llaniladi, xususan, analitik kimyoning ko'pgina qismlari batamom Arrenius nazariyasiga asoslangan. Ammo ushbu nazariya bo'yicha miqdoriy hisoblarni faqat kuchsiz elektrolitlar uchun qilish mumkinligini yana bir bor ta'kidlash lozim.

IX.6. Elektrolit eritmalarining termodinamik nazariyasi

Dissotsiatsiyanish darajasi katta bo'lgan kuchli elektrolitlar uchun dissotsiatsiyanish konstantasi konsentratsiyaga bog'liq, chunki eritmada ko'p sonli ionlarning to'planishi natijasida ularning o'zaro ta'siri sezilarli bo'ladi. Bog'ning ionliligi yuqori bo'lgan koordinatsion turdagi kiristall strukturada moddalar kuchli elektrolitlarning xossalari ega bo'ladi. Bunday moddalarga

ko'pgina tuzlarni misol qilish mumkin. Ularning kristall panjara-sida alohida molekulani ajratish mumkin emas. Shuning uchun bunday moddalarning qutbli erituvchilarda (suv) erishida eritmaga alohida solvatlangan ionlar o'tadi va buning natijasida elektrolitik dissotsiatsiylanish to'liq boradi, ya'ni eritmada dissotsiatsiya-lanmagan zarrachalar bo'lmaydi. Bundan shunday xulosa chiqadiki, kuchli elektrolitlar uchun dissotsiatsiylanish konstantasi haqidagi tushunchani qo'llab bo'lmaydi, chunki ushbu tushuncha eritmada dissotsiatsiylanmagan zarachalarning bir qismi mavjudligini hisob-ga oladi.

Ma'lum sharoitlarda, masalan, erituvchining dielektrik singdiruvchanligi kichik bo'lgan vaqtda, qarama-qarshi zaryadli solvatlangan ionlarning o'zaro elektrostatik ta'sirlashishi uchun sharoit yaratiladi. Bunda solvatlangan ionlar bir-biriga juda yaqin masofagacha yaqinlashadi va ion juftini hosil qiladi. Ion jufti murakkab agregat bo'lib, erituvchi molekulalari bilan o'rab olingan ikkita qarama-qarshi zaryadlangan ionlardan iborat bo'ladi, unda elektr zaryadlari o'zaro kompensatsiyalangan. Bunday jarayon **assotsiatsiylanish** deyiladi. O'zining tabiati va hosil bo'lish mexanizmi bo'yicha ion juftlari kuchsiz elektrolitlarning dissotsiatsiylanmagan molekulalariga ayniy emas.

Kuchli elektrolitlar eritmalarida ion juftlarining hosil bo'lishi haqidagi tushuncha Byorrum va Semenchenkolar tomonidan kiritilgan. Ushbu tushunchaga binoan har bir erituvchi uchun ma'lum q parametri (Byorrum parametri) mavjud bo'lib, bu parametr ion jufti hosil bo'lishi jarayonida ionlarning bir-biriga qanchalik yaqin kelishini ko'rsatuvchi masofani bildiradi. Ushbu parametr

$$q = \frac{|z_+ z_-| e^2}{(2\epsilon kT)} \quad (\text{IX.5})$$

munosabatdan aniqlanadi, bu yerda: z_+ , z_- – kation va anionlarning zaryadlari; e – elektronning zaryadi $4,8 \times 10^{-10}$ el.st.birlik ($Sm^{3/2} \cdot g^{1/2} \cdot s^{-1}$); k – Bolsman doimiysi, J/K ; T – absolyut harorat, K ; ε – erituvchining dielektrik singdiruvchanligi.

(IX.5) munosabatdan ko‘rinishicha, ionlar zaryadining ortishi ularning o‘zaro ta’sirlashish masofasini orttiradi. Aksincha, erituvchi dielektrik singdiruvchanligining ortishi ionlar o‘rtasida elektrostatik o‘zaro ta’sirlashish kuchini ε marotaba kamaytiradi. Shu sababli, dielektrik singdiruvchanligi katta bo‘lgan qutbli erituvchilarda ion juftlarining paydo bo‘lishi qiyinlashadi. Hattoki nisbatan kichik masofalarda ionlarning o‘zaro ta’sirlashishini hisobga olmasa bo‘ladi (q ning qiymati kichik), shuning uchun ionlarni izolyatsiyalangan deb hisoblasa bo‘ladi. (IX.5) tenglamaga muvofiq harorat ortishi bilan Byorrum parametri kamayadi va ionlarning o‘zaro ta’siri kichikroq masofalarda kuchsizlanadi, bu esa ionlarning issiqlik harakati energiyasining ortishi bilan tushuntiriladi. Berilgan harorat va ionlarning zaryadida Byorrum parametri har bir erituvchi uchun aniq qiymatga ega bo‘ladi. Masalan, bir zaryadli ionlar uchun suvda ($z_+ = z_- = 1$) $25^{\circ}C$ da

$$q = \frac{(4,8 \cdot 10^{-10})^2}{2 \cdot 1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 298 \cdot 8} = 3,57 \cdot 10^{-8} \text{ sm} = 0,357 \text{ nm}.$$

Agar ionlar orasidagi masofa ushbu kattalikdan kichik bo‘lsa, u holda molekulani dissotsiatsiyalanmagan deb hisoblasa bo‘ladi. Agar $q > 0,357 \text{ nm}$ bo‘lsa, ionlarni izolyatsiyalangan deb hisoblasa bo‘ladi.

Kuchli elektrolitlarning suyultirilgan eritmalarida ionlar Byorrum parametridan ancha katta masofalarda joylashadi, o‘zaro ta’sirlashmaydilar va bunda elektrolit to‘liq ionlangan bo‘ladi. Eritmaning konsentratsiyasi oshirilganda, ionlar orasidagi masofa qisqaradi, bu esa ionlararo o‘zaro ta’sirni kuchaytiradi. Buning natijasida kuchli elektrolitlar eritmalarining (eritma zarachalarining

umumiy miqdoridan bog'liq bo'lgan) tajribada aniqlanadigan xossalari (Δp , $\Delta T_{qay.}$, $\Delta T_{muz.}$ va boshqalar) to'liq ionlangan hol uchun hisoblangandan kichik bo'ladi. Masalan, K_2SO_4 ning ionlanishida izotonik koeffitsiyentning nazariy qiymati 3 ga teng bo'lishi kerak, chunki ushbu tuz eritmada 3ta ionga ajraladi. Eritma muzlash haroratining kamayishi bo'yicha aniqlangan izotonik koeffitsiyentning tajribaviy qiymati 2,42. Shu sababli, dissotsiatsiyaning ehtimoliy darajasi $\alpha=71\%$. Ionlanish to'liq bo'lmagan va eritmada dissotsiatsiyanmagan zarrachalarning ma'lum miqdori bordek fikr tug'iladi. Aslida esa, ushbu effekt solvatlangan ionlarning assotsiatsiyanishi natijasida ion juftlarining hosil bo'lishi bilan bog'liqdir. Shu sababdan, tajribada aniqlanadigan kuchli elektrolitlar eritmalaridagi ionlanish darajasi tuyulgan deyiladi. Shunday qilib, kuchli elektrolitlar eritmaları uchun ideal eritmalar qonunlarini qo'llab bo'lmaydi. Bunday eritmalarining xossalarini miqdoriy ifodalash eritmadagi zarrachalarning umumiy sonini belgilaydigan omillarning ko'pligi bilan murakkablashadi.

Hozirgi paytdagi tassavurlarga ko'ra kuchli va kuchsiz elektrolitlar erituvchi tabiatiga bog'liq ravishda kimyoviy birikmalarning ikkita turlicha holatidir. Bitta erituvchida (masalan, suvda) elektrolit kuchli bo'lishi, boshqa erituvchida (masalan, organik erituvchi) esa, ushbu elektrolit kuchsiz dissotsiatsiyanishi mumkin.

Elektrolit eritmalarida ideallikdan chetlanish kuchliroq bo'ladi. Bu — ionlar orasida elektrostatik ta'sirlar bilan tushuntiriladi. Kuchsiz elektrolitlarda bunday ta'sirlar kuchsizroq, chunki kuchsiz elektrolitlar qisman dissotsiatsiyanadi. Kuchli elektrolitlarda ionlararo elektrostatik ta'sirlar kuchli bo'lganligi sababli, ularni noideal eritmalar deb qarab, aktivlik usulidan foydalanish kerak. Real eritmalarining xossalarini ifodalashda ideal eritmalarining sodda munosabatlaridan foydalanish mumkin bo'lishi uchun 1907-yili Lyuis **effektiv konsentratsiya**, ya'ni aktivlik degan

formal tushunchani fanga kiritdi. Aktivlik erigan moddaning haqiqiy konsentratsiyasi bilan

$$a = \gamma C \quad (\text{IX.6})$$

ifoda orqali bog'langan, bu yerda: a – aktivlik; C – konsentratsiya; γ –aktivlik koeffitsiyenti. Aktivlik konsentratsiyaning o'lchov birliklarida ifodalanadi, chunki aktivlik koeffitsiyenti o'lchov birligi bo'lmagan kattalikdir. U ushbu eritma xossalarini ideal eritma xossalaridan chetlanish darajasini tasvirlaydi. Ionlar orasida o'zaro ta'sir deyarli bo'lmagan cheksiz suyultirilgan elektrolit eritmaları uchun aktivlik konsentratsiyaga teng bo'lib qoladi va aktivlik koeffitsiyenti birga teng bo'ladi. Agar konsentratsiya o'rniga Raul, Genri, Vant-Goff va boshqa qonunlarni ifodalovchi tenglamalarga aktivlikning tajribaviy qiymatlarini qo'ysak, ushbu tenglamalar real eritmalar, xususan, kuchli elektrolitlarning eritmaları uchun ham adolatli bo'lib qoladi. Aktivlik tushunchasining kiritilishi real eritmadagi zarrachalarning o'zaro ta'sirlashishini murakkab tomonlariga e'tibor bermasdan, sistema xossalarining ideallikdan chetlashishga olib keluvchi ushbu ta'sirlashishning umumiy effektini baholash va ideal eritmalar qonunlarini real sistemalarga qo'llash imkoniyatini beradi.

M_{ν}, A_{ν} kuchli elektrolitni ko'rib chiqamiz:

$$M_{\nu}, A_{\nu} \leftrightarrow \nu_{+} M^{Z_{+}} + \nu_{-} A^{Z_{-}}; \nu = \nu_{+} + \nu_{-} \quad (\text{IX.7})$$

Eritmaning elektroneytral bo'lishi talabiga muvofiq elektrolitning kimyoviy potentsiali μ_2 ionlarning kimyoviy potentsiallari bilan quyidagicha bog'langan:

$$\mu_2 = \nu_{+} \mu_{+} + \nu_{-} \mu_{-} \quad (\text{IX.8})$$

Elektrolitni tashkil qiluvchilarning kimyoviy potentsiallari aktivliklar bilan quyidagicha bog'langan:

$$\begin{aligned} \mu_2 &= \mu_2^0 + RT \ln a_2; \\ \mu_{+} &= \mu_{+}^0 + RT \ln a_{+}; \end{aligned} \quad (\text{IX.9})$$

$$\mu_- = \mu_-^0 + RT \ln a_-;$$

(IX.9) tenglamalarni (IX.8)ga qo'ysak:

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2 = (v_+ \mu_+^0 + v_- \mu_-^0) + RT(v_+ \ln a_+ + v_- \ln a_-) \quad (\text{IX.10})$$

μ_2^0 ning shunday standart holatini tanlaylikki, elektrolit va ionlarning standart kimyoviy potentsiallari orasida (IX.8) ko'rinishdagi munosabat adolatli bo'lsin:

$$\mu_2^0 = v_+ \mu_+^0 + v_- \mu_-^0 \quad (\text{IX.11})$$

(IX.11) tenglamani hisobga olib, qisqartirishlardan so'ng, (IX.10) dan:

$$\ln a_2 = v_+ \ln a_+ + v_- \ln a_- \text{ yoki } a_2 = a_+^{v_+} a_-^{v_-} \quad (\text{IX.12})$$

Alohida ionlarning aktivliklarini tajribadan topib bo'lmaganligi sababli, elektrolit ionlarining o'rtacha aktivligi tushunchasini kiritamiz (kation va anionlar aktivliklarining o'rtacha geometrik qiymati):

$$a_{\pm} = (a_+^{v_+} a_-^{v_-})^{\frac{1}{v}}; \quad v = v_+ + v_- \quad (\text{IX.13})$$

Elektrolit ionlarining o'rtacha aktivligini tajribada aniqlasa bo'ladi. (IX.12) va (IX.13) tenglamalardan:

$$a_2 = a_{\pm}^v \quad (\text{IX.14})$$

Kation va anionlarning aktivligini quyidagi munosabatlar orqali ifodalasa bo'ladi:

$$a_+ = \gamma_+ m_+; \quad a_- = \gamma_- m_- \quad (\text{IX.15})$$

bu yerda: γ_+ va γ_- — kation va anionlarning aktivlik ko'effitsiyentlari; m_+ va m_- — elektrolit eritmasidagi kation va anionlarning molyalligi:

$$m_+ = mv_+ \text{ va } m_- = mv_- \quad (\text{IX.16})$$

a_+ va a_- larning qiymatlarini (IX.15) dan (IX.13) ga qo'ysak,

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm} \quad (\text{IX.17})$$

bu yerda: $\gamma_{\pm}$ — elektrolitning o'rtacha aktivlik ko'effitsiyenti

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-})^{\frac{1}{v}} \quad (\text{IX.18})$$

$m_{\pm}$ – elektrolit ionlarining o'rtacha molyalligi

$$m_{\pm} = (m_+^{v_+} m_-^{v_-})^{\frac{1}{v}} \quad (\text{IX.19})$$

Elektrolitning o'rtacha aktivlik koeffitsiyenti $\gamma_{\pm}$ kation va anionlar aktivlik koeffitsiyentlarining o'rtacha geometrik qiymatini tashkil qiladi; elektrolit ionlarining o'rtacha konsentratsiyasi $m_{\pm}$ esa, kation va anionlar konsentratsiyalarining o'rtacha geometrik qiymatini tashkil qiladi.

(IX.16) dan (IX.19) ga m_+ va m_- larning qiymatlarini qo'ysak,

$$m_{\pm} = m v_{\pm} \quad (\text{IX.20})$$

bu yerda:

$$v_{\pm} = (v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-})^{\frac{1}{v}} \quad (\text{IX.21})$$

Binar bir-bir valentli MA elektrolit uchun (masalan, $NaCl$):

$v_+ = v_- = 1$; $v_{\pm} = (1^1 \cdot 1^1)^{1/2} = 1$; $m_{\pm} = m$ – elektrolit ionlarining o'rtacha molyalligi uning molyalligiga teng.

Binar ikki-ikki valentli MA elektrolit uchun ($MgSO_4$):

$v_+ = (1^1 \cdot 1^1)^{1/2} = (1^2)^{1/2} = 1$; $m_{\pm} = m$.

M_2A_3 elektrolit uchun $[Al_2(SO_4)_3]$: $v_{\pm} = (2^2 \cdot 3^3)^{1/5} = 108^{1/5} = 2,55$;

$m_{\pm} = 2,55m$.

Shunday qilib, umumiy holda, elektrolit ionlarining molyalligi $m_{\pm}$ elektrolitning molyalligi m ga teng emas.

Komponentlarning aktivligini aniqlash uchun eritmaning standart holatini bilish kerak. Eritmadagi erituvchi uchun standart holat sifatida toza erituvchi tanlanadi (1-standard holat):

$$x_1 = 1; a_1 = 1; \gamma_1 = 1 \quad (\text{IX.22})$$

Kuchli elektrolitning eritmadagi standart holati sifatida elektrolit ionlarining konsentratsiyasi 1 ga teng bo'lgan gipotetik eritma tanlanadi (cheksiz suyultirilgan eritma xossalariga ega bo'lgan):

$$m_{\pm} = 1; \lim_{m \rightarrow 0} |\gamma_{\pm,m}| \rightarrow 1; a_{\pm,m} = m_{\pm} = 1; c_{\pm} = 1; \lim_{c \rightarrow 0} |\gamma_{\pm,c}| \rightarrow 1; a_{\pm,c} = c_{\pm} = 1; \quad (\text{IX.23})$$

$$x_{\pm} = 1; \lim_{x \rightarrow 0} |\gamma_{\pm, x}| \rightarrow 1; a_{\pm, x} = x_{\pm} = 1$$

Elektrolit ionlarining o'rtacha aktivligi $a_{\pm}$ va elektrolitning o'rtacha aktivlik koeffitsiyenti $\gamma_{\pm}$ elektrolit konsentratsiyasini ifodalashga bog'liq:

$$a_{\pm, x} = \gamma_{\pm, x} x_{\pm}; \quad a_{\pm, m} = \gamma_{\pm, m} m_{\pm}; \quad (\text{IX.24})$$

$$a_{\pm, c} = \gamma_{\pm, c} c_{\pm}$$

bu yerda:

$$x_{\pm} = v_{\pm} x; \quad m_{\pm} = v_{\pm} m; \quad c_{\pm} = v_{\pm} c \quad (\text{IX.25})$$

Kuchli elektrolit eritmasi uchun

$$a_{\pm, x} = a_{\pm, m} 0,001 M_1 = a_{\pm, c} \frac{0,001 M_1}{\rho_1};$$

$$\gamma_{\pm, x} = \gamma_{\pm, m} (1 + 0,001 m v M_1) = \gamma_{\pm, c} [\rho - 0,001 c (M_2 - v M_1)] \frac{1}{\rho_1},$$

bu yerda: M_1 – erituvchining molyar massasi; M_2 – elektrolitning molyar massasi; ρ – eritmaning zichligi; ρ_1 – erituvchining zichligi; $\gamma_{\pm, x}$ – ratsional aktivlik koeffitsiyenti; $\gamma_{\pm, m}$ va $\gamma_{\pm, c}$ – amaliy o'rtacha aktivlik koeffitsiyenti $\gamma_{\pm, m} \equiv \gamma_{\pm}$ va $\gamma_{\pm, c} \equiv f_{\pm}$, kabi belgilanadi.

IX.7. Kuchli elektrolit eritmalarining elektrostatik nazariyasi

Debay va Hyukkellar tomonidan rivojlantirilgan (1923) kuchli elektrolitlar suyultirilgan eritmalarining elektrostatik nazariyasi elektrolitning o'rtacha aktivlik koeffitsiyentini, kuchli elektrolitlarning elektr o'tkazuvchanligini nazariy hisoblashga imkon berdi hamda ion kuchi qoidasini nazariy asosladi. Bu nazariyada faqat cheksiz suyultirilgan eritmalar uchun adolatli bo'lgan qator taxminlar qilingan:

– ionlarga matematik nuqtalar kabi qaraladi, bu esa ionning xususiy hajmini hisobga olmagan holda suyultirilgan eritmalar uchun mumkin;

– ionlar orasida faqat kulon o‘zaro ta’sirlar hisobga olinadi va boshqa har qanday ta’sirlar (ion-dipol; assotsiatsiyalangan komplekslarning hosil bo‘lishi) inkor etiladi;

– eritmaning dielektrik doimiysi erituvchining dielektrik singdiruvchanligiga nisbatan o‘zgarishi hisobga olinmaydi;

– Bolsman taqsimoti faqat suyultirilgan eritmalar uchun adolatli bo‘lgan holda olinadi;

– elektrostatik ta’sir markaziy ion bilan uning ion atmosferasi orasidagi ta’sir sifatida qaraladi va ion atmosferasi statik deb hisoblanadi;

– ion atmosferasining umumiy zaryadi markaziy atom zaryadiga teng va unga qarama-qarshi.

Debay-Hyukkel chiqargan tenglamadan binar z_+ , z_- valentli elektrolitning o‘rtacha aktivlik koeffitsiyentini hisoblash mumkin:

$$\lg \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A \sqrt{I} \quad (\text{IX.26})$$

bu yerda: $A = 1,825 \cdot 10^6 (\varepsilon T)^{-3/2}$, ε – erituvchining dielektrik singdiruvchanligi; suyultirilgan suvli eritmada 298 K da $\varepsilon = 78,3$; va $A = 0,509$; I – ion kuchi. Eritmadagi ionlar konsentratsiyasi bilan shu ionlar zaryadi kvadrati ko‘paytmasi yig‘indisining yarmiga **eritmaning ion kuchi** deyiladi:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$$

Masalan, 1000 g suvda 0,01 mol CaCl_2 va 0,1 mol Na_2SO_4 erigan bo‘lsa, eritmaning ion kuchi:

$$I = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2 + 0,2 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2) = 0,33$$

Ma’lum elektrolitning eritmadagi aktivlik koeffitsiyenti γ faqat eritmaning ion kuchiga bog‘liq bo‘lib, ionlarning xiliga bog‘liq emas. Eritmaning ion kuchi 0,2 dan kam bo‘lgandagina, ushbu qoidaga rioya qilinadi.

Debay-Hyukkel tenglamasini faqat juda suyultirilgan eritmalar uchun qo'llash mumkin va ushbu tenglama **Debay-Hyukkelning chegaraviy, ya'ni cheksiz suyutirilgan eritma qonunini** ifodalaydi. Debay-Hyukkelning chegaraviy qonuni ion kuchi qoidasini nazariy asoslab beradi: elektrolitning o'rtacha aktivlik koeffitsiyenti (eritmaning berilgan ion kuchida) cheksiz suyultirilgan eritmada doimiy kattalik bo'lib, eritmadagi boshqa elektrolitlarning tabiatiga bog'liq emas.

Konsentratsiya ortishi bilan $\gamma_{\pm}$ ning tajribaviy va (IX.26) tenglama yordamida hisoblangan qiymatlari orasidagi farq kattalashadi.

(IX.26) tenglamadan ko'rinishicha, 298K da suvli eritmalarda $(-\lg \gamma_{\pm}) = f(\sqrt{I})$ bog'liqlik grafigi burchak koeffitsiyenti $z_+ z_- 0,509$ ga teng bo'lgan to'g'ri chiziq bilan ifodalanadi. Aslida, ion kuchi 0,01 dan 0,20 gacha bo'lgan oraliqda, ushbu bog'liqlik egri chiziq bilan ifodalanadi, lekin ushbu egriga koordinata boshidan o'tkazilgan urinmaning burchak koeffitsiyenti nazariy $z_+ z_- 0,509$ qiymat bilan yaxshi kelishadi. Debay-Hyukkel qonuni elektrolitning o'rtacha aktivlik koeffitsiyentining haroratga, erituvchining dielektrik sindiruvchanligiga va ionning zaryadiga bog'liqligini (cheksiz suyultirilgan eritma uchun) qoniqarli darajada ifodalaydi. (IX.26) tenglamani keltirib chiqarishda kiritilgan soddalashtirishlardan biri real markaziy ion nuqtaviy zaryad sifatida qaralganidir. Agar markaziy ionning o'lchamlari hisobga olinsa, o'rtacha aktivlik koeffitsiyenti uchun aniqroq tenglamani olamiz:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{z_+ z_- A \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}} \quad (\text{IX.27})$$

bu yerda: B – suvli eritmalar uchun 298K da $0,33 \cdot 10^8$ ga teng bo'lgan nazariy koeffitsiyent; a – tajribada aniqlanadigan ionning o'rtacha effektiv diametri. (IX.27) tenglama elektrolitning

konsentratsiyasi ortishi bilan aktivlik koeffitsiyenti kamayadigan hol uchun o'rtacha aktivlik koeffitsiyentlari bilan qoniqarli ravishda mos keladi. Ammo (IX.27) tenglama elektrolitning konsentratsiyasi ortishi bilan o'rtacha aktivlik koeffitsiyentining ortishini tushuntira olmaydi.

Elektrolit konsentratsiyasining keng sohasida quyidagi yarim empirik tenglama tajriba bilan qoniqarli natijani beradi:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{z_+ z_- A \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}} + c'I \quad (\text{IX.28})$$

bu yerda: $c'I$ dipol molekulalarining erigan modda ionlari atrofida qutblanishini hisobga olish uchun kiritilgan, c' doimiy koeffitsiyent bo'lib, tajribada aniqlanadi.

Shunday qilib, konsentrlangan eritmalar uchun elektrolitning o'rtacha aktivlik koeffitsiyentini konsentratsiyadan bog'liqligini tajribaviy natijalardan hisoblab topa oladigan aniq nazariya hozirgi kungacha yaratilmagan.

IX.8. Elektrolitik dissotsiatsiylanish nazariyasining qo'llanilishi

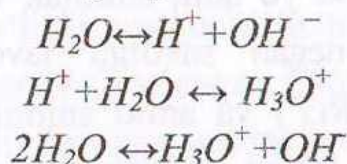
IX.8.1. Ionli reaksiyalar

Arrenius nazariyasiga binoan elektrolit eritmalarda reaksiyalar ionlararo boradi va **ionli reaksiyalar** deyiladi. Ularga faollanish energiyasining yo'qligi xosdir, shuning uchun ularning tezligi juda katta. Ionli reaksiyalarni ifodalashda moddaning eritmadagi holati hisobga olinadi va kuchli elektrolitlar ionlar ko'rinishida, kuchsiz elektrolitlar, noelektrolitlar, gazsimon va qattiq moddalar molekulyar ko'rinishda yoziladi. Masalan, kuchli kislotalarni kuchli asoslar bilan neytrallanish reaksiyalari molekulyar ko'rinishda quyidagicha yoziladi.



Agar ushbu reaksiyalarni ionli ko‘rinishda yozsak, ikkala reaksiya ham bir xil ionlarning $H^+ + OH^-$ ta’sirlashishi ko‘rinishiga keladi. Har qanday kuchli kislotaning kuchli asosda neytrallanishi bir xil issiqlik effekti bilan kuzatilishi mana shunday tushuntiriladi. Ionli reaksiyalar doimo dissotsiatsiyalanishi kam bo‘lgan yoki qiyin eruvchan birikmalar hosil bo‘lishi tomon boradi. Ionli reaksiyalar analitik kimyoda keng ko‘rib chiqiladi.

Amaliyotda ionli reaksiyalar ko‘pincha suvli eritmalarda o‘rganilganligi sababli, suv elektrolit sifatida o‘zining qanday tutishini ko‘ramiz. Ma’lumki, suv juda kichik bo‘lsa ham, o‘lchab bo‘ladigan elektr o‘tkazuvchanlikka ega, bu esa uning dissotsiatsiyalanishi bilan bog‘liqdir:



Barcha keyingi xulosalarni keltirib chiqarishda soddalashtirilgan $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$ tenglamadan foydalanish mumkin.

Suvning dissotsiatsiyalanish darajasi katta emas, taxminan 0,0000001 ni tashkil qiladi. Ammo suvning elektrolitik dissotsiatsiyalanishi juda katta ahamiyatga ega. Ushbu jarayonga massalar ta’siri qonunini qo‘llab, quyidagi

$$\frac{C_{H^+} C_{OH^-}}{C_{H_2O}} = K_D \quad (IX.29)$$

tenglamada yozish mumkin, bu yerda: K_D – suvning dissotsiatsiyalanish konstantasi. Dissotsiatsiyalanmagan suvning konsentratsiyasi C_{H_2O} doimiy va amalda barcha suvning konsentratsiyasiga teng: 55,6 g-mol/l, shuning uchun

$$C_{H^+} C_{OH^-} = 55,6 K_D = K_{H_2O} \quad (IX.30)$$

K_{H_2O} doimiy kattalik bo'lib, suvning ion ko'paytmasi deyiladi. Barcha suvli eritmalarida vodorod ionlari konsentratsiyasini gidroksil ionlari konsentratsiyasiga ko'paytmasi o'zgarmas haroratda doimiy bo'lib, xona haroratida taxminan 10^{-14} ga teng. Neytral eritmalarida $C_{H^+} = C_{OH^-} \approx 10^{-7}$.

IX.8.2. Kislota-asos nazariyalari

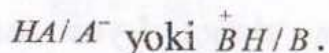
1887-yili Arrenius va Ostvaldlar elektrolitik dissotsiatsiyalanish nazariyasi asosida kislotalarga "eritmada vodorod ionlarini hosil qiluvchi moddalar" deb, asoslarga "eritmada gidroksil ionlarini hosil qiluvchi moddalar" deb ta'rif berishgan. Bu nazariya suvsiz HCl kislota yoki yo'qmi, ammiak va aminlar suvsiz holda asosmi yoki yo'qmi, degan savolga javob bermaydi. Bundan tashqari, alkogolyatlar (RO^-) va amid anioni (NH_2^-) kuchli asoslar bo'lib, ular gidroksil ionini o'zida tutmasligini ham hisobga olmaydi.

1923-yilda Brensted va Laurilar o'zlarining protolitik kislota-asos nazariyasini taklif qildilar. Kislota – o'zidan proton ajratib chiqarish xususiyatiga ega modda (protonning donori), asos – protonni biriktirib olish xususiyati bor modda (protonning akseptori). Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida oksidlovchidan qaytaruvchiga elektron o'tsa, kislota-asos reaksiyasida kislota asosga proton o'tadi. Kislota-asos reaksiyalarida protonning bilvosita roli ta'kidlanib, kislota va asos **protolit** deb, kislota-asos reaksiyasi esa, **protolitik reaksiya** deb ataladi. Reaksiyada kislota va asos bilan bir qatorda, erituvchi molekulasi ham ishtirok etsa, bunday reaksiya **kislota va asosning ionlanishi** deyiladi. Ionlangan kislota va asoslarning protolit eritmalaridagi reaksiyalari

neytrallanish reaksiyasi deyiladi. Agar ionlar erituvchi bilan reaksiyaga kirishsa, bunday reaksiya **solvoliz (gidroliz)** deyiladi.

Erituvchilar kislota va asoslarga nisbatan olganda bir necha guruhga bo'linadi. O'z protonini oson beruvchi erituvchilar (suvsiz CH_3COOH , $CHOOH$, H_2SO_4) **protogen erituvchilar** deyiladi. O'ziga protonni oson biriktirib oladigan erituvchilar (suyuq ammiak, aminlar) **protofil erituvchilar** deyiladi. Proton berish yoki biriktirish xususiyati bo'lmagan erituvchilar (benzol, xlorbenzol, toluol) **aproton erituvchilar** deyiladi. Aproton erituvchilarda kislota ham, asos ham ionlanmaydi, erituvchilarning o'zi ham ionlanmagan bo'ladi. Amfoter yoki amfiproton deb atalgan erituvchilarda ma'lum sharoitda proton biriktirib olish va proton berish xususiyati bo'ladi, ya'ni bunday erituvchilar, sharoitga qarab yo kislota, yoki asos bo'lishi mumkin (masalan, suv, etil spirti). Erituvchi molekulasida bilan solvatlangan proton lioniya ion deb, erituvchi ionlanganda hosil bo'lgan anion **liata** deb ataladi. Lioniya va liata ionlari konsentratsiyalarining ko'paytmasi **avtoprotolizning shartli konstantasi** deyiladi.

Protolitik nazariyaga binoan har bir kislota uchun kamida bitta protonga kam bo'lgan o'zining asosi mos keladi va ular **kislota-asos mezomer juftligi** deyiladi:



Masalan, HNO_3/NO_3^- ; HCl/Cl^- ; HSO_4^-/SO_4^{2-} ; NH_4^+/NH_3 ; H_2O/OH^- ; $C_6H_5OH/C_6H_5O^-$; CH_3NH_2/CH_3NH^+ ; $CH_3NO_2/CH_2NO_2^-$. Gaz holatidagi HCl kislota emas, u suv (asos) ishtirokida kislotaqa aylanadi.

Arrenius nazariyasidan farqli ravishda, molekulalar ham, ionlar ham kislota yoki asos bo'lishi mumkin. Brensted-Lauri nazariyasi proton bermaydigan hamda ko'pgina organik moddalarning kislota yoki asosligini tushuntira olmaydi.

Umumlashgan kislota-asos nazariyasi yoki Lyuis nazariyasiga ko'ra moddalarning kislota-asos xossalari ularning tarkibida vodorod yoki kislorod bo'lishi va erituvchining ta'siriga emas, balki moddalarning tuzilishiga bog'liq:

– asos erkin elektron jufti bor modda bo'lib, juft elektronlar boshqa atomning barqaror elektronlar guruhini tashkil qilishda ishtirok etishi mumkin (elektronga boy birikmalar), masalan, OH^- ; F^- ; CO_3^{2-} ; H_2O ; NH_3 ; N_2H_4 ; $\text{CH}_2=\text{CH}_2$; C_6H_6 .

– kislota atomida barqaror elektronlar guruhini hosil qilish uchun, boshqa atomning erkin juft elektronlaridan foydalana oladigan moddalardir (elektronga taqchil birikmalar), masalan, H^+ ; Li^+ ; Mg^{2+} ; BF_3 ; AlCl_3 ; $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$.

Boshqacha qilib aytganda, kislota juft elektronlar akseptori, asos esa – juft elektronlar donoridir. BF_3 , AlCl_3 , FeCl_3 lar elektroneytral birikmalar, lekin markaziy atomlar B , Al , Fe dagi elektron taqchillik shundan iboratki, ular atrofida barqaror 8 ta (oktet) elektron qobiq o'rniga 6 ta (sektet) elektron qobiq mavjuddir. Shuning uchun, ular reaksiyalarda o'ziga yana ikkita elektron biriktirib olishga harakat qiladi va shuning uchun kislotali xossa namoyon qiladi.

Organik moddalarning kislotali yoki asosli xususiyatlari to'g'risida gap ketganda ularga **Lyuis nazariyasi** ko'proq mos keladi. "Kislotalilik" va "asoslilik" tushunchalari nisbiy tushunchalar bo'lib, kislotalilik asos ishtirokida namoyon bo'ladi. Demak, moddaning kislota yoki asos bo'lishi uni o'rab turuvchi moddalar xususiyatiga bog'liq. Amfoter xossaga ega bo'lgan suv ammiakka nisbatan kislota, sulfat kislotaga nisbatan asosdir.

Shunday qilib, Lyuis nazariyasiga ko'ra, faqat protonli moddalargina emas, balki protonsiz – aproton moddalar ham kislota

bo'la olishi mumkin, bu esa "kislota" tushunchasini kengaytirdi va umumlashtirdi.

Toshkent davlat universiteti "Fizikaviy kimyo" kafedrasining mudiri bo'lib ishlagan (1935-1944) M.I.Usanovich ham o'zining kislota-asos nazariyasini yaratgan. Usanovich nazariyasi proton va aproton kislota-asos nazariyalarini o'z ichiga oldi va "kislota" hamda "asos" tushunchalarini yanada umumlashtirdi. Usanovich nazariyasi kislota bilan asoslarning birikib, tuz hosil qilishiga asoslangan:

– kislota – kation berish va anion biriktirib olish xususiyati bor modda;

– asos – anion berish va kation biriktirib olish xususiyati bor modda.

Yuqoridagi fikrlarga ko'ra, oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari ham kislota-asos reaksiyalarining bir turidir.

Shuni ta'kidlash lozimki, suvli eritmalarini o'rganayotganda klassik tushunchalar bilan chegaralansa bo'ladi. Bunda $C_{H_3O^+} > C_{OH^-}$ bo'lgan eritmalar kislotali, $C_{OH^-} > C_{H_3O^+}$ bo'lganda esa, ishqoriy hisobalanadi. Eritmalarning kislotali xossalarini Serensen vodorod ko'rsatkichi pH orqali ifodalashni taklif qilgan:

$$pH = -\lg C_{H^+} \quad (IX.31)$$

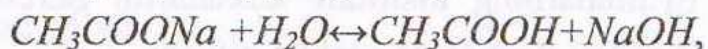
Vodorod ko'rsatkich $pH < 7$ bo'lganda eritmalar kislotali, $pH > 7$ bo'lganda ishqoriy va $pH = 7$ da neytral bo'ladi. (IX.31) tenglamani suyultirilgan eritmalarga qo'llasa bo'ladi. Konsentratsiyasi yuqori bo'lgan kislota va asoslarning eritmaları uchun $pH = -\lg a_{H^+}$ tenglama qo'llaniladi, bu yerda a_{H^+} – vodorod ionlarining aktivligi.

Sharoitlarga bog'liq ravishda kislota va ishqoriy xossalarni namoyon qiluvchi amfolitlar katta ahamiyatga ega. Bunday elektrolitlarning amfoterlik xossalari ularning molekulalari muhit-

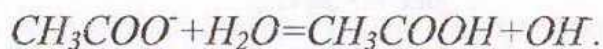
ning pH iga bog'liq ravishda turli ionlarga dissotsiatsiyanishi bilan bog'liq (masalan, $Zn(OH)_2$) yoki amfolit molekulasi o'zida ikkita funksional guruh bo'lib, ulardan biri kislotali, ikkinchisi esa, asosli xossalarga ega bo'ladi (masalan, aminokislotalar).

IX.8.3. Tuzlarning gidrolizi

Suvning elektrolitik dissotsiatsiyanishi qator muhim natijalarga olib keladi. Bunda paydo bo'ladigan H^+ va OH^- ionlari tuzlarning ionlari bilan ta'sirlashishi mumkin, buning natijasida kislota va asoslar hosil bo'ladi. Tuzlarning suv bilan bunday kislota va asoslar hosil qilib ta'sirlashuvi **gidroliz** deyiladi. Bu jarayon neytrallanish reaksiyasiga teskaridir. Kuchli kislota va kuchsiz asos, kuchsiz kislota va kuchli asos hamda kuchsiz kislota va kuchsiz asoslardan tashkil topgan tuzlar gidrolizlanadi. Faqat kuchli kislota va kuchli asoslardan tashkil topgan (masalan, $NaCl$) tuzlar gidrolizlanmaydi. Misol uchun, kuchsiz kislota va kuchli asosdan tashkil topgan tuzning gidrolizini ko'rib chiqamiz. Molekulyar ko'rinishda ushbu jarayon quydagicha yoziladi:



ionli ko'rinishda



Ko'rinish turibdiki, gidroliz natijasida eritmada gidroksil ionlari to'planadi, shu sababli eritmaning reaksiyasi ishqoriy bo'ladi. Ushbu reaksiyaga massalar ta'siri qonunini qo'llasak,

$$\frac{C_{CH_3COOH} C_{OH^-}}{C_{CH_3COO^-}} = K_G \quad (IX.32)$$

bu yerda: K_G **gidroliz konstantasi** deyiladi. (IX.32) tenglama chap tarafining maxrajiga C_{H_2O} ham kirishi kerak edi, lekin C_{H_2O} doimiy bo'lgani uchun uni K_G ning ifodasiga kiritiladi. K_G bilan K_D quyidagicha bog'langan:

$$K_G = \frac{K_{H_2O}}{K_D K'_D} \quad K_G = \frac{K_{H_2O}}{K_D}; \quad K_G = \frac{K_{H_2O}}{K'_D};$$

bu yerda: K_D – kuchsiz kislotaning dissotsiatsiyalanish konstantasi;
 K'_D – kuchsiz asosning dissotsiatsiyalanish konstantasi.

Amaliyotda, odatda, gidroliz darajasi hisoblanadi, u gidrolizlangan molekulalar miqdorining erigan modda molekulalarining umumiy miqdoriga nisbatiga teng.

IX.8.4. Bufer aralashmalar

Ko'pgina reaksiyalar uchun eritmalarning vodorod ko'rsatkichi qiymatini doimiy qilib ushlab turish muhimdir, chunki u jarayonning yo'nalishini va aylanish darajasini belgilaydi, masalan, oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida. Vodorod ko'rsatkichi, ayniqsa, inson, hayvon va o'simlik organizmlaridagi fiziologik jarayonlar uchun katta ahamiyatga ega. Ko'pgina fermentativ jarayonlar ma'lum pH lardagina normal ravishda boradi. Shu sababli, pH ning qiymati deyarli o'zgarmas bo'lib turuvchi eritmalar tayyorlash juda muhim. Bunday eritmalar **bufer aralashmalar** deyiladi. Bufer aralashmalar kislotali va asosli bo'ladi. Kislotali bufer aralashmalar kuchsiz kislota va uning kuchli asos bilan hosil qilgan tuzidan iborat bo'lsa, asosli aralashmalar kuchsiz asos va uning kuchli kislota bilan hosil qilingan tuzidan (masalan, NH_4OH va NH_4Cl) iborat bo'ladi.

CH_3COOH va CH_3COONa dan iborat aralashmani ko'rib chiqamiz. Natriy atsetati kuchli elektrolit bo'lib, deyarli to'liq ionlarga dissotsiatsiyalanadi. Sirka kislotasi kuchsiz elektrolit. Bir xil CH_3COO^- ionlarni beruvchi tuz ishtirokida sirka kislotasi kuchsiz dissotsiatsiyalanadi, chunki bir xil ionlar tutuvchi kuchli elektrolit kuchsiz elektrolitning dissotsiatsiyalanishini bosadi. CH_3COOH ning dissotsiatsiyalanish reaksiyasi quydagicha boradi:



Massalar ta'siri qonuniga binoan

$$\frac{C_{CH_3COO^-} C_{H^+}}{C_{CH_3COOH}} = K_D \quad (IX.33)$$

Bundan:

$$C_{H^+} = K_D \frac{C_{CH_3COOH}}{C_{CH_3COO^-}} \quad (IX.34)$$

Ammo C_{CH_3COOH} ning konsentratsiyasi, ushbu kislotaning analitik konsentratsiyasiga teng, chunki u juda kam dissotsiatsiyanadi. $C_{CH_3COO^-}$ ning qiymati esa, tuzning analitik konsentratsiyasiga teng, chunki tuz eritmada to'liq dissotsiatsiyanadi, shu sababli:

$$C_{H^+} = K_D \frac{[kislota]}{[tuz]} \quad (IX.35)$$

bu yerda: $[kislota]$ va $[tuz]$ – moddalarning analitik konsentratsiyalari.

Bundan:

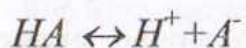
$${}_pH = {}_pK_D + \lg[tuz] - \lg[kislota] \quad (IX.36)$$

Oxirgi tenglamadan kislotali bufer tuzlarning pH ini oson hisoblash mumkin. Asosli bufer eritmalar uchun ham xuddi shunday ifodani keltirib chiqarish mumkin. Unga asosning pK si va uning konsentratsiyasi kiradi. (IX.34) tenglamadan ma'lum tarkibli bufer aralashmalarda pH deyarli o'zgarmas ekanligi kelib chiqadi. Haqiqatan ham agar aralashmani bir necha barobar suyultirsak, kislota va uning tuzi konsentratsiyalari kamayadi, ammo ularning nisbati o'zgarmas qoladi, suyultirishda K_D ning qiymati ham juda kam o'zgaradi, shu sababli aralashmaning pH i deyarli o'zgarmaydi. Bufer aralashmalarning pH i ularga kuchli kislota va ishqorlarni qo'shganda ham kam o'zgarishini ta'kidlab o'tish lozim.

Bunday aralashmalarning bufer ta'siri ularning bufer hajmi bilan tavsiflanadi. 1 litr bufer aralashmaning pH ni bir-birlikka o'zgartirish uchun unga qo'shish zarur bo'lgan asosning $g\text{-ekv}$ lari qiymatiga **bufer hajm** deyiladi. Agar $[kislota]=[tuz]$ bo'lsa, bufer hajm maksimal bo'ladi. Bufer aralashmalar fiziologiyada katta ahamiyatga ega. Organizmdagi ko'pgina eritmalar (qon plazmasi, tupuk, oshqozon shirasi) o'zida bufer aralashmalar tutganligi sababli ulardagi muhitning pH i doimiy bo'lib turadi. Masalan, qon plazmasi uchta bufer aralashmani tutadi: oqsilli, karbonatli va fosfatli.

IX.8.5. Indikatorlar nazariyasi

Elektrolitik dissotsiatsiylanish nazariyasidan ko'pgina muhim xulosalar kelib chiqadi. Ulardan biri Ostvald yaratgan **indikatorlar nazariyasidir**. Indikatorlar ekvivalent nuqta yaqinida o'zining rangini o'zgartiruvchi moddalardir. Shuning uchun neytrallanish usulida muhitning pH ga bog'liq ravishda o'zining rangini o'zgartiruvchi moddalar indikatorlar bo'ladi. Dissotsiatsiylanmagan molekulalarning rangi dissotsiatsiylanish natijasida hosil bo'lgan ionlarning rangidan farq qiluvchi kuchsiz elektrolitlar xuddi shunday indikator bo'la olishini Ostvald ko'rsatib bergan. Kislotali HA indikatorlarni ko'rib chiqaylik:



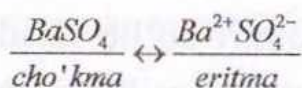
Massalar ta'siri qonuniga binoan $\frac{C_{H^+} C_{A^-}}{C_{HA}} = K_D$

Agar dissotsiatsiylanmagan HA molekulalar eritmani qizil rangga, A^- anionlar esa, sariq rangga bo'yasa, u holda kislotali muhitda eritma qizil bo'ladi (molekulalarning ko'pi HA ko'rinishda), ishqoriy muhitda esa eritma sariq rangni oladi (molekulalarning ko'pi ionlarga ajraladi). Ostvaldning indikatorlar nazariyasi titrlash uchun mos keluvchi indikatorlarni tanlash

(ekvivalent nuqtadagi pH ni bilgan holda) hamda turli indikatorlar uchun titrlash xatosini hisoblash imkoniyatini beradi.

IX.8.6. Eruvchanlik ko'paytmasi

Kam eruvchan elektrolitning, masalan, $BaSO_4$ ning to'yingan eritmasini ko'rib chiqamiz. Ushbu eritmada quyidagi geterogen muvozanat o'rnatiladi:



Massalar ta'siri qonuni bo'yicha

$$a_{Ba^{2+}} a_{SO_4^{2-}} = L_{eruvchanlik} \quad (IX.37)$$

$T=const$ bo'lganda $BaSO_4$ ning cho'kmadagi aktivligi doimiy bo'ladi. L eruvchanlik doimiy kattalik bo'lib, **ionlar aktivliklari-ning ko'paytmasi** deyiladi. (IX.37) tenglama o'zgarmas haroratda to'yingan eritmadagi ionlar aktivliklarining ko'paytmasi doimiy kattalik ekanligini ko'rsatadi. Kam eruvchan birikmalar uchun to'yingan eritmalarda ionlar konsentratsiyalari kichik ekanligini nazarda tutib, (IX.37) tenglamadagi aktivliklarni konsentratsiyalarga almashtirish mumkin:

$$C_{Ba^{2+}} C_{SO_4^{2-}} = L_{eruvchanlik} \quad (IX.38)$$

$L_{eruvchanlik}$ kattaligi moddaning eruvchanligi bilan bevosita bog'langanligi tufayli, u ko'pincha **eruvchanlik ko'paytmasi** ham deyiladi. Haqiqatdan ham agar elektrolitning eruvchanligini S orqali belgilasak va to'yingan eritmalarda kam eruvchan elektrolitlarning to'liq dissotsiatsiyalanganligini hisobga olsak, quyidagicha yozish mumkin: $C_{Ba^{2+}} C_{SO_4^{2-}} = S^2 = L_{eruvchanlik}$

Bundan

$$S = \sqrt{L_{eruvchanlik}} \quad (IX.39)$$

ekanligi kelib chiqadi.

Keltirilgan tenglamalar faqat binar elektrolitlar uchun adolatlidir. Ammo v ta ionlarga ajraladigan elektrolitlar uchun ham bunday ifodalarni keltirib chiqarish qiyinchilik tug'dirmaydi. Eruvchanlik ko'paytmasini hamda uning eruvchanlik bilan aloqasini bilgan holda massaviy analizning qator masalalarini yechish mumkin.

IX.9. Elektrolit eritmalarining elektr o'tkazuvchanligi

Elektrolit eritmasidagi ionlar tartibsiz harakatda bo'ladi. Eritma orqali elektr toki o'tkazilganda ionlarning harakati tartiblashib, ular katod va anod tomon yo'naladi va elektr zaryadini tashib, eritmaning elektr o'tkazishiga sabab bo'ladi. Elektrolit eritmasidan o'zgarmas tok o'tkazilgan taqdirda **elektroliz hodisasi** sodir bo'ladi.

Birinchi tur o'tkazgichlarda, ya'ni metallarda, elektr toki elektronlarning manfiy qutbdan musbat qutbga o'tkazgich bo'ylab yo'nalgan harakati natijasida tashib o'tiladi. Ikkinchi tur o'tkazgichlar – elektrolit eritmalarida esa, elektr toki ionlarning harakati tufayli tashib o'tiladi. Anionlar elektr maydoni ta'sirida musbat zaryadlangan elektrodga – anodga, kationlar esa manfiy zaryadlangan elektrodga – katodga harakat qiladilar.

IX.9.1. Elektr toki haqida umumiy tushunchalar

Ideal komponentli elektr zanjirida o'zgarmas tok o'tayotgandagi hodisalarni ifodalash uchun zaryad – Q , tok kuchi – I , kuchlanish – U va qarshilik – R kabi kattaliklar kiritilgan. O'zgarmas elektr toki uchun ideal sig'im C cheksiz qarshilik bo'lib xizmat qiladi, ideal induktivlik L esa, cheksiz kichik qarshilik bo'ladi. Elektr tokining fundamental qonuni Om qonunidir: $E=IR$. Sig'im

yoki kondensatorlar o'zgaras tok uchun cheksiz katta qarshilik bo'lib xizmat qiladi, ammo ushbu sig'imlar vaqt o'tishi bilan o'zgaruvchan tokni o'tkazib yuboradi, bu holda ushbu sig'imlar sig'im qarshiligini namoyon qiladi.

Zanjirning induktiv elementi o'zgaruvchan tokka qarshilik ko'rsatadi. Zanjirning induktiv elementi yoki induktivlik g'altagi, magnit maydon kabi, elektr tokining oqimi natijasida hosil bo'layotgan energiyani yig'adi. Yig'ilgan energiya tokning har qanday o'zgarishiga qarshilik ko'rsatadi, chunki tokning o'zgarishi magnit maydonning o'zgarishiga olib keladi. Induktiv elementdagi magnit maydoni kattaligini bir onda o'zgartirish mumkin bo'lmagan masaladir, chunki ushbu elementga cheksiz katta potentsiallar farqi ta'sir etishi kerak bo'ladi.

Har qanday elektr zanjiri impedans bilan tavsiflanadi: impedans omik qarshilik (yoki aktiv qarshilik), sig'im va induktiv qarshiliklarning yig'indisiga teng. Omik qarshilik o'zgaruvchan toklar yoki o'zgaras toklar o'tayotganda ham kuzatiladi. Zanjirdan o'tayotgan tok signallarining chastotasi ortgan sari sig'im qarshiligi kamayadi, induktiv qarshilik, aksincha, ortadi.

IX.9.2. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik

Elektr tokini o'tkazish qobiliyati qarshilik yoki elektr o'tkazuvchanliklar bilan xarakterlanadi. Har qanday o'tkazgichning qarshiligi uning uzunligiga l to'g'ri proporsional va yuzasiga S teskari proporsionaldir:

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (\text{IX.40})$$

bu yerda: ρ solishtirma qarshilik bo'lib, o'tkazgichning uzunligi va yuzasi bir birlikka teng bo'lganda R ga teng.

Elektr o'tkazuvchanlik qarshilikka teskari bo'lgan kattalikdir:

$$\omega = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \alpha \cdot \frac{S}{l} \quad (\text{IX.41})$$

Elektr o'tkazuvchanlik ω simenslarda o'lchanadi ($1 \text{ Sm} = 1 \text{ Om}^{-1}$).

Solishtirma qarshilikka ρ teskari bo'lgan kattalik **solishtirma elektr o'tkazuvchanlik** α deyiladi va u yuzasi 1 sm^2 va 1 sm masofada joylashtirilgan 2 ta parallel elektrodlar orasidagi 1 sm^3 hajmli eritmaning elektr o'tkazuvchanligiga teng bo'ladi:

$$\alpha = \frac{1}{\rho} (\text{Om}^{-1} \text{sm}^{-1} \text{ yoki } \text{Sm} \cdot \text{sm}^{-1}) \quad (\text{IX.42})$$

Om qonuniga binoan, o'tkazgichdan o'tayotgan tokni quyidagicha ifodalash mumkin:

$$I = \frac{U}{R} = U\omega = U \alpha \frac{S}{l} \quad (\text{IX.43})$$

va bu holda,

$$\frac{I}{S} = j = \alpha \frac{U}{l} \quad (\text{IX.44})$$

bu yerda: $j = I/S$ – tok zichligi (A/sm^2), U/l – maydon kuchlanganligi (V/sm).

Elektr maydonning kuchi ta'sir qilguncha eritmadagi ionlar xaotik issiqlik harakati holatida bo'ladilar. Maydon ta'sirida ionlar harakati yo'nalgan holatga keladi. Bu harakatning tezligi maydon kuchlanganligiga proporsional bo'ladi:

$$U_{\text{yo'nalgan}} = u \cdot U/l,$$

bu yerda: u – ionning elektr harakatchanligi deyiladi va u maydon kuchlanganligi bir birlikka teng bo'lgandagi ionning harakat tezligiga tengdir.

Kation va anionlar tashib o'tayotgan tokning zichligi ularning zaryadiga z , konsentratsiyasiga $C(\text{mol/sm}^3)$ va yo'nalgan harakat tezligiga $u \cdot U/l$ proporsionaldir.

$$j_+ = z_+ C_+ u_+ \frac{U}{l} F; \quad j_- = z_- C_- v_- \frac{U}{l} F \quad (\text{IX.45})$$

bu yerda: F – Faradey soni; u_+ va v_- – kation va anionlarning harakatchanligi.

Ikki xil ishoradagi ionlarning umumiy zichligi ($z_+c_+ = z_-c_- = z_i c_i$ bo'lgani uchun)

$$j = j_+ + j_- = z_i C_i \frac{U}{l} F(u_+ + v_-) \quad (\text{IX.46})$$

ga teng bo'ladi.

(IX.44) va (IX.46) tenglamalarni solishtirib, eritmaning solishtirma elektr o'tkazuvchanligini keltirib chiqaramiz:

$$\kappa = z_i C_i F(u_+ + v_-) \quad (\text{IX.47})$$

Kuchli elektrolitlar eritmalarida to'liq dissotsiatsiyalanadi (konsentratsiya juda katta bo'lmagan taqdirda), shuning uchun har qaysi ishorali ionlarning konsentratsiyasini S (molyar) orqali ifodalashimiz mumkin: $S_i = v_i S / 1000$, bu yerda: v_i – elektrolit molekulasidagi ayni ishorali ionlarning soni.

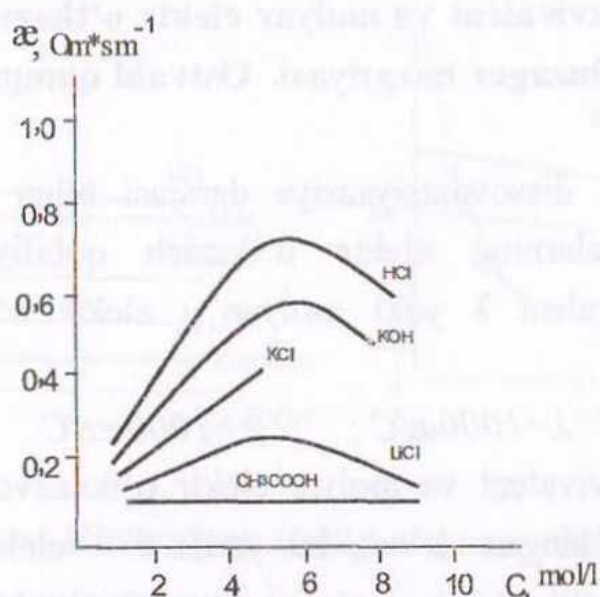
Demak,

$$\kappa = z_i v_i C F(u_+ + v_-) / 1000 = z C F(u_+ + v_-) / 1000 \quad (\text{IX.48})$$

bu yerda: $z_i v_i = z - l$ mol dagi g -ekv soni. (IX.48) tenglamadan shunday xulosa chiqarish mumkin: kuchli elektrolitning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi elektrolitning konsentratsiyasiga va ionlarning harakatchanligiga bog'liq.

Konsentratsiya ortishi bilan ionlar o'rtasidagi elektrostatik ta'sirlar natijasida ularning harakatchanligi kamayadi. Bu ta'sirlar solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning konsentratsiyaga bog'liqlik grafigida maksimumlar paydo bo'lishiga olib keladi (IX.1-rasm). Konsentratsiya kam bo'lganda ionlar orasidagi masofa katta bo'ladi, elektrostatik ta'sirlar kuchsiz va konsentratsiya ortishi bilan solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning qiymati ko'payadi. Konsentratsiya yanada ko'paytirilganda ionlararo ta'sir kuchayadi va ionlarning harakatchanligi konsentratsiya ortishiga nisbatan ko'proq kamayib ketadi. Kuchsiz elektrolitlar qutbli erituvchilarda

eritilganda (dielektrik o'tkazuvchanligi katta bo'lgan) ham molekulalarning bir qismi dissotsiatsiyanmaydi. Kuchsiz elektrolitlarning dissotsiatsiyanish darajasi (ionlarga ajralgan molekulalarning sonini eritilgan molekulalarning umumiy soniga nisbati) konsentratsiyaga bog'liqdir. Konsentrlangan eritmalarda $\alpha \ll 1$ bo'ladi va konsentratsiya $C \rightarrow 0$ intilganda $\alpha \rightarrow 1$.



IX.1-rasm. Kuchli va kuchsiz elektrolitlar solishtirma elektr o'tkazuvchanligining elektrolit konsentratsiyasiga bog'liqligi

(IX.47) tenglamadagi C_i o'rniga uning $C_i = \alpha_i C / 1000$ qiymatini qo'ysak, kuchsiz elektrolitlar uchun solishtirma elektr o'tkazuvchanlik tenglamasini keltirib chiqaramiz:

$$\alpha = z_+ v_+ \frac{\alpha C F (u_+ + v_-)}{1000} = z \frac{\alpha C F (u_+ + v_-)}{1000} \quad (\text{IX.49})$$

Kuchsiz elektrolit eritmalarida ionlarning konsentratsiyasi kam, orasidagi masofa esa katta bo'lganligi sababli ionlararo elektrostatik ta'sirlar bo'lmaydi. Shuning uchun ionlarning harakatchanligi eritmaning konsentratsiyasiga bog'liq emas. (IX.49) tenglamadan ko'rinib turibdiki, kuchsiz elektrolitlarning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi αC ko'paytmasiga bog'liq. Eritmaning konsentratsiyasi unchalik katta bo'lmaganda konsentratsiya ortib

borishi bilan αC ko'paytmaning qiymatlari ko'payadi va solishtirma elektr o'tkazuvchanlik ortadi. Lekin yuqori konsentratsiyalarda bu ko'paytma kamayadi va shu sababli, kuchsiz elektrolitlarning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi, xuddi kuchli elektrolitlardagi kabi, maksimal qiymatga yetgandan so'ng kamayadi.

IX.9.3. Ekvivalent va molyar elektr o'tkazuvchanlik.

Onzager nazariyasi. Ostvald qonuni

Elektrolitik dissotsiatsiyaasiya darajasi bilan bog'liq bo'lgan elektrolit eritmalarning elektr o'tkazish qobiliyatini tavsiflash uchungina ekvivalent λ yoki molyar μ elektr o'tkazuvchanliklar qo'llaniladi:

$$\lambda = 1000\alpha/C; \quad \mu = 1000\alpha z/C$$

Demak, ekvivalent va molyar elektr o'tkazuvchanliklar o'zaro quyidagicha bog'langan $\mu = z\lambda$, bu yerda z – elektrolit molekulasidagi *g-ekv* lar soni.

Elektrolit eritmasida har bir ion atrofida ion atmosferasining bo'lishi ionlarning tormozlanishiga olib keladi:

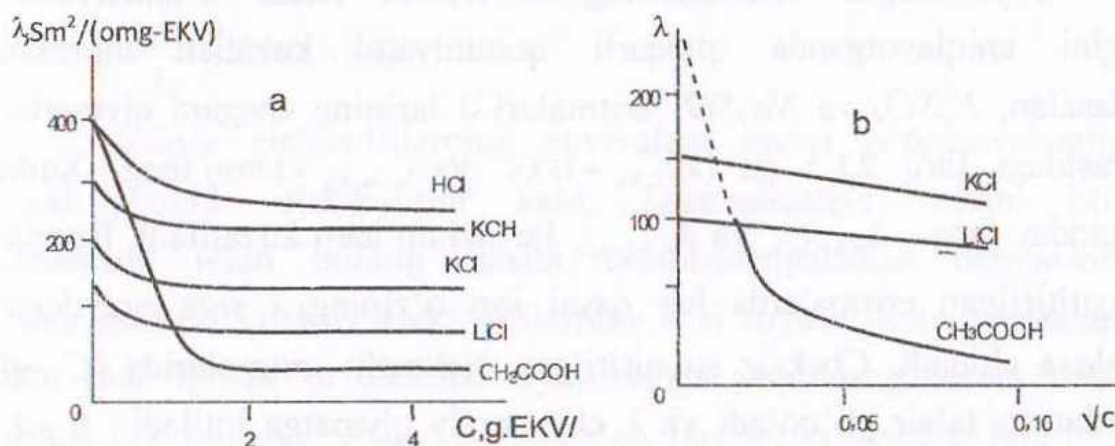
- ion atmosferasining ionga qarama-qarshi tomonga harakati elektroforetik (yoki katoforetik) tormozlanishni keltirib chiqaradi;

- ionning orqasidagi ion atmosferasida ortiqcha miqdorda qarama-qarshi zaryadning bo'lishi relaksatsion tormozlanishga olib keladi. Relaksatsion tormozlanish asimmetrik effekt ham deyiladi: har qanday ion harakatlanayotganda uning ion atmosferasi sferik simmetriyasi buziladi.

Harakatlanayotgan ion atrofidagi mavjud ion atmosferasining tarqalishi va yangi atmosferaning hosil bo'lishi bir onda sodir bo'lmaydi, uning tiklanishi uchun relaksatsiya vaqti talab qilinadi. Natijada, harakatdagi ionning oldida ion atmosferasi tashkil topishga, orqasida esa, to'la buzilishga ulgurmaydi. Shu sababli,

harakatlanayotgan ionning oldidagi qarama-qarshi zaryadning zichligi biroz kamroq, orqasida esa yuqoriroq bo'ladi. Bu relaksatsion tormozlanishga olib keladi.

Eritmaning konsentratsiyasi ortishi bilan kuchli elektrolitlarda ionlar harakatchanligining va ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning kamayishiga relaksatsion tormozlanish sababdir (IX.2-rasm).



IX.2-rasm. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning konsentratsiyaga (a) va $\sqrt{c}$ (b) bog'liqligi

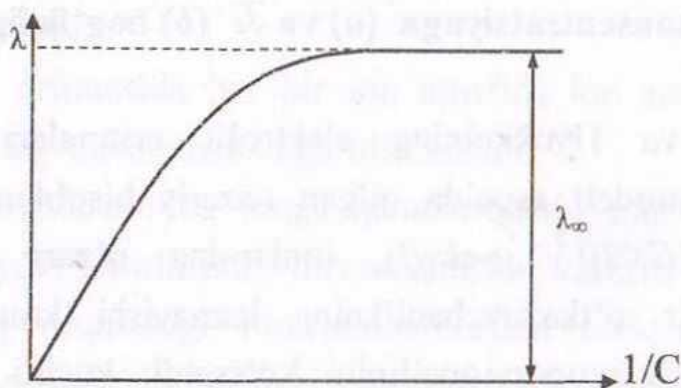
Debay va Hyukkelning elektrolit eritmaları tuzilishining elektrostatik modeli asosida qilgan nazariy hisoblari suyultirilgan eritmalarda ($C < 10^{-2}$ g-ekv/l), ionlarning o'zaro tormozlanishi sababli, elektr o'tkazuvchanlikning kamayishi konsentratsiyaning kvadrat ildiziga proporsionalligini ko'rsatdi: kuchli elektrolitlarda $\lambda = f(\sqrt{C})$ bog'lanish to'g'ri chiziq bilan ifodalanadi. Bu bog'lanishni ifodalovchi tenglama

$$\lambda = \lambda_{\infty} - a\sqrt{C}$$

ko'rinishga ega, bu yerda: a — erituvchi tabiatiga, dielektrik singdiruvchanligiga, qovushqoqligiga, elektrolit tabiatiga va haroratga bog'liq bo'lgan o'zgarmas son. Elektroforetik va relaksatsion tormozlanishlarning elektr o'tkazuvchanlikka ta'sirini

ko'rsatadigan Debay va Hyukkelning ifodasiga Onzager nazariyasida aniqliklar kiritilgan va elektroforetik effekt uchun $\epsilon_e \sqrt{C}$ va relaksatsion effekt uchun $\epsilon_p \lambda_\infty \sqrt{C}$ ifodalarni hamda ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning konsentratsiyaga bog'liqligi uchun $\lambda = \lambda_\infty - (\epsilon_s + \epsilon_p \lambda_\infty) \sqrt{C}$ ifoda keltirib chiqarilgan.

Suyultirilgan eritmalarning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligini aniqlayotganda qiziqarli qonuniyatni kuzatish mumkin. Masalan, K_2SO_4 va Na_2SO_4 eritmaları λ larining chegara qiymatlari orasidagi farq 23,5 ga ($\lambda_{\infty, K_2SO_4} = 153,4$ va $\lambda_{\infty, Na_2SO_4} = 129,9$) teng. Xuddi shunday farq $\lambda_{\infty, K_2Cr_2O_7}$ va $\lambda_{\infty, Na_2Cr_2O_7}$ lar uchun ham kuzatiladi. Bundan suyultirilgan eritmalarida har qaysi ion o'zining λ sig a ega degan xulosa chiqadi. Cheksiz suyultirilgan elektrolit eritmalarida ($C \rightarrow 0$) ionlararo ta'sir yo'qoladi va λ chegaraviy qiymatga intiladi: $\lambda \rightarrow \lambda_\infty$ (IX.3-rasm). Kolraush qonuniga binoan $\lambda_\infty = \lambda_+ + \lambda_-$ bu yerda: λ_+ va λ_- — kation va anionlarning harakatchanligi.



IX.3-rasm. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning $1/C$ ga bog'liqligi

Kuchli elektrolitlarda $f_\lambda = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ elektr o'tkazuvchanlik ko'effitsiyenti deyiladi. Kuchli elektrolitlar konsentrlangan eritmalarida ham yuqori λ ga ega. Konsentratsiya ortishi bilan λ ning

qiymatlari ionlar harakatchanligining kamayishiga bog'liq ravishda kamayadi.

Kuchsiz elektrolitlar eritmalarida ionlararo ta'sirlar kuchsiz bo'ladi va har qanday konsentratsiyada ionlar bir-biridan erkin harakatlanadi. Kuchsiz elektrolitlar uchun $\lambda = f(C)$ bog'liqligi amalda dissotsiatsiyaning darajasining o'zgarishi bilan ifodalanadi: $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$ yoki $\lambda = \alpha \lambda_{\infty}$.

Kuchsiz elektrolitlarning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi, xuddi kuchli elektrolitlar kabi, konsentratsiya ortishi bilan kamayadi, lekin buning sababi dissotsiatsiyaning darajasining kamayishidir. Kuchsiz elektrolitlarning λ si suyultirilgan eritmalarda ham juda kichik va cheksiz suyultirishga yaqinlashgan sari keskin ortadi (IX.3-rasm): $C \rightarrow 0$ da $\lambda \rightarrow \infty$ ga intiladi. $\lambda = f(\sqrt{C})$ bog'liqlik kuchsiz elektrolitlarda chiziqli emas, lekin kichik konsentratsiyalarda $\lambda = f(\sqrt{\alpha C})$ bog'lanish chiziqli bo'ladi.

Massalar ta'siri qonuniga binoan konsentratsiya bilan dissotsiatsiyaning darajasi orasidagi (IX.4) munosabatni keltirib chiqargan edik. Agar $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$ ekanligini hisobga olsak va

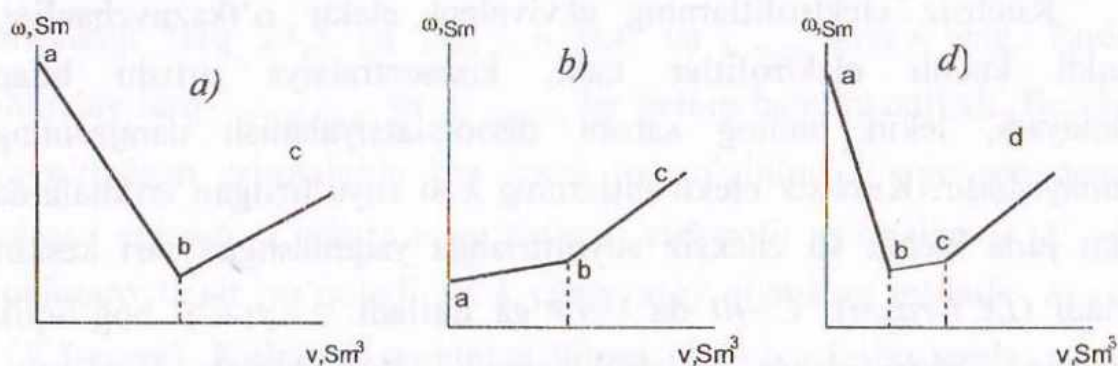
konsentratsiyani $V = \frac{1}{C}$ suyultirish bilan ifodalasak, $K = \frac{\lambda_{\infty}^2}{\lambda_{\infty} V (\lambda_{\infty} - \lambda_0)}$

Ostvaldning suyultirish qonuni tenglamasini ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik orqali ifodasini keltirib chiqaramiz.

IX.9.4. Konduktometrik titrlash

Bu usul bilan rangli yoki loyqa eritmalaridagi elektrolit konsentratsiyasini aniqlash va indikator tanlash qiyin bo'lgan hollarda kislotalar aralashmasini titrlash mumkin. Titrlash natijasida bir turli ionlarning ikkinchi turli ionlarga almashinishi elektr

o'tkazuvchanlikning o'zgarishiga olib keladi va bu o'zgarish ekvivalent nuqtani aniqlashga imkoniyat yaratadi. Masalan, HCl kislotasini $NaOH$ ishqori bilan titrlaganimizda vodorod ionlarining o'rnini harakatchanligi kamroq bo'lgan natriy ionlari egallaydi, chunki vodorod ionlari gidroksil ionlari bilan deyarli dissotsiatsiyalanmaydigan suvni hosil qiladi. Eritmadagi barcha H^+ ionlarning OH^- ionlari bilan to'la neytrallanishi kuzatilmaguncha eritmaning elektr o'tkazuvchanligi kamayib boradi (IX.4, a-rasm).



IX.4-rasm. Kislotalarni kuchli asos bilan konduktometrik titrlashda elektr o'tkazuvchanlikning o'zgarishi:

a) kuchli kislotaning eritmasi; b) kuchsiz kislotaning eritmasi; d) kuchli va kuchsiz kislotalar aralashmasi; V – titrlash uchun ketgan ishqorning hajmi

Eritmaga ishqor quyishni yana davom ettirganimizda N^+ ionlarining o'rnini egallagan Na^+ ionlari va ayniqsa, OH^- ionlari hisobiga elektr o'tkazuvchanlik yana ortib boradi. Lekin OH^- ionlarining elektr o'tkazuvchanligi H^+ ionlarining elektr o'tkazuvchanligidan kichik ($\lambda_{OH^-} < \lambda_{H^+}$) bo'lganligi sababli, ekvivalent nuqtadan keyingi (bc) elektr o'tkazuvchanlikning ortib borishi, uning (ab) qismidagi elektr o'tkazuvchanlikning kamayib borishidan sekinroq bo'ladi (bc chiziq ab chiziqdan yotiqroq ko'rinishga egadir).

Kuchsiz kislotani kuchli asos bilan titrlaganda (IX.4, b-rasm), kam dissotsiatsiyalangan kuchsiz kislotaning o'rniga uning kuchli

dissotsiatsiyanuvchi tuzi hosil bo'lishi hisobiga elektr o'tkazuvchanlik ortib boradi (*ab* qism). Ekvivalent nuqtadan so'ng elektr o'tkazuvchanlik gidroksil ionlarining paydo bo'lishi hisobiga tezroq ortib ketadi va *bc* chiziqli tikkaroq ko'rinishga ega bo'ladi.

Kuchli va kuchsiz kislotalarning aralashmasini titrlaganda (*IX.4, d-rasm*), birinchi navbatda, kuchli kislota ishqor bilan reaksiyaga kirishadi va kuchli kislota to'la neytrallanib bo'lgandan so'ng, kuchsiz kislota ishqor bilan ta'sirlasha boshlaydi. Kuchli kislotalarning neytrallanishi natijasida elektr o'tkazuvchanlik avvaliga kamayib boradi (*ab*), kuchsiz kislotalarning titrlanishi natijasida hosil bo'lgan kuchsiz kislotalarning yaxshi dissotsiatsiyanuvchi tuzi hisobiga elektr o'tkazuvchanlik ortadi (*bc*). Ikkinchi ekvivalent nuqtadan (*c*) keyingi elektr o'tkazuvchanlikning ortishi (*cd*) eritmada ortiqcha gidroksil ionlarining paydo bo'lishi hisobiga boradi. Shunday qilib, *b* va *c* nuqtalar kuchli va kuchsiz kislotalar aralashmasini titrlaganda hosil bo'lgan ekvivalent nuqtalardir.

Konduktometrik titrlash Kolraush sxemasi yordamida, elektrodlar tushirib qo'yilgan idishda olib boriladi. Idishdagi elektrodni ko'priikka ulagandan keyin harakatchan kontakt reoxordning o'rtasiga qo'yiladi va magazinlar qarshiligi R_m ning tok kuchi kichik bo'lgandagi qiymati tanlab olinadi. Keyin bir xil ulushlar bilan (eritmani aralashtirib turgan holda) byuretkaga orqali 0,5 ml dan titri aniq bo'lgan ishqor eritmasi tomizib boriladi. Har qaysi ulush tomizilgandan so'ng qarshilik aniqlanadi va elektr o'tkazuvchanlikning qiymatini ordinataga, ishqorning tomizilgan hajmini abssissa o'qlariga qo'yib, konduktometrik titrlash grafigi chiziladi. Bunda *IX.4-rasmda* ko'rsatilgan sinuq chiziqlar hosil bo'ladi va chiziqlarning singan nuqtalari ekvivalent nuqtalarga mos keladi.

IX.9.5. Elektroliz jarayoni.

Ionlarning harakatchanligi va tashish soni

Elektrolit eritmasidan o'zgaras elektr tokini o'tkazganda katodda musbat zaryadlangan ionlar o'z zaryadini yo'qotadi – kationlarning qaytarilishi kuzatiladi (kationlarga elektronlarning birikishi); anodda esa manfiy zaryadlangan ionlarning o'z zaryadini yo'qotishi, ya'ni anionlarning oksidlanishi (elektronlarning uzatilishi) yoki anodning erishi kuzatiladi. Bu jarayon **elektroliz jarayoni** deyiladi. Elektroliz jarayoni **Faradey qonuni** bilan tushuntiriladi. Bu qonunga binoan, har bir elektrodda ajralib chiqqan yoki erigan moddaning miqdori eritmadan o'tgan elektr tokining miqdoriga va uning kimyoviy ekvivalentiga to'g'ri proporsionaldir:

$$n = \frac{g}{a} = \frac{I \cdot \tau}{F} \quad (\text{IX.50})$$

bu yerda: I – tok kuchi (*amper*); g – ajralib chiqqan moddaning miqdori (*gramm*); a – moddaning ekvivalent massasi (*g-ekv*); τ – elektroliz vaqti (*sek*); n –*g-ekv* lar soni; $F=96493$ *Kulon* – Faradey soni.

Elektrolizda eritmadagi elektr zaryadlarini ionlar tashib o'tadi. Har qaysi elektroddan bir xil miqdordagi elektr toki o'tadi, lekin ionlarning tezligi va zaryadlari turlicha bo'lganligi sababli, har qaysi tur ionlar elektr tokining bir xil bo'lmagan qismini tashib o'tadi. Ionlar harakatining tezligi ko'p omillarga bog'liq: ionlarning tabiatiga va muhitga, maydon kuchlanganligiga E/l (E – *voltlarda* berilgan elektrodlar orasidagi potentsiallar farqi, l – *sm* larda berilgan elektrodlar orasidagi masofa), konsentratsiyaga, haroratga va boshqa omillarga. Ionlar harakati tezliklarini bir-biriga solishtirish mumkin bo'lishi uchun ularni maydon kuchlanganligi l *B/sm* bo'lgan holda o'rganiladi. Bunday sharoitda olingan

kattaliklar **ionlarning absolyut tezligi** deyiladi va kationlarning tezligi u_+ bilan, anionlarning tezligi v_- bilan belgilanadi. Ionlarning absolyut tezligi $sm^2/B \cdot sek$ birliklarida o'lchanadi.

I sek davomida eritmadan o'tgan elektr tokining miqdori, ya'ni tok kuchi I quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$I = \frac{(u_+ + v_-)C_i SFE}{l} \quad (IX.51)$$

bu yerda: C_i – ionlarning ekvivalent konsentratsiyasi ($g\text{-ekv}/sm^3$), S – elektrodning ko'ndalang yuzasi.

Tok kuchini quyidagi tenglamadan ham aniqlasa bo'ladi:

$$I = \frac{\lambda CSE}{l \cdot 1000} \quad (IX.52)$$

bu yerda: λ – ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik; C – elektrolitning ekvivalent konsentratsiyasi.

(IX.51) va (IX.52) tenglamalardan λ ni topib, quyidagi tenglamani chiqaramiz:

$$\lambda = (u_+ + v_-)F \frac{C_i \cdot 1000}{C} \quad (IX.53)$$

Kuchli elektrolitlar uchun $C_i 1000/C$ birga teng, chunki kuchli elektrolitlar to'liq dissotsiatsiyanadi. Kuchsiz elektrolitlarda bu qiymat birdan farq qiladi:

$$\frac{C_i \cdot 1000}{C} = \alpha$$

Demak, kuchli elektrolitlar uchun $\lambda = (u_+ + v_-)F$ va kuchsiz elektrolitlar uchun esa $\lambda = \alpha(u_+ + v_-)F$ ni chiqarish mumkin. Ionlarning absolyut tezligi bilan Faradey sonining ko'paytmasi **ionlarning harakatchanligi** (ionlarning elektr o'tkazuvchanligi) deyiladi va kationlar uchun $\lambda = u_+ F$ va anionlar uchun $\lambda = v_- F$ ga teng bo'ladi.

Ionlar harakatchanligining o'lchov birligi $Om^{-1} \cdot cm^2/g \cdot \text{ekb}$ bilan belgilanadi. Yuqoridagilardan xulosa qilish mumkinki, kuchli elektrolitlar uchun ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_- \quad (\text{IX.54})$$

kuchsiz elektrolitlar uchun esa, ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik

$$\lambda = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-) \quad (\text{IX.55})$$

bo'ladi.

Cheksiz suyultirilgan ($\alpha \rightarrow 1$) taqdirda kuchli va kuchsiz elektrolitlar uchun

$$\lambda_{\infty} = \lambda_+^{\infty} + \lambda_-^{\infty} \quad (\text{IX.56})$$

ni hosil qilamiz. λ_+^{∞} va λ_-^{∞} kattaliklar ionlarning eng katta qiymatga ega bo'lgan harakatchanligi deyiladi. (IX.56) tenglama **Kolraush qonunining** ifodasidir: cheksiz suyultirilgan eritmadagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik kationning harakatchanligi bilan anionning harakatchanligi yig'indisiga teng.

Ionlarning harakatchanligi katta ahamiyatga ega bo'lgan kattalik bo'lib, u ionlarning elektrolit elektr o'tkazuvchanligidagi ishtirokini ko'rsatadi. Ionlarning harakatchanligi elektrolitning harorati va konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi. Yuqori konsentratsiyalarda λ_+ va λ_- larning qiymatlari har xil zaryadli ionlarning o'zaro ta'siri kuchayishi natijasida λ_+^{∞} va λ_-^{∞} larning qiymatlaridan kichik bo'ladi.

Kation va anionlarning harakatchanligi bir-biridan sezilarli darajada farqlanishi mumkin. Elektrolitlarda elektr tokini bir vaqtning o'zida ham kationlar, ham anionlar tashib o'tganligi sababli, eritmadan o'tgan elektr tokining miqdori bilan har qaysi ion tashib o'tgan elektr tokining miqdori orasida farq bo'ladi. Bu miqdor ionlarning tashish soni bilan belgilanadi.

Ionlarning tashish soni — bu ayni bir tipdagi ion tashib o'tgan elektr miqdorining elektrolitdan o'tgan umumiy elektr miqdoriga

nisbatidir. Agar elektrolit ikkita ionga dissotsiatsiyalansa, u holda kationning tashish soni uchun

$$t_+ = \frac{I_+}{I} \quad (\text{IX.57})$$

va anionning tashish soni uchun

$$t_- = \frac{I_-}{I} \quad (\text{IX.58})$$

larni hosil qilamiz. Bu tenglamalarda I_+ va I_- — I sek davomida kationlar va anionlar tashib o'tgan elektr miqdori; I — I sek davomida eritmadan o'tgan elektr miqdori. Tashish sonlarining yig'indisi $t_+ + t_- = 1$ bo'ladi.

(IX.57) va (IX.58) tenglamalardagi I_+ , I_- va I larning o'rniga (IX.51) tenglamadan foydalanib chiqarilgan qiymatlarni qo'ysak, tashish sonini ionlarning absolyut tezligi yoki ionlarning harakatchanligi (ionlarning elektr o'tkazuvchanligi) orqali ifodalash mumkin bo'ladi. Kationlarning tashish soni

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + v_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad (\text{IX.59})$$

va anionlarning tashish soni

$$t_- = \frac{v_-}{u_+ + v_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad (\text{IX.60})$$

ga teng bo'ladi. Demak, ionlarning tashish soni ayni shu ionning harakatchanligi bilan kation va anionlar harakatchanliklari yig'indisining nisbatiga teng ekan. Keltirib chiqarilgan tenglamalar yordamida ionlarning harakatchanliklari ma'lum bo'lsa, tashish sonini hisoblash mumkin. Tashish soni tajriba yo'li bilan aniqlangan taqdirda esa, ionlarning harakatchanligini hisoblash imkoniyatiga ega bo'linadi.

(IX.54) va (IX.59) tenglamalardan $\lambda_+ = t_+ \lambda$ va $\lambda_- = t_- \lambda$ ekanligi ko'rinib turibdi, demak aynan bir ionning tashish soni unga juft

bo'lgan ionning harakatchanligiga bog'liq bo'ladi. Shuning uchun har xil elektrolitlarda aynan bir ionning tashish soni turlichadir.

Tashish soni ionlar harakatchanligining nisbatini ifodalagani sababli, asosan, ionlar harakatchanligiga bog'liq bo'lib, harorat va konsentratsiyalar ta'sirida kam o'zgaradi. Masalan, ikkita bir valentli ionlardan tashkil topgan elektrolitlar uchun tashish soni $0,2n$ konsentratsiyagacha deyarli o'zgarmaydi. Bu xususiyatdan foydalanib, ekstrapolyatsiya yo'li bilan tashish sonini va cheksiz suyultirilgandagi ionlarning harakatchanligini topish mumkin. Haroratning ko'tarilishi bilan 0,5 dan katta qiymatlarga ega bo'lgan tashish sonlari kamayadi va 0,5 dan kichik bo'lgan qiymatlarda tashish soni ko'payadi. Ikkala holda ham tashish sonining qiymatlari 0,5 ga yaqinlashadi.

Ionlarning tashish sonini bilish elektrolit eritmalar nazariyasi uchun katta ahamiyatga ega. H^+ ionlarining tashish soni **Gittorf usulida** aniqlanadi.

IX.10. Elektr yurituvchi kuch

Elektrokimyo, aslida, Galvanining qurbaqa ustida o'tkazgan tajribalaridan boshlangan: mis va temir metallari elektrodlar vazifasini bajarib, galvanik elementni hosil qilgan. Shu sababli, elektrofiziologiya va elektrokimyoning asoschisi bo'lgan Galvanining nomi bilan ko'p ilmiy atamalar nomlangan: galvanik element, galvanometr, galvanoplastika, galvanostegiya, galvanik tok va b.

Volta 1799-yilda elektr energiyaning birinchi kimyoviy manbaini yaratdi: turli metallar tutashgan chegarada potensiallar farqi paydo bo'ladi, bu **voltapotensial** deyiladi (Voltaning kontakt nazariyasi fanda uzoq vaqt hukm surgan). 1889-yilda Nernst galvanik element elektr yurituvchi kuchi (EYuK)ning "osmotik" nazariyasini yaratgan. Nernst nazariyasi Voltaning kontakt nazariyasini butunlay inkor etib, elektrod-eritma chegarasida

potensiallar sakrashi (galvanik potensial) paydo bo'lishining yagona sababi qo'sh elektr qavatining hosil bo'lishidir, deb tushuntirgan. Agar elektrod potensialining paydo bo'lishiga faqatgina elektrod-elektrolit chegarasidagi qo'sh elektr qavat sababchi bo'lganda, ayrim metallarning standart solishtirish elektrodiga nisbatan o'lchangan "nol zaryadli potensial" nolga teng bo'lishi kerak edi ("**metallarning nol nuqtasi**" deb ham ataladi). Frumkinning XX asrning 30-yillarda amalga oshirgan izlanishlariga ko'ra, nol zaryadga ega bo'lgan metallarning potensiallari ham nolga teng emas ekan. Demak, elektrod bilan elektrolit chegarasida umuman qo'sh elektr qavat paydo bo'lmagan taqdirda ham elektrod potensialining noldan farq qilishi Nernst nazariyasining noto'g'ri ekanligini ko'rsatdi.

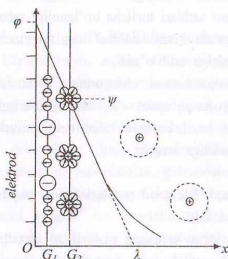
Metallar fizikasining rivojlanishi natijasida turli metallar tutashtirilganda potensiallar farqi paydo bo'lishi ko'rsatildi. Kvant nazariyasiga binoan, potensiallar farqiga metallardagi ozod elektronlar energiyalarining Fermi sathlari turlicha bo'lganligi sabab bo'ladi va metallar tutashtirilganda Fermi sathlari tenglashguncha elektronlar bir metallardan ikkinchisiga oqib o'tadi.

Hozirgi zamon tushunchasiga binoan, elektrodning potensialini ikki metall chegarasidagi volta-potensial va elektrod-eritma chegarasida qo'sh elektr qavat hosil bo'lishi bilan belgilanuvchi galvanik-potensiallarining yig'indisiga tengdir.

IX.10.1. "Elektrod" tushunchasi. Elektrod potensialining paydo bo'lishi

Zaryadlangan zarrachalar tutgan eritmaga tushirilgan metallni **elektrod** deb ataymiz. Bunday sistemada metallardan eritmaga kationlar o'tishi mumkin. Olib o'tilayotgan zarrachalarning solvatlanishi (gidratlanishi) ionlarning o'tishiga ko'maklashadi. Kationlarning eritmaga o'tishi natijasida metall manfiy zaryadlanadi,

lekin elektrod – eritma sistemasi elektroneytral bo‘lib qoladi. Elektrod sirti atrofida metall sirtidan 10^{-5} - 10^{-7} m gacha cho‘zilgan qo‘sh elektr qavat hosil bo‘ladi (IX.5-rasm). Xuddi shunday qilib, eritmadagi kationlar ham metallga o‘tishi mumkin, unda metall musbat zaryadlanadi, anionlar esa qo‘sh qavatni hosil qiladi. Metallning sirtqi zaryadiga mos ravishda oriyentatsiyalashgan suv molekullari bevosita metall sirtiga tegib turadi (ushbu holatda metall sirti manfiy zaryadlangan). Metall sirtining bir qismini adsorbiyangan va kam yoki butunlay gidratlanmagan anionlar egallaydi. Ularning adsorbiyinishi maxsus (spesifik) deb ataladi, chunki u sirtning zaryadiga emas, balki kovalent bog‘larning hosil bo‘lishiga bog‘liq bo‘ladi; kontakt adsorbiyinish deb ham ataladi, chunki degidratlangan anionlar metall sirtiga zich tegib turadi. 298 K haroratda simob sirtida Cl^- , Br^- , I^- va Cs^+ ionlarining adsorbiyinishi, K^+ , Na^+ va F^- ionlarining adsorbiyalanmasligi aniqlangan.



IX.5-rasm. Qo‘sh elektr qavatining tuzilishi

Manfiy belgili aylanalar bilan spesifik adsorbiyangan anionlar ko‘rsatilgan; musbat belgi bilan gidratlangan kationlar; shtrixlangan aylanalar bilan diffuzion qavatdan tashqarida joylashgan gidrat qavat; o‘qli aylanalar bilan suvning dipollari; ϕ va ψ lar bilan esa, ichki va tashqi potensiallar ko‘rsatilgan.

Maxsus adsorбилanishning paydo bo'lishi ionning gidratlanish darajasiga va kattaligiga bog'liq. Masalan, fluor ioni vodorod bog'lari bilan bog'lanadi va bu hol fluor ionining eritma hajmidan elektrodning sirtiga chiqishiga halaqit beradi. Adsorбилangan ionlarning markazlaridan G_1 masofada o'tkazilgan tekislik **Gelmgol'sning ichki tekisligi** deb ataladi. Bu tekislikdan keyin gidratlangan kationlarning markazlaridan G_2 masofada o'tkazilgan keladi. Gidratlangan ionlarning radiusiga yaqin oraliqdagi $O - G_2$ Gelmgol's qavati **zich qavat** deyiladi. Zich qavatda ionlar bilan va o'zaro kuchsiz bog'langan suv molekullari ham bo'ladi (IX.5-rasmda aylanaga olingan o'qlar bilan ko'rsatilgan). Bu suvning tuzilishi individual suvnikidan farq qiladi, shuning uchun ham zich qavatdagi suv **qayta tiklangan** deyiladi. Eritmaning zich qavatdagi dielektrik singdiruvchanligi ε individual suvnikidan kichik bo'ladi.

Zich qavatdan tashqarida, ya'ni diffuzion qavatda, zarrachalarning issiqlik energiyasi ularni elektrod maydoni bilan tartiblashtirish energiyasiga solishtiradigan holatga keladi. Buning natijasida zarrachalar tartibsiz taqsimlanadi, ularning konsentratsiyasi esa eritma hajmidagi konsentratsiyaga yaqinlashadi. Shunga mos ravishda ε ham ε_{H_2O} ga yaqinlashadi.

Diffuzion qavat eritmaning ichiga tomon ancha cho'zilgan, lekin uning λ masofadagi G_2 tekisligidan samarali qismni ajratish mumkin. λ ning uzunligi kuchli elektrolit eritmasidagi ion atmosferasi radiusining analogidir. Xuddi shu radius kabi, λ ham konsentratsiya bo'yicha olingan kvadrat ildizga teskari proporsionaidir. Agar samarali diffuzion qavatdagi hamma zaryadlar λ masofadagi yupqa qavatga yig'ilsa, unda ular elektrod sirtidagi zaryadlarni neytrallaydi.

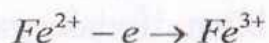
Maxsus adsorбилanish mavjud bo'lmaganda qo'sh qavatni yupqa kondensatorga o'xshatish mumkin. Bunda M metallning

zaryadlangan sirti kondensatorning bitta qavati bo'lib xizmat qilsa, 1 masofadagi samarali chegara sirt ikkinchi qavat bo'ladi. Metall bilan eritma orasida potentsiallar sakrashi paydo bo'ladi. Har qanday potentsial sakrashi o'rnatilgan taqdirda ham elektrod va eritma orasida kationlar almashinishi kuzatiladi. Metalldan eritmaga qarab ionlarning oqimi ularning eritmada metallga qarab oqimiga teng va elektronlarning eritmada metallga va metalldan eritmaga bo'lgan oqimlariga teng kuchlidir. Elektrodning bir birlik sirti uchun olingan bu oqimning kuchi **almashinish toki** deyiladi. Eritmaning o'rtacha ion aktivligi birga teng bo'lgandagi almashinish toki standart j_0 hisoblanadi. Turli sistemalarda $j_0=10^3-10^{-9} \text{ A/m}^2$ ga teng.

Elektrod potentsiali hosil bo'lishining keltirilgan mexanizmi umumiy emas. Ayrim metallar (oltin, platina) shunchalik mahkam kristall panjaraga egaki, ulardan kationlar ajralib chiqa olmaydi. Bu metallarda potentsiallar farqi paydo bo'lmaydi. Ammo bunday metallarning sirtiga oksidlanish yoki qaytarilish qobiliyatiga ega bo'lgan ko'pchilik moddalar adsorbilanishi mumkin. Shuning uchun bu metallar yordamida eritmalar bilan muvozanatda bo'lgan sistemalarni hosil qilish mumkin. Bu holda elektrodlar inert deyiladi, potentsial esa inert elektrodda adsorbilanadi va erigan modda orasidagi muvozanat bilan belgilanadi. Bunday elektrodda misol qilib eritmada vodorod ionlari bilan muvozanatda bo'lgan va vodorod adsorbilangan platinalangan platinani olish mumkin. Bunda moddaning oksidlangan shakli eritmada, qaytarilgani esa, elektrodda bo'ladi.

Moddaning ikkala shakli ham eritmada bo'lishi mumkin, unda almashinish inert elektrod va ionlar orasida sodir bo'ladi. Masalan, Fe^{3+} kationi platinadan bitta elektron tortib olishi va Fe^{2+} gacha qaytarilishi mumkin. Bunda platina musbat zaryadlanadi, eritmada esa ortiqcha anion hisobiga manfiy zaryad paydo bo'ladi (masalan, FeCl_3 dan Cl), shuningdek, keyingi elektronlarni tortib olishi

borgan sari qiyinlashib boradi va nihoyat, musbat zaryadlangan elektrod va anionlar qavati orasida muvozanat o'rnatiladi. Shunday qilib, $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$ kimyoviy reaksiyasi boradi. Shuningdek, unga qarama-qarshi reaksiya ham borishi mumkin:



Elementni ulaganda reaksiyaning u yoki bu yo'nalishi bitta elektrodning tabiatiga emas, balki galvanik elementning ikkala elektrodiga bog'liq. Elektrodni eritmadan chiqarib olish eritmani boshlang'ich holatga qaytaradi. Qo'sh qavatdagi ionlar, ko'pincha, **potensial hosil qiluvchi ionlar** deyiladi.

IX.10.2. Standart potentsiallar. Nernst tenglamasi

Ikki elektroddan iborat bo'lgan va elektrodlardan birining potentsiali aniqlanishi kerak bo'lgan, ikkinchi elektrodning potentsiali esa nolga teng deb olingan galvanik elementning *EYuK* si **elektrodning standart potentsiali** hisoblanadi. Potentsiali nolga teng deb olingan elektrod sifatida standart sharoitlardagi normal vodorod elektrodi xizmat qiladi. Elektrod potentsiallarining absolyut qiymatlari noma'lum. Vodorod elektrodining standart potentsiali har qanday haroratda nolga teng deb qabul qilingan. Elektrodlarning standart potentsiali vodorod elektrodi va aniqlanayotgan elektroddan tuzilgan galvanik elementning *EYuK* ga teng. Bunday galvanik element ulaganda o'rganilayotgan elektrodda oksidlanish yoki qaytarilish kuzatilishi mumkin. Shunga bog'liq ravishda elektrodning potentsiali musbat yoki manfiy bo'ladi. Standart potentsiallar yoki kuchlanishlar qatori shu yo'l bilan keltirib chiqarilgan. Bu qatorda vodorod elektrodi musbat va manfiy elektrodning orasida joylashgan.

Vant-Goffning izoterma tenlamasidan foydalanib, elektrodlar-ning potensialini va galvanik elementlarning EYuK ni hisoblab topish mumkin:

$$A = -\Delta G = RT(\ln K_a - \Delta \ln a^0) \quad (\text{IX.61})$$

bu yerda: K_a – aktivlik bilan ifodalangan muvozanat konstantasi; Δa^0 – reaksiya mahsulotlari aktivliklari ko'paytmasining boshlang'ich moddalar aktivliklari ko'paytmasiga nisbati.

$A = zFE$ ekanligini hisobga olsak:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K_a - \frac{RT}{zF} \Delta \ln a^0 \quad (\text{IX.62})$$

Agar dastlabki moddalarning aktivligi (konsentratsiyalari) 1 ga teng bo'lsa, $\Delta a^0 = 1$ va $\Delta \ln a^0 = 0$ bo'ladi va:

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

ga teng bo'lib qoladi, bu yerda E^0 – standart elektr yurituvchi kuch.

(IX.61) va (IX.63) tenglamalardan

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

(IX.64) tenglamada aktivliklarni o'nli logarifmlarda ifodalasak,

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

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

$$a_{red} = 1 \text{ bo'lganda } \lg 1 = 0 \text{ va } \frac{2,303RT}{zF} \cdot \lg 1 = 0 \text{ bo'lgani uchun } E = E^0$$

yoki $\pi = \pi^0$, bu yerda: π^0 – standart oksidlanish-qaytarilish potentsiali deyiladi.

Bu tenglama Nernst tenglamasi bo'lib, EYuK (yoki potentsial) bilan eritmaning konsentratsiyasi (aktivligi) orasidagi bog'lanishni ko'rsatadi. Demak, E_0 eritmada ionlarning aktivligi 1 ga teng

bo'lgandagi standart E_{YuK} va π_0 eritmada ionning aktivligi 1 ga teng bo'lgandagi standart potensialdir.

IX.10.3. Diffuzion potensial

Ikki elektrolit eritmalarining chegara sirtida ionlarning turli harakatchanligi tufayli **diffuzion potensial** hosil bo'ladi. Masalan, $AgNO_3$ ning bir-biri bilan tutashtirilgan $0,1\ n$ va $1\ n$ eritmasini ko'zdan kechiramiz. Diffuziya qonuniga binoan, Ag^+ va NO_3^- ionlari yuqori konsentratsiyali eritmada kam konsentratsiyali eritma tomon harakatlanadi. NO_3^- anionlarning harakatchanligi Ag^+ kationiga nisbatan yuqori bo'lganligi sababli NO_3^- ionlarining konsentratsiyasi kam konsentratsiyali eritmada ortib ketadi. Natijada, turli konsentratsiyali eritmalarining chegarasida manfiy va musbat zaryadlangan sohalar paydo bo'ladi. Ushbu elektr qavatining hosil bo'lishi eritmalarining chegarasida **potensiallar** farqini vujudga keltiradi. Mana shu potensiallar farqi **diffuzion potensial** deb ataladi. Diffuzion potensial faqat turli konsentratsiyali eritmalar chegarasidagina emas, balki har qanday ikki elektrolit eritmasi chegarasida ham hosil bo'ladi. Diffuzion potensialning miqdori aktivliklarning yoki eritmalar konsentratsiyasining o'zaro nisbatiga va ionlarning tashish sonlari ayirmasiga proporsionaldir. Diffuzion potensialning ishorasi tashish sonlarining miqdoriga bog'liq bo'ladi. Amaliyotda diffuzion potensial aniq natijalar olishga xalaqit beradi. Shuning uchun diffuzion potensialni yo'qotishga harakat qilinadi va diffuzion potensiallar ayirmasini hosil qiluvchi eritmalar tuz ko'pri-gi orqali tutashtiriladi. Tuz ko'pri-gi sifatida ionlarning harakatchanligi bir xil bo'lgan tuzlardan foydalaniladi. Odatda, KCl , KNO_3 , NH_4NO_3 eritmaları ishlatiladi. Ikki eritma tuz ko'pri-gi orqali

tutashtirilganda elektr tokini, asosan, shu tuz ko'prigining ionlari o'tkazadi.

IX.10.4. Oksidlanish-qaytarilish potentsiali

Bir metallning har xil valentlikdagi tuzlari eritmasining aralashmasiga (masalan, $FeCl_3$ va $FeCl_2$) platina kabi betaraf metallar tushirilsa, oksidlanish-qaytarilish potentsiali (redoksi) hosil bo'ladi, bunday elektrodlar **oksidlanish-qaytarilish elektrod**lari deyiladi. Bir elektrod boshqa elektrod bilan tutashtirilsa, eritmada oksidlanish yoki qaytarilish jarayoni boradi:



Agar reaksiya chapdan o'ngga tomon ketsa, reaksiyaning borishi uchun elektron kerak bo'ladi, aksincha, reaksiya o'ngdan chapga ketsa, elektron ajralib chiqadi. Agar reaksiya borishi uchun elektron talab qilinsa, uni eritmaga tushirilgan platina yetkazib beradi. Natijada, platinaning o'zi musbat zaryadlanadi. Musbat zaryadlangan platina eritmadagi manfiy ionlarni tortishi natijasida qo'sh elektr qavat hosil bo'lib, potentsiallar farqi vujudga keladi. Aksincha, elektrokimyoviy jarayonda elektron ajralib chiqsa, platina manfiy zaryadlanadi va eritmadan musbat ionlarni tortib, qo'sh elektr qavatini hosil qiladi.

Demak, oksidlanish-qaytarilish potentsiali elektrod bilan eritma chegarasida elektroddan oksidlovchiga (Fe^{3+}) yoki eritmadagi qaytaruvchidan (Fe^{2+}) elektrodga elektron o'tishi natijasida hosil bo'ladi. Bunda moddaning oksidlangan va qaytarilgan ko'rinishlari eritmada bo'ladi, elektrod esa faqat elektronlar manbai vazifasini bajaradi. Oksidlanish-qaytarilish elektrodlarining boshqa elektrodlardan farqi shundaki, bunda elektrod potentsial vujudga kelishi uchun tushirilgan metall ionlari jarayonda bevosita ishtirok etmaydi.

Oksidlanish-qaytarilish potensialining qiymati elektroddan olingan yoki unga berilgan elektronlarning soniga bog'liq. Bu esa, o'z navbatida, oksidlovchi va qaytaruvchi moddalar aktivliklarining nisbatiga proporsionaldir. Bu potensial, yuqorida ko'rsatib o'tilgan-dek, oksidlovchining oksidlanish qobiliyatini ko'rsatadi.

IX.10.5. Elektrodلarning tasniflanishi

Elektrodlarni tasniflashda termodinamik nuqtai nazardan qarash qulay, bunda fazalar soni va qaytarlikning turi hisobga olinadi. Termodinamik jihatdan elektrodلar quyidagicha tasniflanadi:

- a) birinchi tur: ikki fazali, kation yoki anionga nisbatan qaytar;
- b) birinchi tur: uch fazali, gaz elektrodلar;
- d) ikkinchi tur: uch fazali, kationga hamda anionga nisbatan qaytar;
- e) redoks: oksidlangan va qaytarilgan ko'rinishlar bitta – suyuq fazada bo'lgan elektrodلar;
- f) ion almashinuvchi (ionselektiv) elektrodلar.

Uchinchi tur – to'rt fazali, biologik va fizikaviy elektrodلar ham mavjud.

Standart yoki solishtirish elektrodلariga misol tariqasida vodorod elektrodل, kalomel elektrodل, xingidron elektrodل va umuman, elektrod potensiallari doimiy qiymatga ega bo'luvchi, harorat va boshqa ta'sirlarga chidamli bo'lgan, konstruktiv jihatdan qulay va arzon elektrodلarni keltirish mumkin.

IX.10.6. Vodorod elektrodل

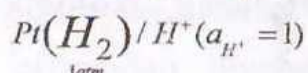
Elektrod potensiallari hosil bo'lishining sabablaridan biri aktivligi kam metall sirtiga ionlanish qobiliyatiga ega bo'lgan moddalar-

ning adsorбилanishidir. Masalan, vodorod platina sirtiga adsorбилanadi va ionlanish natijasida elektrodda qo'sh elektr qavatini hosil qiladi. Ushbu usul bilan standart vodorod elektrodi olinadi. Tarkibida H^+ bo'lgan eritmaga sirti yuqori dispersli platina bilan qoplangan platina plastinkasi tushiriladi. Eritma orqali tozalangan vodorod gazi yuboriladi. Vodorod gazining juda ham toza bo'lishi muhimdir, chunki AsH_3 , H_2S va boshqalarning gaz tarkibida bo'lishi platinalangan platinaning sirtini "zaharlaydi" va elektroddning potensialini sezilarli darajada o'zgartirib yuboradi. Shu sababli, sof vodorod gazi ishqorli eritmalarini elektroliz qilish yo'li bilan olinadi va tozalanadi. Eritma ichidan o'tkazilgan vodorod platina elektroddiga adsorбилanib, uning sirtiga o'tirib qoladi. *Pt* ning sirtida quyidagi muvozanat o'rnatiladi:



Shuning uchun, elektroddning potensialini eritmadagi vodorod ionlarining aktivligi bilan belgilanadi.

Vodorod elektrodi potensialini nazariy hisoblash xuddi Nernst tenglamasini keltirib chiqarishda qo'llangan mulohazalarga asoslangan. Normal vodorod elektroddining zanjiri quyidagidek yoziladi:



Vodorod elektroddining potensialini etalon sifatida qabul qilingan. Boshqa hamma elektrodlarning standart potensiallarining qiymatlari normal vodorod elektroddga nisbatan o'lchangan. Normal vodorod elektroddining potensialini shartli ravishda nolga teng deb qabul qilingan.

Vodorod elektroddining kamchiliklaridan biri uning potensialining sekin o'rnatilishi bo'lsa, ikkinchisi, yuqorida aytganimizdek, vodorodni juda ham toza bo'lishi talab qilinishidir. Shuning uchun, amalda vodorod elektrodi ishlashga qulayroq bo'lgan boshqa elektrodlar bilan almashtiriladi. Vodorod elektrodi

gaz elektrodleri turiga tegishli bo'lib, bunday elektrodlerden tashkil topgan zanjirlar **gazli zanjirlar** deyiladi. Bunday zanjirlarda qo'llanilayotgan metall o'tkazgich vazifasini bajaradi va ushbu metallning sirtida adsorбилangan gazlarning ionlanishi natijasida hosil bo'lgan elektronlarni olib o'tadi. Agar oddiy metallardan iborat elektrodlarda elektrokimyoviy jarayon elektrod materialining oksidlanishi yoki qaytarilishi bilan bog'liq bo'lsa, gazli elektrodlarda oksidlanish-qaytarilish jarayonida adsorбилangan gazlar qatnashadi, metall elektrodining o'zi esa, ushbu jarayonda bevosita ishtirok etmaydi.

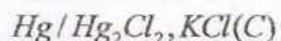
IX.10.7. Standart (solishtirish) elektrodlar

Turli zanjirlarning *E_{YuKni}* o'lchaganda potentsiali oson qayta takrorlanadigan va muvozanat qiymatiga tezda yetadigan elektrodlardan keng foydalaniladi. Bunday elektrodlar **solishtirish** yoki **standart elektrodlar** deyiladi. Ularga quyidagi talablar qo'yiladi:

- ularning potentsiallari o'zgarmaydigan va vodorod elektrodiga nisbatan aniq o'lchangan bo'lishi kerak;
- standart elektrodlar potentsialining harorat koeffitsiyenti katta bo'lishi kerak;
- ushbu elektrodلarning tayyorlanishi oson va arzon bo'lishi kerak;
- bunday elektrodلarni ishlatish qulay bo'lishi zarur.

Odatda, standart vodorod elektrod kalomel elektrod bilan almashtiriladi. Kalomel elektrod ikkinchi tur elektrodلarga mansub bo'lib, u simobdan iborat bo'ladi va uning usti Hg_2Cl_2 va Hg larning aralashmasi bilan qoplangan bo'ladi. Elektrolit sifatida KCl ning ma'lum konsentratsiyali ($0,1-1,0$ n li yoki to'yingan eritma) eritmasidan foydalaniladi. Simobning ichiga platina simi tushirib

qo'yiladi, u faqat o'tkazgich vazifasini bajaradi. Kalomel elektrodi zanjiri quyidagicha ifodalanadi:

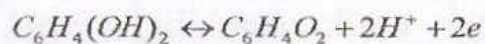
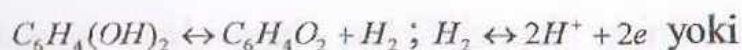


Kalomel elektrodi simob elektrodi hisoblanadi, uning potentsiali simob ionlarining aktivligiga bog'liq. Ammo Hg_2Cl_2 eritmasi to'yingan bo'lganligi sababli, $a_{Hg_2^{2+}} = const$ bo'ladi va elektrodning potentsiali faqat Cl^- ionlarining aktivligi bilan belgilanadi. Cl^- ionlarining konsentratsiyasi qanchalik yuqori bo'lsa, Hg_2^{2+} ionlarining aktivligi shunchalik kam va elektrodning potentsiali shunchalik manfiy bo'ladi. Normal kalomel elektrodi ($C_{KCl} = 1$) uchun elektrodning potentsiali $0,283 B$ ga teng, ya'ni kalomel elektrodi standart vodorod elektrodiga nisbatan $0,283 B$ ga musbatroqdir. Agar quyidagi



zanjirni tuzib, uni E_{YuK} ni o'lchasak, o'rganilayotgan eritmaning pH ni oson hisoblash mumkin.

Shunday qilib, pH ni o'lchayotganda standart vodorod elektrodini kalomel elektrodi bilan almashtirish mumkin. Eritmadagi ikkinchi vodorod elektrodini ham o'zgartirish mumkin, masalan, xingidron elektrodi bilan. Ma'lumki, xingidron elektrodi oksidlovchi-qaytaruvchi elektrodlardandir. U oddiy yarim element bo'lib, unga pH noma'lum bo'lgan eritma quyiladi va kam miqdorda xingidron solinadi. Eritmaga o'tkazgich vazifasini bajaruvchi platina simi tushiriladi. Bunday elektrod normal kalomel elektrodi bilan tutashtiriladi va zanjirning E_{YuK} o'lchanadi. E_{YuK} ni bilgan holda eritmaning pH ni hisoblash mumkin. Xingidron xinon bilan gidroxinonning ekvimolekulyar birikmasidir: $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$, u suvda yomon eriydi. Eritmada xinon bilan gidroxinon o'rtasida quyidagi oksidlanish-qaytarilish muvozanati o'rnatiladi:



Bu muvozanatda vodorod ionlari qatnashgani sababli, oksidlanish-qaytarilish potentsiali eritmaning vodorod ko'rsatkichi pH ga bog'liq bo'ladi. Xingidron elektrodini ishqoriy eritmalarida qo'llash mumkin emas, chunki gidroksinonning ishqoriy tuzlari hosil bo'lishi natijasida xinon bilan gidroksinonning nisbati ekvimolekulyar bo'lmay qoladi. Xinon bilan gidroksinonning nisbati kuchli elektrolit tuzlari ishtirokida ham o'zgarib qolishi mumkin. Xingidron elektrodi vodorod elektrodga nisbatan oksidlovchilarga chidamli bo'ladi. Kalomel va xingidron elektrodlaridan iborat bo'lgan galvanik elementda xingidron elektrodi musbat bo'ladi.

Shunday qilib, xingidron elektrodi o'zini vodorod elektrodi kabi tutadi, ammo unda standart vodorod elektrodiga o'xshab atmosfera bosimida emas, balki juda kichik parsial bosimda Pt vodorod bilan to'yinadi. Shu sababli, xingidron elektrodining potentsiali eritmadagi vodorod ionlarining bir xil aktivligida vodorod elektrodining potentsialidan $0,7 B$ ga musbatdir.

Hozirgi vaqtda eritmalarining pH ni o'lchash uchun shisha elektrodlardan (ionselektiv elektrodlar) keng foydalanilmoqda. Ushbu elektrodlar alohida tarkibli shishalardan tayyorlanadi va ularning tarkibiga ko'p miqdorda ishqoriy metallar kiradi, shuning uchun ular oddiy shishaga nisbatan kichik elektr qarshiligiga ega. Ushbu elektrodga kislotaning konsentrlangan eritmasi bilan ishlov berilgan juda yupqa shisha to'siq (membrana) mavjud bo'lib, bu membranadan eritmaga vodorod ionlari o'tadi va membrana manfiy zaryadlanadi (SiO_3^{2-} ionlari hisobiga). Hosil bo'ladigan potentsiallar farqi eritmadagi vodorod ionlarining aktivligiga bog'liq. Shisha elektrodining potentsiali tez o'rnatiladi va eritmadagi oksidlovchilar va platina elektrodini zaharlaydigan qator moddalarga bog'liq emas.

Shisha elektrodining kamchiliklari ham bor, masalan, shisha membrananing yuqori omik qarshiligi E_{YuKni} o'lchayotganda sezgir asbsoblardan foydalanishni talab qiladi (pH-metrlar). Bundan tashqari, shisha elektrodini pH ning 0-12 oralig'ida qo'llash mumkin.

Ionselektiv elektrodlar yuqorida aytilganlardan farq qiladi, ularda ikkala chegaralangan fazalar – membrana va eritma – ion o'tkazuvchanlikka ega bo'ladi. Jarayon membrana bilan eritma orasida ionlarning almashinishi bilan boradi. Fazalararo chegarani kesib o'tuvchi ionlarning zaryadi o'zgarmaydi, ammo zaryad boshqacha taqsimlanishi mumkin. Membrananing tarkibi va tuzilishi topilsa, fazalararo chegaradagi potensial faqat birgina ko'rinishdagi ionning aktivligiga bog'liq bo'ladi. Bunday elektrodlar selektivlik xususiyatiga ega bo'ladi va alohida ionlarning aktivligini o'lchash imkoniyatini beradi.

Ionselektiv elektrodning membranalari qattiq va suyuq bo'lishi mumkin. Qattiq membranalar shisha, kristall va geterogen membranalar kiradi. Suyuq elektrodga suv bilan aralashmaydigan dielektrik doimiysi kichik bo'lgan organik erituvchilar kiradi (xlorbenzol, toluol), ularda kerakli ionogenlar eritilgan bo'ladi (fosfat kislotaning diefirlari, alifatik kislotalar, aminlar, kraun-efirlar).

IX.10.8. Elektrokimyoviy yacheykalar

Har qanday elektrokimyoviy yacheyka kamida ikkita elektrod va elektrolitdan iborat bo'ladi. **Elektrod** deganda, elektron mexanizm bo'yicha zaryad tashib o'tilishi ionli mexanizmga aylanuvchi chegara sirt tushuniladi. **Elektrolit** deganda, ionlarning yo'nalgan harakati tufayli zaryad tashib o'tilishi kuzatiladigan muhit tushuniladi. Elektrokimyoviy o'lchashlar o'tkazish uchun

mo'ljallangan yacheykada doimo 3 ta funksiyani bajaruvchi elektrodlar bo'ladi (ayrim hollarda 1 ta elektrod 2 ta funksiyani bajaradi):

- ishchi (yoki indikator) elektrod. Ushbu elektrod inert materialdan yasaladi;

- solishtirish elektrodi. U doimiy potensialga ega bo'ladi. Unga nisbatan yacheykadagi boshqa elektrodning potentsiali o'lchanadi. Ushbu elektrod inert materialdan qilinmaydi;

- yordamchi elektrod elektronlarning manbai bo'lib xizmat qiladi. Odatda, uning toki va potentsiali o'lchanmaydi. Yordamchi elektrod, odatda, inert materialdan yasaladi.

Ishchi elektrodni boshqa elektrodlar bilan birlashtirib bo'lmaydi.

Har qanday elektr zanjiri impedans bilan tavsiflanadi. Impedans, yuqorida aytganimizdek, *omik* qarshilik (*faol* qarshilik), *sig'im* va *induktiv* qarshiliklarning yig'indisiga teng. Omik qarshilik o'zgaruvchan va o'zgarmas toklar o'tayotganda ham bir xil kuzatiladi. Signallarning chastotasi ortgani sari sig'im qarshiligi kamayadi, induktiv qarshiligi, aksincha, ortadi.

IX.11. Galvanik elementlar

IX.11.1. Qaytar va qaytmas elektrokimyoviy zanjirlar

Metall bilan elektrolit eritmasi chegarasida doimo potentsiallar farqi paydo bo'ladi. Yuqorida aytganimizdek, elektrolit eritmasiga tushirilgan metallardan tarkib topgan sistemalar **metall elektrodleri** deyiladi. Metall bilan bir xil ionli elektrolit eritmasiga ega bo'lgan elektrodning amaliy ahamiyati katta. Bunday elektrodlar qayta takrorlanuvchi potentsiallar farqini beradi. Ular **qaytar metall elektrodleri** deb ataladi. Qaytar elektrodlarda potentsiallar farqini

keltirib chiqaradigan jarayonlar sharoitga qarab to'g'ri va teskari yo'nalishlarda borishi mumkin. Demak, qaytar elektrodlar va ulardan tashkil topgan galvanik elementlar termodinamik jihatdan qaytar bo'lishi mumkin. Faqat qaytar elektrod va elementlargagina Vant-Goffning izotermik tenglamasini, Gibbs-Gelmgols tenglamasini va termodinamika ikkinchi qonunining boshqa tenglamalarini tatbiq qilish mumkin. Termodinamik tenglamalarga asoslanib keltirib chiqarilgan **Nernst tenglamasi** ham faqat qaytar elektrod va elementlargagina oid.

Kimyoviy reaksiya energiyasini elektr energiyaga aylantirib beruvchi sistema **elektrokimyoviy zanjir** yoki **galvanik element** deyiladi. Amaliyotda ishlatib kelinayotgan elektrokimyoviy zanjirga misol qilib mis va rux qaytar elektrodlardan iborat **Yakobi-Daniel elementini** keltirish mumkin. Mis elektrodi mis tuzining eritmasiga, rux elektrodi rux tuzining eritmasiga tushiriladi. Bu eritmalar g'ovak to'siq (membrana) yordamida yoki elektrolitik ko'prik yordamida ulanadi. Elektrolitik ko'prik sifatida ionlarning harakatchanligi yaqin bo'lgan KCl , KNO_3 , NH_4NO_3 larning to'yingan eritmaları ishlatiladi. Bunday zanjir elektrokimyoda quyidagicha ifodalanadi:



Bu belgilashda ikkita vertikal chiziqlar Cu^{2+} va Zn^{2+} ionlarini tutgan eritmalar o'rtasida kontakt borligini ko'rsatadi.

Mis va rux plastinkalari orasiga sulfat kislota shimdirilgan material joylashtirib tuzilgan Voltaning galvanik elementi qaytmasdir, unda quyidagi elektrod jarayonlari boradi: $Zn^0 \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$; $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ va yig'indi ravishda $Zn^0 + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$ reaksiyani tashkil qiladi.

Yakobi-Danielning elektrokimyoviy zanjiri ikkita qaytar elektrodlardan tashkil topgan bo'lib, qaytar galvanik elementga

misol bo'la oladi. Tashqi zanjir orqali ulanmagan galvanik elementda muvozanat holat bo'lmaydi, lekin shunday holat uzoq muddatgacha saqlanib turishi mumkin. Elektrodlar metall o'tkazgich yordamida ulangan ondayoq bunday tormozlangan holat buziladi. Tashqi zanjirda, ya'ni metall o'tkazgichda elektronlarning harakati kuzatiladi va bunday harakatlar bilan bir vaqtning o'zida elektrodning birida oksidlanish (manfiy qutb – katod) $Zn^0 \rightarrow Zn^{2+} + 2e$ ikkinchisida qaytarilish (musbat qutb – anod) $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu^0$ reaksiyalari boradi. Ikkala elektrod jarayonlarining natijaviy reaksiyasini quyidagicha yozish mumkin: $Zn^0 + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu^0$. Bu reaksiyalar termodinamik nuqtai nazardan qaytmas bo'ladi va muvozanat holat vujudga kelishi bilan to'xtaydi.

Ushbu oksidlanish-qaytarilish jarayoni galvanik elementdan tashqarida ham borishi mumkin, unda reaksiyada issiqlik energiyasining chiqishi kuzatiladi. Galvanik elementda esa ruxning mis ionlari bilan oksidlanish reaksiyasi elektr energiyasining hosil bo'lishiga olib keladi. Shunday qilib, bunday galvanik elementlarda (kimyoviy zanjirlar deb ham ataladi) kimyoviy reaksiyaning energiyasi elektr energiyasiga aylanadi. Galvanik elementning elektr energiyasi hosil bo'lishida asosiy rolni metall-eritma chegarasi o'ynashi ko'rinib turibdi. Bu fikr birinchi bor 1837-yili De Lya Riv tomonidan aytilgan, u galvanik elementning kimyoviy nazariyasini taklif qilgan. Ushbu nazariya Nernst va Ostvaldlar tomonidan XIX asrning oxirida asoslangan. Ammo bu nazariyada ikki metall chegarasida kontakt natijasida hosil bo'ladigan potensiallar farqi hisobga olinmagan.

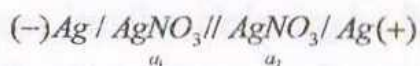
Yakobi-Daniel elementida Zn eritmaga nisbatan manfiy, Cu esa musbat zaryadlanadi. Agar elektrodni metall o'tkazgich bilan ulasak, elektronlar Zn dan Cu ga oqa boshlaydi, bunda metallarning eritmaga nisbatan zaryadi yo'qoladi va ionlarni elektrodlar yonida ushlab turgan kuchlar ham yo'qolib, ionlar issiqlik harakati

natijasida eritmada tekis taqsimlanadi, ya'ni qo'sh elektr qavat buziladi. Buning natijasida Zn ning oksidlanishi (ionlar ko'rinishida eritmaga o'tishi) va Cu ning qaytarilishi (mis ionlarining eritmadan metall sirtiga ajralib chiqishi) boshlanadi. Demak, elementda tashqi zanjirdan doimiy elektr toki oqimini ta'minlab turuvchi jarayonlar boradi.

Elektrodlarni ulab turgan o'tkazgichning qarshiligi qanchalik katta bo'lsa, reaksiya shunchalik sekin boradi, ya'ni qaytar bo'ladi. Shuning uchun, elektrodlnarni cheksiz qarshilikka ega bo'lgan o'tkazgich bilan uladik deb faraz qilsak, reaksiya cheksiz sekin boradi va har bir daqiqada elektrodlnar bilan eritmalar o'rtasida muvozanat mavjud desak bo'ladi. Bunday reaksiyalar kvaziqaytar reaksiyalardir. Termodinamik jihatdan qaytar bo'lgan jarayonlarda maksimal elektr ishi bajariladi. Bunday sharoitlarda o'lchangan ikki elektrod orasidagi potensiallar farqi galvanik elementning elektr yurituvchi kuchi deyiladi $E_{max} = \pi_{Cu} - \pi_{Zn}$.

IX.11.2. Konsentratsion zanjirlar

Ma'lumki, metall elektrodining potensiali uni eritmadagi ionlarining konsentratsiyasi (aktivligi) ortib borishi bilan ortadi. Shu sababli, ikkita bir xil metall elektrodlnari ushbu metallar tuzlarining turli konsentratsiyali eritmalariga tushirilgan bo'lsa, ular turli potensiallarga ega bo'ladilar. Agar ular tashqi qarshilik orqali ulansa, zanjirda elektr toki oqa boshlaydi. Bunday zanjirlarni ionlar **tashib o'tuvchi konsentratsion elementlar** deyiladi. Ularning ishlash mexanizmini kumush konsentratsion elementi



misolida ko'rib chiqamiz. Avvalambor, konsentratsion elementlarda ishlab chiqarilayotgan elektr energiyasining manbai bo'lib nima

xizmat qilishini aniqlash kerak. Agar kimyoviy zanjirlarda elektr energiyasining manbai elementda borayotgan kimyoviy reaksiya bo'lsa, konsentratsion elementlarda kimyoviy jarayonlarning borishi mumkin emas, chunki elektrodlar bir xil metallardan iborat. Elektr energiyasini keltirib chiqaruvchi jarayonning tabiatini aniqlash uchun ishlab turgan konsentratsion elementdagi o'zgarishlarni kuzatamiz: konsentratsiyasi kamroq eritmaga tushirilgan elektrodning massasi kamayadi, eritmaning konsentratsiyasi esa sekin-asta ortib boradi. Konsentratsiyasi yuqori eritmadagi elektrodga teskari jarayon boradi, natijada, eritmaning konsentratsiyasi kamayadi. Shunday qilib, bunday elementlarda elektr energiyasining manbai bo'lib eritmalar konsentratsiyalarining tenglashuv jarayoni xizmat qiladi. Shuning uchun ham ular konsentratsion elementlar deb ataladi. Nernst bo'yicha elektrodning potentsiallari

$$\begin{aligned}\pi_1 &= \pi_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_1; \\ \pi_2 &= \pi_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_2\end{aligned}\tag{IX.66}$$

Agar $a_1 < a_2$ bo'lsa, unda $\pi_1 < \pi_2$ bo'ladi. Demak, konsentratsion zanjirda birinchi elektrod katod vazifasini bajaradi va $Ag \rightarrow Ag^+ + e$ elektrokimyoviy reaksiya natijasida elektrod manfiy zaryadlanadi. Ikkinchi elektrodga qarama-qarshi jarayon boradi $Ag^+ + e \rightarrow Ag$ va kumush ioni qaytariladi. Natijada, ikkinchi elektrod atrofida ortiqcha anionlar qoladi, ular birinchi elektrodga o'ta boshlaydi. Mana shunday elektrod jarayonlar natijasida eritmalar konsentratsiyalarining tenglashuvi kuzatiladi. Konsentratsion elementlarning ishlash mexanizmi shundaydir. Suyultirilgan eritmadagi elektrod doimo manfiy zaryadlanadi, konsentratsiyasi yuqori eritmadagi elektrod doimo musbat zaryadlanadi. Anionlarga nisbatan qaytar bo'lgan ikkinchi tur elektrodlardan iborat konsentratsion zanjirlarda elektrod potentsiallarining ishorasi teskari bo'ladi.

Konsentratsion elementlarning *EYuK* boshqa zanjirlardagi kabi elektrod potentsiallarining algebraik yig'indisiga teng:

$$E = \pi_a - \pi_k = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (\text{IX.67})$$

yoki yetarli darajada suyultirilgan eritmalar uchun ($a \approx C$)

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_2}{C_1} \quad (\text{IX.68})$$

tenglamani yozishimiz mumkin.

Shuni ta'kidlab o'tishimiz kerakki, yuqorida keltirilgan (IX.67) tenglama tajriba natijalari bilan to'la kelishmaydi, chunki uni keltirib chiqarayotganda turli konsentratsiyali eritmalar chegarasidagi potentsiallar sakrashi hisobga olinmagan, u esa elementning *EYuK* ga ta'sir ko'rsatadi. Diffuzion potentsial deb ataluvchi bu potentsial eritmalar chegarasi orqali ionlarning diffuziyalanishi oqibatida paydo bo'ladi, u nomuvozanat jarayondir. Diffuzion potentsial bir necha o'n millivoltlardan oshmaydi. Shunga qaramasdan turli hisoblashlarda uni e'tiborga olish kerak. Yuqorida aytganimizdek, diffuzion potentsial kimyoviy zanjirlarda ham paydo bo'ladi. Shuning uchun konsentratsion yoki kimyoviy zanjirlarning *EYuK* ni aniqlayotganda diffuzion potentsialni iloji boricha kamaytirish choralari ko'riladi. Diffuzion potentsial paydo bo'luvchi galvanik elementlar **ionlarni tashib o'tuvchi zanjirlar** deb ataladi.

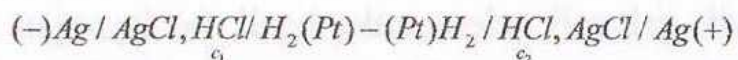
Ikkita o'zaro aralashmaydigan erituvchilardagi elektrolit eritmaları chegarasida suyuqlik potentsiali ham paydo bo'ladi. Diffuzion potentsialdan farqli suyuqlik potentsiali muvozanatdir: agar eritmaların konsentratsiyalari tenglashganda, diffuzion potentsialning yo'qolishi kuzatilsa, elektrolit o'zaro aralashmaydigan erituvchilarda teng taqsimlangan holatda ham suyuqlik potentsiali yo'qolib ketmaydi.

Turli konsentratsiyali eritmalar o'rtasida chegara sirt bo'lmagan konsentratsion zanjirlar ionlar tashib o'tilmaydigan konsentrat-

sion elementlar deyiladi. Bunday zanjirlar aniq o'lchovlar o'tkazish uchun qulay bo'lib, ularda diffuzion potensial to'liq yo'qoladi. Ionlar tashib o'tilmaydigan konsentratsion elementda elektrodlardan biri ushbu elektrolitning kationlariga nisbatan qaytar, ikkinchisi esa anionlarga nisbatan qaytar bo'lishi kerak. Vodorod va kumush xlorid elektrodlaridan iborat elementni ko'rib chiqamiz:



Bu elementda vodorod elektrodi H_3O^+ kationiga nisbatan qaytar, kumush xlorid elektrodi esa, ikkinchi tur elektrodi bo'lgani uchun, Cl^- anioniga nisbatan qaytar. Ionlar tashib o'tilmaydigan konsentratsion element olish uchun turli konsentratsiyali HCl tutgan ikkita shunday elementlar bir-biriga qarama-qarshi ishlaydigan holatda ulanadi:



Ushbu zanjirda birinchi va ikkinchi elementlarning Pt elektrodleri metall o'tkazgich yordamida ulanadi. Birinchi elementda Ag ning oksidlanish, ikkinchi elementda qaytarilish jarayonlari boradi. Bu jarayonlar natijasida HCl ning konsentratsiyasi o'zgaradi va yuqori konsentratsiyali eritmada suyuqlashtirilgan eritmaga tashib o'tiladi (boshqa hech qanday o'zgarishlar kuzatilmaydi). Demak, ko'rib chiqilayotgan zanjir konsentratsion element bo'lib, unda HCl konsentratsiyalarining tenglashishi bilvosita yo'l bilan sodir bo'ladi.

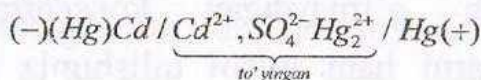
Ionlarni tashib o'tmaydigan konsentratsion zanjirlarda diffuzion potensial bo'lmaydi, chunki ularda turli konsentratsiyali eritmalar orasida hech qanday kontakt yo'q (yuqorida aytganimizdek, ularda Pt elektrodleri metall o'tkazgich yordamida ulanadi).

Ionlarni tashib o'tmaydigan konsentratsion zanjirlarga amalgamali elementlarni ham misol qilishimiz mumkin. Ularning zanjirlari simobda eriydigan qator aktiv metallardan tuzilishi mumkin. Simob eritmada deyarli ionlanmagani sababli, ko'pgina

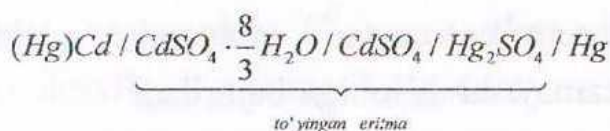
metallarning amalgamalari o'zini mos metall elektrod kabi tutadi, bunda faqatgina standart potensialning qiymati metallning amalgamadagi konsentratsiyasiga qarab o'zgaradi.

IX.11.3. Normal element

Galvanik elementning *EYuK*ni oddiy voltmetr yordamida o'lchash mumkin emas, chunki voltmetr elementning *EYuK*ni emas, balki voltmetrning qarshiligiga bog'liq bo'lgan potentsiallar farqini o'lchaydi. *EYuK* galvanik elementda tok bo'lmaganda (yoki cheksiz kichik bo'lganda) o'lchanishi kerak. Bu sharoitda galvanik element bilan akkumulyatorning yoki yordamchi batareyaning (*EYuK* galvanik elementnikidan katta bo'lishi kerak) bir xil qutblari ulanadi va shu tufayli galvanik elementda hosil bo'layotgan elektr toki akkumulyatorning qarama-qarshi yo'nalgan toki bilan kompensatsiyalanadi. Galvanik elementning *EYuK*ni kompensatsiya usuli bilan aniqlashda Vestonning normal elementi qo'llaniladi. Bu elementning *EYuK* o'zgarmas qiymatga ega bo'lganligi sababli, xalqaro etalon sifatida qabul qilingan. Veston elementida katod vazifasini (manfiy qutb) kadmiyning to'yingan amalgamasi (tarkibida 12,5% *Cd* tutgan), anod vazifasini (musbat qutb) sirtiga *Hg₂SO₄* va *Hg* larning aralashmasidan iborat pasta bilan qoplangan toza simob bajaradi. Elektrolit vazifasini $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O$ ning ortiqcha miqdordagi kristallari bo'lgan *CdSO₄* ning to'yingan eritmasi bajaradi (eritma *Hg₂SO₄* ga nisbatan ham to'yingan bo'ladi). Kadmiyli elementning zanjiri quyidagicha yoziladi:



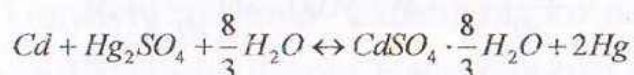
yoki to'liq ko'rinishda



Veston elementida quyidagi reaksiya boradi va bu reaksiya muvozanat holatiga javob beradi:



yoki to'liq holda reaksiyani quyidagicha yozish mumkin:



Veston elementining $20^\circ C$ dagi *EYuK* $E_e = 1,0180 V$ ga teng.

Ushbu element *EYuK* ning haroratga bog'liqligini $E_N = 1,0180 - 4,06 \cdot 10^{-5}(t - 20)$ tenglama orqali ifodalash mumkin, bu yerda $t - ^\circ C$ lardagi harorat. Veston elementi tashish sodir bo'lmaydigan elementga misol bo'ladi.

IX.11.4. Galvanik element termodinamikasi

Yuqorida ta'kidlaganimizdek, termodinamik jihatdan qaytar bo'lgan jarayonlarda (kvaziqaytar reaksiyalarda) maksimal elektr ishi bajariladi. Bunday sharoitlarda o'lichangan ikki elektrod orasidagi potentsiallar farqi maksimal qiymatga ega bo'ladi va u **galvanik elementning elektr yurituvchi kuchi (*EYuK*)** deyiladi. Galvanik elementning bajargan elektr ishi *EYuK*ni tashib o'tilgan zaryad miqdoriga ko'paytmasiga teng:

$$A = zFE \quad (IX.69)$$

Agar reaksiya vaqtida z mol bir zaryadli ionlarning qaytarilishi yoki oksidlanishi sodir bo'lsa, unda Faradey qonuni bo'yicha zF Kulon zaryadi tashib o'tiladi ($F = 96493 Kl$). Faradey soni 1 g-ekv miqdordagi moddani elektrodda ajratib chiqish uchun talab qilingan elektr zaryadi.

Izobarik-izotermik qaytar jarayonda elektr ishi Gibbs energiyasining kamayishi hisobiga bajariladi

$$A = -\Delta G \quad \text{va} \quad \Delta G = -zFE \quad (\text{IX.70})$$

Gibbs-Gelmhols tenglamasidagi $\Delta G = \Delta H + T \left[\frac{d(\Delta G)}{dT} \right]$ Gibbs energiyasining o'rniga (IX.70) tenglamadagi qiymatni qo'ysak va

$$\frac{d(\Delta G)}{dT} = -\Delta S \quad \text{yoki} \quad zF \left(\frac{dE}{dT} \right) = \Delta S \quad (\text{IX.71})$$

ekanligini hisobga olsak:

$$-zFE = \Delta H - TzF \left(\frac{dE}{dT} \right) \quad \text{va} \quad \Delta H = -zF \left(E - T \frac{dE}{dT} \right) \quad (\text{IX.72})$$

kelib chiqadi. dE/dT hosila EYuKning harorat koeffitsiyenti deyiladi. Galvanik elementning tabiatiga qarab dE/dT musbat yoki manfiy qiymatlarni qabul qilishi mumkin. (IX.72) tenglama galvanik elementda borayotgan reaksiyaning issiqlik effektini hisoblash imkoniyatini beradi.

IX.11.5. Galvanik elementning muvozanat konstantasi

Elektrod muvozanat eritmadagi ionlarning har qanday konsentratsiyasida (aktivligida) vujudga kelishi mumkin va bu muvozanat o'zining potensialiga ega bo'ladi. Ikkita o'z-o'zicha muvozanat holatidagi elektrodlardan galvanik element hosil qilinadi, ya'ni muvozanatda bo'lmagan sistema vujudga keladi. Buning sababi metallardagi elektronlarning zichligi turlicha bo'lishidir, shuning uchun elektronlar tashqi zanjir orqali bir metallardan ikkinchisiga o'tishga intiladi, ichki zanjirda esa ionlarning tashilishi kuzatiladi. Jarayon sistemada muvozanat qaror topguncha davom etadi. Galvanik elementdagi termodinamik muvozanat konstantasi $\Delta G^0 = -RT \ln K_a$ va $\Delta G^0 = -zFE^0$ tenglamalardan

foydalanib topiladi, bu yerda: E^0 – standart $EYuK$ (hamma ionlarning o'rtacha aktivligi 1 ga teng bo'lganda):

$$\ln K_a = zFE^0 / RT \quad \text{Va} \quad \lg K_a = zFE^0 / 2,3RT \quad (\text{IX.73})$$

Yakobi-Daniel elementining $EYuK$ 1,1 B ga teng. (IX.73) tenglamaga binoan hisoblangan muvozanat konstantasi $K_a = 2 \cdot 10^{37}$ ga teng. Muvozanat konstantasining bunday katta qiymatni qabul qilishi jarayon kimyoviy qaytmas ekanligini ko'rsatadi: jarayon misning to'la qaytarilishigacha davom etadi; mis tuzi eritmasiga rux metalini tushirsak, eritmadagi barcha mis ionlari o'z-o'zidan metall holida ajralib chiqadi.

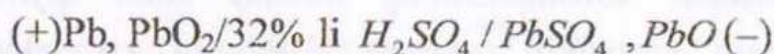
IX.11.6. Akkumulyatorlar

Agar elektrokimyoviy elementga elektr toki yuborilsa, uning ichida kimyoviy o'zgarish yuz berib, elektr energiyasi kimyoviy energiyaga aylanadi. So'ngra bu element elektrodleri sim bilan tutashtirilsa, yig'ilgan kimyoviy energiya hisobiga elektr energiyasi hosil bo'ladi, ya'ni kimyoviy energiya elektr energiyasiga aylanadi va element elektr toki beradi. Bunday elektrokimyoviy element **akkumulyator** deyiladi. Shunday qilib, akkumulyatorlar zaryadlanganda boradigan reaksiya bir-biriga qarama-qarshi kimyoviy reaksiyalardir.

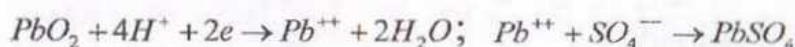
Umuman, prinsip jihatdan olganda, hamma qaytar galvanik elementlar akkumulyator bo'la olishi mumkin. Lekin ba'zi sabablarga binoan, masalan, elektr sig'imi kichik bo'lishi, moddalar fizik holatining to'la qaytar bo'lmasligi, saqlab qo'yganda ba'zi kimyoviy va boshqa o'zgarishlar bo'lishi tufayli, qaytar galvanik elementlarning hammasi ham akkumulyator bo'la olmaydi.

Hozir amalda ikki xil – kislotali (qo'rg'oshinli) va ishqorli akkumulyatorlar ko'p tarqalgan. **Kislotali akkumulyator** ikki

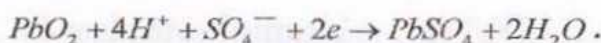
qo'rg'oshin elektrodan iborat. Bu elektrodlarning biri qo'rg'oshin (IV)-oksid bilan qoplangan bo'ladi. Elektrolit sifatida sulfat kislotaning 32% li eritmasi (zichligi taxminan 1,15) ishlatiladi. Sulfat kislotaga tushirilgan qo'rg'oshin plastinkalar $PbSO_4$ bilan qoplanadi. Natijada, quyidagi elektrokimyoviy zanjir vujudga keladi:



Akkumulyator ishlaganda, ya'ni elektr toki berganda, quyidagi jarayonlar boradi: musbat qutbda



Yoki umumiy ko'rinishda



Demak, musbat elektrodda hosil bo'lgan potensial:

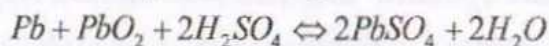
$$\pi_1 = \pi_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Pb^{2+}}}{a_{Pb^{++}}}$$

bo'ladi.

Manfiy qutbda: $Pb \rightarrow Pb^{++} + 2e$; $Pb^{++} + SO_4^{--} \rightarrow PbSO_4$ jarayonlari boradi yoki umumiy ko'rinishda $Pb + SO_4^{--} \rightarrow PbSO_4 + 2e$. Demak, manfiy elektrodda hosil bo'lgan potensial: $\pi_2 = \pi_0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{2+}}$ bo'ladi. Elektrodlardagi reaksiyalar bir-biriga qo'shilsa, akkumulyatorda borgan umumiy reaksiya chiqadi.

Akkumulyator zaryadlanganda (undan elektr toki o'tkazilganda), bu reaksiyaning aksi boradi. Shunday qilib:

zaryadsizlanganda $\rightarrow$



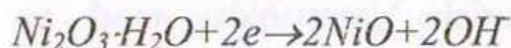
$\leftarrow$ zaryadlanganda

Kislotali akkumulyatorning elektr yurituvchi kuchi $E = \pi_1 + \pi_2 = 2,02B$ bo'ladi. Bu qiymatni yuqoridagi π_1 va π_2 ning tenglamalaridan hisoblab topish mumkin.

Ishqorli akkumulyator nikel oksid (musbat) va temir (manfiy) elektrodlardan iborat. Elektrolit sifatida o'yuvchi kaliyning to'yingan eritmasi ishlatiladi. Bu elementning zanjiri quyidagicha ifodalanadi:



Akkumulyator zaryadsizlanganda quyidagi jarayonlar boradi:



Manfiy elektrodda: $\text{Fe} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{FeO} + \text{H}_2\text{O} + 2e$

Demak, umumiy reaksiya:

zaryadsizlanganda $\rightarrow$



$\leftarrow$ zaryadlanganda

bo'ladi. Ishqorli akkumulyatorning elektr yurituvchi kuchi 1,35-1,33 B ga tengdir.

IX.12. Elektrokimyoviy jarayonlar kinetikasi

IX.12.1. Elektrodning qutblanishi

Elektrodning muvozanat holati elektroliz jarayonlarida buziladi. Elektrokimyoviy sistemalardan foydalanishning optimal sharoitlarini ishlab chiqish uchun ulardan tok o'tayotganda kuzatiladigan o'zgarishlarning tabiatini va mexanizmini bilish zarur. Elektr toki elektrodning sirtida ko'pgina omillarga bog'liq bo'lgan o'zgarishlarni keltirib chiqaradi. O'tayotgan elektr toki ta'sirida elektrodni elektr holatining, ya'ni uning potentsiali qo'sh elektr qavati zaryadi zichligining o'zgarishi **elektrodning qutblanishi** deyiladi. Elektrokimyoviy va konsentratsion qutblanishlar mavjud.

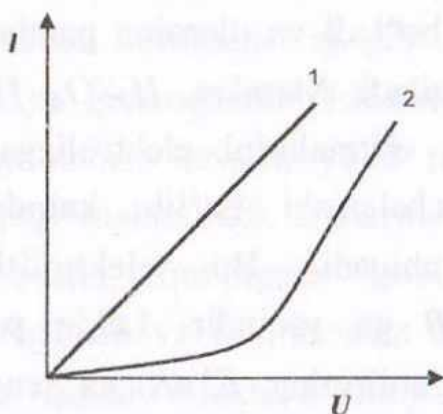
Elektroliz natijasida mahsulotlarning ajralib chiqishi galvanik zanjirning hosil bo'lishiga olib keladi, bu esa elektrokimyoviy

qutblanishning paydo bo'lishiga sabab bo'ladi. Masalan, $CuSO_4$ ning suvli eritmasini platina elektrodi yordamida elektrolizga uchratganda, katodda mis va anodda kislorod ajralib chiqadi. Bu esa birlamchi vannaning galvanik zanjirga $Cu/CuSO_4/(O_2)Pt$ aylanishiga olib keladi, uning E_{YuK} elektrolizga qarshilik qiladi va elektrodning qutblanishiga olib keladi.

Elektroliz borishi jarayonida anod va katod sohalarida elektrolit konsentratsiyalarining turlicha bo'lib qolishi kuzatiladi. Elektrolit konsentratsiyalarining bunday o'zgarishi konsentratsion elementning hosil bo'lishiga sabab bo'ladi. Konsentratsion elementning E_{YuK} o'z navbatida tashqaridan hosil qilinayotgan potentsiallar farqiga qarshi yo'nalgan bo'ladi va konsentratsion qutblanishni vujudga keltiradi.

Elektr toki ta'sirida moddalarning parchalanishi ma'lum sharoitlardagina amalga oshiriladi. Birinchi tur o'tkazgichlardan (metallar) farqli o'laroq, ikkinchi tur o'tkazgichlardan (elektrolit eritmalari) elektr tokining o'tishi va buning natijasida moddalarning parchalanishi kuchlanish yetarli bo'lgandagina kuzatiladi. Bu esa Om qonuniga bo'ysunmaydi. Kuchlanish berilganda va u sekin-asta ko'paytirib borilganda kuchlanish ma'lum bir qiymatga yetmaguncha zanjirdagi tok kuchi juda kichik bo'lib turadi va ma'lum kuchlanishda tok kuchining ortishi kuzatiladi va elektroliz boshlanadi (*IX.6-rasm*). Elektroliz natijasida qattiq moddalar yoki gazlar ajralib chiqqan holda tok kuchi, ayniqsa, keskin ortib ketadi. *IX.6-rasm*da tok kuchi bilan kuchlanish orasidagi bog'liqlik 1-tur va 1-va 2-tur o'tkazgichlar uchun keltirilgan. Simob KCl eritmasida (Hg o'z ionlarini eritmaga deyarli bermaydi) qo'sh elektr qavat hosil qilmaydi. Ushbu elektrodga tashqi manbadan qandaydir zaryad uzatilganda elektrod qandaydir potentsialni qabul qiladi va uning qiymati uzatilayotgan zaryadning miqdori o'zgarishi bilan uzluksiz o'zgarib turadi. Bunda elektrodning sirtida zaryad zichligi ham

uzluksiz o'zgaradi, ammo hech qanday elektrokimyoviy jarayon kuzatilmaydi. Bunday elektrodlar **ideal qutblanuvchi elektrodlar** deyiladi.



IX.6-rasm. Birinchi tur o'tkazgichdan (1) hamda birinchi va ikkinchi tur o'tkazgichlardan iborat elektrodda (2) tok kuchining kuchlanishga bog'liqligi

Shunday qilib, agar elektrokimyoviy jarayon kuzatilmasa, elektrolitdan o'tkazilgan elektr toki elektrodning zaryadlanishiga, ya'ni faqat fizikaviy zaryadlanish jarayoniga va ularning potentsiallarining o'zgarishiga olib keladi. Natijada, tashqi kuchlanishga qarshi bo'lgan *E_{YuK}* paydo bo'ladi va tok to'xtaydi.

Elektrodning qutblanishi elektrod jarayonlari borayotgan taqdirda ham kuzatiladi, lekin metall elektrodi o'z ionlarini eritmaga qanchalik oson bersa (metall ionlari eritma bilan qanchalik oson almashsa), ya'ni almashinish toki qanchalik katta bo'lsa, qutblanish shuncha kichik bo'ladi.

Elektroliz boshlanishi uchun elektrodlar orasida hosil qilinishi kerak bo'lgan potentsiallar farqining minimal qiymati, elektrolitning parchalanish kuchlanishi deyiladi.

Parchalanish kuchlanishi bilan elektrodlardagi muvozanat (tok bo'lmagan holdagi) potentsiallar yig'indisi orasidagi farq **o'ta kuchlanish** deyiladi: $\eta_0 = E_{\text{parchalanish}} - E$. O'ta kuchlanish elektrokimyo-

viy jarayonning tezligi nisbatan kichik bo'lishi oqibatida paydo bo'ladi.

Turli elektrolit eritmalarini elektrolizga uchratganda, jarayonning natijasi bir xil bo'ladi va ularning parchalanish potentsiali ham bir qiymatni qabul qiladi. Masalan, H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , $NaOH$, KOH larning suvli eritmalarini elektrolizga uchratganda, oxirgi natija suvning parchalanishi bo'lib, katodda vodorod, anodda kislorod ajralib chiqadi. Bu elektrolitlarning parchalanish potentsiallari $1,70\text{ B}$ ga yaqindir. Lekin parchalanish potentsiali $Pt(H_2)/\text{kislota}/(O_2)Pt$ zanjirining E_{YuK} ga teng bo'lishi kerak edi. Ushbu zanjirga $1,07\text{ B}$ ga teng E_{YuK} to'g'ri keladi, parchalanish potentsialining topilgan qiymati undan $0,63\text{ B}$ ga ko'p. Boshqa hollarda ham, elektroliz olib borilayotganda teskari zanjirning E_{YuK} dan ko'proq potentsiallar farqi talab qilinadi. Ushbu hodisa **elektroliz borayotgandagi o'ta kuchlanish** deyiladi.

Har bir elektrodning alohida parchalanish potentsialini ham o'lchaydigan usullar mavjud (elementning parchalanish potentsialini tashkil qiluvchi potentsiallar). Bu tashkil qiluvchilar ajralish yoki **erish potentsiallari** deyiladi (elektroliz borayotganda elektrodda modda ajralib chiqishi yoki elektrodning erishi jarayonlariga bog'liq ravishda). Ajralish yoki erish potentsiali ushbu elektrodning galvanik elementdagi muvozanat jarayonidagi potentsialidan kichik bo'lishi mumkin emas. Yonlama jarayonlar bormasa, ushbu potentsiallar (elektrodning muvozanat potentsiali va ajralish potentsiali) o'zaro teng bo'lishi mumkin, ammo ko'p hollarda ajralish potentsiali biroz kattaroq bo'ladi. Bu hodisa elektrodlardagi **o'ta kuchlanish** deyiladi. Demak **o'ta kuchlanish** atamasi elektroliz jarayonining o'ziga (elektroliz jarayonining o'ta kuchlanishi) va alohida elektrod jarayonlariga ham (elektrodlardagi o'ta kuchlanish) qo'llanar ekan.

IX.12.2. Elektrokimyoviy jarayonlarning umumiy tavsifi.

Elektrokimyoviy kinetika asoslari

Oddiy gomogen jarayonlardan farqli elektrokimyoviy reaksiyalar elektrod bilan eritmani ajratib turuvchi chegarada bo'ladi, bunday reaksiya geterogendir. Elektrokimyoviy jarayonlar kinetikasi deganda, qutblanish tavsifi, ya'ni potentsiallar farqining tok zichligiga bog'liqligi tushuniladi. Elektrokimyoviy kinetikaning maqsadi shundan iboratki, qutblanish tavsiflari bo'ysunadigan umumiy qoidalarni o'tganish va shu asosida elektrod jarayonlarini boshqarib turish. Har qanday elektrod jarayon uchta bosqichdan iborat bo'ladi:

1. Ta'sirlashayotgan moddaning elektrod yaqiniga kelishi.
2. Elektronlarning uzatilishi yoki ionlarning fazalarni bo'lib turuvchi chegaradan o'tishi bilan bog'liq bo'lgan elektrokimyoviy bosqich.
3. Reaksiya natijasida hosil bo'lgan mahsulotni elektrod sirtidan uzoqlashtirish.

Birinchi va uchinchi bosqichlar bir xil qonuniyatlarga bo'ysunadi va **massa tashish bosqichlari** deyiladi. Ikkinchi bosqich asosiy bo'lib, **zaryadsizlanish-ionlanish bosqichi** deyiladi.

Jarayonlarning umumiy tezligi yuqoridagi bosqichlarning eng sekin boradigani bilan belgilanadi. Eng kichik tezlikka ega bo'lgan bosqich **limitlovchi bosqich** deyiladi. Umumiy qutblanish ham limitlovchi bosqichning qutblanishi bilan belgilanadi. Elektrokimyoviy jarayonlarning tezligini boshqarish uchun limitlovchi bosqichning tezligini aniqlash zarur va shu bosqich qanday qonuniyatlarga bo'ysunishini bilgan holda unga ta'sir o'tkazish mumkin.

Agar hamma reagentlar uchun fazalarni ajratib turuvchi sirt bilan fazalarning ichidagi kimyoviy potentsiallarning farqi nolga intilsa, ya'ni fazalarni ajratib turuvchi sirtga reagentlarni keltirish katta tezlikda sodir bo'lsa, u holda fazalararo reaksiya eng sekin

bosqich bo'ladi. Bunda reaksiya kinetik sohada borayapti deyiladi. Agar bu farq birgina komponent uchun maksimal qiymatga erishsa, statsionar jarayon diffuzion sohada boradi va eng sekin bosqich massa uzatish bosqichi bo'ladi. Shuning uchun kimyoviy jihatdan o'xshamagan ko'pgina jarayonlar bir xil diffuzion qonunlar bo'yicha boradi. Qolgan hollarda aralash sohada boruvchi geterogen jarayon haqida gapiriladi, bunda ikki yoki undan ko'proq bosqichlar jarayonning umumiy tezligini chegaralaydi.

Limitlovchi bosqichga bog'liq ravishda konsentratsion qutblanish va o'ta kuchlanish hodisalari sodir bo'ladi.

Konsentratsiyalarning farqi eritma ichidagi elektrodning sirtiga elektrolitning diffuziya oqimini $j_{d,el}$ keltirib chiqaradi va zaryadlarning tashilishi kuzatiladi. Geterogen kinetika tenglamasiga o'xshash quyidagi tenglama chiqadi:

$$j_{d,el} = nF \frac{D}{\delta} (C_0 - C_1) = nF \frac{D}{\delta} C_0 (1 - C_1 / C_0) = \beta_d C_0 (1 - C_1 / C_0) \quad (IX.74)$$

Statsionar holatda zaryadsizlanish tokining zichligi zaryadsizlanayotgan ionlarning diffuzion oqimiga teng. Zaryadsizlanish-ionlanish tezligi

$$j = j_0 \{ [\exp(-zF\alpha_k \eta / RT)] - [\exp(zF\alpha_a \eta / RT)] \} \quad (IX.75)$$

tenglama bilan ifodalanadi. Bu tenglama **Frumkin-Folmer tenglamasi** deyiladi va zaryadsizlanish-ionlanish kinetikasining asosiy tenglamasi hisoblanadi. Agar o'ta kuchlanish ± 60 mB dan ko'p bo'lsa, (IX.75) tenglama quyidagi

$$\vec{j} = j_0 [\exp(-zF\alpha_k \eta / RT)] \quad (IX.76)$$

ko'rinishni oladi, $z=1$ uchun:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha_k F} \ln j_0 + \frac{RT}{\alpha_k F} \ln j \quad (IX.77)$$

va

$$\eta = a + b \lg j \quad (IX.78)$$

yozish mumkin. (IX.78) tenglama **Tafel tenglamasi** deyiladi.

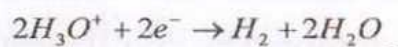
IX.12.3. Turli elektrodlardagi elektrokimyoviy kinetika

Elektrokimyoviy reaksiyalarning kinetik qonuniyatlarini tadqiq qilish va ularning mexanizmini o'rnatish uchun ko'pincha simob, galliy, ularning indiy bilan qotishmalari, talliy, metallarning amalgamalari va gallamlaridan iborat tomuvchi elektrodlar qo'llaniladi. 1922-yilda birinchi bor elektro-kimyoviy tadqiqotlar uchun Y.Geyrovskiy tomonidan qo'llangan simobli tomuvchi elektrod eng keng tarqaldi. Y.Geyrovskiy taklifi bo'yicha tomuvchi simob elektrodi tokining elektrodning potensialiga bog'liqligi polyarogramma, tomuvchi elektrodlardagi qutblanish egrilarini o'lchash usuli **polyarografik usul** deb ataldi.

Tomuvchi simob elektrodining elektrokimyoda va analitik kimyoda keng qo'llanishining qator sabablari bor. Elektrod sirtining ideal holatda yangilanishi tomchilardagi tokning elektroliz vaqtiga bog'liq bo'lmasligini ta'minlaydi. Elektrod potensialining o'zgarish yo'nalishidan qat'i nazar polyarografik egri bir xil chiqadi.

Elektrokimyoviy jarayonlar kinetikasini o'rganishda aylanuvchi diskli elektrod ham keng qo'llaniladi. Aylanuvchi diskli elektroddan elektrokimyoviy reaksiyalarning eng sekin boruvchi bosqichi massa tashish yoki zaryadsizlanish-ionlanish bosqichlari bo'lganda foydalaniladi. Bunday shakldagi aylanuvchi elektrod bilan aralashtirish ta'sirlashayotgan moddalarni elektrod sirtiga yetkazib berish tezligini oshiradi. Shu sababli, tomuvchi simob elektrodiga nisbatan aylanuvchi diskli elektrodning muhim avzalligi bor, uning yordamida tezroq boradigan elektrokimyoviy reaksiyalarning tezliklarini o'lchash mumkin. Bundan tashqari, aylanuvchi diskli elektrod qattiq metallarda boruvchi elektrokimyoviy reaksiyalarning kinetikasini o'rganishga imkoniyat beradi, bu esa elektrokimyoning nazariy va amaliy masalalarini hal qilishda juda muhimdir.

Agar zaryadsizlanish-ionlanish bosqichining tezligi massa tashish tezligidan sezilarli darajada kichik, zaryadsizlanayotgan zarrachalarning konsentratsiyasi esa yetarli darajada katta bo'lsa, bunday turdagi elektrokimyoviy reaksiyalarni statsionar elektrod-larda (aralashtirishsiz) o'rganish mumkin. Bunga simob, vismut, qo'rg'oshin yoki kadmiy elektrodlarida borayotgan gidroksoniy ionining qaytarilish reaksiyasi misol bo'lishi mumkin:



I. Tafel 1905-yilda o'ta kuchlanish bilan tok kuchining logarifmi orasida to'g'ri chiziqli bog'lanish borligini ushbu reaksiyada birinchi bor ko'rsatib berdi.

Yuqorida tavsiflangan usullar va elektrodlar nisbatan kichik tezlikda boruvchi elektrod jarayonlari uchun zaryadsizlanish-ionlanish bosqichini o'rganish imkoniyatini beradi. Tezroq boradi-gan elektrokimyoviy reaksiyalarni o'rganish uchun relaksatsion usullar qo'llaniladi. Relaksatsion usullar uch guruhga bo'linadi: **impulsli potensiostatik; impulsli galvanostatik; o'zgaruvchan tokdan foydalanishga asoslangan** usullar.

Birinchi guruh usullarida potentsiallarning ma'lum o'zgarish-lari ta'sirida sistemani muvozanat holatdan chiqariladi va tokning vaqtga bog'liqligi kuzatib boriladi.

Ikkinchi guruh usullarida, aksincha, oldindan ma'lum bo'lgan tok ta'sirida sistemaning muvozanati buziladi va potentsialning vaqtga bog'liqligi kuzatiladi.

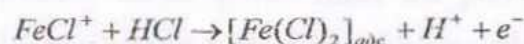
Nihoyat, uchinchi guruh usullari sistemaning muvozanat holati atrofida davriy tebranishlariga asoslangan. Bu guruhga impedansni o'lchash usullari kiradi. Impedans usullari sistemadan sinusoidal o'zgaruvchan tok o'tayotganda elektrokimyoviy sistemaning umumiy qarshiligini o'lchab borishga asoslangan.

IX.13. Metallarning korroziyasi. Korroziya nazariyalari

Korroziya – metallarning tashqi muhit bilan kimyoviy, elektrokimyoviy va biokimyoviy o‘zaro ta’siri natijasida yemirilishidir. Bu jarayon kinetika qonunlariga muvofiq, o‘z-o‘zidan boradi va metall erkin energiyasining kamayishiga sabab bo‘ladi, natijada, termodinamik jihatdan barqaror birikmalar hosil bo‘ladi. Korroziyaning quyidagi turlari kuzatiladi: kimyoviy korroziya, biokimyoviy yoki biokorroziya, elektrokimyoviy korroziya. Korroziya jarayonining borish sharoitiga ko‘ra korroziyaning quyidagi turlari farqlanadi: atmosferaviy, suyuqlikda yoki elektrolitlarda, tuproqda yoki yer ostida, elektrokorroziya, tirqish korroziya, kuchlanish ostidagi korroziya.

Korroziya yemirilish xususiyatiga ko‘ra, ikki xil bo‘ladi: to‘liq (yoki umumiy) va qisman (yoki lokal). Amalda eng ko‘p uchraydigan lokal korroziya turlari quyidagilar: yarasimon, nuqtasimon (pitting), kristallitlararo korroziyalar va korroziyaviy sinish. Ushbu korroziyalar metall qotishmasidagi bitta komponentni tanlaydigan korroziya, barcha kristallardan o‘tadigan (transkristallit) korroziya, kristallarning chegarasidan o‘tuvchi (interkristallit) korroziyalarga bo‘linadi.

Metallar korroziyasi muhitga qarab turli xil mexanizmlarda boradi. Masalan, kislotali muhitda temirning korroziyasi:



bosqichlardan iborat. Temirning metallik xususiyatini yo‘qotgan holati Fe^{3+} ko‘rinishida bo‘ladi.

Ideal toza metallar uchun korroziyaning kinetik nazariyasini 1932-yilda Frumkin taklif qilgan. Ushbu nazariyani Vagner, Traud, Kolotirkin, Skorchelletti va Grinlar rivojlantirgan.

Texnik metallar uchun ham korroziya nazariyasi taklif qilingan. Bu nazariyada korroziyalanuvchi texnik metallga galvanik mikroelementlarning majmuasi kabi qaraladi. Bunday texnik metallni lokal galvanik elementlarning ishlashi natijasida korroziyaga uchraydi, desa bo'ladi. Bu fikrni 100 yil oldin De Lya Riv aytgan. Keyinchalik bu fikr mahalliy yoki lokal elementlar nazariyasini ishlab chiqishga asos bo'lgan. Lokal elementlar nazariyasiga binoan korroziya faqat elektrodning juftiga emas, balki muhitning omik (aktiv) qarshiligiga ham bog'liq.

Korroziya tezligini belgilovchi munosabatlarni korrozion diagrammalar orqali grafik ravishda $E = f(i)$ ko'rinishida ifodalash qulay. Tok kuchi nolga teng bo'lganda katod va anoddagi potensiallar E_{kor}^a , E_{kor}^k larga teng bo'ladi. Qandaydir tok kuchi paydo bo'lsa, anodning potentsiali qutblanish hisobiga musbatroq tomonga, katodniki manfiyroq tomonga siljiydi. Bunda potentsiallar farqi qaytar potentsiallar farqidan kamroq bo'ladi. Tok kuchi ortib borishi bilan katod va anod potentsiallari orasidagi farq kamayib boradi. Ohirida nolga tenglashadi va tok kuchi i_{max} ga teng bo'ladi. Potensial esa E_{kor} ga tengdir. i_{max} sistemaning qarshiligi nolga teng yoki juda kichik bo'lganda erishiladi. Aks holda, korroziya tezligi qandaydir I ga teng bo'ladi. Korroziya jarayonida anodning potentsiali katodning potentsialidan manfiyroq bo'ladi.

Korroziya tezligi anod va katod reaksiyalari potentsiallarining farqiga (qaytar potentsial), ularning qutblanishiga va muhitning omik qarshiligiga bog'liq bo'ladi.

Korroziya tezligini uchta ko'rsatkich orqali ifodalash qabul qilingan:

1. Ma'lum vaqt ichida bir birlik sirdan erigan metallning miqdori massa ko'rsatkichiga mos keladi: $g/m^2 \cdot soat$ yoki $mg/dm^2 \cdot sutka$.
2. Chuqurlik ko'rsatkichi korroziyaviy buzilish metallning ichki qismiga qanchalik tarqalganini tavsiflaydi: mm/yil .
3. Tok zichligi bilan ifodalanuvchi ko'rsatkich A/sm^2 , A/m^2 .

Korroziya tezligini mm/yil dan $g/m^2 \cdot sutka$ ga va teskarisiga aylantirish quyidagicha amalga oshiriladi (Jadval):

$$[(g/m^2 \cdot sutka) \cdot 0,00144] / (g/sm^3) = dyum/yil; dyum/yil \cdot = mm/yil.$$

IX.1-jadval

Korroziya tezligining turli ifodalari

Metall yoki qotishma	Zichlik, g/sm^3	$2,74 \cdot$ zichlik, $g/m^2 \cdot sutka$	$0,365 \cdot$ zichlik, mm/yil
Temir	7,87	21,6	0,0464
Temir-kremniy (duriron)	7,00	19,2	0,0521

IX.13.1. Metallarni korroziyadan himoyalash.

Korroziya ingibitorlari

Metallar va metall konstruksiyalarni korroziyadan himoyalashining quyidagi usullari amalda keng qo'llaniladi:

1. Himoya qoplama hosil qilish.
2. Korroziyaviy muhitning faolligini kamaytirish (ingibirlash).
3. Metallning xossalarini o'zgartirish (qo'shimchalarni yo'qotish yoki qo'shimchalar qo'shish).
4. Elektrokimyoviy himoyalash.
5. Kimyoviy barqaror materiallardan foydalanish.

Yuqoridagi himoyalash usullaridan eng samarali, universal, qulay, arzon va ba'zan mumkin bo'lgan yagona usul – korroziyaviy faol muhitni ingibirlash usulidir.

Ingibitorlar – maxsus moddalar bo'lib, korroziyaviy muhitga oz miqdorda (10^{-6} - 10^{-3} mol/l) qo'shilganda, korroziyalanish jarayonining tezligini keskin pasaytiradi yoki butunlay to'xtatadi. Ingibitorlar sifatida turli individual organik va anorganik moddalar hamda ularning aralashmalari qo'llaniladi. Ingibitorlar atmosfera-viy, kislotali muhitdagi, dengiz suvidagi, sovutgich suyuqliklardagi, oksidlovchilardagi, moylardagi va boshqa xil korroziyadan metallarni himoya qilishda ishlatiladi. Ingibitorlarning himoyalash xususiyati ularning metall sirtiga adsorбилanib, katod va anod jarayonlarni sekinlashtirishi bilan bog'liq. Metall sirtining eritmaga nisbatan musbat zaryadga ega bo'lishi, anion tipidagi ingibitorlarni, sirtning manfiy zaryadga ega bo'lishi esa, kation tipidagi ingibitorlarni adsorбилanishiga sabab bo'ladi.

Metallar korroziyasi ingibitorlari ta'sir qilish prinsipi, qo'llanish usuli, tarkibi va boshqa xossalriga ko'ra turlicha tasniflanadi:

1. Ta'sir qilish mexanizmiga ko'ra – anod, katod, ekranlovchi.
2. Tarkibiga ko'ra – organik va anorganik (passivatorlar).
3. Qo'llanish sharoitiga ko'ra – suyuq va bug' fazali.

O'z navbatida, ta'sir qilish prinsipiga ko'ra ingibitorlar 4 guruhga bo'linadi:

1. Baryer turidagi ingibitorlar:

a) adsorбилanish turidagi – katod, anod va aralash turdagi ingibitorlar (atsetilen spirtlari, aminlar);

b) oksidlovchi ingibitorlar – passivatorlar – metall sirtida oksid qobig'ini hosil qilib, korroziya potensialini past sohaga siljitadi (xromatlar, nitritlar);

d) sirt qavatni o'zgartiruvchi ingibitorlar – metall sirtida erimaydigan qoplamalar hosil qiladi (fosfatlar, silikatlar, ferrosianidlar).

2. Neytrallovchi ingibitorlar – muhitning pH ini orttiradi (aminlar, soda, bura).

3. Tashuvchilar – muhitdan agressiv komponentlarni chiqarib yuborish uchun qo'llaniladi:

a) kislorodni chiqaruvchilar (Na_2SO_3);

b) parchalanish ingibitorlari – muhit destruksiya tezligini kamaytiradi (dioksan HCl hosil qiluvchi xloruglevodorodlar parchalanishini sekinlashtiradi).

4. Boshqa ingibitorlar (biosidlar, antikipinlar).

Metall buyumlarni ekspluatatsiya qilish sharoitiga ko'ra ingibitorlar quyidagi asosiy guruhlariga bo'linadi:

1. Atmosferaviy korroziya ingibitorlari.

2. Ikki fazali (uglevodorod-suv) sistemalar uchun ingibitorlar.

3. Neft mahsulotlari (moylar, yonilg'ilar, sovutgich suyuqliklari) uchun ingibitorlar.

4. Neytral va tuz-suv sistemalari uchun ingibitorlar.

5. Ishqoriy muhit ingibitorlari.

6. Kislotali korroziya ingibitorlari.

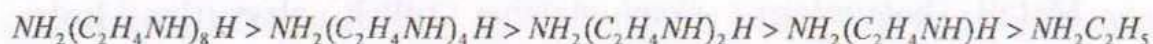
Ingibitorlarning aralashmasi ishlatilganda, o'zaro kuchaytirish effekti sinergizm va o'zaro susaytirish hodisasi **antagonizm** deyiladi.

IX.13.2. Ingibitorlar himoyalash xususiyatlarining kimyoviy tuzilishga bog'liqligi

"Ingibitorning tuzilishi – himoyalash xususiyatlari" ga bog'ishlangan ko'plab ilmiy ishlarda ingibitorlarning himoyalash xususiyatini moddalarning turli xossalariga bog'lab o'rganishga harakat qilingan. Ingibitorlarning samaradorligi uglerod zanjirining uzunligiga, tarmoqlanganligiga, o'rin olgan guruhlarining tabiatiga va soniga bog'liq. Masalan, etil, propil, butil, pentil aminlar ingibirlash xossasiga ko'ra quyidagi qatorga joylashadi:



Elektrokimyoviy reaksiya tezligini ingibirlashda aminlar quyidagi qatorga joylashadi:



Sis-aminlarning ingibitorlik xususiyati *trans*-aminlarga nisbatan kuchliroq ekanligi aniqlangan. Ingibitorlarning himoyalash xossalari ularning metall sirtiga adsorбилanishi bilan bog'liq. Ko'pgina tadqiqotchilar organik moddalarning turlicha adsorбилanishini adsorбилanish markazi bo'lgan atomning elektron zichligini o'zgartirishi bilan tushuntiradilar. Temir uchun ingibitor tarkibiga elektronodonor o'rinbosarlar $-NH_2$, $-OH$, $-OCH_3$, $-CH_3$ ni kiritish azot atomidagi elektron zichligini kamaytirib, adsorбилanishning kamayishiga ham sabab bo'ladi, natijada, himoyalash xususiyati ham pasayadi; elektronoakseptor guruhlar $-NO_2$, $-Br$, $-Cl$ esa, adsorбилanishni va himoyalash xususiyatini kuchaytiradi. Qo'rg'oshinning ishqoriy muhitdagi korroziyasini sekinlashtirish xususiyati bo'yicha anion-ingibitorlar quyidagi qatorga joylashadi:



Ingibitorlarning himoyalash xossalarini ular tuzilishiga bog'liq ravishda o'rganish yangi samarali ingibitorlar sintez qilishga imkon beradi.

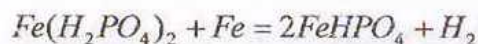
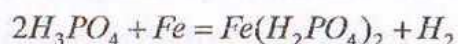
IX.13.3. Fosfatlash

Fosfatlash – qora va rangli metallar sirtida fosfat qoplamalar olish usulidir. Bu usul metallarning fosfat kislota va uning tuzlari eritmalari bilan ta'sirlashib, metallar sirtida suvda erimaydigan fosfat tuzlaridan iborat qoplamalar hosil qilishiga asoslangan. Fosfat qoplamalar olish uchun ishlatiladigan moddalar anod ingibitorlari qatoriga kiradi.

Fosfat qoplamalarning elektroizolyatsion xossalari yaxshi bo'lganligi sababli, ulardan elektromashinalar qismlarini tayyorlashda elektrotexnik va boshqa po'latlar sirtida elektroizolyatsion qavat hosil qilishda foydalaniladi.

Har qanday o'lcham va shakldagi buyumlarni fosfatlash mumkin, bunda harorat oralig'i turlicha bo'lgan fosfatlovchi eritmalar ishlatiladi, fosfatlash uchun ketgan vaqt esa qisqa bo'ladi. Metall buyumlarni bo'yashdan oldin fosfatlash bo'yoqlarni po'lat bilan mustahkam birikishini hamda sirtning turli defektlarida korroziyon yemirilishlarning kam bo'lishini ta'minlaydi.

Fosfat qoplama hosil bo'lishi vodorod chiqishi bilan boradi. Temir atomlari bosqichma-bosqich kislota tarkibidagi vodorod atomlari o'rnini oladi:



Fosfatlash jarayoni quyidagi bosqichlarni o'z ichiga oladi:

- a) metall sirtini tozalash;
- b) yuvish;
- d) fosfatlash zonasida fosfatlovchi modda bilan fosfatlash;
- e) suv bilan yuvish;
- f) fosfonat yoki xromat eritmasi bilan yuvish;
- g) quritish.

Fosfatlashning samaradorligini oshirish uchun jarayon bosqichlarini birlashtirish maqsadga muvofiq, masalan, tozalash, yuvish va fosfatlash bosqichlari bir vaqtda olib boriladi. Suyuq konsentrat pH i bir xil bo'lishi uchun fosfat kislotani pH i 3-10 bo'lgan organik aminlar bilan neytrallash mumkin, natijada, ammoniy fosfonat organik tuzining pH i 3,0-5,5 bo'lgan eritmasi hosil bo'ladi.

Qoplamalarning himoyalash xossasini kuchaytirish va metallga agressiv ta'sirni kamaytirish uchun fosfat kislota eritmasiga yuvuvchi, sirt-faol, oksidlovchi, qoplama hosil qiluvchi, ingibirlovchi xususiyatiga ega turli moddalar qo'shiladi. Po'latni fosfatlash uchun tarkibida ortofosfat kislota, natriy pirofosfat, nikel nitrat va atsetilatseton bo'lgan fosfatlovchi aralashma taklif etilgan. Metall sirtlarni fosfatlash uchun qo'llaniladigan eritma fosfat, nitrat, xlorat, kalsiy, molibden, ishqoriy metall ionlari, yuvuvchi modda va suvdan iborat. Fosfat qoplamaning himoyalash xossasini oshirish va eritmaning barqarorligini ta'minlash uchun ortofosfat kislota, nitrat kislota va rux oksiddan iborat aralashmaga ammiak qo'shiladi. Qoldiqlar hosil bo'lishini kamaytirish uchun marganes nitrat, nikel fosfat va suvdan iborat aralashmaga propilenglikol qo'shiladi. Oxirgi yillarda sirt-faol modda qo'shilgan natriy digidrofosfat, gidroksilamin sulfat, natriy nitrobenzolsulfonat, gidroksilamin sulfat, natriy nitrobenzolsulfonat va boshqa moddalar tutgan fosfatlovchi aralashmalar ishlab chiqilgan. Fosfatlash jarayonini tezlatish uchun rux nitrat va magniy fosfatdan foydalanish taklif etilgan. Korroziya jarayoni faol boruvchi muhitda metallar korroziyasini ingibirlash uchun suvda eriydigan organik fosfonat va poligidroksialkil sulfonat tutgan *N*-almashgan amid polimeridan foydalanish mumkin. Metallarni korroziyadan asrash uchun molibdat, fitin kislotasi va suvda eriydigan fosfon kislotadan iborat aralashmadan foydalanish taklif etilgan. Hozirgi vaqtda sanoati

rivojlangan mamlakatlarda yangi samarali fosfatlovchi aralashmalar va ingibitorlarni izlash va ishlab chiqarishga joriy qilish bo'yicha tadqiqotlar davom etmoqda.

IX.13.4. Ingibitorlar samaradorligini elektrokimyoviy o'rganish

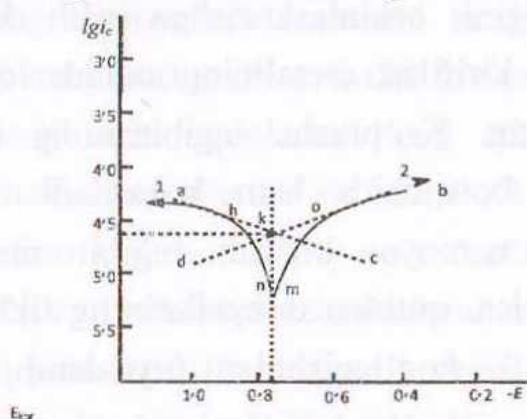
Eritmaga ingibitorning kiritilishi vodorod ionlarining katodda zaryadsizlanish tezligini sekinlashtirishga olib kelishi mumkin. Boshqa bir ingibitor kiritilsa, metallning anodda ionlanish bosqichi tormozlanishi mumkin. Ko'pincha ingibitorning ta'siri korroziya jarayonining ikkala bosqichida ham kuzatiladi. Bu o'zgarishlar qutblanish egrilarida namoyon bo'ladi: ingibitorning samaradorligi qanchalik yuqori bo'lsa, qutblanish egrilarining tikkaligi shunchalik ortib ketadi. $E = f(\lg i)$ bog'lanishidan foydalanib, ingibitorsiz va ingibitor qo'shilgan eritmalaridagi korroziya tezligini solishtirish asosida elektrokimyoviy (korroziyaviy tajribalarni o'tkazmasdan) usulda ingibitorning samaradorligi topiladi:

$$\gamma = \frac{i_c}{i_c} \text{ va } Z = \frac{i_c - i_c}{i_c} \cdot 100,$$

bu yerda: γ – tormozlash koeffitsiyenti yoki ingibitorlik effekti; i – korroziya toki; Z – ingibitorning samaradorlik (himoyalash) darajasi.

Ammo katod va anod bosqichlaridagi korroziya jarayoniga ingibitorning ta'sirini alohida o'rganish katta ahamiyatga egadir. Buning uchun tajribaviy qutblanish egrilarini maxsus qayta ishlash zarur. Avval tajribalar xuddi yuqoridagidek o'tkaziladi va qutblanish egrilari olinadi. Keyingi analiz uchun statsionar potensialga yaqin bo'lgan qiymatlarga ahamiyatga ega bo'ladi. Potensialni musbat tomonga $\Delta E = 0,005$ B qiymatga surib, anod jarayonining tezligini grafikdan topamiz. $\Delta E = -0,005$ B ni qabul qilib,

Anod va katod jarayonlari uchun olingan natijalarni birlashtirganimizda grafik IX.7-rasmdagi ko'rinishga ega bo'ladi.



Bu grafikda (*ahn*) katod va (*bom*) anod qutblanish egrilaridir. Ulardan urinmalar o'tkaziladi, shu urinmalar tutashgan nuqtadan E va lgi o'qlariga perpendikulyar to'g'ri chiziqlar o'tkaziladi. Bu chiziqlar bizga $E_{st.}$ ga to'g'ri keluvchi lgi_c nuqtada kesishadi. akc va bkd to'g'ri chiziqlari vodorod ajralish tezligi va metall atomining ionlanish tezligiga to'g'ri keluvchi aniqlaydi. k nuqtasi esa statsionar potensialga mos keluvchi korroziya tokini beradi. Korroziya potentsiali $E_{kor.}$ ga to'g'ri keluvchi jarayonda tok kuchi ($i=i_a+i_k$) ga teng bo'ladi.

“Elektrokimyo” bobi bo'yicha nazorat savollari

1. Elektrolitik dissotsiatsiyanishning asosiy sabablari nimada?
2. Dissotsiatsiyanishning qanday mexanizmlarini bilasiz?
3. Arrenius va Debay-Gyukkel nazariyalarini tushuntiring.
4. Elektrolit eritmalarning termodinamik xossalari qanday ifodalanadi?
5. Elektrolitning o'rtacha aktivlik koeffitsiyenti nima?
6. Dissotsiatsiyanish darajasi qanday usullarda aniqlanadi?
7. Kislota-asos nazariyalari haqida nimalarni bilasiz?
8. Solishtirma va ekvivalent elektr o'tkazuvchanliklar eritmaning konsentratsiyasiga qanday bog'langan?
9. Birinchi va ikkinchi tur o'tkazgichlar qanday o'tkazgichlar?
10. “Ionlarning harakatchanligi” tushunchasini izohlang.
11. “Cheksiz elektr o'tkazuvchanlik” tushunchasi qanday ma'noni anglatadi?
12. Ostvaldning suyultirish qonunini keltirib chiqaring.
13. Kolraush qonuni nimani ko'rsatadi?
14. Elektr o'tkazuvchanlik koeffitsiyenti deganda nimani tushunasiz?
15. Kolraush ko'prigining ishlash prinsipi qanday?
16. Kuchsiz elektrolitning dissotsiatsiyanish konstantasi qanday aniqlanadi?
17. “Qiyin eruvchan tuzning eruvchanligi” va “eruvchanlik ko'paytmasi” tushunchalari qanday ma'noni anglatadi?
18. Konduktometrik titrlash nimaga asoslangan?
19. “Elektr yurituvchi kuch” tushunchasini izohlang?
20. “Galvanik element” va “akkumulyator” tushunchalari mazmun-mohiyati.
21. Galvanik element termodinamikasi.

22. "Elektrod" tushunchasi. Elektrod potensialning hosil bo'lish mexanizmi?
23. "Diffuzion potensial" tushunchasi.
24. Standart potensiallar. Nernst tenglamasi.
25. Elektrodlar qanday sinflarga ajratilgan?
26. Galvanik elementlar qanday sinflarga bo'linadi?
27. "Vodorod ko'rsatkich" tushunchasini yoriting.
28. "Bufer eritmalar" tushunchasi.
29. Potensiometrik titrlash usuli nimaga asoslangan?
30. Kalomel elektrodining tuzilishi qanday?
31. Veston elementining tuzilishini yozing.
32. Xingidron elektrodining tuzulishini tushuntiring.
33. Daniel-Yakobi elementining zanjirini yozing.
34. Alohida elektrodلarning potensiallari qanday aniqlanadi?
35. Shartli elektrod potensial deb nimaga aytiladi?
36. Galvanik elementلarning E_{YuKni} o'lchayotganda Veston elementi qanday rol o'ynaydi?
37. O'z tuzining eritmasiga tushirilgan metallning sirtida musbat zaryad hosil bo'lishining termodinamik sharti qanday?
38. E_{YuK} ning qiymati standart elektrod potensiallarining qiymatlariga bog'liq bo'lmagan galvanik elementlar mavjudmi?
39. Galvanik elementning E_{YuKni} voltmetr yordamida o'lchasa bo'ladimi? Javobni izohlang.
40. Standart E_{YuK} deb nimaga aytiladi?
41. Galvanik elementning E_{YuKsi} haroratga bog'liq bo'lmaganda uning ichki energiyasi o'zgaradimi? Javobni izohlang.
42. Galvanik element bajargan elektr ishini hisoblash uchun qanday konstantalarni va tajribaviy ma'lumotلarni bilish kerak?
43. Veston elementi elementلarning qanday turiga tegishli (konsentratsion, kimyoviy, tashish bo'lmagan, tashishli)?

Adabiyotlar

1. Akbarov H.I. Fizik kimyodan amaliy mashg'ulotlar. –T.: O'zR OO'MTV, 1991.
2. Akbarov H.I., Tillayev R.S. Fizik kimyodan amaliy mashg'ulotlar. –T.: "O'zbekiston", 1999 (rus tilidan K.B.Mishchenko, A.A.Ravdel, A.M.Ponomaryovalar tahriridagi 4-nashrning tarjima-si).
3. Akbarov H.I., Xoliqov A.J. Fizikaviy kimyo mutaxassisligi magistrantlari uchun elektrokimyodan uslubiy qo'llanma. –T.: O'zMU, 2005.
4. Akbarov H.I. Fizikaviy kimyo kursidan uslubiy qo'llanma. –T.: O'zMU, 2006.
5. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа. – М.: Академия, 2003.
6. Герасимов Я.И. Физическая химия. Т.1-2. –М.: Госхимиздат, 1963.
7. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. –М.: Мир, 1978.
8. Ерёмин Е.Н. Основы химической термодинамики. –М.: Высшая школа, 1978.
9. Захарьевский М.С. Кинетика и катализ. –Л.: Ленинград, 1963.
10. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию. –М.: Бином знаний, 2005.
11. Краснов К.С. Физическая химия. Т.1-2. –М.: Высшая школа, 2001.
12. Кречевский И.Р. Понятия и основы термодинамики. –М.: Химия, 1970.
13. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. –М.: Академкнига, 2004.
14. Панченков Г.М., Лебедев В.Р. Химическая кинетика и катализ. –М.: Химия, 1985.

15. Полтораки О.М. Термодинамика в физической химии. –М.: Высшая школа, 1991.
16. Пул Ч., Оуэнс Ф. Мир материалов и технологий. Нанотехнологии. –М.: Техносфера, 2004.
17. Салем Р.Р. Физическая химия: начала теоретической электрохимии. –М.: Академия, 2010.
18. Суздалев И.Р. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. –М.: Ком.книга, 2006.
19. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. –М.: Высшая школа, 2009.
20. Товбин М.В. Физическая химия. –Киев: Высшая школа, 1975.
21. Уайтсайдс Дж., Эйглер Д. И др. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований. Пер. с англ. –М.: Мир, 2002.
22. Usmonov H.U., Rustamov H.R., Rahimov H.R. Fizikaviy kimyo. –Т.: O'qituvchi, 1974.
23. Эммануэль Н.М., Кноррье Д.Г. Курс химической кинетики. –М.: Высшая школа, 1974.

Predmet ko'rsatkichi

A

Abadiy dvigatel – 52, 63

Absolyut

- harorat 16, 63, 66, 183

- harorat shkalasi 15

- entropiya 92, 124, 125

Adiabata tenglamalari 35

Adsorbilanish 325, 390, 393

- fizikaviy 390, 393

- kimyoviy 390, 394

Ajratish koeffitsiyenti 316, 317

Aktivlik 274

- koeffitsiyenti 274

- o'rtacha aktivlik 425, 427

Ansamollar 146

- mikrokanonik 148

- kanonik 148, 149

- katta kanonik 148

Arrenius tenglamasi 347

Azeotrop aralashmalar 305

B

Bertlo prinsipi 118

Birinchi tur abadiy dvigatel 26

Bolsman

- tenglamasi 151

- doimiysi 157

- qonuni 153

Bosim 21

Bufer aralashmalar 437

Bug' bosimi 110

Bug'lanish issiqligi 216

D

Dalton qonuni 307

Daniel elementi 472

De-Friz nazariyasi 301

Diffuzion potentsial 463

Diffuziya 294

- Fik qonunlari 295

- koeffitsiyenti 295

Diflegmator 269

Diflegmatsiya 269

Dissipativ potensial 201

Dissotsiatsiyalanish konstantasi 420, 437

Distektik nuqta 242

Dyugem-Margulis tenglamasi 275

Dyufur effekti 195

E

Ebulioskopiya 287

Ekstensiv kattaliklar 19

Ekstraksiya 303

Elektr toki haqida tushunchalar 441

Elektr yurituvchi kuch 456

Elektrod 457

- potentsiali 460

- tasniflanish 465

- standart 467

- qutblanishi 460

Elektrokimyo 410

Elektrolit eritmalari 410

- xossalari 410

- nazariyalari 417

- elektr o'tkazuvchanlik 442, 443

Elektroliz 452

Energiya

- Gibbs 88

- Gelmgols 78

- ichki 21, 25, 26

- bog'langan 80

- erkin 78, 80, 82

- Gibbs-Gelmgols 84

Entalpiya 41

Entropiya 54, 57

- Karateodori pirinsipi 55

- Karno sikli 57

- tartibsizlik o'Ichovi 67

- turli jarayonlarda o'zgarishi 67

Entropiyaning absolyut qiymatlari 123

- hosil bo'lish tezligi 197

Erenfest tenglamasi 223, 226, 227

Eritmalar

- chin 261

- kolloid 261

- sinflanishi 270

- nazariyalari 260

- ideal 270

- real 272

- cheksiz suyultirilgan 272

Eruvchanlik ko'paytmasi 440

Evtetikali sistemalar 237, 242

F

Farengeyt shkalasi 14

Faza 19, 208

Fazalar qoidasi 211

- bir komponentli sistemalar 219
- uch komponentli sistemalar 252
- Fazaviy muvozanat 208
- Fazaviy o'tishlar
 - birinchi tur 219
 - ikkinchi tur 223
- Fazoviy fazo 137
- Faol to'qnashishlar nazariyasi 347
- Faollanish energiyasi 347
- Faollashgan kompleks nazariyasi 315
- Figurativ nuqta 238
- Fizik-kimyoviy analiz 233
- Flegma 209
- Fluktuatsiya 51
- Fosfatlash 497
- Fosforning holat diagrammasi 232
- Fotokimyo 357
 - Buge-Lambert qonuni 359
 - Buge-Lambert-Ber tenglamasi 360

- Eynshteyn va Shtern qonuni 360

- Grotgus va Dreper qonuni 360

Foydali ish koeffitsiyenti 59, 63

Fugitivlik 96

Furye qonuni 199

G

Galvanik elementlar 471

- qaytar va qaytmas 471, 472

- termodinamikasi 471

Gazlar eruvchanligi 283

- ideal eritmalar 270, 271

- muvozanat konstantasi 128

- real eritmalar 272

Gelmgols energiyasi 78

Genri qonuni 282

- noideal eritmalar 284

- cheksiz suyultirilgan eritmalar 272

Gess qonuni 42

Geterogen kataliz 388

- bosqichlari 390
- turlari 389
- Gibbs energiyasi 78
- Gibbs-Dyugem tenglamasi 264, 268
- Gibbs-Gelmgols tenglamasi 120
- Geterogen muvozanat 104, 209
- Gibbs-Konovalov qonunlari 305
- Gidroliz 436
 - darajasi 437
 - konstantasi 436
- Gomogen kataliz 374
 - kinetikasi 382
 - turlari 385
- Gomogen muvozanat 104
- Guldberg va Vaage qonuni 106
 - o'zgaruvchi 205
 - moyillik 205

H

Harorat 20, 24

Holat funksiyalari 77

Holat tenglamalari 27

Holatlar bo'yicha molekulyar yig'indi 169

- ideal gaz 170

- muvozanat konstantasi 170

I

Ideal gaz 16 29

- qonunlari 15, 16, 33, 34, 258

- kengayish ishi 27

- issiqligi, ichki energiyasi 34

- adiabata tenglamasi 35

Issiqlik sig'imi 21, 36

- haroratga bog'liqligi 36, 39

- Dyulong va Pti qonunlari 14, 36

- Eynshteyn va Debay tenglamalari 37

- chin, o'rtacha va molyar 37

- molekulalarning harakati bilan bog'liqligi 38

Ichki energiya 21, 25

Issiqlik 20

- teoremasi 118

- kompensatsiyalanmagan 196

Issiqlik effekti 42

Intensiv kattaliklari 19

Inkongruent suyuqlanuvchi sistemalar 239

Ion kuchi 428

Indikatorlar 439

Ionlarning harakatchanligi 452

J

Jarayon

- siklik 22

- izoparametrik 22

- qaytar 22

- qaytmas 23

- o'z-o'zidan borish imkoniyati va yo'nalishi 44

Joul qonuni 30

K

Kelvin shkalasi 15

Kalorik koeffitsiyentlar 29, 31

Karateodori prinsipi 55

Kimyoviy potensial 87, 212

Kimyoviy muvozanat 104

- Beketov qonuni 106

- konstantalari 107

- termodinamikasi 113

Klapeyron-Klauzius tenglamasi 214

Kongruent suyuqlanuvchi sistemalar 239

Konnoda 238

Konovalov qonunlari 311

Krioskopiya 290

Kinetika

- kimyoviy 320

- elektrokimyoviy 489

Kimyoviy reaksiya

- tezligi 320

- tezlik konstantasi 321

- tartibi 322

- molekulyarligi 322

- aktori 331

- induktori 331

Kataliz 367

- gomogen 374

- geterogen 388

- fermentativ 370

Katalizator 371

- selektivlik 402

- xossalari 402

- ingibirlanishi 404

- regeneratsiya 404

Kislota – asos nazariyalari 432

Konduktometrik titrlash 449

Korroziya 491

- turlari 491

- nazariyalari 491

-ingibitorlari 493

M

Massalar ta'siri qonuni 108

- muvozanatlarni hisoblash 108
- geterogen qaytar reaksiyalariga qo'llash 108

Muvozanat

- termodinamik 70, 105
- kimyoviy 104
- Le-Shatelye-Braun qonuni 106, 109
- konstantalari 107
- gomogen 104
- geterogen 104

Muvozanat konstantasini hisoblash usullari

- Tyomkin-Shvarsman 128
- Gibbs energiyasining funksiyasi 130

Makro- va mikroholatlar 137

- tasniflanishi 137

Metallar korroziyasi 491

N

Nernst postulati 118

Nernst tenglamasi 461

Nernst gipotezasi 123

Nomuvozanat jarayonlar 192

- tasniflanishi 192

- termodinamikasi 192

- termodinamikasining postulatları 200

Normal element 478

Normal vodorod potentsiali 461, 466

- elektr yurituvchi kuch 456, 462

O

Oqim 194

- statsionar 193

Om qonuni 441

Onzager postulati 202

Osmos 294

Osmotik bosim 294

- qonunlari 300

- Vant-Goff qonuni 301

- koeffitsiyenti 301

Rozebum usuli 253

Onzager nazariyasi 446

Ostvald qonuni 446

P

Parsial bosim 94

- bug' bosim 219, 233

- molyar kattaliklar 265

Peritektik nuqta 242

Plank postulati 92, 124

Plazmoliz 301

Polimer eritmalar 273

Polimorf o'tishlar 227

- monotrop 231

- enantiotrop 228

Potensial

- standart 461

- diffuzion 463

- oksidlanish-qaytarilish 464

Prigojin nazariyasi 200

Protogen erituvchi 433

Puasson tenglamalari 35

Q

Qaram parametrlar 24

Qattiq eritmalar 243

Qaynash haroratining ko'tarilishi 278

Qaytar

- galvanik element 4472

- jarayon 64

- reaksiya 104

- Gess qonuni 42

- Kirxgoff qonuni 45

Qaytmas

- jarayon 64

- reaksiya 21, 98, 99

Qotishmalar 223

Qutblanish

- konsentratsion 483

- kimyoviy 484

- elektrod 484

R

Raul qonuni 279

- ideal eritmalar 280

- cheksiz suyultirilgan eritmalar 281

Reaksiya

- tezligi, tezlik konstantasi 320

- issiqlik effekti 430

Reaksiya izotermasi 115

- izobarasi 115

- izoxorasi 115

Real gaz 92

Relaksatsiya vaqti 200

Reper nuqta 15

Rozebum usuli 254

S

Selsiy shkalasi 15

Sikl 22

Singulyar nuqta 239

Sistema 18

- termodinamik 18
- holatining tartibsizligi 70

Standart potentsiallar 461

- Nernst tenglamasi 462

Statistik termodinamika 135

Statistik yig'indi 167

Statistika

- klassik 146

- kvant 137

Stirling tenglamasi 165

T

Taqsimlanish koeffitsiyenti 303

Tashish soni 452

“tarkib-xossa” diagrammasi 233

Termik analiz 236

Termik koeffitsiyentlar 27, 29

Termik muvozanat 16

Termodinamika

- kimyoviy 10

-fenomenologik 11

-statistik 135

-nomuvozanat 192

-matematik apparati 23

-nolinchi qonuni 16, 23

-birinchi qonuni 25, 29, 205

-ikkinchi qonuni 47, 50, 66, 77

-uchinchi qonuni 117

Termodinamik funksiyalar 84

-holatlar bo'yicha yig'indiga bog'liqlik 153

-kompensatsiyalangan issiqlik bilan bog'liqligi 196

Termodinamik potentsiallar 77

Termodinamik sistema 18

Termokimyo 42

Termometr 13

-gazli 13

Termometrik shkala 13, 14, 17

-modda 15

Tuzlarning gidrolizi 436

U

Uch komponentli sistemalar 209

-Gibbs usuli 210

-Rozebum usuli 254

Uchlamchi nuqta 221

Uchuvchanlik 90, 96, 275

-koeffitsiyenti 275

Umumlashgan kuchlar 198

Usanovich nazariyasi 435

Uzluksizlik qoidasi 195

V

Vant-Goff tenglamalari 115

Veston elementi 479

Vodorod elektrodi 465

Vodorod ionlarining konsentratsiyasi 375, 378

Volta elementi 456

Vrevskiy qonunlari 315

X

Xarakteristik funksiyalar 81, 82

Xingidron elektrodi 465, 468, 469

Y

Yonish issiqligi 45

Yacheyka - elektrokimyoviy 470

- ishchi elektrod 471

- solishtirish elektrodi 471

-yordamchi elektrod 471

Z

Zanjir reaksiyalari 352

- bosqichlari 352

- tarmoqlanmagan 353

Zanjirlar - konsentratsion 474

CH

Cheksiz elektr o'tkazuvchanlik 383

- Kolraush qonuni 448, 454

-kation va anionlarning elektr o'tkazuvchanligi 390

O'

O'ta kuchlanish 485

- Tafel tenglamasi 488

- Frumkin-Folmer tenglamasi 488

O'tar holat nazariyasi 351

O'tkazgich qarshiligi 442

O'rtacha va chin issiqlik sig'imi 37

O'zgarmas hajmdagi issiqlik sig'imi 37

O'zgarmas bosimdagi issiqlik sig'imi 38

SH

Shisha elektrod 469, 470

Sharl-Gey-Lyussak qonuni 29

Mundarija

Soʻz boshi.....	3
Kirish.....	4
I Bob. Kimyoviy termodinamika.....	10
I.1. Termodinamikaning rivojlanish bosqichlari, vazifalari va qoʻllanilish chegaralari.....	10
I.2. Asosiy tushunchalar.....	18
I.3. Termodinamikaning matematik apparati.....	23
I.4. Ichki energiya va termodinamikaning birinchi qonuni.....	25
I.5. Holat tenglamalari va termik koeffitsiyentlar.....	27
I.6. Termodinamikaning birinchi qonuni va kalorik koeffitsiyentlar.....	29
I.7. Termik va kalorik koeffitsiyentlar orasidagi bogʻliqlik.....	32
I.8. Ideal gazning turli jarayonlardagi kengayish ishi, jarayon issiqligi va ichki energiyaning oʻzgarishi.....	34
I.9. Puasson tenglamalari.....	35
I.10. Issiqlik sigʻimi va uning haroratga bogʻliqligi.....	36

I.11.	Gaz va qattiq jismlar issiqlik sig'iminin molekular harakati bilan bog'liqligi.....	39
I.12.	Entalpiya.....	41
I.13.	Gess qonuni.....	42
I.14.	Kirxgoff qonuni.....	45
I.15.	Jarayonlarning o'z-o'zidan borish imkoniyati va yo'nalishi	47
I.16.	Termodinamikaning ikkinchi qonuni.....	50
I.17.	Karateodori prinsipi va entropiya.....	55
I.18.	Karno sikli va entropiya.....	57
I.19.	Qaytar va qaytmas jarayonlar uchun termodinamikaning ikkinchi qonuni.....	64
I.20.	Turli jarayonlarda entropiyaning o'zgarishi.....	71
I.21.	Jarayonning yo'nalishi va muvozanat mezonlari. Termodinamik potensiallar.....	77
I.22.	Xarakteristik funksiyalar.....	81
I.23.	Kimyoviy potensial.....	85
I.24.	Gazlarning kimyoviy potentsiali. Uchuvchanlik.....	90

II Bob. Kimyoviy muvozanat.....	104
II.1. Kimyoviy muvozanat belgilari, shartlari va qonunlari.....	104
II.2. Muvozanat konstantalari.....	107
II.3. Massalar ta'siri qonunini muvozanatlarni hisoblashga qo'llash.....	108
II.4. Massalar ta'siri qonunini geterogen qaytar reaksiyalarga qo'llash.....	110
II.5. Kimyoviy muvozanat termodinamikasi. Muvozanat qonunlarini termodinamik asoslash.....	113
II.6. Kimyoviy reaksiyaning izobarik va izoxorik tenglamalari..	115
II.7. Termodinamikaning uchinchi qonuni.....	117
II.8. Nernst gipotezasidan chiqadigan xulosalar. Plank postulati. Entropiyaning absolyut qiymatlarini hisoblash....	123
II.9. Muvozanat konstantalarini hisoblash usullari.....	126
II.10. Muvozanat konstantasini Tyomkin va Shvarsman usulida hisoblash.....	128
II.11. Nernstning issiqlik teoremasi va Plank postulati asosida muvozanat konstantasini hisoblash.....	130

III Bob. Statistik termodinamika.....	135
III.1. Mikroholat va tartibsizlik.....	137
III.2. Ansambllar.....	146
III.3. Bolsman tenglamasi.....	151
III.4. Ichki energiya, entropiya va bosim.....	154
III.5. Termodinamik kattaliklarni holatlar bo'yicha yig'indi orqali ifodalash.....	157
III.6. Aralashish entropiyasining statistik talqini.....	159
III.7. Holatlar bo'yicha yig'indi uchun ifodalar.....	167
III.8. Ideal gazlarning termodinamik xossalari.....	169
III.9. Ilgarilama harakat holatlari bo'yicha yig'indi.....	170
III.10. Bir atomli ideal gazning termodinamik xossalari.....	172
III.11. Ikki atomli molekula uchun aylanma harakat holatlari bo'yicha yig'indi.....	173
III.12. Tebranma harakat holatlari bo'yicha yig'indi.....	174
III.13. Elektron harakati holatlari bo'yicha yig'indi.....	177
III.14. Muvozanat doimiysini nazariy hisoblash.....	177
III.15. Gazlar issiqlik sig'imi.....	181

IV Bob. Nomuvozanat jarayonlar termodinamikasi.....	192
IV.1. Nomuvozanat jarayonlarning tasniflanishi.....	192
IV.2. “Kompensatsiyalanmagan issiqlik tushunchasi”.....	196
IV.3. Oqim va umumlashgan kuchlar. Entropiyaning hosil bo‘lish tezligi.....	198
IV.4. Nomuvozanat jarayonlar termodinamikasining postulatlar..	200
IV.5. Onzagerning o‘zarolik munosabati.....	201
IV.6. Kompensatsiyalanmagan issiqlikning termodinamik funk- siyalarning o‘zgarishi bilan bog‘liqligi.....	204
IV.7. Kimyoviy o‘zgaruvchi, kimyoviy moyillik va termo- dinamikaning birinchi qonuni.....	205
IV.8. Ochiq sistemalar uchun termodinamikaning birinchi qonuni.....	205
V Bob. Fazaviy muvozanat.....	208
V.1. Asosiy tushunchalar va ta’riflar.....	208
V.2. Fazaviy muvozanatning asosiy qonuni.....	211
V.3. Klapeyron-Klauzius tenglamasi.....	215
V.4. Bir komponentli sistemalar uchun fazalar qoidasi.....	219

V.5.	Ikkinchi tur fazaviy o'tishlar. Erenfest tenglamalari.....	223
V.6.	Polimorf o'tishlarning tasniflanishi. Mono va enantiotrop fazaviy o'tishlar.....	227
V.7.	Fizik-kimyoviy analiz.....	233
V.8.	Termik analiz.....	234
V.9.	Komponentlari qattiq holatda bir-birida erimaydigan, lekin suyuq holatda bir-birida cheksiz eriydigan va evtektikaga ega bo'lgan sistemalar.....	236
V.10.	Kongruent va inkongruent suyuqlanuvchi kimyoviy birikmalar tutgan sistemalar.....	239
V.11.	Yelka qoidasi.....	242
V.12.	Komponentlari o'zaro cheksiz va chekli eriydigan qattiq eritmali sistemalar.....	243
V.13.	Suyuq fazada chekli eruvchan sistemalar. Murakkab holat diagrammalari.....	250
V.14.	Uch komponentli sistemalar.....	252
VI Bob.	Eritmalar termodinamikasi.....	260
VI.1.	Umumiy tushunchalar.....	260

VI.2.	Parsial molyar kattaliklar. Kimyoviy potensial. Gibbs-Dyugem tenglamasi.....	264
VI.3.	Eritmalarning termodinamik nuqtai nazardan tasniflanishi..	270
VI.4.	Aktivlik va aktivlik koeffitsiyenti.....	274
VI.5.	Uchuvchanlik va uchuvchanlik koeffitsiyenti. Dyugem-Margulis tenglamasi.....	275
VI.6.	Eritma komponentlarining aktivligi va aktivlik koeffitsiyentlarini aniqlash.....	278
VI.7.	Komponentning eritma ustidagi to'yingan bug' bosimi.....	279
VI.7.1.	Raul va Genri qonunlari	279
VI.7.2.	Gazlarning eruvchanligi.....	283
VI.8.	Suyultirilgan eritmalar qaynash haroratining ortishi va muzlash haroratining pasayishi. Ebulioskopiya va krioskopiya.....	287
VI.9.	Diffuziya va osmos. Osmotik bosim qonunlari.....	294
VI.10.	Taqsimlanish koeffitsiyenti. Ekstraksiya.....	303
VI.11.	Uchuvchan suyuq aralashmalar termodinamikasi. Gibbs-Konovalov qonunlari. Azeotrop aralashmalar.....	305

VI.12.	Suyuq aralashmalarni haydash.....	316
VII Bob. Kimyoviy kinetika.....		320
VII.1.	Kimyoviy kinetikaning asosiy tushunchalari.....	320
VII.2.	Kimyoviy reaksiyaning tezligi.....	327
VII.3.	Reaksiya tartibi.....	332
VII.4.	Reaksiya tartibini aniqlash usullari.....	339
VII.5.	Reaksiya tezligining haroratga bog'liqligi.....	345
VII.6.	Zanjir reaksiyalar.....	352
VII.7.	Fotokimyoviy reaksiyalar.....	357
VIII Bob. Kataliz.....		367
VIII.1.	Katalizning umumiy tushunchalari.....	367
VIII.2.	Gomogen kataliz.....	374
VIII.3.	Gomogen kataliz kinetikasi.....	382
VIII.4.	Gomogen-katalitik reaksiyalarning turlari.....	385
VIII.5.	Geterogen kataliz va uning turlari.....	388
VIII.6.	Geterogen kataliz bosqichlari. Fizikaviy adsorbiylanish va kimyoviy sorbiylanish.....	390
VIII.7.	Geterogen kataliz nazariyalari.....	394

VIII.8.	Katalizator xossalari.....	401
VIII.9.	Katalizatorning ingibirlanishi va regeneratsiyasi.....	404
VIII.10.	Katalizatorlarni tayyorlash.....	405
IX Bob.	Elektrokimyo.....	410
IX.1.	Elektrolit eritmalarining xossalari.....	410
IX.2.	Elektrolitik dissotsiatsiylanish nazariyasining asosiy holatlari.....	413
IX.3.	Dissotsiatsiylanish darajasi va uni aniqlash.....	414
IX.4.	Elektrolitik dissotsiatsiylanishni keltirib chiqaruvchi sabablar.....	416
IX.5.	Elektrolitik dissotsiatsiylanish nazariyasini tajribaviy asoslash.....	418
IX.6.	Elektrolit eritmalarining termodinamik nazariyasi.....	420
IX.7.	Kuchli elektrolit eritmalarining elektrostatik nazariyasi.....	427
IX.8.	Elektrolitik dissotsiatsiylanish nazariyasining qo'llanilishi.....	430
IX.8.1.	Ionli reaksiyalar.....	430
IX.8.2.	Kislota-asos nazariyalari.....	432

IX.8.3.	Tuzlarning gidrolizi.....	436
IX.8.4.	Bufer aralashmalar.....	437
IX.8.5.	Indikatorlar nazariyasi.....	439
IX.8.6.	Eruvchanlik ko'paytmasi.....	440
IX.9.	Elektrolit eritmalarining elektr o'tkazuvchanligi.....	441
IX.9.1.	Elektr toki haqida umumiy tushunchalar.....	441
IX.9.2.	Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik.....	442
IX.9.3.	Ekvivalent va molyar elektr o'tkazuvchanlik. Onzager nazariyasi. Ostvald qonuni.....	446
IX.9.4.	Konduktometrik titrlash.....	449
IX.9.5.	Elektroliz jarayoni. Ionlarning harakatchanligi va tashish soni.....	452
IX.10.	Elektr yurituvchi kuch.....	456
IX.10.1.	"Elektrod" tushunchasi. Elektrod potensialining paydo bo'lishi.....	457
IX.10.2.	Standart potensiallar. Nernst tenglamasi.....	461
IX.10.3.	Diffuzion potensial.....	463
IX.10.4.	Oksidlanish-qaytarilish potentsiali.....	464

IX.10.5.	Elektrodlarning tasniflanishi.....	465
IX.10.6.	Vodorod elektrodi.....	465
IX.10.7.	Standart (solishtirish) elektrodlar.....	467
IX.10.8.	Elektrokimyoviy yacheykalar.....	470
IX.11.	Galvanik elementlar.....	471
IX.11.1.	Qaytar va qaytmas elektrokimyoviy zanjirlar.....	471
IX.11.2.	Konsentratsion zanjirlar.....	474
IX.11.3.	Normal element.....	478
IX.11.4.	Galvanik element termodinamikasi.....	479
IX.11.5.	Galvanik elementning muvozanat konstantasi.....	480
IX.11.6.	Akkumulyatorlar.....	481
IX.12.	Elektrokimyoviy jarayonlar kinetikasi.....	483
IX.12.1.	Elektrodlarning qutblanishi.....	483
IX.12.2.	Elektrokimyoviy jarayonlarning umumiy tavsifi. Elektro- kimyoviy kinetika asoslari.....	487
IX.12.3.	Turli elektrodlardagi elektrokimyoviy kinetika.....	489
IX.13.	Metallarning korroziyasi. Korroziya nazariyalari.....	491

IX.13.1. Metallarni korroziyadan himoyalash. Korroziya ingibitorlari.....	493
IX.13.2. Ingibitorlar himoyalash xususiyatlarining kimyoviy tuzilishga bog'liqligi.....	496
IX.13.3. Fosfatlash.....	497
IX.13.4. Ingibitorlarning samaradorligini elektrokimyoviy o'rganish.....	499
Adabiyotlar.....	503
Predmet ko'rsatkichi.....	505

Akbarov Hamdam Ikromovich
Sagdullayev Baxtiyor Ubaydullayevich
Xoliqov Abduvali Jonizogovich

FIZIKAVIY KIMYO

Darslik

Muharrir M.A.Xakimov

Bosishga ruxsat etildi 27.02.2019y. Bichimi 60X84 $\frac{1}{16}$.
Bosma tabog'i 33,75. Shartli bosma tabog'i 34,5. Adadi 800 nusxa.
Bahosi kelishilgan narxda. Buyurtma №79
"Universitet" nashriyoti. Toshkent, Talabalar shaharchasi,
O'zMU ma'muriy binosi.
O'zbekiston Milliy universiteti bosmaxonasida bosildi.
Toshkent, Talabalar shaharchasi, O'zMU.

ISBN 978-9943-5601-1-6



9 789943 560116