



**O'ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI
HUZURIDAGI PEDAGOG
KADRLARNIQAYTA TAYYORLASH
VA ULARNINGMALAKASINI
OSHIRISH TARMOQ (MINTAQAVIY)
MARKAZI**

FIZIKAVIY KIMYONING ZAMONAVIY MUAMMOLARI

**MODULI BO'YICHA
O'QUV-U SLUBIY
MAJMU A**

2024

**O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLY TA‘LIM, FAN VA INNOVATSIYALAR VAZIRLIGI**

**OLY TA‘LIM TIZIMI KADRLARINI QAYTA TAYYORLASH VA
MALAKASINI OSHIRISH INSTITUTI**

**O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI HUZURIDAGI PEDAGOG
KADRLARINI QAYTA TAYYORLASH VA ULARNING MALAKASINI
OSHIRISH TARMOQ (MINTAQAVIY) MARKAZI**

**“Fizikaviy kimyoning zamonaviy
muammolari”
moduli bo‘yicha**

O‘ Q U V – U S L U B I Y M A J M U A

Toshkent – 2024

**Mazkur o‘quv-uslubiy majmua Oliy ta’lim, fan va innovatsiyalar vazirligining
2023-yil 25-avgustdagi 391-sonli buyrug‘i bilan tasdiqlangan o‘quv reja va
dastur asosida tayyorlandi.**

Tuzuvchi: prof. N.Q.Muxamadiev

Taqrizchilar: f-m.f.n., dos.Z.Shodiev.

***O‘quv-uslubiy majmua O‘zbekiston Milliy universiteti Kengashining qarori
bilannashrga tavsiya qilingan (2024-yil 20-yanvardagi № 4G’2 -sonli
bayonnomasi)***

MUNDARIJA

I. ISHCHI DASTUR	5.
II. MODULNI O‘QITISHDA FOYDALANILADIGAN INTERFAOL TA‘LIM METODLARI	9
III. NAZARIY MASHG‘ULOT MATERIALLARI.	13
IV. AMALIY MASHG‘ULOT MATERIALLARI	42
V. GLOSSARIY	126
VI. ADABIYOTLAR RO‘YXATI	129

I. ISHCHI DASTUR

Kirish

Ushbu dastur O'zbekiston Respublikasining 2020-yil 23-sentabrda tasdiqlangan "Ta'lim to'g'risida"gi Qonuni, O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2015 yil 12 iyundagi "Oliy ta'lim muassasalarining rahbar va pedagog kadrlarini qayta tayyorlash va malakasini oshirish tizimini yanada takomillashtirish to'g'risida"gi PF-4732-son, 2019-yil 27-avgustdagi "Oliy ta'lim muassasalari rahbar va pedagog kadrlarining uzluksiz malakasini oshirish tizimini joriy etish to'g'risida"gi PF-5789-son, 2019-yil 8-oktabrdagi "O'zbekiston Respublikasi oliy ta'lim tizimini 2030 yilgacha rivojlantirish konsepsiyasini tasdiqlash to'g'risida"gi PF-5847-son, 2022-yil 28-yanvardagi "2022-2026yillarga mo'ljallangan Yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to'g'risida"gi PF-60-son, 2023-yil 25-yanvardagi "Respublika ijro etuvchi hokimiyat organlari faoliyatini samarali yo'lga qo'yishga doir birinchi navbatdagi tashkiliy chora-tadbirlar to'g'risida"gi PF-14-son Farmonlari, shuningdek, O'zbekiston Respublikasi Vazirlar Mahkamasining 2019-yil 23-sentabrdagi "Oliy ta'lim muassasalari rahbar va pedagog kadrlarining malakasini oshirish tizimini yanada takomillashtirish bo'yicha qo'shimcha chora-tadbirlar to'g'risida"gi 797-son Qarorida belgilangan ustuvor vazifalar mazmunidan kelib chiqqan holda tuzilgan bo'lib, u oliy ta'lim muassasalari pedagog kadrlarining kasb mahorati hamda innovatsion kompetentligini rivojlantirish, sohaga oid ilg'or xorijiy tajribalar, yangi bilim va malakalarni o'zlashtirish, shuningdek amaliyotga joriy etish ko'nikmalarini takomillashtirishni maqsad qiladi.

Dastur doirasida berilayotgan mavzular ta'lim sohasi bo'yicha pedagog kadrlarni qayta tayyorlash va malakasini oshirish mazmuni, sifati va ularning tayyorgarligiga qo'yiladigan umumiy malaka talablari va o'quv rejalari asosida shakllantirilgan bo'lib, uning mazmuni yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasi va jamiyatning ma'naviy asoslarini yoritib berish, oliy ta'limning normativ-huquqiy asoslari bo'yicha ta'lim-tarbiya jarayonlarini tashkil etish, pedagogik faoliyatda raqamli kompetensiyalarni rivojlantirish, ilmiy-innovatsion faoliyat darajasini oshirish, pedagogning kasbiy kompetensiyalarini rivojlantirish, ta'lim sifatini ta'minlashda baholash metodikalaridan samarali foydalanish, zamonaviy organik va fizikaviy kimyo nazariya va amaliyoti asoslarini o'zlashtirish bo'yicha tegishli bilim, ko'nikma, malaka va kompetensiyalarni rivojlantirishga yo'naltirilgan.

Kursning maqsadi va vazifalari

Oliy ta'lim muassasalari pedagog kadrlarini qayta tayyorlash va ularning malakasini oshirish kursining **maqsadi** pedagog kadrlarning innovatsion yondoshuvlar asosida o'quv-tarbiyaviy jarayonlarni yuksak ilmiy-metodik darajada loyihalashtirish, sohadagi ilg'or tajribalar, zamonaviy bilim va malakalarni o'zlashtirish va amaliyotga joriy etishlari uchun zarur bo'ladigan kasbiy bilim,

ko‘nikma va malakalarini takomillashtirish, shuningdek ularning ijodiy faolligini rivojlantirishdan iborat

Kursning **vazifalariga** quyidagilar kiradi:

“**Kimyo**” yo‘nalishida pedagog kadrlarning kasbiy bilim, ko‘nikma, malakalarini takomillashtirish va rivojlantirish;

- pedagoglarning ijodiy-innovatsion faollik darajasini oshirish;

-pedagog kadrlar tomonidan zamonaviy axborot-kommunikatsiya texnologiyalari, zamonaviy ta‘lim va innovatsion texnologiyalar sohasidagi ilg‘or xorijiy tajribalarning o‘zlashtirilishini ta‘minlash;

- o‘quv jarayonini tashkil etish va uning sifatini ta‘minlash borasidagi ilg‘or xorijiy tajribalar, zamonaviy yondashuvlarni o‘zlashtirish;

“**Kimyo**” yo‘nalishida qayta tayyorlash va malaka oshirish jarayonlarini fan va ishlab chiqarishdagi innovatsiyalar bilan o‘zaro integratsiyasini ta‘minlash.

Modul bo‘yicha soatlar taqsimoti

№	Modul mavzulari	Tinglovchining o‘quvyuklamasi, soat			
		Auditoriya o‘quv yuklamasi			
		jumladan			
		Jami	Nazariy	Amaliy mashg‘	Ko‘ chma mashg‘
1.	Fizik kimyoning zamonaviy tushunchalari va asosiy konunlari.	2	2		
2.	Kimyoviy jarayonlarni nazariy jihatdan boshkarishda erishilgan yutuklar.	2	2		
3.	Termodinamik potensiallar, harakteristik funksiyalar va ular urtasidagi munosabatlar	2	2		
4.	Eritmalar termodinamikasi.	2	2		
5.	Elektrokimyoviy jarayonlar termodinamikasi.	4	2	2	
6.	Kimyoviy kinetika va kataliz muammolari.	2		2	
7.	Statistik termodinamika.	2		2	
8.	Nomuvozanat jarayonlar termodinamikasi.	2		2	
Jami:		18	10	8	

NAZARIY MASHG'ULOTLAR MAZMUNI

1- mavzu: FIZIK KIMYONING ZAMONAVIY TUSHUNCHALARI VA ASOSIY KONUNLARI (2 soat).

REJA:

1. Fizik kimyoning zamonaviy tushunchalari.
2. Tadqiqotlarda zamonaviy fizik kimyoviy usullar.
3. Kvantokimyoviy tasavvurlarni takomillashtirish muammolari.

2- mavzu: KIMYOVIY JARAYONLARNI NAZARIY JIHATDAN BOSHQARISHDA ERISHILGAN YUTUKLAR (2 soat).

REJA:

1. Kimyoviy jarayonning o'z-o'zicha borish imkoniyati va yo'nalishi
2. Kimyoviy termodinamika.

3- mavzu: TERMODINAMIK POTENSIALLAR, HARAKTARISTIK FUNKSIYALAR VA ULAR URTASIDAGI MUNOSABATLAR (2 soat).

REJA:

1. Termodinamik potensiallar va harakteristik funksiyalar, kimyoviy potensial.
2. Termodinamika konunlarini turli fizik-kimyoviy jarayonlarga qo'llash.
3. Fazaviy muvozanatlar

AMALIY MASHG'ULOTLAR MAZMUNI

1- amaliy mashg'ulot: ERITMALAR TERMODINAMIKASI (4 soat).

REJA:

1. Eritmalarni termodinamik nuqtai nazardan tasniflash;
2. Polimer eritmalarning o'ziga xos erish mexanizmi;
3. Polimer eritmalarning nazariyalari;
4. Gess va Kirxgoff konunlaridan foydalanib kimyoviy reaksiyalarning issiklik effektini aniklash;
5. Kimyoviy reaksiyalar va fizik-kimyoviy jarayonlarning issiklik effektlarini ulchash.

2- amaliy mashg'ulot: ELEKTROKIMYOVIY JARAYONLAR TERMODINAMIKASI (4 soat).

REJA:

1. Elektr yurituvchi kuch
2. Elektrod tushunchasi. Elektrod potensialining paydo bo'lishi
3. Standart potensiallar. Nernst tenglamasi
4. Diffuzion potensial
5. Elektrodlarning tasniflanishi

3- amaliy mashg'ulot: KIMYOVIY KINETIKA VA KATALIZ MUAMMOLARI (2 soat). REJA:

1. Kimyoviy reaksiyaning tezligi
2. Reaksiya tartibi
3. Reaksiya tartibini aniqlash usullari
4. Reaksiya tartibini aniqlashning differensial usuli.
5. Reaksiya tezligining haroratga bog'liqligi

4- amaliy mashg'ulot: STATISTIK TERMODINAMIKA (2 soat). REJA:

1. Entropiya va sistema holatining tartibsizligi
2. Makro-va mikroxolatlar xamda t yermodinamik extimollik. Fazaviy fazo tushunchasi
3. Molekulalarning energiyalar bo'yicha taqsimlanishi. Bolsman qonuni.

5- amaliy mashg'ulot: NOMUVOZANAT JARAYONLAR TERMODINAMIKASI (2soat).

R E J A:

1. Nomuvozanat jarayonlarning tasniflanishi
2. Kompensatsiyalanmagan issiklik tushunchasi
3. Okim va umumlashgan kuchlar. Entropiyaning hosil bo'lish tezligi
4. Nomuvozanat jarayonlar termodinamikasining postulatleri
5. Onzagerning o'zarolik munosabati
6. Kompensatsiyalanmagan issiklikning termodinamik funksiyalarning o'zgarishi bilan bog'likligi

O'QITISH SHAKLLARI

Mazkur modul bo'yicha quyidagi o'qitish shakllaridan foydalaniladi:

- ma'ruzalar, amaliy mashg'ulotlar (ma'lumotlar va texnologiyalarni anglab olish, akliy kizikishni rivojlantirish, nazariy bilimlarni mustahkamlash);
- davra suhbatleri (kurilayotgan loyiha yechimlari bo'yicha taklif berish kobiliyatini oshirish, eshitish, idrok kilish va mantikiy xulosalar chikarish);
- bahs va munozaralar (loyihalar yechimi bo'yicha dalillar va asosli argumentlarni takdim kilish, eshitish va muammolar yechimini topish kobiliyatini rivojlantirish).

II. MODULNI UTSITISHDA FOYDALANILADIGAN INTERFAOL TA'LIM METODLARI

Xulosalash (Rezyume, Veer) metodi

Metodning maksadi: Bu metod murakkab, kuptarmokli, mumkin kadar, muammoli harakteridagi mavzularni urganishga karatilgan. Metodning moxiyatishundan iboratki, bunda mavzuning turli tarmoklari bo'yicha bir xil axborot beriladi va ayni paytda, ularning har biri aloxida aspektlarda muxokama etiladi. Masalan, muammoijobiy va salbiy tomonlari, afzallik, fazilat va kamchiliklari, foyda va zararlari bo'yicha urganiladi. Bu interfaol metod tankidiy, taxliliy, anik mantikiy fikrlashni muvaffakiyatli rivojlantirishga xamda o'quvchilarning mustakil g'oyalari, fikrlarini yozma va og'zaki shaklda tizimli bayon etish, ximoya kilishga imkoniyat yaratadi. "Xulosalash" metodidan ma'ruza mashG'ulotlarida individual va juftliklardagi ish shaklida, amaliy mashG'ulotlarida kichik guruxlardagi ish shaklida mavzu yuzasidan bilimlarni mustaxkamlash, taxlili kilish va takkoshlash maksadida foydalanish mumkin.

Metodni amalga oshirish tartibi:

trener-o'qituvchi ishtirokchilarni 5-6 kishidan iborat kichik guruxlarga ajratadi;



trening maksadi, shartlari va tartibi bilan ishtirokchilarni tanishtirgach, har bir guruxga umumiy muammoni taxlil kilinishi zarur bo'lgan kismalari tushirilgan tarkatma materiallarni tarkatadi;



har bir gurux o'ziga berilgan muammoni atroflicha taxlil kilib, o'z muloxazalarini tavsiya etilayotgan sxema bo'yicha tarkatma materialga yozma bayon kiladi;



navbatdagi boskichda barcha guruxlar o'z takdimotlarini utkazadilar. Shundan sung, trener tomonidan taxlillar umumlashtiriladi, zaruriy axborotlr bilan tuldiriladi va mavzu yakunlanadi.



Namuna:

Taxlil turlarining kiyosiy taxlili					
Tizimli taxlil		Syujetli taxlil		Vaziyatli taxlil	
Afzalligi	kamchiligi	afzalligi	kamchiligi	afzalligi	kamchiligi
Mummoni kelib chikish sababli va kechish jarayonini alokadorligi jixatidan urganish imkoniyatiga ega	Aloxida tayyorgarlikka ega bo'lishni, kup vakt ajratishni talab etadi	O'z vaktida munosabat bildirish imkoniyatini beradi	Munosabat boshka bir syujetga nisbatan kullanishga yaroksiz	Vaziyat ishtirokchilarining (ob'ekt va sub'ekt) vazifalarini belgilab olish imkonini beradi	Dinamik xususiyatni belgilab olish uchun kullab bo'lmaydi
Xulosa: Taxlilning barcha turlari xam o'zining afzalligi va kamchiligi bilan bir biridan farkanadi. Lekin, ular katoridan pedagogik faoliyat doirasida karor kabo'l kilish uchun tizimli taxlildan foydalanish joriy kamchiliklarni bartaraf etishga, mavjud resurslardan maksadli foydalanishda afzalliklarga egaligi bilan ajralib turadi.					

“FSMU” metodi

Texnologiyaning maksadi: Mazkur texnologiya ishtirokchilardagi umumiy fikrlardan xususiy xulosalar chikarish, takkoslash, kiyoslash orkali axborotni o'zlashtirish, xulosalash, shuningdek, mustakil ijodiy fikrlash kunikmalarini shakllantirishga xizmat kiladi. Mazkur texnologiyadan ma'ruza mashG'ulotlarida, mustaxkamlashda, utilgan mavzuni surashda, uyga vazifa berishda xamda amaliy mashG'ulot natijalarini taxlil etishda foydalanish tavsuya etiladi.

Texnologiyani amalga oshirish tartibi:

- katnashchilarga mavzuga oid bo'lgan yakuniy xulosa yoki G'oya taklif etiladi;
- har bir ishtirokchiga FSMU texnologiyasining boskichlari yozilgan koG'OZlarni tarkatiladi;
- ishtirokchilarning munosabatlari individual yoki guruxiy tartibda takdimot kilinadi.

Ф	• фикрингизни баён этинг
С	• фикрингизни баёнига сабаб кўрсатинг
М	• кўрсатган сабабингизни исботлаб мисол келтиринг
У	• фикрингизни умумлаштиринг

ФСМУ таҳлили қатнашчиларда касбий-назарий билимларни амалий машқлар ва mavjud tajribalar asosida tezrok va muvaffaqiyatli o‘zlashtirilishiga asos bo‘ladi.

Namuna.

Fikr: *“Tizim atrof muuitdan ajralgan, u bilan yaxlit ta’sirlashuvchi, bir-biri bilan o‘zaro bog‘langan elementlar majmuasi bo‘lib, tadqiqotlar ob‘ekti sanaladi”.*

Topshirik: Mazkur fikrga nisbatan munosabatingizni FSMU orkali taxlil kiling.

“Assesment” metodi

Metodning maksadi: mazkur metod ta’lim oluvchilarning bilim darajasini baxolash, nazorat kilish, o‘zlashtirish kursatkichi va amaliy kunikmalarini tekshirishga yunaltirilgan. Mazkur texnika orkali ta’lim oluvchilarning bilish faoliyati turli yo‘nalishlar (test, amaliy kunikmalar, muammoli vaziyatlar mashki, kiyosiy taxlil, simptomlarni aniklash) bo‘yicha tashxis kilinadi va baxolanadi.

Metodni amalga oshirish tartibi:

“Assesment” lardan ma’ruza mashG‘ulotlarida tinglovchilarning mavjud bilim darajasini urganishda, yangi ma’lumotlarni bayon kilishda, amaliy mashG‘ulotlarda esa mavzu yoki ma’lumotlarni o‘zlashtirish darajasini baxolash, shuningdek, o‘z-o‘zini baxolash maksadida individual shaklda foydalanish tavsiya etiladi. Shuningdek, o‘qituvchining ijodiy yondashuvi xamda o‘quv maksadlaridan kelib chikib, assesmentga kushimcha topshiriklarni kiritish mumkin.

Namuna. Har bir katakdagi to‘g‘ri javobni baxolash mumkin.



Test

- 1. Tizim kandy so‘zdan olingan?
- A. modulus
- V. modulus
- S. model



Qiyosiy tahlil

- Optner, Kveyd, Yang, SR, Golubkov modellarini o‘ziga xos jixatlarini ajrating?



Tushuncha tahlili

- Mexanik tizim tushunchasini izoxlang



Amaliy ko‘nikma

Tizimli taxlilni amalga oshirish uchun mavjud taxlil modellarida “SR-modelini qo‘llash tartibini bilasizmi?

III. NAZARIY MASHG'ULOT MATERIALLARI

1-MAVZU. FIZIK KIMYONING ZAMONAVIY TUSHUNCHALARI VA ASOSIY QONUNLARI

REJA:

- I.1. Fizik kimyoning zamonaviy tushunchalari.
- I.2. Tadqiqotlarda zamonaviy fizik kimyoviy usullar.
- I.3. Kvantokimyoviy tasavvurlarni takomillashtirish muammolari.

1.1. Fizik kimyoning zamonaviy tushunchalari

Termodinamik sistema moddiy borlikning xakikiy yoki xayoliy chegara sirt bilan ajratilgan makroskopik kismidir. Termodinamika juda kup zarrachalardan iborat bo'lgan sistemalarni urganadi. Aloxida molekulalar, atomlar yoki elementar zarrachalarga nisbatan termodinamikani kullab bo'lmaydi. Agar sistemaning tashki muxit bilan xech kanday o'zaro ta'sirlanishi bo'lmasa, bunday sistema izolyatsiyalangan (tashki muxitdan ajratilgan) deyiladi. Agar chegaradan modda almashinishi ko'zatsilsa, unda sistema ochik bo'ladi, aks xolda, ya'ni xech kanday modda chegara orkali utmasa, unda yopik sistema deyiladi. Izolyatsiyalangan sistemadan farkli ravishda yopik sistema tashki muxit bilan energiya almashishi mumkin.

Agar sistema barcha nuqtalarda bir jinsli bo'lsa, uni gomogen deyiladi, aks xolda fazalar xakida so'z yuritiladi. Bir necha fazalardan to'zilgan sistema geterogen deyiladi. Sistemaning boshka kismalaridan sirt chegarasi bilan ajratilgan gomogen sistemaning bir jinsli gomogen material kismalarning tuplamiga faza deyiladi.

Sistemani tavsiflovchi fizikaviy va kimyoviy xossalarning tuplami sistemaning xolatidir. Termodinamik sistema xolatning termodinamik parametrlari (T, P, V, C, U, S va boshkalar) bilan tavsiflanadi. Termodinamikaning asosiy qonunlarini tushunish va talkin kilishni ta'minlaydigan umumiy belgilariga karab termodinamik parametrlar sinflarga birlashtirilgan. Son kiymatlari jixatdan doimiy kimyoviy tarkibli sistemaning massasiga proporsional bo'lgan termodinamik parametrlar ekstensiv parametrlar deyiladi. Ekstensiv parametrlarga xajm (V), massa (m), elektr zaryadining mikdori (Z), ichki energiya (U), entropiya (S) va boshkalar misol bo'ladi. Son kiymatlari jixatidan sistemaning massasiga bo'g'lik bo'lmagan parametrlar intensiv parametrlar deyiladi. Intensiv parametrlarga bosim, harorat, elektr zaryadining potentsiali, solishtirma ekstensiv kattaliklar (moddaning birlik mikdori uchun olingan) xamda barcha umumlashgan kuchlar kiradi. Umumlashgan kuchlar va umumlashgan koordinatalar xam termodinamik parametrlar bo'lib, mexanik kuch (yoki bosim), elektr potentsiali, kimyoviy potentsial va boshkalar umumlashgan kuchlarga va geometrik koordinata, xajm, zaryad, ma'lum komponentning massasi umumlashgan koordinatalarga kiradi. Termodinamik parametrlarning xattoki bittasining o'zgarishi bilan bo'g'lik bo'lgan sistemadagi har kanday o'zgarish termodinamik jarayon deyiladi. Agar

parametrning o'zga-rishi fakat bopangich va oxirgi xolatlargagina bo'g'lik bo'lib, jarayonning yuliga bo'g'lik bo'lmasa, bunday parametr xolat funksiyasi deyiladi.

Harorag - termometriyada aniklanadigan ob'ekt, uni bevosita o'lchab bo'lmaydi, fakat issikrok yoki sovukrok jism xakida tushuncha xosil kilish mumkin. Harorat sistema zarrachalarining urtacha kinetik energiyasi bo'lib, jism kanchalik isitilganligining ulchovidir. Uni haroratga bo'g'lik bo'lgan boshka fizikaviy parametrlarning son kiymatlari bo'yicha aniklanadi, bu esa, yukorida ta'kidlaganimizdek, empirik harorat shkalalarini to'zishning asosi kilib olingandir.

Issiklik - moddaning harorati, massasi va tabiatiga bo'g'lik bo'lgan kattalik bo'lib, aloxida zarrachaning kinetik energiyasini belgilaydi. Sistemaga issiklik berilganda, molekulalarning urtacha kinetik energiyasi ortishi xisobiga, sistemaning harorati ortadi. Demak issiklik energiya o'zatishtning bir turidir. Sistemaga berilgan issiklik har doim xam haroratni oshirmaydi. Masalan, mo'z suyuklanayotganda yoki suv kaynayotganda sistemaga issiklik berish haroratni o'zgartirmaydi va jarayon doimiy haroratda boradi, bunda sistemadagi molekulalarning urtacha kinetik energiyasi o'zgarmsdan fakat potensial energiyasi ortadi. Ushbu issiklik mo'zning kristall panjarasini bo'zishga yoki suvni buG'lantirish jarayoniga sarflanadi (eski adabiyotlarda "yashirin issiklik" deb atalgan).

Ish - bir sistemadan ikkinchi sistemaga energiya o'zatishtning yana bir turi bo'lib, bunda ish bajarilayotgan sistemaning ichki energiyasi kamayadi, ta'sir kilinayotgan sistemaning energiyasi esa, bajarilgan ishga mos ravishda ortadi. Ish va issiklik o'zaro ekvivalentdir. Issiklikning ulchov birligi kaloriya va ishning ulchov birligi joul deb kabo'l kilingan. $1\text{kal} \cdot q4,1875\text{ J}$ teng bo'lib, issiklikning mexanik ekvivalenti deyiladi.

Ichki energiya - jism barcha zarrachalarining bir-biri bilan o'zaro ta'sirlashish potensial energiyasi va aloxida zarrachalar harakatining kinetik energiyalari y^indisidan tashkil topgan, ya'ni molekulalarning ilgari lanma va aylanma harakati energiyasi, molekulani tashkil kilgan atom va atom guruxlarining ichkimolekular tebranma harakati energiyasi, atomlardagi elektronlarning aylanish energiyasi, atom yadrolaridagi energiya, molekulalararo o'zaro ta'sirlashish energiyasi va mikrozarachalarga tegishli bo'lgan boshka turdagi energiyalardan iboratdir. Ichki energiya sistema energiyasining umumiy zaxirasi bo'lib, uning tarkibiga tulik, bir butun sistemaning kinetik energiyasi va uni xolatining potensial energiyasi kirmaydi. Jism ichki energiyasining absolyut kiymati ma'lum emas, uni to'g'ridan-to'g'ri ulchash xam mumkin emas. Sistema energiyasini bir butunligicha bevosita ulchaydigan xech

kanday usullar mavjud emas. Ammo kimyoviy termodinamikani kimyoviy xodisalarni urganishga qo'llashda sistema bir xolatdan ikkinchisiga utayotgandagi ichki energiyaning o'zgarishini bilmok kifoyadir. Ish yoki har kanday kurinishdagi energiya intensivlik va ekstensivlik faktorlarining kupaytmasi sifatida ifodalanadi.

Issiklik sigimi - sistemaning haroratini bir gradusga kutarish uchun talab kilingan issiklik miqdori bo'lib, u sistemaga berilgan issiklikning harorat o'zgarishi nisbatiga teng. Issiklik sigimi tushunchasining kiritilishi termodinamika tarixida eng katta yutuklardan biri bo'lgan.

Bosim - birlik sirt yuzasiga ta'sir kiluvchi kuch bo'lib, turli birliklarda ifodalanadi: *Paskal*, $nG \cdot m^2$, *bar* va *mm sim.ust.* Bunda doimo sistema bosimining atmosfera bosimi bilan farki emas, balki absolyut bosim kursatiladi.

Termodinamik sistema kandaydir boshlangich xolatdan chikib, kator o'zgarishlarga uchragandan sung yana avvalgi xolatiga kaytadigan jarayon aylanma yoki siklik jarayon deyiladi. Bunday jarayonda har kanday xolat parametrlarining o'zgarishi nolga tengdir. Jarayonning borishi sharoit- lariga karab izobarik, izotermik, izoxorik, adiabatik jarayonlar bir- biri-dan farklanadi, ularda mos ravishda bosim, harorat, xajm yoki entropiyalar o'zgarmas bo'ladi. Adiabatik sharoitda sistema tashki muxit bilan issiklik almashmasligi sababli, termodinamikaning ikkinchi konunidan entropiya-ning o'zgarmas bo'lishi kelib chikadi.

Atrof muxitda xech kanday o'zgarishlarsiz sistemaning boshlangich xo- latga kaytish imkoniyatini beruvchi jarayon kaytar (muvozanat) jarayon deyiladi. Xossalari (harorat, bosim, tarkib, elektr potentsiali) vakt utishi bilan o'z-o'zidan o'zgarmaydigan va aloxida fazalarning barcha nuktalarida bir xil kiymatga ega bo'lgan sistemaning xolatlari kaytar jarayonlar termodinamikasida kurib chikiladi. Sistemaning bunday xolatlari muvozanat xolatlar deyiladi. Muvozanat jarayonda sistema muvozanat xolatlarining o'zluksiz katoridan utadi va kvazistatik jarayon deb xam ataladi.

Harorat, bosim va fazalarning ichki tarkibi teng taksimlanmagan va vakt utishi bilan o'zgaruvchan bo'lgan xolatlar nomuvozanat xolatlar deyiladi. Ular kaytmas (nomuvozanat) jarayonlar termodinamikasida kurib chikiladi va unga termodinamikaning asosiy konunlaridan tashkari kator kushimcha postulatlar kiritiladi. Jarayonning termodinamik jixatdan kaytar yoki kaytmasligini kimyoviy reaksiyalarning kaytarligi yoki kaytmasligi tushunchalari bilanchalkashtirmaslik kerak. Kimyoda ushbu atamalar to'g'ri va teskari yo'nalishlarda borishi mumkin bo'lgan har kanday reaksiyalarga kullanishi mumkin bo'lib, bunda sistemaning boshlangich xolatga kaytib kelishida atrof muxitdagi o'zgarishlar e'tiborga olinmaydi.

1.2. Tadqiqotlarda zamonaviy fizik kimyoviy usullar

Termodinamika fizik, texnik va kimyoviy termodinamikalariga bo'linadi. Termodinamika issiklik bilan ishni o'zaro utish xodisalarini ifodalaydigan makroskopik nazariyadir. Termodinamikada kuruladigan makroskopik sistemalarning muxim tomoni shundan iboratki, ularning energiyasini bevosita o'lchab bo'lmaydi, fakat sistema aloxida zarrachalari (atom, molekula, ion) energiyasining o'zgarishini ulchash imkoniyati bor. Makroskopik sistema energiyasining o'zgarishi issiklik yoki ish kurinishida aniklanadi. Avval issiklik va ish bir-biridan mustakil ravishda kurib chikilar edi. Fakat XIX asrning urtalaridagina makroskopik sistemada ichki energiyaning kandaydir fizik kattalik sifatida mavjud ekanligini urnatishga muvaffak bo'lindi. Buning uchun esa, avval noma'lum bo'lgan tabi- at konuni - termodinamikaning birinchi konunini ochish talab kilindi. Keyinchalik boshka o'lchab bo'lmaydigan kattaliklardan (entropiya, kimyoviy potensial) foydalanish zarurati tug'ildi. Bunday o'lchab bo'lmaydigan katta- liklarning termodinamikaning matematik apparatida keng kullanilishi termodinamika fanining o'ziga xos tomoni bo'lib, uni urganishni juda xam kiyinlashtiradi. Ammo, har bir o'lchab bo'lmaydigan kattalik termodi- namikada ulchanadigan kattaliklarning funksiyalari sifatida anik belgi- langan va termodinamikaning barcha xulosalarini tajribada tekshirish mumkin. Sistema xossalarini ifodalash uchun maxsus termodinamik o'zgaruv- chilardan yoki termodinamik parametrlardan foydalaniladi. Ular yordamida issiklik va ishning o'zaro utishlari bilan bog'lik bo'lgan xodisalar fizik kattaliklar orkali ifodalanadi. Bo'larning xammasi makroskopik katta- liklar bo'lib, molekulalar katta guruxining xossalarini ifodalaydi. Ushbu kattaliklarning xammasini bevosita o'lchab bo'lmaydi.

Kimyoviy termodinamikaning vazifasi termodinamika konunlarini kimyoviy va fizik-kimyoviy xodisalariga qo'llashdan iborat. Kimyoviy termodinamika, o'z navbatida, klassik (fenomenologik) termodinamika, nomuvozanat jarayonlarning termodinamikasi, statistik termodinamika bo'limlaridan iborat. Termokimy va kimyoviy muvozanatlar xam kimyoviy termodinamika ta'limotining asosiy kismlaridir. Fenomenologik termodinamikada termodinamikaning nazariy asoslari bayon kilinadi xamda ularni fizikaviy muammolarni xal kilishda qo'llash imkoniyatlari kurib chikiladi. Statistik termodinamika xam aslida statistik fizikaning bir kismi bo'lib, spektrokimyoviy ma'lumotlar yordamida turli moddalarning asosiy termodinamik funksiyalarini xisoblash usullari ishlab chikilganligi sababli, kimyoviy termodinamika uchun axamiyatlidir. U statistik mexanika konunlariga asoslangan bo'lib, statistik usullar yordamida rivojlanadi. Nomuvozanat jarayonlarning termodinamikasi relyativistik termodinamikadan xam yoshrok fan, lekin xozirdayok amaliy axamiyat kasb etmokda. K,aytmas jarayonlarning umumiy termodinamikasi xozirgacha yaratilmagan, ammo ayrim tashish xodisalari uchun barcha savollarga juda xam ishonchli javoblar olinganligi kaytmas jarayonlarning zamonaviy chizikli termodinamikasini ishlab chikish imkoniyatini berdi. K,aytmas chizikli 16 jarayonlar termodinamikasi klassik termodinamika bilan chizikli konunlarning umumlashuvidir.

Termodinamika o'zining barcha jixatlari bo'yicha tula xayotiy fandır. Termodinamikaning rivojlanishiga falsafa va shishasozlik san'atidan tortib nazariy mexanika, issiklik texnikasi, fizika va kimyo kabi fanlargacha ta'sir kursatgan. Termodinamika tabiatning ikkita, nazariy tarzda ishlab chikish mumkin bo'lmay, balki insoniyatning kup asrlik tajribasini umumlashtirish natijasi bo'lgan, umumiy

konunlarini qo'llashga asoslangandir. Ushbu konunlarning to'g'riligi tabiatda ularni inkor etuvchi jarayonlarning yukligi bilan tasdiklanadi. Termodinamikadaborayotgan jarayonlarning mexanizmlarini, ularni keltirib chikarayotgan kuchlarning tabiatini bilish shart emas. Bunda urganilayotgan sistemaning bir xolatdan boshkasiga utish yuli emas, balki bocho'angich va oxirgi xolatlarigina axamiyatlidir. Shuning uchun klassik termodinamikada jarayonlarning tezliklari urganilmaydi va uni kimyoviy kinetikaga kullab bo'lmaydi. Termodinamikaning bunday chegaralanganligi, vakt utishi bilan, albatta, yukotiladi. Xozirgi kunlardayok kaytmas jarayonlar termodinamikasi tezlik bilan rivojlanayotgan soxa bo'lib, kinetik masalalarni termodinamik nuktai nazardan kurib chikmokda.

Termodinamikaning rivojlanish boskichlarini bilmasdan turib, uning xozirgi zamondagi xolatini o'zlashtirish juda murakkabdir. Termodinamikani urganish harorat bilan tanishishdan boshlanishi kerak. Termometrlar va termometrik shkalalarning yaratilish tarixini bilish xam termodinamikani tushunishda juda muximdir.

Termodinamika fani harorat, issiklik va issiklik bilan ishning bir- biriga aylanishi xakidagi fandir: "termo" - issiklik, "dinamis" - kuch, ish. Keyinchalik "dinamis" so'zida fakat "kuch" tushunchasi saklanib kolgan va shuning uchun termodinamika so'zi bilan uning mazmuni orasida karama- karshilik vujudga kelgan. "Termodinamika" atamasini birinchi bor 1854 yili Tomson taklif kilgan. "Dinamika" so'zining ishlatilishi nomuvozanat xolatlarni ko'z oldimizga keltiradi, ammo bunda termodinamika bilan butunlay tanish bo'lmagan odamgina chalG'ishi mumkin. Fanga "termodinamika"ning urniga "termostatika" atamasini kiritish takliflari xam bo'lgan, lekin ushbu takliflar kabo'l kilinmasdan kolib ketdi. Bu yerda "dinamika" so'zi harakatdagi sistemalarni urganishni bildirmaydi, balki jarayon natijasida sistema bir muvozanat xolatdan ikkinchisiga utganda uni termodinamik parametrlarining o'zgarishini, turli jarayonlarda bajarilgan ish, issiklik va ichki energiyaning o'zgarishini, ya'ni sistemadagi energiya balansini kursatadi. Bundan tashkari, termodinamika jarayonning yo'nalishini, borish-bormasligini xam kursatib beradi.

Haroratni tushunish manbai - issiklikni "sezish"dir. Issiklikni "sezish" orkali aniklash odamni aldab kuyishi mumkin, degan fikrlar noto'g'ri ekanligini kuyidagi tajribadan bilishimiz mumkin. Bir kulimizni issik suvli, ikkinchisini sovuk suvli idishga tikaylik, sungra ikkala kulimizni issik va sovuk suvlar aralashtirib yuborilgan idishga tikaylik. Birinchi 17 kulimiz uchun suv sovuk tuyulsa, ikkinchisi uchun issik bo'lib tuyuladi. Ushbu tajriba hakida fikr yuritgan buyuk A.Eynshteyn issiklik tuYG'ularimizning ishonchsizligi hakidagi fikrni aytgan. Ammo, tajribaning noto'g'ri kuyilganligini shunday katta olim ham nazarga olmagan ekan. Uchta idishdagi suv bilan utkazilgan tajribada ikkala kulimizda, albatta, turlicha issiklik tuyg'ulari bo'ladi. Lekin haroratni ulchash yoki u hakida fikr yuritish uchun tajribani bunday o'tkazish mutlako noto'g'ridir. Mazkur tajribaning xatosi nimada? Haroratni termometr yordamida ulchaganimizda ham termometrda suyuqlik harakatdan tuxtaguncha kutib turishimiz shart. Shunda ikkala termometr ham uchinchi idishdagi suvning haroratini bir xilda kursatadi. Termometrda haroratni ulchayotganimizda qo'llashimiz zarur bo'lgan tartibni kulimiz orkali tajriba kilayotganimizda ham tatbik

kilishimiz shartdir.

Birinchi termometrni italiyalik olim G. Galiley yaratgan bo'lib, uni termoskop deb atagan va unda termometrik modda sifatida havo olingan. Termometrik shkala hali uylab topilmagani sababli, bir haroratni ikkinchisiga solishtirish uslubidan foydalanilgan. Keyinrok G. Galiley shogirdlari bilan birgalikda hozirgi termometrlarga uxshash termometrni yaratdi va termometrik shkala to'zish uchun ikkita doimiy nuqtalarni taklif etdi: kuyi nuqta sifatida korning va yukori nuqta sifatida hayvonlar tanasining haroratlarini. Farengeyt tomonidan kiritilgan termometrda (1714) kuyi nuqta sifatida mo'z, to'z va novshadillarning aralashmasi olingan va ushbu harorat sun'iy ravishda erishish mumkin bo'lgan eng kuyi harorat, deb hisoblangan va nol sifatida kabo'l kilingan. Yukori doimiy nuqta sifatida odam tanasining harorati olingan bo'lib, uni Farengeyt 12 deb belgiladi. Ikkita doimiy nuqtalar oralivi 12 ta teng kislarga bo'lingan va xuddi shunday teng bo'limlar doimiy nuqtalarning ikki tarafiga ham belgilangan. Keyinchalik, har bir gradusning kiymatini kulayrok kilish maksadida, ushbu sonlar 8 ga kupaytirilgan. Shundan sung, yangi shkala bo'yicha suvning mo'zlash harorati $32^{\circ}G'$ ga ($0^{\circ}S$), kaynash harorati esa, $212^{\circ}G'$ ga ($100^{\circ}C$) teng bo'ldi: $1G' q 5G'9C$ va Farengeytdan selsiyga o'tish $S q 5G'9 (G' - 32)$ munosabat orkali amalga oshiriladi.

Juda muhim xulosalarga keltirgan tadqiqotlarni 1817 yilda Dyulong va Pti amalga oshirganlar. Ular termometrik modda sifatida havo, simob, temir, mis va shishalarni kullab, termometrik moddaning hajmi yuzdan bir kismga oshishini [ushbu modda suyuklanayotgan mo'z bilan (hamma moddalar uchun 0°) va atmosfera bosimi ostidagi kaynayotgan suv bilan (hamma moddalar uchun 100°) termik muvozanatga kelgan sharoitlarda], termometrik shkalaning bir gradusi bilan solishtirganlar. Turli termometrik moddalar solingan termometrlar kandaydir sistema bilan termik muvozanat sharoitida bir xil holatning o'zida turli haroratlarni kursatdi. Demak, termometrik shkalani to'zishning prinsipi bir xil bo'lgan takdirida ham haroratning son kiymati termometrik moddaga bo'g'lik. Fakat gaz termometrlarining kursatishi gazning tabiatiga deyarli bo'g'lik emas.

Xozirgi termometrlarning kupida termometrik suyuklik sifatida simob ishlatiladi. Shkala normal bosimdagi suvning mo'zlash va kaynash 18 haroratlari bo'yicha belgilanadi. Farengeytning zamonaviy termometrlarida odam tanasining harorati (ogizda ulchangan) 96° ni emas, balki $98,6^{\circ}$ ni tashkil kiladi. Ilmiy tadqiqotlarda ishlatilayotgan zamonaviy termometr shved olimi selsiy (1742) tomonidan yaratilgan. Unda doimiy nuqtalar sifatida $1 atm$ bosim ostidagi suvning mo'zlash (0°) va kaynash (100°) haroratlari olingan. Shuning uchun eski xalkaro shkala - selsiy shkalasi yuz gradusli shkala deyiladi. Xozirgi kunda ikkinchi haroratlar shkalasi xam amaliyotda kullaniladi: 1954 yilda taklif kilingan haroratlarning absolyut termodinamik shkalasi bo'yicha asosiy reper (tayanch) nuqta sifatida suvning uchlamchi nuqtasi olingan va u anik $273,1600K$ ga teng deb belgilangan. Shunday kilib, 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 yildaaytgan va bu fikrning to'g'riligi fakat 100 yildan keyingina tan olingan. Shu sababli, haroratlarning absolyut termodinamik shkalasi Kelvin shkalasi deyiladi. selsiy shkalasining $0^{\circ}S$ gradusi Kelvin bo'yicha anik $273,15K$ ga mos keladi. Kelvinshkalasining har bir gradusi absolyut noldan suvning uchlamchi nuqtasigacha bo'lgan haroratlar intervalining

1G'273,15 kismini tashkil kiladi. Eng yangi tadqiqotlarning kursatishicha, haroratlarning absolyut termodinamik shkalasi bo'yicha suvning normal kaynash harorati 373,148K ga, selsiy shkalasining nolnuktasi bilan suvning normal kaynash harorati orasidagi interval esa, anik 100K ga emas, balki 99,998K ga teng. Termodinamikaning ikkinchi konuni asosida keltirib chikarilgan termodinamik shkala va ideal gazning haroratlar shkalasi bir- biri bilan mos kelishini kursatib berish mumkin. Demak, ideal gazlarning xossalariga boG'lamagan xolda, ular asosidagi harorat shkalasidan foydalanish mumkin.

Xozir kullanilayotgan termometrlarni sozlash standart gaz termometrlari yordamida amalga oshiriladi, chunki vodorod va geliy gazlari keng haroratlar oralotida ideal gaz konunlariga buysinadi. Bu ikkita haroratlar shkalasi bir-biridan mustakil ravishda aniklangan bo'lib, 1 atm bosim ostidagi mo'zning suyuklanish va suvning kaynash haroratlari oralisida Kelvin shkalasidagi TK bilan selsiy shkalasidagi t°C orasidagi boG'liklik $T q 273,15 Q t$ tenglama orkali katta aniklikda ifodalanadi. Ushbu tenglama Sharl va Gey-Lyussak konunining $V q V^{\circ} (1Qat)$ tenglamasiga ekvivalentdir (bu tenglamada $aq1G'273$). Termometrik modda sifatida ideal gazlarni kullab, termometrik shkalani to'zish imkoniyati bo'lganligining axamiyati juda kattadir. Aslida ideal gazlarning konunlaridan absolyut nol haroratning mavjudligi xakidagi tushuncha paydo bo'lgan, bu esa absolyut harorat xakidagi tushunchaning kiritilishiga olib kelgan. Gey-Lyussak gazlarning termik kengayish konunini ochayotganda haroratni ulchashda selsiy shkalali simob termometridan foydalangan. Yukori haroratlarda simob va gaz termometrlarining kursatkichlari orasi-dagi fark ortib, Gey-Lyussak konuni tobora taxminiy bo'lib boradi.

Termometrning yaratilishi termik muvozanat xakidagi konunning kashf kilinishiga olib keldi. Termik muvozanat xakidagi konun termodinami- kaning nolinchi konunidir. Haroratni termometrlar yordamida ulchash ushbu konunning kullanishiga bir misoldir.

Termometrik parametr sifatida haroratga boG'lik bo'lgan har kanday fizikaviy kattalik olinmaydi. Buning uchun tanlangan funksiya o'zluksiz, olingan natijalar kayta takrorlanuvchan va ulchash uchun kulay bo'lishi kerak. Bunday funksiyalar sifatida doimiy bosimdagi jismning xajmi, doimiy xajmdagi jismning bosimi, elektr utkazuvchanlik, termoelektr yurituvchi kuch kabi parametrlar olinadi. Doimiy haroratning etaloni, ya'ni reper nuktalar sifatida fazaviy utish haroratlaridan foydalaniladi. Haroratlarning har kanday empirik shkalasini to'zish uchun kuyidagi shartlardan foydalaniladi: gradusning ulchami ikkita reper harorat nuqtalari orasidagi farkning kiymati bo'yicha tanlanadi; empirik shkalalarda nol haroratning xolati ixtiyoriydir; ushbu haroratlar intervalida termometrik funksiya chizikli deb kabo'l kilinadi. Ammo termometrik funksiyalarning kupchiligi chizikli emas, shu sababli nazariy termodinamikada haroratlarning empirik shkalasi kullanilmaydi.

Nazariy tarzda aniklangan (yoki absolyut) har kanday termometrik foydalanib, ob'ektiv fizikaviy harorat shkalasini to'zish funksiyadan mumkin. Bunday maksad uchun termodinamikada ideal gaz xolati tenglamasi kullaniladi:

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

Agar p , V va n tajribadan ma'lum bo'lsa, ushbu sharoitlar uchun T ni xisoblash oson. Lekin xech bir real gaz ushbu tenglama orkali anik ifodalanmaydi. Tenglama fakat bosim nolga intilgan chegaraviy xolat uchungina bajariladi:

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

Bunda pV kattalikning o'zi haroratdan chiziksiz va bir tekis bo'lmagan ravishda

bogʻlangan boʻlishi mumkin. Kichik bosimlarga ekstrapolyatsiya kilish esa, juda ogʻir tajribaviy masaladir. Shuning uchun gaz termometrining shkalasi boʻyicha haroratni aniklash ancha murakkab ish boʻlib, bunday tajribalarni etalon uchun kaboʻl kilingan fazaviy utish reper nuktalarining absolyut haroratlarini urnatish uchungina utkaziladi. Oralik haroratlar, odatda, empirik termometrik usullarda aniklanadi.

1954 yilda kaboʻl kilingan termodinamik shkala xozirgi boskichda haroratlarning absolyut shkalasiga eng anik yaqinlashishdir. (I.2) tenglamadan boshka maʼlumotlarni ishlatish zaruriyati $(pV)^{\gamma}$ ning chegaraviy qiymatini tajribaviy aniklash xatoligi bilan bogʻlik. Bunday tajribalarning anikligi oʻzluksiz ortib bormokda, bu esa ulchanayotgan haroratlarning qiymatiga doimo aniklik kiritib borishni talab kiladi. Reper haroratlari son qiymatlarining bunday oʻzgaruvchanligini oldini olish uchun reper nuktalardan birining qiymatini doimiy deb kaboʻl kilishga qaror kilindi. Bunday nuqta sifatida suvning uchlamchi nuktasi haroratidan foydalanildi. Gaz termometri bilan ishlash anikligi ortib borishiga karab boshkabarcha reper nuktalari haroratlarning son qiymatlari oʻzluksiz oʻzgartirilmokda. 1968 yilda haroratlarning etalon nuktalari sifatida vodorodning uchlamchi nuktasidan boshlab oltinning suyuklanish haroratigacha boʻlgan oralikni oʻz ichiga oluvchi un ikkita boshka reper nuktalaridan foydalanish tavsiya kilingan.

Haroratni fizikaviy kattalik sifatida aniklash turli jarayonlar uchun issiklik va ishlarni aniklash bilan boʻgʻlik. Moddaning turli fazaviy xolatlardagi individual xossalarni xolat tenglamasi deb ataluvchi $p(V,T)$ funksiyaning kurinishi belgilaydi. Xozirgi kunda juda kup, turli kurinishdagi xolat tenglamalari kullaniladi. Gazlar uchun (I.1) tenglama bochoʻ angichdir.

1.3. Kvantokimyoviy tasavvurlarni takomillashtirish muammolari.

Sistemaning barcha termodinamik parametrlarini oʻzaro boʻgʻlab turuvchi birgina umumiy differensial tenglamadan kelib chikadigan natijalar taxlili termodinamikaning matematik apparati yordamida amalga oshiriladi. Bu tenglama Gibbsning fundamental tenglamasi deb ataladi. Ammo, ushbu umumiy tenglamani yozish uchun, avvalambor, tajribada oʻlchab boʻlmaydigan ikkita juda xam muxim kattalik - energiya va entropiya tushunchalarini kiritishimiz shart. Buni termodinamikaning birinchi va ikkinchi konunlari yordamida amalga oshirishimiz mumkin. Nazariyani toʻzish uchun termodinamikaning konunlaridan tashkari, kushimcha isbotlarsiz, apriori ravishda kaboʻl kilinadigan kator farazlardan foydalaniladi. Avvalambor sistemaning termodinamik muvozanati xakidagi postulat kiritiladi. Ushbu postulat boʻyicha sistemaning tashki parametrlari vakt utishi bilan oʻzgarmasa, muvozanat oʻz-oʻzidan boʻzilmaydigan xolatga keladi. Ushbu xolatni statsionar (vaktga boʻgʻlik boʻlmagan, lekin nomuvozanat) deyiladi. Klassik termodinamika fakat muvozanat xolatidagi sistemalarni urganadi. Statsionar sistemalarning nomuvozanat (kaytmas) jarayonlar termodinamikasi usullarida ifodalanadi. Ikkinchi postulat haroratning mavjudligi yoki termik muvozanat xakidagi postulat boʻlib, yukorida taʼkidlaganimizdek, uni termodinamikaning nolinch konuni xam deyiladi. Termik muvozanatda boʻlgan sistemalar oʻzaro issiklik almashmaydilar va sistemaning umumlashgan kuchlari oʻzaro teng boʻladi. Ushbu postulat boʻyicha haroratni issiklik almashinish jarayonlari uchun umumlashgan kuch sifatida kiritishimiz mumkin. Nixoyat, urganilayotgan sistemaning barcha xossalari tashki parametrlar, harorat va sistema tarkibining bir qiymatli funksiyasidir.

Sistemaning asosiy parametrlari bevosita tajribada aniklanadigan parametrlardir. Boʻlar bosim (birlik yuzaga taʼsir kiluvchi kuch), harorat (sistemadagi

molekulalar issiklik harakati jadalligining ulchovi) va molyar xajmlar xamda chin eritmalarda asosiy parametrlarga konsentratsiya xam kiradi. Kolganparametrlar asosiy parametrlarning funksiyalari xisoblanadi. Sistemaning parametrlari xolat tenglamalari orkali o‘zaro bo‘lgan bo‘lib, fizikaviy kimyoning asosiy vazifalaridan biri sistemaning xolat tenglamalarini topishdan iboratdir. Ushbu muammo xal bo‘lganda edi, har kandy sistemani termodinamik ifodalash masalasi yechilgan bo‘lardi. Sistemaning xolat tenglamasini keltirib chikarish uchun uni tashkil kilgan zarrachalar orasidagi o‘zaro ta’sir kuchlarini bilish shartdir. Xozircha x,olat tenglamasining anik kurinishi fakag ideal gazlar uchun ma’lum (I.1). Agar xolat tenglamasi ma’lum bo‘lsa, individual moddaning xossalarini ifodalash uchun ikkita parametrning kiymatlarini bilish kifoya kiladi, uchinchisini xolat tenglamasidan xisoblasa bo‘ladi. Sistemaning parametrlari sistema ushbu xolatga kandy yul bilan kelganiga bo‘g‘lik bo‘lmaganligi sababli, ushbu kattaliklarning cheksiz kichik o‘zgarishi dz tulik differensialdir (kolgan ikkita parametrlarning cheksiz kichik o‘zgarishlari bo‘yicha). Ushbu xususiyat termodinamikaga tulik diffe-rensiallar xossalariga asoslangan matematik apparatni beradi. Tulik dif-ferensiallarning keyingi muxokamalarda keng ishlatiladigan ayrim xos-salarini kurib chikamiz. Kuyidagi

$$z q g'(x,y) \text{ va } dz q A dx Q B dy \quad (I.3)$$

funksiya tulik differensial bo‘lsin. Unda

$$dz q (dzG'dx)_y dx Q (dzG'dy)_x dy \quad (I.4)$$

bo‘ladi. (I. 4) dan $A q (dzG'dx)_y$ va $B q (dzG'dy)_x$ yoki $(dAG'dy)_x q d^2zG'dxdy$ va $(DBG'dx)_y q d^2zG'dydx$.

Xosilaning kiymati differensiallash tartibiga bo‘g‘lik bo‘lmaganligi sababli

$$(dAG'dy)_x q (DBG'dx)_y \quad (I.5)$$

Ushbu xossa termodinamikada keng kullaniladi. (I. 4) tenglamani kurib chikamiz. Agar $z q const$ bo‘lsa, unda $dz q 0$ va (I. 4) tenglamadan:

$$(dzG'dx)_y(dx)_z Q (dzG'dy)_x(dy)_z q 0 \quad (I.6)$$

yoki dy ga bo‘lib yuborsak

$$\frac{(dzG'dx)_y}{q} \frac{(dxG'dy)_z}{(dzG'dx)_y(dxG'dy)_z} Q \frac{(dzG'dy)_x}{(dzG'dx)_y(dxG'dy)_z} q = 0, \text{ bundan } -(dzG'dy)_x$$

Yukoridagini $(dyG'dz)_x$ ga kupaytirsak

$$(dzG'dx)_y(dyG'dz)_x(dxG'dy)_z q - 1 \quad (I.7)$$

ni olamiz, ya’ni aylana bo‘yicha olingan uchta xususiy xosilalarning kupaytmasi doimo -1 ga teng. Tulik differensiallarining boshka xossalaridan kuyidagilari

$$\int_1^2 dz q z_2 - z_1 q g'(X_2, y_2) - g'(x_i, y_i) \quad (I.8)$$

xam ishlatiladi, ya’ni (I. 8) dagi integral jarayon borayotgan yulga bo‘g‘lik bo‘lmasdan, sistemaning fakat bopoangich va oxirgi xolatlari bilan belgilanadi. Buning aksini xam kursatish oson. Agar integralning kiymati yulga bo‘g‘lik bo‘lmasa,

u xolda integral ostidagi kattalik tulik differensial bo‘ladi. (I.8) tenglamadan $\int^{dz} q_0$ ekanligi kelib chikadi, ya’ni tulik differensialdan yopik aylana bo‘yicha olingan integral nolga tengdir. Barcha mana shu xossalar termodinamik sistemalarning parametrlariga tavsifli bo‘lib, kelgusida kullaniladi.

Nazorat savollari:

1. Kimyoviy termodinamikaning asosiy vazifalari nimadan iborat?
2. Termodinamikaning kullanilish chegaralari kandy ?

3. Termodinamikada kandy matematik apparat kullanyladi?
4. Issiklik bilan harorat tushunchalari orasida kandy fark bor ?
5. Ichki energiya deganda nimani tushunasiz ?
6. Termodinamikaning nolinci konunini tushuntiring.
7. Termodinamikaning birinci konuni nimani urgatadi? Uning kandy ta'riflari bor?
8. Sistema xolatining cheksiz kichik o'zgarishlari va oxirgi o'zgarishi uchun termodinamika 1-konunining ifodalarini keltiring.
9. Izolyatsiyalangan sistemada vodorodning yonish reaksiyasi natijasida suyuq suv hosil bo'lsin. Sistemaning ichki energiyasi va entalpiyasi kandy o'zgaradi?
10. Termodinamikaning 1-konuniga binoan issiklik jarayonning funksiyasi. Gess konuni esa kimyoviy reaksiyaning issiklik effekti jarayonning yuliga bo'g'lik emas, deydi. Ushbu karama-karshilikni tushuntiring.
11. Berilgan termodinamik sistemaning entalpiyasi va ichki energiyasi kandy munosabatda ekanligini kursatuvchi formulani yozing. Kimyoviy reaksiya uchun bu munosabat kandy bo'ladi?
12. Individual moddaning ichki energiyasi yoki entalpiyasi haroratdan kandy bo'g'langan? Ushbu bo'g'lanishlarning matematik ifodasini yozing.
13. Ideal gaz uchun S_r va S_v orasidagi bo'g'lanish kandy?
14. X,olat tenglamalari deganda nimani tushunasiz?
15. Termik koeffitsientlarning ma'nosi nima?
16. Kalorik koeffitsientlar nimani tushuntiradi?
17. Termik va kalorik koeffitsientlar orasida kandy bo'g'liklik bor?

2- MAVZU. KIMYOVIY JARAYONLARNI NAZARIY JIXATDAN BOSHQARISHDA ERISHILGAN YUTUQLAR

REJA:

- 2.1. Kimyoviy jarayonning o'z-o'zicha borish imkoniyati va yo'nalishi.
- 2.2. Kimyoviy termodinamika.
- 3.1. Kimyoviy jarayonning o'z-o'zicha borish imkoniyati va yo'nalishi

Tabiatda o'z-o'zidan boruvchi jarayonlarning yo'nalishi konuniyatlarini termodinamikaning ikkinchi konuni kursatib beradi. Termodinamikaning birinci konuni sistemada turli energiyalarning ekvivalentligini hamda sistema kabo'l kilayotgan yoki berayotgan issiklik, bajarilayotgan ish va ichki energiyaning o'zgarishi orasidagi bo'g'lanishlarni kursatib, har kandy jarayonlarning energetik balansini urnatsada, bu jarayonlarning o'z-o'zidan borishi mumkinligi va yo'nalishi hakida hech kandy ma'lumot bermaydi. Termodinamikaning birinci konuniga binoan issiklikning issik jismdan sovuk jismga va aksincha utish imkoniyati bir xildir. Ammo tabiatda hakikatdan ham boruvchi real jarayonlar ma'lum yo'nalishga ega ekanligi bizlarga ayon. Masalan, issiklik issik jismdan sovukka o'z-o'zidan utadi, suyuqlik balandlikdan kuyiga okadi, gaz yukorirok bosimdan kamrokka utadi, sistemada doimo konsentratsiyalarning tenglashishi (diffo'ziya) ko'zatiladi va 23

yetarli darajadagi katta sistemalarda¹ boruvchi real jarayonlarda hech kanon teskari jarayon o'z-o'zidan bormaydi. Barcha real jarayonlar nomuvozanat (kaytmas)dir. Ular yukori, ayrim hollarda katta tezliklarda boradi, bunda nomuvozanat holatdagi sistema o'zgarib borib, muvozanatga yaqinlashadi. Muvozanat holatda jarayon tuxtaydi. Xamma nomuvozanat jarayonlar muvozanatga erishish yo'nalishida o'z-o'zicha, ya'ni tashki kuchlar ta'sirisiz boradi. Teskari yo'nalishdagi jarayonlar sistemani muvozanatdan o'zoklashtiradi va ularning tashki kuchlar ta'sirisiz borishi mumkin emasligi anik. Sistemani muvozanat holatga yaqinlashtiradigan va atrof muhitning ta'sirisiz boradigan jarayonlar o'z-o'zidan boruvchi, tabiiy yoki musbat jarayonlar deyiladi. Tashki ta'sirlarsiz o'z-o'zidan bora olmaydigan jarayonlar, tabiiybo'lmagan yoki manfiy jarayonlar deyiladi. Izolyatsiyalangan sistemalarda, tashki ta'sirlar umuman ko'zda tutilmaganligi sababli, fakat o'z-o'zidan boruvchi (musbat) jarayonlar ko'zatiladi.

Jarayonlar kaytar va kaytmas 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 kaytib kelsa, bunday jarayon kaytar jarayon deyiladi. Jarayon sodir bo'lgandan keyin sistemani va atrof muhitni bir vaktning o'zida avvalgi holatiga kaytarish mumkin bo'lmagan jarayonlar kaytmas deyiladi. Kaytmas jarayonda sistemani avvalgi holatga kaytarish mumkin, lekin atrof muhitda kandaydir o'zgarishlar koladi (masalan, atrof muhitda jismlarning energiyasi o'zgaradi).

Jarayonning kaytar yoki kaytmasligi ushbu jarayonni o'tkazish sharoitlari va usullari bilan belgilanadi. Masalan, idishning bir kismiga ma'lum mikdorda gaz yuborilgan, ikkinchi kismida esa, yukori vakuum hosil kilingan bo'lsin. Tusikni bir onda olib tashlasak, gaz "bushlikka" kengayadi. Ushbu jarayon kaytmas, chunki teskari jarayonni o'tkazish uchun (gazni sikish uchun) ish talab kilinadi, ishni esa atrof muhit energiyasining o'zgarishi hisobiga olish mumkin.

Xuddi shu gazning kengayish jarayonini kaytar olib borish mumkin: agargazni porshen tagiga joylab, porshenga berilgan bosimni kamaytirish yuli bilan gazni kengaytirsak va bunda har bir ondagi porshenga berilayotgan tashki bosim gazning bosimidan cheksiz kichik mikdorga kichik bo'lsin. Agar porshen inersiyaga ega bo'lmasa va ishkalanishsiz harakatlansa, jarayon kaytar bo'ladi. Porshen harakatlanayotganda kengayayotgan gaz ma'lum ish bajaradi. Agar ushbu ishni yininsa (masalan, prujina sikilsa), unda yiningan energiya teskari jarayonga (gazni sikishga) anik yetishi kerak. Kaytar jarayonda bajarilayotgan ish eng katta bo'ladi va u maksimal ish deyiladi.

Shunday kilib, kaytar jarayonni teskari yo'nalishda borishga majbur kilish mumkin, bunda kandaydir mustakil o'zgaruvchini (masalan, bosimni) cheksiz kichik kiymatga o'zgartiriladi. Kaytar jarayonlar real jarayonlarning ideallashtirilishidir. Amalda unga yaqinlashish mumkin, lekin yetishish

¹ Termodinamikaning ikkinchi k, onunini kam sonli zarrachalardan iborat sistemalarga k, ullahash mumkin emas, chunki u statistik xususiyatga ega.

mumkin emas, chunki, masalan, vaznga ega bo'lmagan va ishkalanishsiz ishlaydigan porshenni yaratib bo'lmaydi. Maksimal ish fakat kaytar jarayonda hosil bo'ladi. Buning ma'nosi shuki, sistema kanchalik muvozanatga yaqin bo'lsa, shunchalikkatta ish olish mumkin. Bunda ushbu o'zgarish kanchalik kaytarlikka yaqin bo'lsa, ish shunchalik sekin ishlab chikiladi, chunki kaytar kengayish cheksiz sekin boradi, lekin maksimal mikdorda ish bajariladi.

Agar issik va sovuk jismlar tutashtirilsa, unda issiklik issik jismdan sovukka utadi. Ushbu jarayon termik muvozanat urnatilguncha, ya'ni ikkala jism haroratlari tenglashguncha boradi va u kaytmasdir. Vodorod bilan kislorod orasidagi kimyoviy reaksiya, uni oddiy usulda, masalan, aralashmani uchkun bilan portlatish yuli bilan utkazilsa, kaytmas bo'ladi. Ammo ushbu reaksiya kaytar ishlaydigan elektrokimyoviy elementda olib borilsa, kaytar bo'ladi.

Ayrim jarayonlar hakikiy kaytmas bo'ladi. Ularni hech kanday yul bilan kaytar o'tkazish mumkin emas. Bu shunday jarayonlarki, ularning borishida birdan- bir natija ishning issiklikka aylanishidir: kattik sirtlarning mexanik ishkalanishi, energiyaning dissipatsiyasi, ya'ni energiyaning sochilishi deyiladi. suyaklik va gazlardagi ichki ishkalanish, issiklik utkazuvchanlik va boshkalar.

Har kanday kaytmas jarayonlarda sistemadagi bosim, harorat, konsentratsiya va boshka intensiv parametrlarning tenglashuvi sodir bo'ladi, ya'ni energiya va modda tengrok taksimlanishga intiladi. Bunday jarayonlar yaqinlashtirish yo'nalishida boradi. Bundan tashkari, ushbu jarayonlar issiklik o'zatilishi yoki molekulalarning tartibsiz harakati bilan bo'g'lik. Murakkab jarayonda bitta boskich kaytmas bo'lsa, butun jarayon ham kaytmas bo'ladi. Real jarayonlarda bunday o'z-uzidan boruvchi kaytmas jarayonlar sistemani muvozanat xolatiga boskichlar ishkalanish, issiklik o'zatishtirish yoki massa o'zatishtirish (diffuziya, konveksiya) jarayonlaridir. Ularning natijasida real jarayonlar kaytmas bo'ladi.

3.2. Kimyoviy termodinamika.

Jarayonlarning yo'nalishi va borish chegaralarini aniklash uchun termodinamikaning birinchi konuni yetarli emasligi hakidagi xulosa termodinamikaning ikkinchi konunini urnatishga olib keldi.

Termodinamikaning ikkinchi konuni tabiatning umumiy konunidir va u birinchi konunga uxshab postulat hisoblanadi. Termodinamikaning ikkinchi konunini nazariy keltirib chikarib bo'lmaydi, u termodinamikaning birinchi konunidek, insoniyat barcha tajribasining umumlashuvidan iboratdir. Termodinamika ikkinchi konuning isboti bo'lib, undan kelib chikadigan barcha xulosalarning hozirgacha tajribada tasdiklanib kelishi xizmat kiladi. Termodinamikaning ikkinchi konuni sistemada ayni harorat, bosim va konsentratsiyalarda kaysi jarayon o'z-o'zidan keta olishini, uning kancha ish bajarishini, ayni sharoitda sistemaning muvozanat holati kanday ekanligini kursatadi. Termodinamikaning ikkinchi konunidan foydalanib, biror 25 jarayonni amalga oshirish uchun kanday sharoit yaratish lozimligini aniklash mumkin. Agar termodinamikaning birinchi konuni har kanday sistemalarga tadbik

kilinishi mumkin bo'lgan absolyut konun bo'lib, makro- va mikrosistemalardagi har kanday jarayonlarga tegishli bo'lsa, ikkinchi konun - energiyaning sochilish konuni - statistik tabiatga ega va kup sonli zarrachalardan iborat, ya'ni statistika konunlariga buysinuvchi, sistemalargagina tadbik kilinishi mumkin. Juda kup molekulalardan iborat termodinamik sistema uchun termodinamikaning ikkinchi konuni ishonchlidir.

Ammo u kam sonli zarrachalardan iborat sistemalarga kullanganda o'zining ma'nosini yukotadi. Bunday sistemalarda termodinamikaning ikkinchi konuniga zid bo'lgan jarayonlar tajribada ko'zatiladi. Xakikatdan xam, molekullarning issiklik ta'siridagi xaotik harakati natijasida, ularning juda kichik xajmdagi soni doimo o'zgarib turadi. Bunday "tasodifiy" o'zgarishlar natijasida sistemaning zichligi o'zgaradi - flukuatsiyalar ko'zatiladi. Termodinamik sistemalarda (makrosistemalarda) flukuatsiyalarning deyarli ta'siri yuk va ular xech kanday rol uynamaydi. Termodinamikaning ikkinchi konuni statistik termodinamikada tularok fizikaviy nuktai nazardan tushuntiriladi. U statistik termodinamika postulotlaridan keltirib chikarilishi mumkin.

Termodinamika ikkinchi konunining umumiy ta'riflari Karno va Klauziusning tadqiqotlarida berilgan. XIX asrning urtasida Klauzius, Maksvell va Kelvinlar ushbu konunning olamshumul axamiyatini kursatdilar. Termodinamikaning ikkinchi konuniga yakin fikrlarni birinchi bor M.V.Lomonosov aytib utgan. XIX asrning oxirida Maksvell, Bolsman va Gibbslar termodinamika ikkinchi konunining statistik xususiyatini urnatdilar va statistik mexanikaga asos soldilar. Termodinamikaning ikkinchi konunini asoslash dvigatellarning sifatini yaxshilashga karatilgan urinishlar bilan xam bo'g'lik. Abadiy dvigatelni kurish mumkin emasligi anik bo'lgandan sung, olimlarning fikrini boshka bir, ya'ni jismning ichki energiyasini ishga aylantirib beruvchi, davriy ravishda ishlaydigan mashinani kurish mumkinmikan, degan g'oya egallab oldi (masalan, okeanning suvidan energiyani (issiklikni) olib ishlaydigan dvigatelli paroxod kurish fikri). Termodinamika birinchi konuni, ya'ni energetik balans nuktai nazaridan bunday dvigatelni kurish mumkin. Bu G'oya amalga oshishining axamiyati abadiy dvigatel yaratish bilan barobar bo'lar edi. Xakikatdan xam, odamzot okean suvlarida, atmosferada va yer kobinida mujassamlashgan issiklik energiyasining cheksiz zaxiralarini ishga aylantirish imkoniyatiga ega bo'lganda edi, bu abadiy dvigatel kurish bilan teng axamiyatli bo'lardi. Masalan, okeanlarning suvlarini 0,01 darajaga sovutish xisobiga Yer sharidagi sanoat korxonalarini 1500 yil davomida ta'minlaydigan energiyaga ega bo'lar edik. Shuning uchun xam bunday mashinani ikkinchi tur abadiy dvigatel deb atashdi va uni kurishga harakat kilishdi. Ammo bu urinishlar muvaffakiyatsizlikka uchradi.

Tabiatning kandaydir umumiy konuni borligi va u ikkinchi tur abadiy dvigatelni yaratishga tuskinlik kilayotgani ma'lum bo'lib koldi. Ushbu xulosani termodinamika ikkinchi konunining umumiy ta'rifi desa bo'ladi:

-sistemada hech kanday o'zgarishsiz, fakatgina issiklik rezervuarining issikligi hisobiga davriy ravishda ishlaydigan mashinani, ya'ni ikkinchi tur abadiy dvigatelni kurib bo'lmaydi yoki ikkinchi tur abadiy dvigatel, ya'ni hech kanday kushimcha energiya sarf kilmay turib, fakat atrofdagi muhitning issikligi hisobiga ish bajaruvchi mashinaning bo'lishi mumkin emas (Ostvald ta'rifi).

Umumiy ta'rifdan kuyidagi xulosa kelib chikadi:

-issiklik kamrok kizdirilgan jismdan kuprok kizdirilgan jismga o'z- o'zicha uta olmaydi yoki kandaydir mikdordagi ishni issiklikka aylantirmay turib, issiklikni sovukrok jismdan issikrok jismga o'tkazish uchun siklik jarayondan foydalanib bo'lmaydi.

Ushbu ta'rif 1850 yil Klauzius tomonidan termodinamika ikkinchi konunining asosiy ta'rifi sifatida taklif kilingan. Tomson (Kelvin) tomonidan esa kuyidagi ta'rif taklif kilingan:

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

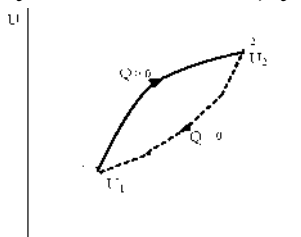
Termodinamika ikkinchi konunining yukoridagi uchchala ta’rifi ekvivalentdir, ulardan kator xulosalar kelib chikadi. Masalan, izotermik siklning ishi nolga tengdir, aks holda ushbu jismning issikligini ishga aylantirish, ya’ni ikkinchi tur abadiydvigatel kurish mumkin bo‘lib koladi. Termodinamikaning birinchi konuni ikki xil ma’noli ta’riflarga ega bo‘lsa, ya’ni “hech narsadan ish paydo bo‘la olmaydi” va “ishhech kanday izsiz yukolib ketmaydi”, termodinamika ikkinchi konunining ta’riflari birgina ma’noga ega: “rezervuar issikligini ishga tulik aylantirib bo‘lmaydi”. Teskari ta’kidlash noto‘g‘ri, chunki ishni tulik ravishda issiklikka aylantirib bo‘ladi. Buxulosa issiklik energiyasining o‘ziga xosligidan kelib chikadi, ya’ni u zarrachalarning xaotik harakatining mahsulidir. Energiyaning boshka turlari esa (masalan, elektr, yoruG‘lik) zarrachalarning tartibli harakati bilan boG‘lik. Issiklik energiyasi energiyaning eng kam samaraga ega kurinishi ekanligi tabiiydir. Xuddi shuning uchun energiyaning barcha turlari tulikligicha issiklik energiyasiga aylanishimumkin (tartibli harakatdan ehtimoli yukorirok bo‘lgan xaotik harakatga). Issiklik esa energiyaning samaralirok turlariga tulik uta olmaydi, chunki bunday utish xaotikdan tartibli harakatga o‘z-o‘zidan utish kabi ehtimoli bo‘lmagan holga, ya’ni sistemaning ehtimoli kuprok holatdan ehtimoli kamrok holatga o‘z-o‘zidan utishiga mos kelar edi. Umuman olganda, termodinamikaning ikkinchi konuni aynan sistemaning u yoki bu holatining ehtimolliigi bilan boG‘likdir. Termodinamikaning ikkinchi konunini, yukorida ta’kidlanganidek, turli kurinishdagi energiyalarning issiklik energiyasiga sekin-asta utishi ko‘zatiluvchi energiyaning sochilish konuni, deb ham ta’riflashimiz mumkin. Termodinamika ikkinchi konunining ushbuta’rifidan noto‘g‘ri xulosalarga kelish ham mumkin, masalan, termodinamikaning ikkinchi konunini cheksiz 27 sistemalarga kullaganda. Butun olamni yoki biror sayyorani chegaralangan termodinamik sistema deb kabo‘l kilish va unga termodinamikaning ikkinchi konunini qo‘llash noto‘g‘ri bo‘ladi, chunki energiyaning issiklikka tulik aylanishi va issiklikning o‘z-o‘zidan ishga aylana olmagani sababli, olamda x,arakat tuxtaydi, x,arorat oshib ketib issiklik kalokatiga olib keladi, degan noto‘g‘ri fikrlar tug‘iladi.

Termodinamika ikkinchi konunidan termodinamik sistemalarda yangi kolat funksiyasining mavjudligi kelib chikadi. Termodinamik jarayonlarning taklili ularni tulik ifodalash uchun termodinamikaning birinchi konuni kifoya emasligini kursatdi (birinchi konunga kura energiyaning saklanish konuniga buysungan jarayonlargina borishi mumkin). Ammo tajriba kursitishicha, birinchi konunga buysungan va AU q $Q-W$ tenglamaga rioya kilgan ayrim jarayonlar amalda bormaydi. Bu esa, sistemada kandaydir no‘malum funksiya yoki kolat parametrining mavjudligi kakidagi xulosaga olib keldi. Ushbu parametrning kiymati birinchi konunga binoan amalga oshirilishi mumkin bo‘lgan turli jarayonlar uchun bir xil emas, bu esa jarayonlarning teng kiymatga ega emasligini kursatadi. Yangi funksiya Klao‘zius tomonidan entropiya S deb ataldi.

Aslida termodinamikaning ikkinchi konuni issiklik mashinalari uchun ta’riflangan va ularning ishida ushbu konun ayniksa yakkol kurinadi. Shu sababdan kozir kam termodinamika ikkinchi konunini karab chikish issiklik mashinalarinitaklil kilishdan boshlanadi (Karno sikli). Bu esa, ikkinchi konun fakat issiklik mashinalari ishini ifodalaydigan xususiy konuniyat degan fikr tuG‘diradi. Aslida esa, bu tabiatning

umumiy konuni bo‘lib, energiyaning saklanish konunidan keyingi fundamental konundir.

Karateodori prinsipi va entropiya. Termodinamikaning ikkinchi konunini issiklik mashinalarini taxlil kilmasdan kam chikarish mumkin. Termodinamik sistemada yangi kolat funksiyasi borligini Karateodori prinsipi (ayrim kolatlarga adiabatik yetisha olmaslik) yaxshi tushuntiradi. Kuyidagi jarayonni kurib chikamiz.



Жараён ўйвум

Sistema bir kolatdan ikkinchiga issiklik yutilishi bilan utsin. Ikkinchi kolatdan birinchiga adiabatik jarayonda utish mumkin, deb tasavvur kilamiz. To‘g‘ri va teskari yullar uchun termodinamikaning birinchi konuni bo‘yicha,

1.1-rasm. Karateodori prinsipini keltirib ‘iicipiini.

$$Q q AU Q W_1 \quad (I.125) \quad O q -AU Q W_2 \quad (I.126)$$

Bo‘lardan aylanma jarayon uchun: $Q q (W_1 Q W_2)$ (I.127)

Kurilayotgan jarayonda issiklik yutilayotgani uchun ($Q > 0$), siklik jarayondagi umumiy ish noldan katta $(W_1 Q W_2) > 0$ (I.128)
bo‘ladi.

Shunday kilib, siklik jarayonning natijasi: sistema bochoangich 1-xolatga kaytdi va sistema yutgan issiklikning xammasi tulik ishga aylandi. Bu esa termodinamika ikkinchi konunining Tomson ta‘rifiga karama-karshidir (issiklikning xammasi ishga aylanishi mumkin emas). Demak, termodinamik sistemaning xoxlagan xolati yakinida shunday boshka xolatlar bo‘ladiki, ularga adiabatik yul bilan, ya‘ni issiklik o‘zatmasdan utib bo‘lmaydi.

Karateodori prinsipidan fakat yangi xolat funksiyasi borligi emas, balki bu funksiyaning issiklik bilan bo‘g‘likligi xam kelib chikadi. Xakikatdan xam, agar sistema 1-xolatdan 2-xolatga issiklik yutish bilan utgan bo‘lsa, nima uchun bochoangich xolatga issiklik almashmasdan kela olmaydi? Issiklik xolat funksiyasi emas, balki u energiya o‘zatishting xilidir. Sistemaga issiklik kurinishidagi ma‘lum mikdordagi energiya o‘zatishtilgan bo‘lsa, unda sistemadan xuddi shu mikdordagi energiyani ish kurinishida olish va shu bilan sistemani avvalgi xolatiga keltirish mumkindek tuyuladi. Ammo Karateodori prinsipi buning mumkin emasligini, ya‘ni Tomson ta‘rifiga zid jarayonni sodir bo‘la olmasligini kursatadi. Demak, issiklikning o‘zi xolat funksiyasi bo‘lmasa xam, sistemaga berilgan issiklik xolat funksiyasini, ya‘ni entropiyani o‘zgartiradi. Entropiyani esa sistemaga issiklik o‘zatmasdan turib avvalgi kiymatiga keltirib bo‘lmaydi. Bundan entropiyaning o‘zgarishi sistemaga berilayotgan issiklikning funksiyasi ekanligi $AS q g(Q)$ kelib chikadi.

Karno sikli va entropiya. Yukorida ta‘kidlanganidek, termodinamik jarayonlarni tulik tushuntirish uchun energiyaning saklanish konuni kifoya kilmaydi. Tajriba kursatishicha, termodinamikaning 1-konuniga buysungan ayrim jarayonlarni amalga oshirib bo‘lmaydi. Buning sababi sistemada yana kandaydir xolat parametrlarining mavjudligi bo‘lishi mumkin. Klao‘zius bu yangi funksiyani S entropiya deb atadi. Termodinamikaning 2-konuni va entropiya tushunchasi issiklik mashinalarining ishini taxlil kilishda yakkol kurinadi, shuning uchun bu konun avvalambor issiklik mashinalariga taallukli bo‘lgan (Karno sikli). Lekin termodinamikaning 2-konuni tabiatning umumiy konuni ekanligini yana bir bor ta‘kidlab utamiz. Uni issiklik mashinalarining taxlilidan xoli ravishda xam keltirib chikarish mumkinligini

Karateodori prinsipida kurdik. Ammo Karno siklining taxlili bizga termodinamika 2-konunining analitik ifodasini beradi va entropiya tushunchasining tub ma'nosini anglashga olib keladi.

Termodinamika 2-konunining urganilishi eng murakkab bo'lgan konunlarga kiritilishining kator sabablari mavjud. Ulardan birinchisi shundan iboratki, termodinamikaning 2-konunini avval ochish va kandaydir muloxaza yuritish, ya'ni issiklik mashinalarining xossalari xakidagi postulat kurinishida ta'riflash va undan xulosa sifatida yangi xolat funksiyasi - S entropiyaning mavjudligini keltirib chikarish kerak edi. Bunday postulat sifatida yukorida keltirilgan ta'riflar xizmat kiladi. Ammo ushbu ta'riflarning xech birida entropiya xakida biron so'z yuk. Termodinamika ikkinchi konuni tub ma'nosining, ya'ni yangi xolat 29 funksiyasining fanga kiritilishi bocho'angich postulatdan ancha o'zun muloxazalar yuritish orkali amalga oshiriladi. Postulatning o'zidan esa yangi xolat funksiyasining mavjudligi xakida xulosa chikarib bo'lmaydi. Bundan tashkari, birinchi karashda bir- biriga umuman uxshamagan kator ta'kidlashlar borki, ularning xammasi o'zaro ekvivalent bo'lib, termodinamika ikkinchi konunining ta'rifi bo'la oladi. Bunday xolat kelib chikishinining sababi, xakikatda xam bocho'angich postulatlariga nisbatan ulardan kelib chikadigan $\delta Q = TdS$ (I. 129)

xulosaning axamiyati yukorirok ekanligidadir. Entropiyani bevosita o'lchab bo'lmaslik kushimcha kiyinchiliklarni yaratadi. Termodinamikada entropiya xakidagi axborotlarning birdan-bir manbai (I. 129) tenglamadir. Entropiyani fizik parametr sifatida kabo'l kilish kiyinchiligining boshka sababi xam bor. Makroskopik sistema ichki energiyasining o'zgarishini, xuddi entropiya kabi, o'lchab bo'lmaydi, uni fakat xisoblab topish mumkin. Shunga karamasdan, termodinamikada energiyani tushuntirish kiyinchiliklar tuG'dirmaydi, chunki energiya har bir aloxida zarracha uchun taalluklidir va butun bir sistemaning energiyasini kandaydir yigindi sifatida kabo'l kilish oson. Energiyadan farkli ularok, entropiya aloxida zarrachalarning xossalari emas, balki molekularlarning statistik tuplami xossalari namoyon kiladi. Aloxida zarracha entropiyaga ega emas. Mana shu sababga kura, S entropiya nazariy fizikaning eng murakkab parametrlaridan biri xisoblanadi.

Entropiyaning yangi termodinamik parametr sifatidagi matematik xossalari uning issiklik almashinish xodisalarida xolat koordinatasi rolini uynashidadir. Bu esa issiklikni xoxlagan turdagi umumlashgan ish kurinishida yozish imkoniyatini beradi va buning natijasida issiklik va ishning ekvivalentligi xakidagi fikrlar yanada chukurlashadi. Issiklik va ish nafakat bir-biriga uta oladi, balki sistemaning intensiv va ekstensiv parametrlari bilan bir xil bo'lgandir.

Entropiyani yangi xolat funksiyasi sifatida belgilovchi termodinamikaning asosiy tenglamasi (I. 129), yukorida ta'kidlaganimizdek, ancha murakkab usulda olingan. Entropiyani bevosita o'lchab bo'lmaganligi sababli, (I. 129) tenglama bilan ifodalanuvchi avval noma'lum bo'lgan tabiat konunining mavjudligi, ushbu konundan kelib chikkan xulosalardan foydalanib, issiklik mashinalari nazariyasida ochilgan. Matematik nukta nazardan S xolat funksiyasi mavjudligining zaruriy va yetarli sharti

kuyidagicha: (I.130)

Bunday yozuv integral ostidagi ifoda kandaydir funksiyaning differensial ekanligini bildiradi. Bunda integrali nolga teng bo'lmagan xoxlagan kiymatlarni kabo'l kilishi

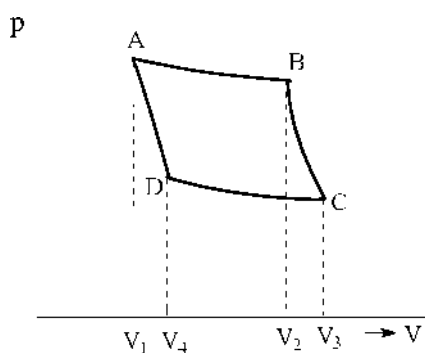
mumkin. Integrallarni sikl bo'yicha kurib chikish urganayotgan sistemalarning xossalari tadqiqot kilayotganda entropiyani ochik kurinishda kiritmaslik imkoniyatini beradi. Mexanik va issiklik

erkinlik darajasiga ega bo'lgan sistemalar uchun bo'yicha ishlaydigan issiklik mashinasi mos

integral ifodasiga sikl keladi. Ish va issiklikni anik xisoblash mumkin bo'lgan kaytar siklik jarayonlarni kurib chikamiz. Ideal gaz, Van-der-Vaals gazi va xolat tenglamalari ma'lum bo'lgan boshka gazlar uchun to'g'ridan-to'g'ri xisoblashlarning kursatishicha, xoxlagan sikl bo'yicha ushbu integral nolga teng. 1864 yil Klao'zius siklik jarayonda kullanilayotgan moddaning tabiatidan kat'iy nazar ushbu natijani umumiy kurinishda olish mumkin ekanligini kursatib berdi. Ammo, oldinga utib ketmasdan, avvalambor, Karnoning 1824 yildagi issiklik mashinasining foydali ish koeffitsienti xakidagi tadqiqotiga va xozir Karno sikli deb atalgan maxsus siklga murojaat kilamiz. Ushbu sikl issiklik va ishni xisoblashning soddaligi bilan ajoyib bo'lib, doimo termodinamikada muxokama kilinadi, vaxolanki, Karno sikli ideal bo'lib, xech kanday real issiklik mashinasi bunday sikl bo'yicha ishlamasligini ta'kidlashimiz zarur (texnik termodinamikada porshenli but mashinalarida Renkin sikli va ichki yonish dvigatellarida Dizel sikli kurib chikiladi).

Umuman, issiklik ishga aylana oladi. Ammo, isitgichdan olingan issiklikni ishga batamom aylantirib bo'lmaydi, chunki issiklikning bir kismi sovutgichni isitish uchun sarf bo'ladi. Demak, issiklik ishga aylanayotgan paytda isitgich sovushi bilan birga, biror sovutgich, issiklikning ishga aylanmaydigan kismi xisobiga isishi xam shart. Buni Karno sikli taxlilida yakkol kurish mumkin.

Ideal issiklik mashinasi bor deb faraz kilaylik, unda ideal gazdan foydalanaylik. Mashina ma'lum bir isitgichdan olinayotgan issiklik xisobiga ish bajarayotgan bo'lsin. Ish siklik bajarilsin va undagi har bir jarayon ketma-ket sodir bo'ladigan kuyidagi 4 kismdan iborat deylik:



1. Gazning izotermik kengayishi: AV egri.
2. Gazning adiabatik kengayishi: VS egri.
3. Gazning izotermik sikilishi: SD egri.
4. Gazning adiabatik sikilishi: DA egri.

Jarayonda 1 mol ideal gaz katnashyapti. Bopo'angich xolatda (A) gazning harorati T , bosimi p_i va xajmi V_i bo'lsin. Harorati

1. 2-rasm. Karno sikli.

T_1 bo'lgan isitgichdan olinayotgan issiklik xisobiga gaz V_1 dan V_2 gacha izotermik kengaysin. Kengayish izotermik bo'lgani uchun gazning ichki energiyasi o'zgarmaydi, kengayish ishi (W_i) esa isitgichdan olinayotgan issiklik (Q_i) xisobiga bajariladi:

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

Rasmda bu ish $AV V_2 V_1$ yuzaga tengdir. Ushbu jarayon AV izoterma bilan kursatilgan. V nuqtaga kelgan gazni isitgichdan ajratib, adiabatik kengaytiramiz. Adiabatik jarayonda gaz issiklik ololmaydi va barcha ish gaz ichki energiyasining kamayishi disobiga bajariladi. Ichki energiyaning kamayishi okibatida gazning darorati T_2 ga tushadi, dajm esa V_3 bo'lib koladi. Haroratning kamayishi uncha katta bo'lmagani uchun bu intervalda issiklik sigimi C_V ni o'zgarimas deb olish mumkin. U dolda ichki energiyaning o'zgarishi: $AU q C_V(T_2-T_1)$ ($AU < 0$) (I.132)

va bajarilgan ish: $W_2 q -AU q C_V(T_1-T_2)$ ($W_2 > 0$) (I.133)

bo'ladi. Ish BCV_3V_2 yuzaga tengdir. Jarayon VS adiabat bilan ifodalangan.

Gazga darorati T_2 bo'lgan sovutgichni yakinlashtiramiz va uni shu daroratda CD bo'yicha izotermik sikamiz. Sikishni gazning dajmi V_4 ga kadar kamayguncha, ya'ni D nuqttagacha davom ettiramiz. Gaz izotermik sikilgani uchun uning ichki energiyasi o'zgarimas koladi. Gazni sikish uchun sarf kilingan W_3 ish tulik issiklikka aylanadi va sovutgichga yutiladi. Uning mikdori:

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

bo'ladi. Rasmda W_3 ish CDV_4V_3 yuzaga tengdir. CD izoterma ushbu jarayonni ifodalaydi. D nuqtada gazdan sovutgichni ajratib, gazni adiabatik sikamiz. Natijada, gaz dajmi V_i , darorati T , bosimi p_i bo'lgan bopo'angich dolatga keladi.

Adiabatik sikish vaktida bajarilgan ish W_4 gazning ichki energiyasini oshirishga ketadi:

$$W_4 q AU q C_V(T_1-T_2) \quad (W_4 < 0; AU > 0) \quad (I.135)$$

W_4 ish rasmda $DA V_i V_4$ yuzaga tengdir, jarayon DA adiabat bilan ifodalangan.

Turtta jarayonni umumlashirsak, ular tulik aylanma jarayonni tashkil etadi va shuning uchun gazning ichki energiyasi o'zgarimasdi. Isitgichdan olingan va sovutgichga berilgan issikliklar ayirmasi bajarilgan umumiy ishga tengdir: $W q Q_1 - Q_2 q W_1 q W_2 q W_3 q W_4$ (I.136)

W_2 bilan W_4 kattalik jidatdan teng, ammo ishora jidatidan karama- karshi ekanligini disobga olsak,

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

$$Q_1 - Q_2 q RT \ln \frac{V_1}{V_4} - RT \ln \frac{V_3}{V_2} \quad (I.138)$$

kelib chikadi. VS va DA adiabatik jarayonlarga Puasson formulalarini tatbik kilsak, VS bo'yicha: $T_1 V_1^{\gamma} q T_2 V_3^{\gamma}$ (I.139)

$$DA \text{ bo'yicha: } T_1 V_1^{\gamma} q T_2 V_4^{\gamma} \quad (1.140)$$

bo'ladi, ularni bir-biriga bo'lib va $y-i$ darajali ildizini olsak,

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

$V_1 V_4$ ekanligi isbot kilinadi. Buni

(I.138) ga kuysak, $W q Q_1 - Q_2 q R (T_1 - T_2) \ln \frac{V_1}{V_3} -$ dosil bo'ladi. Bu ish $ABCD$ yuzaga tengdir. (I.142)

Bu ifodaning chap tomonini Q_1 ga, ung tomonini esa unga teng bo'lgan ga $RT \ln V_2$ bo'lib, kuyidagini hosil kilamiz:

$$\begin{aligned}
 & -1 \\
 & V \\
 & R (T_1 - T_2) \ln -2- \\
 & \frac{q_1 - Q_2 - V_1}{q_1} \quad RT_X \ln V^2 \quad \text{yoki} \quad (I.143) \\
 & \quad \quad \quad 1 \quad -1
 \end{aligned}$$

Q_1-Q_2 isitgichdan olingan issiklikning ishga aylangan kismini kursatadi. Uning Q_1 ga bo'lgan nisbati foydali ish koeffitsienti (*FIK*) $1/\eta$ deyiladi. Binobarin, (I.143) ifodaning ung kismi ham foydali ish koeffitsientidir.

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

Shuning uchun $\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$ (I.144)

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

Keyinchalik Klao'zius (I.144) ifodaning (I.130) ga ekvivalent ekanligini va foydali ish koeffitsienti bilan yangi holat funksiyasi bo'lgan entropiyaning alokadorligini kursatib berdi. Entropiyaning xossalarini urganayotganda yopik kontur bo'yicha integraldan (I.130) issiklik mashinasining foydali ish koeffitsientiga (I.144) utishimizning ma'nosi ham yangi holat funksiyasining mavjudligini tajribada tasdiklashdan iborat edi. Klao'zius 1864 yili ideal gazlar uchun olingan munosabatlar issiklik mashinalarida kullangan boshka moddalar uchun ham adolatli ekanligini o'zining teoremasida ta'kidladi: kaytar ishlaydigan issiklik mashinasining foydali ish koeffitsienti kullanylalotgan moddaning tabiatiga bog'liq bo'lmasdan, faqat isitgich va sovutgichning haroratlarigagina bog'liq.

Olingan natijalarning universal xususiyatga ega ekanligini tasdiklash uchun esa termodinamikaning ikkinchi konunini ta'riflash zaruriyati tug'ilgan. Ikkinchi tur abadiy dvigatelning mumkin emasligini Klao'zius (1850) o'z-o'zidan ma'lum narsadeb uylagan va faqat 1864 yildagina tabiatning noma'lum bo'lgan umumiy konuni hakida gap ketayotganligini tushunib yetgan. Klao'zius termodinamikaning ikkinchi konunini kuyidagicha ta'rifladi: kuyi haroratli jismlardan harorati yukorirok jismlarga kompensatsiyalanmagan issiklikning utishi mumkin emas. Xozirgi kunda boshka ta'riflar ham kup, lekin ulardan eng soddasi Tomsonga tegishli. U kuyidagicha: harorati eng kichik bo'lgan jismni sovutishga asoslanib, davriy ravishda ishlaydigan issiklik mashinasini kurish mumkin emas. Osvald uni yanada kiskartirdi: ikkinchi tur abadiy dvigatelning bo'lishi mumkin emas.

3-mavzu: Termodinamik potentsiallar va karakteristik funksiyalar va ular o'rtasidagi munosabatlar (2 soat)

REJA:

3.1. Termodinamik potentsiallar va karakteristik funksiyalar, kimyoviy potensial.

3.2. Termodinamika konunlarini turli fizik-kimyoviy jarayonlarga qo'llash. Fazaviy muvozanatlar.

Avval ta'kidlaganimizdek, izolyatsiyalangan sistemalarda o'z-o'zidan boruvchi jarayonlarning yo'nalishini va muvozanat shartlarini termodinamikaning ikkinchi konuni asosida entropiyaning maksimal qiymati bo'yicha avvaldan aytish mumkin. Ammo amaliyotda izolyatsiyalanmagan sistemalardan kuprok foydalaniladi. Bunday sistemalardagi muvozanatni xisoblash uchun termodinamikaga kator yangi x,olat funksiyalari kiritilgan.

Kimyoviy texnologiyadagi kurgina jarayonlar ochik apparatlarda olib borilganda o'zgarmas bosim va haroratda, agar yopik apparatlarda olib borilsa (masalan, avtoklavda), o'zgarmas xajm va haroratda sodir bo'ladi. Bunda jarayonning yo'nalishini va sistemada muvozanat xolatini $pqconst$ va $Tqconst$ da Gibbs energiyasi orkali, $Vqconst$ va $Tqconst$ da Gelmgols energiyasi bo'yicha belgilanadi. Buning sababi izolyatsiyalanmagan sistemalarda entropiyani muvozanatning va jarayonyo'nalishining mezoni sifatida ishlatishning nokulayligidir, chunki izolyatsiyalanmagan sistemalarni kurib chikish katta kiyinchiliklarni tuG'diradi. Ammo, entropiya yordamida boshka funksiyalarni, ya'ni Gibbs va Gelmgols energiyalarini xisoblash mumkin, ular esa muvozanatning va jarayon yo'nalishining mezonlaridir. Kup adabiyotlarda Gibbs energiyasi G va Gelmgols energiyasi G' harflari orkali belgilanadi va turlicha nomlar bilan ataladi: erkin energiya, ozod energiya, o'zgarmas bosimdagi energiya yoki erkin entalpiya, izobar-izotermik potensial $Gqg'(p, T)$ va o'zgarmas xajmdagi energiya, erkin ichki energiya, izoxor- izotermik potensial $G'qg'(V, T)$ yoki termodinamik potentsiallar deyiladi. Ularning va boshka termodinamik potentsiallarning ma'nosini taxlil kilamiz.

Barcha kurib chikilgan termodinamik potentsiallar tabiiy sharoitlarda karakteristik funksiyalar bo'ladi. Ularning bunday nomlanishiga sabab, funksiyaning o'zi yoki uning tabiiy parametrlar bo'yicha xosilalari orkali moddaning barcha termodinamik xossalarini ochik ifodalash mumkinligidir. Lekin karakteristik funksiyalarni tanlashda uning kulay bo'lishiga e'tibor berish kerak. Masalan, $Uqg'(V, S)$ va $Hqg'(p, S)$ bo'lgani uchun U va N lardan karakteristik funksiya sifatida foydalanish kiyinchilik tuG'diradi, chunki entropiyani to'g'ridan-to'g'ri ulchash imkoniyatiga ega emasmiz. Xuddi shunday entropiyadan xam karakteristik funksiya sifatida foydalanish nokulay, chunki $Sqg'(V, U)$ bo'lgani uchun, ichki energiyani bevosita aniklash imkoniyati yuk. Shuning uchun karakteristik funksiya sifatida kupincha Gibbs va Gelmgols energiyalaridan foydalaniladi, chunki ular aniklash oson bo'lgan tabiiy V, p, T kattaliklarning funksiyalaridir.

1.2. Termodinamika konunlarini turli fizik-kimyoviy jarayonlarga qo'llash. Fazaviy muvozanatlar.

X,ar kanday termodinamik sistemada borishi mumkin bo'lgan jarayonlarning maksimal foydali ishi nolga teng bo'lgandagina muvozanat karor topadi. Ma'lumki, jarayonning umumiy ishi SW foydali ishdan SW' va mexanik kengayish ishdan pdV iboratdir:

$$SW \geq SW' + Q + pdV \quad (1)$$

Kdytar jarayonda foydali ish eng katta qiymatga ega:

$$SW_{\max} \geq SW'_{\max} + Q + pdV \quad (2)$$

Umumiy holda maksimal foydali ish jarayonning kandy utkazilishiga bog'lik, u tulik differensial emas. Ayrim sharoitlarda kaytar jarayonning maksimal foydali ishi yulga bog'lik bo'lmasdan, fakat sistemaning boshla^ich va oxirgi holatiga bog'likdir, ya'ni maksimal foydali ish jarayonda ma'lum holat funksiyasining kamayishiga teng. Ayirmasi maksimal foydali ishga teng bo'lgan bunday holat funksiyalarini termodinamik potentsiallar deyiladi. Ushbu funksiyalarning kurinishi jarayonlarni amalga oshirish sharoitlariga bog'lik.

Termodinamikaning birinchi va ikkinchi konunlaridan:

$$SW \geq SW' + Q + TdS - dU - pdV \quad (3)$$

$$SW_{\max} \geq SW'_{\max} + Q + TdS - dU - pdV \quad (4)$$

V va S konst da:

$$SW'_{\max} \geq -dU; W'_{\max} \geq -AU \quad (5)$$

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

$$SW'_{\max} \geq 0; dU < 0 \quad (6)$$

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

$$U_{\min}, dU \leq 0, \quad d^2U > 0 \quad (7)$$

da karor topadi.

r va S konst da (4) dan:

$$SW'_{\max} \geq -dU - d(pV) + d(UQpV) + dH \quad (8)$$

$$W'_{\max} \geq -AH \quad (9),$$

ya'ni entalpiya izobar-izoentropiya termodinamik potentsialdir.

$$SW'_{\max} > 0 \text{ va } dH < 0 \quad (10)$$

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

$$N \geq \min \text{ yoki } dH \leq 0, \quad d^2H > 0 \quad (11)$$

Kurib chikilgan U va N funksiyalari kimyoviy termodinamikada kam kullaniladi, chunki ular potentsial bo'lishi uchun talab kilingan sharoitlarni amalga oshirib bo'lmaydi. Kimyoviy termodinamika uchun V konst va T konst yoki p konst va T konst bo'lgan funksiyalar katta ahamiyatga ega, chunki kimyoviy jarayonlar xuddi shu parametrlarning doimiyligida utkaziladi.

V konst va T konst da (4) tenglama kuyidagi kurinishni oladi:

$$SW'_{\max} \geq -dU + Qd(TS) + d(U-TS) + dG \quad (12)$$

bu yerda

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

x,olat funksiyasi, izoxor-izotermik potentsial, sistemaning erkin energiyasi deb x,am

ataladi. Ushbu nom ichki energiyani $UqG'QTS$ (13), kurinishida xam ifodalash mumkinligidan kiritilgan: G' -izotermik ravishda tulix ishga aylantirish mumkin bo'lgan ichki energiyaning bir xismi; TS -bo'lgan energiya, u ishga aylana olmaydi.

(12) dan:

$$dG' q dU - T dS - S dT \quad (14)$$

va termodinamika xonunlaridan $dUqTdS-pdV$ bo'lgani uchun, ushbu xiymatni (I.223) ga xuyib xis'hartirishlarni amalga oshirsak,

$$dG' q - S dT - p dV \quad (15)$$

termodinamikaning fundamental tenglamalaridan birini keltirib chiharamiz. (12) tenglamadan

$$AG' q AU - TAS \quad (16)$$

va $SW_{Mx} q - AG'$ ekanligi kelib chixadi. $dG' < 0$ bo'lganda jarayon o'z-o'zidan boradi va $G' q \min$ xiymatga erishganda muvozanat haror topadi va $dG' q 0$, $d^2G' > 0$ bo'ladi. $r q \text{ const}$ va $T q \text{ const}$ da (14) tenglama xuyidagi kurinishni oladi: $SW_{Mx} q - dUQd(TS) - d(pV) q - d(U-TSQpV) q - dG$

$$(17)$$

bu yerda

$$G q U - TSQpV \quad (18)$$

xolat funksiyasi, izobar-izotermik potensial. (18)ni differensiallasak, $dG q dU - T dS -$

$$S dT Q p dV Q V d p \quad (19)$$

va termodinamika xonunlaridan $dUqTdS-pdV$ xiymatni (I.228) xuyib xis'hartirishlarni amalga oshirsak, $dG q - S dT Q V d p$

$$(20)$$

termodinamikaning yana bir fundamental tenglamasini keltirib chiharamiz. (28)

tenglamada $H q UQpV$

$$(21)$$

deb belgilasak, izobar-izotermik potenitsalning yana bir kurinishini

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

va uni o'zgarishi uchun

$$AG q AH - TAS \quad (23)$$

tenglamani olamiz. (17) tenglamadan $W^g_{Max} q - AG$ ekanligini va $dG < 0$ da jarayon o'z-o'zidan borishini xulosa xilish mumkin. Sistemaning muvozanat sharti $Gq \min$; $dGq 0$ va $d^2G > 0$ ga mos keladi.

Fazaviy muvozanatning asosiy xonuni. Moddalarning bir fazadan ikkinchisiga o'zaro utishi xamda kimyoviy reaksiyalar xam ko'zatilishi mumkin bo'lgan geterogen sistemalar fazaviy muvozanatning asosiy xonuni orxali ifodalanadi, bu esa termodinamika ikkinchi xonunining muxim xullanishlaridan biridir. Ushbu xonun kupincha Gibbsning fazalar xoidasi deb ataladi.

Fazalar xoidasini keltirib chiharish uchun muvozanat xolatidagi sistema komponentlari sonini k bilan, fazalar sonini esa F bilan belgilaymiz.

Muvozanatdagi geterogen sistemaning barcha fazalarida harorat va bosim bir xil va har bir komponentlarning kimyoviy potentsiallari o'zaro teng bo'ladi. Eng sodda xol, ya'ni geterogen sistemaning har bir fazasiga barcha komponentlar hech kandy istisosiz kiradigan hol uchun ushbu muvozanat shartlarini ifodalovchi tenglamalarni tuziladi.

(V.1) katorlar ayniy katorlardir, chunki bosim va harorat sistemaning holatini belgilovchi mustakil o'zgaruvchilar xisoblanadi.

(V.2) katorlar esa ayniy katorlarni 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 katorlar asosida mustakil tenglamalar to‘zish mumkin.

Ma’lumki, kimyoviy potentsial fakat harorat va bosimning funksiyasi emas, balki urganilayotgan fazani tashkil kiluvchi barcha moddalar konsentratsiyalarining ham funksiyasidir. Ushbu funksiyaning xossasi umumiy holda ma’lum emas, ammo bir fazadan ikkinchisiga utayotganda biror komponent kimyoviy potentsialining tarkib, harorat va bosimga bog‘likligini ifodalovchi funksiyaning kurinishi o‘zgaradi deb ta’kidlashimiz mumkin va (V.2) dagi $L, I, q, L, I, ; rg, q, rg, I$ va boshka tengliklarning har biri mustakil tenglamalardir. Kuyida keltirilgan hisoblar (V.2) tengliklar asosida bunday tenglamalarni to‘zish uchun prinsipial imkoniyat mavjudligiga asoslangan. Bunday tenglamalar sistemasining umumiy xossalarini urgana borib, xohlaganacha komponentlardan iborat bo‘lgan muvozanat holatidagi sistemalar buysinadigan ayrim umumiy konuniyatlarni topish mumkin.

(V.2) tengliklar katoriga asoslanib to‘zilgan mustakil tenglamalar sistemasini hosil kiluvchi tenglamalar sonini va ushbu tenglamalar kamrab oluvchi mustakil o‘zgaruvchilarning sonini hisoblaymiz.

(V.2) tengliklar sistemasining har bir katori ($F-1$) ta mustakil tenglamalar to‘zishga imkon beradi. Ushbu katorga kiruvchi ikkita kimyoviy potentsialning tengligini ifodalaydigan har kanday boshka tenglama ($F-1$) ta tenglamalarning kombinatsiyasidan olinishi mumkin, shuning uchun u mustakil tenglama bo‘la olmaydi. Tengliklar sistemasidagi katorlar soni k ta, shuning uchun mustakil tenglamalarning umumiy soni $k(F-1)$ (V.3) ga teng bo‘ladi.

Ushbu tenglamalar sistemasiga kiruvchi mustakil o‘zgaruvchilar harorat, bosim va komponentlarning konsentratsiyalaridir. Har bir fazada k ta komponent mavjud, ammo harorat va bosimning xoxlagan kiymatlarini berib biz istisnosiz barcha komponentlarning konsentratsiyalarini xoxlaganacha tanlay olamiz, komponentlardan birining konsentratsiyasi anik bir kiymatni kabo‘l kilishi kerak. O‘zaro ta’sirlashmaydigan bir necha gazlarning aralashmasini kurib chikamiz. Berilgan harorat va berilgan umumiy bosimda, bitta gazdan tashkari, barcha gazlarning konsentratsiyalarini xoxlaganacha tanlab olish mumkin. Oxirgi gazning konsentratsiyasi umumiy bosim bilan kolgan barcha parsial bosimlar yisindisi orasidagi ayirmaga teng bo‘lgan parsial bosimga anik mos kelishi shart.

Suyuq sistemalarda xam xuddi shunday bitta komponentdan tashkari barcha komponentlarning konsentratsiyalarini xoxlaganacha tanlash mumkin, oxirgi komponentning konsentratsiyasi esa anik kiymatga ega bo‘ladi.

Shunday kilib, har bir fazadagi mustakil konsentratsiyalarning soni ($k-1$) ga teng bo‘ladi, barcha F fazalardagi mustakil konsentratsiyalarning umumiy soni esa $F(k-1)$ ni tashkil etadi. Topilgan konsentratsiyalarning sonidan tashkari, bosim va harorat xam mustakil o‘zgaruvchilardir. Shuning uchun (V.2) tengliklardan olingan tenglamalar sistemasi kamrab olgan mustakil o‘zgaruvchilarning umumiy soni

$$F(k-1)Q_2 \quad (V.4)$$

ga teng bo'ladi.

Agar mustakil o'zgaruvchilar soni ularni bo'lgan turuvchi tenglamalar soniga teng bo'lsa kuyidagini yozishimiz mumkin

$$k(F-1) q F(k-1)Q2$$

U xolda har bir mustakil o'zgaruvchi kandaydir kat'iy bir qiymatni kabo'l kiladi va butun sistema harorat, bosim va komponentlar konsentratsiyalarining barcha fazalardagi birdan-bir mumkin bo'lgan qiymatlarida mavjud bo'la oladi.

Agar tenglamalar soni mustakil o'zgaruvchilar sonidan kichik bo'lsa, ularning farki G' ushbu tenglamalar yoki fazalar sonida xoxlagan qiymatlarni berish mumkin bo'lgan o'zgaruvchilarning sonini kursatadi, chunki tenglamalar sonini fazalar soni belgilaydi:

$$G' q F(k-1)Q2-k(F-1) \quad (V.5)$$

(V.5) tenglama o'zgartirishlardan sung kuyidagi

$$G'QFqkQ2 \quad (V.6)$$

kurinishni oladi. 1876 yilda Gibbs tomonidan taklif kilingan ushbu tenglama fazalar koidasini ifodalaydi.

Agar sistemaning mavjudlik sharoitlari bosim va haroratlardan tashkari yana kandaydir o'zgaruvchan intensivlik faktorlari bilan belgilansa, masalan elektr potentsiali bilan, u xolda mustakil o'zgaruvchilar soni kupayadi. Agar, aksincha, sistemaning xolat parametrlaridan ayrimlari doimiy kilib ushlab turilsa, unda mustakil o'zgaruvchilar soni kamayadi. Shuning uchun umumiy holda tashki faktorlarning sonini n bilan belgilab, Gibbsningfazalar koidasini kuyidagi

$$G'QFqkQn \quad (V.7)$$

tenglama bilan ifodalanadi.

Klapeyron-Klao'zius tenglamasi. Toza moddaning ikkita fazasi muvozanatda bo'lsa, ushbu T va r da ularning kimyoviy potentsiallari bir xil bo'ladi. Agar o'zgarmas r da T ni o'zgartirilsa yoki o'zgarmas T da r ni o'zgartirilsa fazalardan biri yukoladi.

Lekin, bir vaktning o'zida T ni ham r ni ham shunday o'zgartirsakki, bunda ikkala fazaning kimyoviy potentsiallari bir xil bo'lib kolsa, sistemada avvalgidek ikkita faza saklanib koladi. Bunday $dpG'dT$ bo'lganish uchun tenglamani Klapeyron keltirib chikargan. Klao'zius esa, Klapeyronning tenglamasini bu'lganish va sublimatlanish uchun soddalashtirish yulini kursatdi, bunda u buG' ideal gaz konuniga buysunadi, deb taxmin kildi va suyuqlikning molyar hajmi $h'_{(uyuk)}$ buG'nikidan V_{6yG} juda kichik bo'lganligi sababli uni hisobga olmasa bo'ladi, degan fikrdan kelib chikdi.

Kaytar jarayonlar uchun $dG q - SdTQVdp$ va $dG_{p,T} q (Zp_{idn}J_{pj})$ tenglamalardan $1mol$ toza moddaning ($n q 1$ da, $dG_i q dp_i$) 1- va 2-fazalari uchun Gibbs energiyasi urniga kimyoviy potentsialni yozishimiz mumkin:

$$\frac{dp^{(1)} q - S^{(1)} dT Q V^{(1)} dp dp^{(2)} q - S^{(2)} dT Q V^{(2)}}{dp} \quad (V.8)$$

Muvozanat holatda fazalar orasida $dp^{(1)} q dp^{(2)}$ shart bajariladi va (V.8) tenglamalarning ung tomonlari ham o'zaro teng bo'ladi. Ma'lum

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

o'zgartirishlardan sung muvozanatdagi fazalar uchun kuyidagi tenglamani olamiz, bu yerda $\Delta S q S^{(2)} - S^{(1)}$; $AV q V^{(2)} - V^{(1)}$.

Kaytar izotermik jarayonlar uchun termodinamikaning 2-konunidan $\Delta S q \Delta N_{f.utish} G'T$, bu yerda $\Delta N_{f.utish}$ - fazaviy utish issikligi, T - fazaviy utish harorati. ΔS

ning qiymatini (V.9) ga kuysak,

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dQ}{dT}$$

(V.10)

$T V_{6yr}$

(V.11)

41 ifodani olamiz. Bu tenglama Klapeyron tenglamasi deyiladi va fazalar orasidagi muvozanatni ifodalovchi tenglamaning anik kurinishini ifodalaydi. Suyuklikning molyar hajmi buG'nikidan juda kichik ekanligini (

$V_{suyuk} \ll V_{but}$) hisobga olib, (V.10) tenglamadagi $\frac{dV}{V} = \frac{dQ}{Q} - \frac{dH}{H}$ urniga $\frac{dV}{V} \ll \frac{dQ}{Q}$ deb olsak va V_{bug} urniga ideal gaz holat tenglamasidagi $\frac{dp}{p} = \frac{dT}{T}$ ni kuysak, quyidagilarni keltirib chikaramiz:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{dH_{f. utish}}{RT^2} = \frac{dH_{bugl} \cdot p}{RT^2}$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{dH_{bugl}}{RT} \quad (V.12) \text{ yoki} \quad \frac{dp}{p} = \frac{dH_{bugl}}{RT} \quad (V.13)$$

(V.13) tenglama Klapeyron tenglamasining takribiy kurinishi bo'lib, Klapeyron-Klao'zius tenglamasi deyiladi.

(V.13) tenglamani (V.12) dan keltirib chikarishda buG'ni kritik nuqtadan, ya'ni gaz holatidan o'zokda deb olingan.

(V.13) tenglamadan buG'lanish issikligi uchun quyidagi ifodani keltirib chikaramiz:

$$\frac{dH_{bugl}}{RT^2} = \frac{dp}{p} \quad (V.14)$$

(V.14) tenglama ham Klapeyron-Klao'zius tenglamasining takribiy kurinishidir.

BuG'lanish issikligining T ga boG'likligi ma'lum bo'lsa, (V.12) ni integrallash mumkin (bunda $\frac{dH_{6yG'n}}{dT}$ ni $const$ deb olamiz):

$$\int \frac{dH_{bugl}}{RT^2} = \int \frac{dp}{p} \quad (V.15)$$

(V.15) tenglamaning ung tomonidagi integral ostidagi ifoda $\int \frac{dH_{bugl}}{RT^2} = -\frac{Q_s}{R}$ ga

teng bo'lgani uchun:

$$\ln p = -\frac{AN_{bugl}}{RT} + C$$

$\frac{R}{T} = C$

(V.16)

(V.16) tenglamadagi natural logarifmni unli logarifm kurinishiga utkazsak:

$$p q^{-\frac{AN}{b} \lg \frac{Q}{s}}, \quad (V.17)$$

$$2,303RT$$

bu yerda S va S' integrallash doimiysi.

(V.17) ni quyidagi kurinishda yozsak bo'ladi: $\lg p q^{-A} \frac{Q}{B}$ (V.18)

bu yerda $A q \frac{2-303R}{2}$ va $V q S'$.

(V.18) tenglama to'g'ri chizik tenglamasidir, demak $\lg p$ ning $IG'T$ dan bo'g'likligi chizikli bo'ladi.

Haroratning keng oradisida chizikli bo'g'lanishdan chetlanishlar ko'zatiladi, chunki ayrim taxminlar (tenglamani chikarayotganda kilingan) o'z kuchini yukotadi. $\lg p q g'(IG'T)$ chizikli bo'g'lanishdagi burchakning tangensi $tga q DN_{bugl} G'2,303K$ ga va ordinata uki bilan kesishgan nuqta S' ga teng bo'ladi. Bundan bu'g'lanish issikligi uchun $AN_{bu}^{\wedge} q tga -2,303R$ tenglamani olamiz.

Kupincha r_1 dan r_2 gacha va T_1 dan T_2 gacha integrallaganda hosil bo'lgan tenglamadan foydalanish kulaydir. (V.12) ni integrallaymiz:

$$\int_{p_1}^{p_2} d \ln p \quad T_2 \quad \frac{1}{T_2} \left(\frac{\quad}{T_1} \right)$$

$$A N_{bugl} \cdot g \cdot T \cdot dT$$

$$A N_{bugl}$$

$$\frac{1 \text{ g } p_2 - \Delta H_{bugl} \cdot (T_2 - T_1)}{T_2} \quad (\text{V.21})$$

$$A H_{bugl} \cdot \frac{2,303R \cdot 1 \text{ g } p_2 G' p_i \cdot T_i \cdot}{T_2 - T_1} \quad (\text{V.22})$$

$$-R \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} = \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (\text{V.19})$$

Ushbu tenglama bo'yicha buG'lanish yoki sublimatlanish issikligini xisoblasa bo'ladi. Molyar buG'lanish issikligini topish uchun (V.22) ifodani moddaning

$$\Delta H_{bugl} = \frac{2,303R \cdot 1 \text{ g } p_2 G' p_i \cdot T_i \cdot T_2}{T_2 - T_1} \quad (\text{V.23})$$

molekular massasiga bo'lib yuboriladi:

Klapeyron-Klao'zius tenglamasini kondensirlangan sistemalardagi fazaviy utishlarga xam qo'llash mumkin. Suyuklanish jarayoni uchun (V.i0) tenglamani kuyidagi kurinishda yozib olamiz:

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

bu yerda: $dTG'dp$ - bosimning bir birlikka o'zgarishida suyuklanish haroratining o'zgarishi; T - suyuklanish harorati, K ; $\Delta H_{suyukl.}$ - suyuklanish issikligi; $\Delta V = V_c - V$ — kattik xolatdan suyuk xolatga utish jarayonidagi xajm o'zgarishi.

$dTG'dp$ xosilasining ishorasi suyuklanish jarayonida xajm o'zgarishining ishorasiga bo'g'lik bo'ladi. Agar $V_c > V$ va $\Delta H > 0$ bo'lsa, $dTG'dp > 0$ bo'ladi, ya'ni suyuklanish jarayonida suyuk fazaning xajmi kattik fazanikidan katta bo'lsa bosim ortishi bilan suyuklanish harorati ortadi. Agar $\Delta H < 0$ bo'lsa bosim ortishi bilan suyuklanish harorati pasayadi. Suv, vismut va boshka ayrim moddalargina bunday xossalarni namoyon kiladi.

Kondensirlangan fazalardagi o'zaro utish haroratining bosimga nisbatan kuchsiz bo'g'likligini xisobga olib kuyidagi

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

tenglamani yozishimiz mumkin. Ushbu tenglamadan suyuklanish issikligi aniklanadi.

Nazorat savollari:

1. GKdytmas jarayon entropiyasining o'zgarishi bilan issiklik orasidagi matematik munosabatni yozing.

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

3. Bitta moddaning uchta agregat xolatlardagi molyar entropiyalari kanday munosabatda bo'ladi: gaz, suyuk, kattik. Kaysi biri katta?

4. Berilgan termodinamik sistemaning Gibbs energiyasi bilan Gelmhols energiyasi orasida kanday munosabat bor? Uning matematik ifodasini yozing.

5. K, anday xollarda termodinamik funksiyalar termodinamik potentsiallarning xossalriga ega bo'ladi? O'zgarish bosim va haroratda kimyoviy reaksiyaning maksimal foydali ishi nima xisobiga bajariladi?

6. Kimyoviy reaksiya Gibbs energiyasining o'zgarishi haroratga kanda boG'lik? Javobingizni asoslab bering.

7. Gibbs energiyasining o'zgarish haroratda (fakat kengayish ishi bajarilsa) bosimga boG'likligini ifodalovchi tenglamaning differensial kurinishini yozing. Gelmgols energiyasi o'zgarish haroratda xajimga kanda boG'lik (fakat kengayish ishi bajarilsa)?

8. O'z-o'zidan boruvchi jarayonning yo'nalishi xakida entropiya o'zgarishining ishorasi bo'yicha fikr yuritish uchun sistemaning kaysi parametrlarini o'zgarish kilib turish kerak?

9. Faza, komponent, komponentlar soni, erkinlik darajasi, mustakil parametrlar tushunchalari.

10. Fazalar koidasini yozing va uni turli sistemalarga tadbik kiling.

11. Klapeyron-Klao'zius tenglamasini tushuntiring.

12. Suyuklikning tuyingan buG'i deb nimaga aytiladi?

13. Muvozanat xolatida suyuk va kattik fazalarni tutgan bir komponentli sistemaning termodinamik erkinlik darajalari soni nechaga teng?

14. Bir komponentli sistemaning xolat diagrammasidagi uchlamchi nukta nima?

15. $26,6-10^3 Pa$ bosim ostida siklogeksan va etilasetat bir xil haroratda kaynaydi. Nima uchun normal bosimda siklogeksanning kaynash harorati etilasetatnikidan $3,6 ^\circ S$ yukori?

16. Fazaviy muvozanatning umumiy termodinamik sharti kanda?

17. Kattik jism ustidagi tuyingan buG' bosimi haroratga kanda boG'langan?

18. Berilgan haroratda suyuklikning buG'lanish issikligini grafik yordamida xisoblash kerak. Grafikni to'zing va xisoblash formulasini yozing.

19. Bir komponentli sistemaning uchlamchi nuktasida termodinamik erkinlik darajalarining soni nechaga teng?

20. Tashki bosim o'zgartirilganda suyuklikning kaynash harorat o'zgaradi. BuG'lanish issikligining kaynash haroratiga boG'likligini kaysitenglama bilan ifodalash mumkin va nima uchun?

21. Suvning oddiy va yukori bosimlardagi xolat diagrammalari.

22. Birinchi va ikkinchi tur fazaviy utishlarni tushuntiring.

23. Erenfest tenglamalarini tushuntiring.

24. Oltingugurt va fosforning xolat diagrammalari.

25. Fizik-kimyoviy analiz va termik analiz tushunchalari.

26. Sovish diagrammasini tushuntiring.

27. Monotrop va enantiotrop fazaviy utishlar kanda bo'ladi?

28. Konnoda chizini, kristallanish yuli tushunchalari.

29. Ikki komponentli sistemalarning xolat diagrammasi.

30. Suyuk xolatda cheksiz eriydigan va kattik eritma xosil kilmaydigan

ikki komponentli sistemaning xolat diagrammasi.

31. Inkongruent suyuklanuvchi kimyoviy birikma tutgan ikki komponentli sistemalarning x,olat diagrammasi.

32. Evtektik, peritektik, singulyar va distektik nuktalar.

33. Likvidus va solidus chiziklarining ma'nosi kanday?

34. Kattik va suyuk xolatlarda cheksiz eriydigan ikki komponentli sistemalar.

35. Peritektik nuqta bilan evtektik nuqta orasida kanday farqlar bor?

36. Uch komponentli sistemalar. Rozebum va Gibbs usullari.

37. Erkinlik darajasi va sistemaning variantligi tushunchalari.

38. Kattik eritmalar. Chekli va cheksiz eruvchanlikka ega bo'lgankattik eritmali sistemalar.

39. Bir komponentli sistemalarda geterogen muvozanatlarni ifoda-lovchi tenglamani keltirib chikaring.

40. Klapeyron-Klao'zius tenglamasining anik, takribiy va integral kurinishlarini yozing.

41. Kongruent ravishda suyuklanuvchi kimyoviy birikma tutgan ikki komponentli sistemalarning xolat diagrammasini tushuntiring.

42. Ikki komponentli sistemalarda uchraydigan xolat diagrammalarining turlarini kursating.

43. Polimorfutishlarni tushuntiring.

44. Yelka koidasini tushuntiring.

45. Evtektik nuktali va evtektik nuqtaga ega bo'lmagan ikki komponentli sistemalarning xolat diagrammalari.

IV. AMALIY MASHG'ULOT MATERIALLARI

1-AMALIY MASHG'ULOT: ERITMALAR TERMODINAMIKASI

REJA:

6. Eritmalarni termodinamik nuqtai nazardan tasniflash;
7. Polimer eritmalarning o'ziga xos erish mexanizmi;
8. Polimer eritmalarning nazariyalari;
9. Gess va Kirxgoff konunlaridan foydalanib kimyoviy reaksiyalarning issiklik effektini aniqlash;
10. Kimyoviy reaksiyalar va fizik-kimyoviy jarayonlarning issiklik effektlarini ulchash.

Topshiriklar:

- kuyi va yukori molekular moddalar eritmalarining o'ziga xos tomonlarini kursatish;
- polimer eritmalarining xosil bo'lish mexanizmini urganish
- eritmaning issiklik sisimini aniqlash;
- to'zning integral erish issikligini aniqlash;
- suvsiz to'z va suvdan kristallogidratning xosil bo'lish issikligini aniqlash;
- kuchli kislotaning solishtirma va tulik neytrallanish issikligini aniqlash;
- to'zning suvda erish issikliklarining izotermasini to'zish;
- elektrolitning gidratlanish issikligini aniqlash;
- oxirgi erish issikligini aniqlash;
- turli m konsentratsiyalarda parsial molyar erish issikliklarini topish;
- oralik issikliklar asosida integral erish issikligini aniqlash;
- $C_p q'(m)$ chizmani to'zish.

Xdsoblash formulalari:

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

S_k - kalorimetrik sistemaning issiklik sisimi;

$C_{p,i}$ - kalorimetr kismalarining solishtirma issiklik sotimlari; g_i - kalorimetr kismalarining massalari.

$$A_{N_{erish}} q S_k A_{TMG} 'g \quad (2),$$

$A_{N_{erish}}$ — moddaning integral erish issikligi;

A_T - boshlaetich va yakuniy davrlardagi Bekman termometri kursatkichlarining farki;

M - moddaning molekular massasi;

g - olingan moddaning massasi.

$$A_{N_{gidr.}} \quad A_{N_{suv.}} \quad - A_{N_{krist.gidr.}} \quad (3),$$

$A_{N_{gidr}}$ - kristallogidrat xosil bo'lish issikligi;

$A N_{\text{suvsiz}}$ — kuruk to‘zning erish issikligi;

$A N_{\text{krist.gidr}}$ - kristallogidratning erish issikligi.

$$A \wedge_{\text{olq}} - k \frac{ANAN}{g_{\text{kisl.}}} \quad (4),$$

$A I I_{\text{so.l}}$ - kislotani ishkor bilan neytrallash solishtirma issikligi;

$A N_{\text{KqS}_K} A T$ - kislotaning ishkor bilan aralashish issiklik effekti;

$A N_{\text{suyult}}$ - kislotani suv bilan suyultirish issikligi; $g_{\text{kisl.}}$ - kislotaning massasi.

$$A N_{\text{mq}} A h^{\text{TM}} \cdot \frac{M}{V_{\text{kisl.}} m_{\text{kisl.}}} \text{ yoki } A N_{\text{mq}} \frac{AN_{\text{k}} \sim AN_{\text{suyult}}}{m_{\text{kisl.}}} \quad (5),$$

$M_{\text{kisl.}}$ - kislotaning molyar massasi;

P - kislotaning protsent konsentratsiyasi;

V_{raai} - kislotaning kajmi;

$t_{\text{kisl.}}$ - kislotaning molyar konsentratsiyasi.

Ishning bajarilishi:

1. Kalorimetrik sistemaning issiklik CUG‘UMUHU aniklash

Kalorimetrik sistemaning issiklik sigimini kalorimetrik suyuklik va u bilan tutashgan kalorimetrning barcha kislari (stakan, aralashtirgich, termometr, modda) yigindisi sifatida (1) tenglamadan kisoblanadi. Termometrning issiklik sigimi uning kalorimetrik suyuklikka tushirilgan kismi egallagan kajmi shisha va simobning urtacha kajmiy issiklik sotimiga kupaytirish orkali kisoblanadi: $1,925 \text{ Jg}^{\circ}\text{sm}^{\circ}\text{K}$. Termometrning suyuklikka botirilgan kajmini ulchov silindrida aniklab olinadi. Kullanilayotgan materiallarning solishtirma issiklik sotimlarini darslikdan karang.

2. Bekmanning metastatik termometrda simob satkini urnatish

Bekmanning metastatik termometrining oddiy termometrdan farki shundaki, uning kapillyari yukori kismidagi simob uchun muljallangan kushimcha rezervuar bilan ulangan bo‘ladi. Ushbu moslama termometrning pastki kismidagi simobning mikdorini o‘zgartirishga va kapillyarda simobning bizga kerak bo‘lgan satkini urnatishga imkoniyat beradi. Termometrning shkalasi odatda 5-6 gradusga bo‘lingan va kar bir kichik bo‘lakchalar 0,01 gradusni tashkil kiladi. Shuning uchun lupadan foydalanib ulchashlarni 0,002-0,003 gradus aniklikda o‘tkazish mumkin. Bekman termometrini kalorimetrik suyuklikka botirilganda simobning satki shkalaning urta kismida bo‘lishini ta‘minlaydigan kilib sozlanadi. Agar u shkalaning pastki kismida yoki shkaladan pastda tuxtab kolsa, yukori rezervuardan pastki asosiy rezervuarga kushimcha simob utkaziladi.

3. A T ni aniklash

Kalorimetr doimiysi S_k ni aniklagandan, Bekman termometrini sozlagandan va kalorimetrik kurilmani yotgandan keyin bevosita A T ni aniklashga utiladi. Tajriba vaktida tashki kobik bilan issiklik almashinishi, shuningdek aralashtirish natijasida isishi kisobiga 48

kalorimetrik sistemaning temperaturasi o'zgarishi tufayli, $A T$ ning xakikiy qiymati ulchangan $A T$ dan fark qiladi. Issiklik almashinishidagi o'zgarishlarni $Tq(t)$ bo'liklikni urganib to'zmatma kiritish orkali xisobga olinadi (rasmga karang). Barcha tajriba 3ta davrga bo'linadi: dastlabki (kamida 5 minut), asosiy (jarayon tezligigabo'lik) va yakuniy (kamida 5 minut). $Tq(t)$ bo'liklikni to'zish uchun har 30sek da termometrning kursatkichlari yozib boriladi. Grafik 1-2mm $0,01^{\circ}C$ ga mos kelgan masshtabda chiziladi (temperaturalar ukida o'zlash kilish mumkin). $A T$ ni grafik yordamida bunday aniklash issiklik almashinishida yukotilgan va aralashirish natijasida kabo'l kilingan issiklikning qiymatini xisobga olishga imkon beradi.

4. To'zning suvda integral erish issikligini ulchash

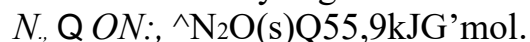
Stakanga 500ml distillangan suv kuyiladi. Ampulaga 5g maydalangan kuruk to'z solinadi. Ampulani kalorimetrik suyuklikning ichiga botirib maxkamlanadi, 10-15min termostatlanadi, sungra temperatura kursatkichlarini yozib boriladi(dastlabki davr). Un birinchi kursatkichda ampula sindiriladi va eritmadan olib kuyiladi, shu sababli (1) tenglamadan S_k ni xisoblayotganda uning issiklik sigimi xisobga olinmaydi. Jarayonning $A T$ qiymati aniklangandan keyin integral erish issikligi (2) tenglamadan xisoblanadi. N_{erish} issikligini uchta ulchashning urtachasi sifatida olinadi va JG'mol larda ifodalandi.

5. Kristallogidratlarning xosil bo'lish issikligini ulchash

Suvsiz to'zning va kristallogidratning integral erish issikliklari ulchanadi va Gess konuni bo'yicha (3) tenglamadan kristallogidratning xosil bo'lish issikligi xisoblanadi. Suvsiz to'z va kristallogidratlar xosil bo'layotgan eritmalarning konsentratsiyalari bir xil bo'lishini ta'minlaydigan mikdorlarda olinadi. Suvsiz to'z solingan ampulaning OG'Zini tikin bilan berkitib kuyish kerak (xavoning namini o'ziga yutmasligi uchun).

6. Neytrallanish issikligini ulchash

Har kandy kuchli bir asosli 1 mol kislotaning kuchli asoslar bilan neytrallanish reaksiyasi suyultirilgan suvli eritmalarda deyarli bir xil ekzotermik effekt bilan boradi: 298 K da $\sim 55,900$ kJG'mol. Ushbu issiklik effekti gidratlangan vodorod va gidroksil ionlaridan suyuk suv xosil bo'lish reaksiyasiga mos keladi:



Kislotaning ishkor bilan solishtirma $A x_{sol}$ (1g eritmasi uchun) va molyar $A N_m$ (kislotaning 1moli uchun) neytrallanish issikliklari (4) va (5) tenglamalardan aniklanadi.

Kalorimetrik stakanga N_2ON ning 0,2% li (0,1N li) eritmasidan 500sm³ kuyiladi. Bush va tuldirilgan stakanlarni 0,1g aniklikda tortib ularning farkidan ishkor eritmasining massasi aniklanadi. Termostatlagandan va bopkkshtich davridagi temperaturalar aniklangandan sung, ishkor eritmasiga oldindan tushirib kuyilgan 10sm³ 10% li (yoki 5,0N li) H_2SO_4 ning eritmasi solingan ampula sindiriladi. Eritmani aralashirib turgan xolda asosiy davrdagi temperatura o'zgarishlari yozib boriladi. Temperatura o'zgarishlari tuxtagandan keyin xam, yakuniy davrning nuxtalarini aniklash maxsadida, ulchashlar davom ettiriladi. Sungra $A T$ ning qiymati $Tq(t)$ grafikdan anixlanadi (rasmga harang) va jarayonning issixlik effekti $A N_k$ xisoblanadi.

Kislota eritmasini ishkor eritmasiga xuygandagi umumiy issixlikka neytrallanish issixligidan tashhari kislotani ishxorda suyultirish issixligi xam kiradi (ishxor

eritmasining xajmi katta bo'lganligi sababli faxat kislotaning suyultirish issixligini xisobga olamiz). Kislotaning suyultirish issixligi $A_{N_{suyul}}$ ni 10sm^3 5,0 N li kislotani 500sm^3

distillangan suvga (ishxor eritmasiga emas!) xushgandagi issixlik effektini o'lchab topamiz. Sulfat kislotaning suyultirish issixligi xam ekzotermik bo'lganligi sababli, uning xiymatini umumiy neytrallanish issixligi A_{N_k} dan ayirib tashlanadi.

Olingan natijalar jadvalga tushiriladi.

1-jadval

Kalorimetrik sistemaning issixlik CUG'UMUHU xisoblash

Sistema sismlari	g, gramm	S _k	
		Solishtirma, JG'g*K	Umumiy, JG'K
Stakan.....			
Aralashtirigich.....			
Kalorimetrik suyuxlik (suv yoki 0,1 N li ishxor)			
Modda mixdori yoki 5 N li kislotaning xajmi . .			
Bekman termometrining suyuxlikka botgan xismining xajmi			
C _{kq} L _{Cp,i} g _i			

2-jadval

Yerish, kristallogidrat xosil bo'lish va neytrallanish issixliklarini ulchash natijalari

T^{S_q} ; $V_{KM. suvux. q}^{500s}$; $m_{NaOXq}^{0,1 N}$; $V_{kisl} q^{10 sm}$; $m_{kisl. q}^{5,0 N}$.

Moddaning nomi	Modda mikdori, g	M	AT	$A_{N_{erish}}$	$A_{N_{suv. iz}}$	$A_{N_{kr}}$	$A_{N_{gidr. x. b}}$	A_{N_k}	$A_{N_{suyult.}}$	$A_{N_{neyt}}$	$A_{sol.}, JG'g$
				JG'm ol							
$K_2^ye(S^b]$	5,0	328,8	A_{Terish}								
$CuSO_4$	5,0	159,5	A_{Terish}								
$CuSO_4^* 5H_2O$		249,5	A_{Terish}								
$NHOH$	500 ml	40	$A_{T_{kq}}^{AT_{suyul}}$								
H_2SO_4	10 ml	96									
N_2O	500 ml	18									

2- AMALIY MASHG‘ULOT: ERITMALARNING KOLLIGATIV XOSSALARI

1. Eritmalarning ΔT bosimi, mo‘zlash va kaynash temperaturalarining o‘zgarishi;
2. Elektrolit eritmalar uchun izotonik koeffitsienti va dissotsiyanlash darajasini aniqlash;
3. Eritma mo‘zlash temperaturasining pasayishini aniqlash;
4. Klapeyron-Klaozius tenglamasidan sublimatlanish va bug‘lanish issikliklaridan erituvchining molekular suyuklanish issikligini aniqlash;
5. Raul konunidan mo‘zlash temperaturasi pasayishi bilan erigan moddaning molyar kismi orasidagi bog‘liklikni aniqlash;
6. Krioskopik doimiyni aniqlash;
7. Moddaning molekular massasini aniqlash.

T opshiriklar:

- molyar massasi ma’lum bo‘lgan noelektrolit erigan moddaning ΔT orkali erituvchining mo‘zlash konstantasini aniqlash;
- erituvchining mo‘zlash konstantasi orkali noma’lum noelektrolit erigan moddaning molyar massasini aniqlash;
- eritma ΔT orkali dissotsiyanlash kiymati unchalik kichik bo‘lmagan kuchsiz elektrolitlarning Vant-G off koeffitsienti i va dissotsiyanlash darajasini xisoblash;
- eritma ΔT orkali kuchli elektrolit eritmasidagi osmotik koeffitsientini xisoblash;
- eritma ΔT orkali noelektrolit erigan moddaning molyal konsentratsiyasini xisoblash.

Xdsoblash formulalari:

$$MqK_{mo'z} g_2 - 1000G' g_i \quad (1);$$

$$\Delta T_{mo'z} K_{mo'z} q^{DT_{mo'z} G' m} \quad (2);$$

$$l q^{DT_{mo'z} G' K_{mo'z} m} \text{ yoki} \quad (3);$$

$$l q M_{naz} G' M_{amal} a q (i-1) G' (v-1) \quad (4);$$

$$m q \Delta T_{mo'z} G' K_{mo'z} \quad (5);$$

$$F q i G' u q \Delta T_{mo'z} G' K_{mo'z} \quad (6);$$

bu erda:

$m-v$

M-erigan moddaning molekular massasi;

m-molyal konsentratsiya (temperaturaga bog‘lik emas) va $m q g_2^* 1000G' M^* g_1$ ga teng, bu erda g_i va g_2 -erituvchi va erigan moddalarning massalari;

i-Vant-Goffning izotonik koeffitsienti bo‘lib, dissotsiyanlash natijasida eritmada zarrachalarning soni necha martaga ortganini kursatadi va kuchli elektrolitlar uchun $a q l$ bo‘lganda $i q v$ bo‘ladi;

a - dissotsiyanlash darajasi;

v - bitta molekuladan xosil bo‘ladigan ionlarning soni;

f- kuchli elektrolit eritmasidagi osmotik koeffitsient, u real eritmaning ideallikdan chetlanish ulchovi bo‘lib xizmat kiladi va tulik dissotsiyanlash va ionlararo ta’sir kuchlari bo‘lgandagina osmotik koeffitsient i ning xakikiy va chegaraviy kiymatlarining nisbatiga teng.

Eritma suyultirilishi bilan osmotik koeffitsient $s_G \cdot 9^1$ ga intiladi; $K_{mo'z}$ — erituvchining mo'zlash konstantasi.

Mo'zlash konstantasi $K_{mo'z}$ (krioskopik doimiy) yoki mo'zlash temperaturasining molyal pasayishi ushbu erituvchiga xos kattalik bo'lib, erigan moddaning tabiatiga bo'g'lik emas. Uning fizik ma'nosini (2) tenglamadan tushuntirsa bo'ladi: $K_{mo'z}$ 1000 g erituvchida 1 mol modda tutgan eritma mo'zlash temperaturasining pasayishi bo'lib, ushbu konsentratsiyadagi eritma ideal eritma xossalariga ega bo'lishi va erigan modda dissotsilanmasligi yoki assotsilanmasligi shart. $K_{mo'z}$ ni tajribada aniklash uchun suyultirilgan eritmalarning $A T_{mo'z}$ kiymatlari ulchanadi, sungra natijalar 1 mol uchun kayta xisoblanadi. Toza erituvchining mo'zlash temperaturasi T_0 ni va solishtirma suyuklanish issikligi Ah (JG'g) ni bilgan xolda $K_{mo'z}$ ni nazariy xisoblash xam mumkin: $K_{mo'z} \approx \frac{RT_0}{2G} \cdot 1000 - \frac{Ah}{R}$, bu erda $R \approx 8,314$ JG'mol⁻¹ K. Suv uchun $K_{mo'z} \approx 1,860$ ga teng.

Ishning bajarilishi:

1. Bekman termometrni sozlash

Ishni boshlashdan avval Bekman termometri shunday sozlangan bo'lishi kerakki, tajriba temperaturasida kapillyardagi simobning satxi termometr shkalasi chegarasida bo'lsin. Krioskopiya usulida ulchanishi kerak bo'lgan eng baland temperatura erituvchining mo'zlash temperaturasidir. Shuning uchun termometrning pastki rezervuaridagi simob tajriba temperaturasida kapillyardagi simobning satxi shkalaning yukori kismida bo'lishini ta'minlaydigan miqdorda bo'lishi kerak.

2. Erituvchining va organilayotgan modda suyultirilgan eritmasining mo'zlash temperaturasini aniklash

Erituvchining va eritmaning mo'zlash temperaturasini aniklash uchun kriostat kullaniladi. U erituvchi uchun muljallangan yon kismidan eritilayotgan moddani solish uchun muljallangan naycha chikarilgan keng shisha probirkadan iborat. Probirkani pukak bilan berkitiladi va uning teshiklariga Bekman termometri va aralashtirgich joylashtiriladi. Probirkani termometr va aralashtirgich bilan birgalikda yanada kengroq probirkaga joylashtirib, va kriostatga tushiriladi. Kriostat kalin chinni stakandan iborat bo'lib, sovituvchi aralashma (mo'z va to'z) bilan tuldirilgan va unga aralashtirgich va termometr urnatilgan bo'ladi.

Avvalo kup marotaba erituvchining mo'zlash temperaturasi aniklanadi. Buning uchun probirkaga distillangan suv kuyiladi (20-25sm³). Probirkaning tubiga tegizilmagan xolda Bekman termometrining kuyi rezervuari suvga tula kumiladigan darajada termometr joylashtiriladi. Sungra Bekman termometri va aralashtirgich bilan jixozlangan probirkani yanada kengroq probirkaga solib, sovituvchi aralashmaga tushiriladi. Magnit aralashtirgichdan xam foydalansa bo'ladi. Probirkalar orasidagixavo katlami bir tekis sovitish uchun xizmat kiladi. Sovituvchi aralashmaning temperaturasini vakti-vakti bilan mo'z yoki to'z kushib turish ortali, ulchanayotgan mo'zlash temperaturasidan 2-3 gradus pastrokda, doimiy kilib ushlab turiladi. Bir tekis sovitish maksadida suyuklikni aralashtirgich yordamida asta-sekin aralashtirib (bunda aralashtirgich termometrning kuyi rezervuari devorlariga tegib ishkalanmasligi lozim) turiladi va termometr kapillyaridagi simob ustunining pastga tushishini ko'zatib boriladi. Suyuklik vakti-vakti bilan aralashtirib turilmasa uta sovish ko'zatiladi va termometrning kursatkichlari bundan dalolat berib turadi. Toza erituvchi uchun uta

sovish 0,5-1,0°C gacha ruxsat etiladi. Uta sovitilgan suyuklikni aralashtirish kristallanishni keltirib chikaradi va kristallanish issikligi chikishi xisobiga temperatura xakikiy mo'zlash temperaturasi gacha kutariladi va bir kancha vakt o'zgarmay koladi. Ushbu temperatura suvning mo'zlash temperaturasi dir, chunki toza erituvchining kristallanish jarayoni birinchi kristallar paydo bo'lishidan boshlab to suyuklikning tula kotishigacha doimiy va ma'lum bir temperaturada sodir bo'ladi. Erituvchining kristallanish temperaturasi aniklangandan keyin probirkani tashki probirkadan chikariladi va probirkani kul bilan isitib xosil bo'lgan kristallar eritiladi. Sungra probirka yana sovituvchi aralashmada koldirilgan tashki probirkaga tushiriladi va uta sovish-kristallanish jarayoni kaytariladi. Kristallanish temperaturasi ni aniklashdagi fark bir-biridan 0,003°C dan kam bo'lmaguncha tajribalar bir necha marotaba kayta utkaziladi.

Jadval

Krioskopik usulda eritmaning $A T_{mo'z}$, m , M va $K_{mo'z}$ amda elektrolit eritmaning i , a va f kiyimatlarini aniklash

Tadqiqot ob'ekti	g_1 , ml	g_2 , g	$T_{krist.}$		$A T_{mu z}$	M		$K_{mo'z}$		m		i	a	F
			T_{ulch}	T_u		naz .	xis .	naz .	xis .	naz .	xis .			
Yerituvchi			1.											
			2.											
			3.											
			4.											
Yerigan modda:			1.											
			2.											
			3.											
			4.											

Krioskopik usul izomorf bo'lmagan binar sistemalarning kuchli suyultirilgan eritmalariga kullanishi mumkin. Bunday eritma kotayotganda, avvalo, toza erituvchining kristallari ajraladi va eritmaning konsentratsiyasi ortadi, buning okibatidakristallanish temperaturasi pasayadi. Shu sababli eritmaning kotish temperaturasi aniklanayotganda kristallanishning boshlanish temperaturasi ni aniklash lozim. Buning uchun probirkaning yonidagi naychadan urganilayotgan moddaning anik mikdori (0,2- 0,3g) kiritiladi. Moddaning mikdori uning byuks bilan birgalikdagi va toza byuks massalarining farkidan aniklanadi. Sungra probirka tashki kobikdan chikariladi, kul bilan isitiladi va erituvchining kristallarini suyultirib, moddaning erishi ta'minlanadi. Tajriba natijalari yukoridagi jadvalga yoziladi.

Shundan sung eritmali probirka tashki kobikga joylashtiriladi va xuddi toza erituvchi uchun kilingan amallarni bajarib, sovitish jarayoni olib boriladi. Eritmani 0,2°C dan kuprokka uta sovitish mumkin emasligini esda saklash lozim, aks xolda kristallanish pastrok temperaturada boshlanadi va $A T_{mo'z}$ ni ulchashda xatolikni keltirib chikaradi. Tajribalar bir necha marotaba utkazilib, kristallanish temperaturasi ni topishdagi aniklik 0,003°C bo'lishiga erishiladi.

Toza erituvchi va eritmaning kristallanish temperaturalarining farkidan eritma kristallanish temperaturasining erituvchiga nisbatan pasayishi $A T_{mo'z}$ aniklanadi. Erituvchi va eritmaning kristallanish temperaturalarini bitta mashG'ulot davomida aniklash lozim, chunki Bekman termometri shkalasining sozlangan kiymati, ya'ni termometrning nol nuqtasi, bir xil bo'lishi shart.

Ulchash xatoliklari baxolanadi. Eng katta xatolik, odatda temperaturani ulchash jarayonida bo'ladi. Modda mikdorini oshirish nisbiy xatolikni kamaytiradi, chunki $A T_{mo'z}$ ning kiymati ortadi. Ammo krioskopik usul fakat suyultirilgan eritmalar uchun adolatlidir, shuning uchun konsentratsiyani juda oshirib yuborish (mq0,3 dan yukori) tavsiya etilmaydi.

Jadval

Krioskopik usulda eritmaning $A T_{mo'z}$, m , M va $K_{mo'z}$ xamda elektrolit eritmaning i , a va f kiymatlarini aniklash

Tadqiqot ob'ekti	g_1 , ml	g_2 , g	$T_{krist.}$		$A T_{mu z}$	M		$K_{mo'z}$		m		i	a	F
			T_{ulch}	T_u		naz .	xis .	naz .	xis .	naz .	xis .			
Yerituvchi			1.											
			2.											
			3.											
			4.											
Yerigan modda:			1.											
			2.											
			3.											
			4.											

Krioskopik usul izomorf bo'lmagan binar sistemalarning kuchli suyultirilgan eritmalariga kullanishi mumkin. Bunday eritma kotayotganda, avvalo, toza erituvchining kristallari ajraladi va eritmaning konsentratsiyasi ortadi, buning okibatidakristallanish temperaturasi pasayadi. Shu sababli eritmaning kotish temperaturasi aniklanayotganda kristallanishning boshlanish temperaturasini aniklash lozim. Buning uchun probirkaning yonidagi naychadan urganilayotgan moddaning anik mikdori (0,2- 0,3g) kiritiladi. Moddaning mikdori uning byuks bilan birgalikdagi va toza byuks massalarining farkidan aniklanadi. Sungra probirka tashki kobikdan chikariladi, kul bilan isitiladi va erituvchining kristallarini suyultirib, moddaning erishi ta'minlanadi. Tajriba natijalari yukoridagi jadvalga yoziladi.

Shundan sung eritmali probirka tashki kobikga joylashtiriladi va xuddi toza erituvchi uchun kilingan amallarni bajarib, sovitish jarayoni olib boriladi. Eritmani $0,2^{\circ}C$ dan kuprokka uta sovitish mumkin emasligini esda saklash lozim, aks xolda kristallanish pastrok temperaturada boshlanadi va $A T_{mo'z}$ ni ulchashda xatolikni keltirib chikaradi. Tajribalar bir necha marotaba utkazilib, kristallanish temperaturasini topishdagi aniklik $0,003^{\circ}C$ bo'lishiga erishiladi.

Toza erituvchi va eritmaning kristallanish temperaturalarining farkidan eritma kristallanish temperaturasining erituvchiga nisbatan pasayishi $A T_{mo'z}$ aniklanadi.

Erituvchi va eritmaning kristallanish temperaturalarini bitta mashg'ulot davomida aniqlash lozim, chunki Bekman termometri shkalasining sozlangan qiymati, ya'ni termometrning nol nuqtasi, bir xil bo'lishi shart.

Ulchash xatoliklari baxolanadi. Eng katta xatolik, odatda temperaturani ulchash jarayonida bo'ladi. Modda miqdorini oshirish nisbiy xatolikni kamaytiradi, chunki $\Delta T_{mo'z}$ ning qiymati ortadi. Ammo krioskopik usul fakat suyultirilgan eritmalar uchun adolatlidir, shuning uchun konsentratsiyani juda oshirib yuborish ($m \leq 0,3$ dan yuqori) tavsiya etilmaydi.

2-AMALIY MASHG'ULOT. ELEKTROKIMYOVIY JARAYONLAR TERMODINAMIKASI

Amaliy mashg'ulotning maqsadi: Elektrokimyoviy ma'lumotlardan g'oydalanib kimyoviy o'zaro ta'sirlarni termodinamik ig'odalash uslublari haqidagi tasavvurlarni g'aollashtirish.

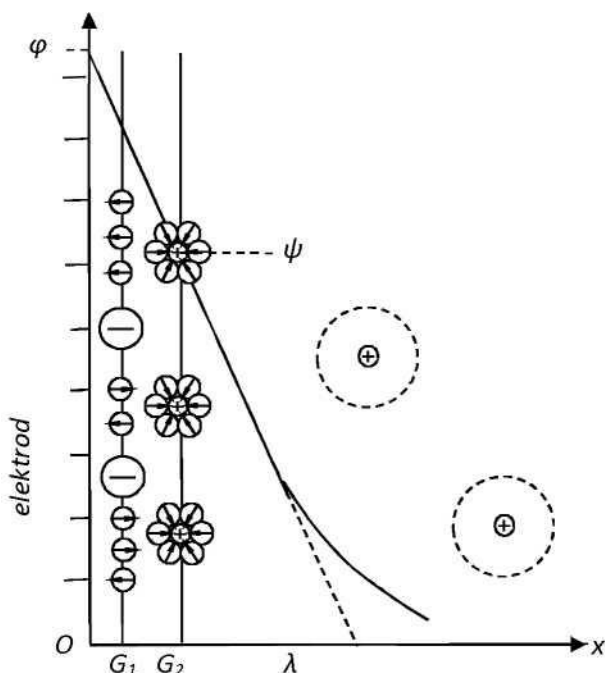
Elektr yurituvchi kuch

Elektrokimyosida Galvanining qurbaqa ustida o'tkazgan tajriba-laridan boshlangan: mis va temir metallari elektrodlar vazig'asini bajarib, galvanik elementni hosil qilgan. Shu sababli, elektrog'iziologiya va elektrokimyoning asoschisi bo'lgan Galvanining nomi bilan ko'p ilmiy atamalar nomlangan: galvanik element, galvanometr, galvanoplastika, galvanostegiya, galvanik tok va boshqalar.

Volta 1799 yilda elektr energiyaning birinchi kimyoviy manbaini yaratdi: turli metallar tutashgan chegarada potentsiallar g'arqi paydo bo'ladi, buni voltapotensial deyiladi (Voltaning kontakt nazariyasi g'anda uzoq vaqt xukm 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 potentsiallar sakrashi (galvanik potentsial) paydobo'lishining yagona sababi qo'sh elektr qavatining hosil bo'lishidir, deb tushuntirgan. Agar elektrod potentsialining paydo bo'lishiga g'aqatgina elektrod-elektrolit chegarasidagi qo'sh elektr qavat sababchi bo'lganda, ayrim metallarning standart solishtirish elektrodiga nisbatan o'Ichangan "nol zaryadli potentsial" nolga teng bo'lishi kerak edi ("metallarning nol nuqtasi" deb ham ataladi). G'rumkinning XX asrning 30-yillardagi izlanishlariga ko'ra, nol zaryadga ega bo'lgan metallarning potentsiallari ham nolga teng emas ekan. Demak, elektrod bilan elektrolit chegarasida umuman qo'sh elektr qavat paydo bo'lmagan taqdirda ham elektrodning potentsiali noldan g'arq qilishi Nernst nazariyasining noto'g'ri ekanligini ko'rsatdi.

Metallar g'izikasining rivojlanishi natijasida turli metallar tutashtirilganda potentsiallar g'arqi paydo bo'lishi ko'rsatildi. Kvant nazariyasiga binoan, potentsiallar g'arqiga metallardagi ozod elektronlar energiyalarining G'ermi sathlari turlicha bo'lganligi sabab bo'ladi va metallar tutashtirilganda G'ermi sathlari tenglashguncha elektronlar bir metallardan ikkinchisiga oqib o'tadi.

Hozirgi zamon tushunchasiga binoan, elektrodning potentsiali ikki metall chegarasidagi volta-potensial va elektrod-eritma chegarasida qo'sh elektr qavat hosil bo'lishi bilan belgilanuvchi galvani-potentsiallarining yig'indisiga tengdir.



Elektrod tushunchasi. Elektrod potensialining paydo bo'lishi

Zaryadlangan zarrachalar tutgan eritmaga tushirilgan metallni elektrod deb ataymiz. Bunday sistemada metalldan eritmaga kationlar o'tishi mumkin. Olib o'tilayotgan zarrachalarning solvatlanishi (gidratlanishi) ionlarning o'tishiga ko'maklashadi. Kationlarning eritmaga o'tishi natijasida metall mang'iy zaryadlanadi, lekin elektrod - eritma sistemasi elektroneytral bo'lib qoladi. Elektrod sirti atrog'ida metall sirtidan $10^{-5} - 10^{-7} m$ gacha cho'zilgan qo'sh elektr qavat hosil bo'ladi (IX.5-rasm). Xuddi shunday qilib, eritmada 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 mang'iy zaryadlangan). Metall sirtining bir qismini adsorbilangan va kam yoki butunlay gidratlanmagan anionlar egallaydi. Ularning adsorbilanishi maxsus (spesig'ik) deb ataladi, chunki u sirtning zaryadiga emas, balki kovalent bog'larning hosil bo'lishiga bog'liq bo'ladi; kontakt adsorbilanish deb ham ataladi, chunki degidratlangan anionlar metall sirtiga zich tegib turadi. 298 K haroratda simob sirtida Cl^- , Br^- , J^- va Cs^+ ionlarining adsorbilanishi, K^+ , Na^+ va G^+ ionlarining adsorbilanmasligi aniqlangan.

Maxsus adsorbilanishning paydo bo'lishi ionning gidratlanish darajasiga va kattaligiga bog'liq. Masalan, g'tor ioni vodorod bog'lari bilan bog'lanadi va bu hol g'tor ionining eritma hajmidan elektrodning sirtiga chiqishiga halaqit beradi. Adsorbilangan ionlarning markazlaridan G_1

masog'ada o'tkazilgan tekislik Gelmgolesning ichki tekisligi deb ataladi. Bu tekislikdan keyin gidratlangan kationlarning markazlaridan G_2 masog'ada o'tkazilgan Gelmgolesning tashqi tekisligi keladi. Gidratlangan ionlar- 10-rasm. **Qo'sh elektr qavatining tuzilishi.** Mang'iy belgili aylanalar bilan spesig'ik adsorbilangan anionlar ko'rsatilgan; musbat belgi bilan gidratlangan kationlar; shtrixlangan aylanalar bilan dig'g'uzion qavatdan tashqarida joylashgan gidrat qavat; o'qli aylanalar bilan- suvning dipollari; f va F lar bilan esa, ichki va tashqi potentsiallar ko'rsatilgan.

ning radiusiga yaqin oraliqdagi $O - G_2$ Gelmgoles qavati zich qavat deyiladi. Zich qavatda ionlar bilan va o'zaro kuchsiz bog'langan suv molekullari ham bo'ladi (10-rasm) aylanaga olingan o'qlar bilan ko'rsatilgan). Bu suvning tuzilishi individual suvnikidan g'arq qiladi, shuning uchun ham zich qavatdagi suvni qayta tiklangan deyiladi. Eritmaning zich qavatdagi dielektrik singdiruvchanligi E individual suvnikidan kichik bo'ladi.

Zich qavatdan tashqarida, ya'ni dig'g'uzion qavatda, zarrachalarning issiqlik energiyasi ularni elektrod maydoni bilan tartiblashtirish energiyasiga solishtiradigan

holatga keladi. Buning natijasida zarrachalar tartibsiz taqsimlanadi, ularning konsentrasiyasi esa eritma

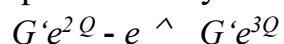
hajmidagi konsentrasiyaga yaqinlashadi. Shunga mos ravishda E ham E_{H_2O} ga yaqinlashadi.

Digʻgʻuzion qavat eritmaning ichiga tomon ancha choʻzilgan, lekin uning 2 masogʻadagi G_2 tekisligidan samarali qismni ajratish mumkin. 2 ning uzunligi kuchli elektrolit eritmasidagi ion atmosferasi radiusining analogidir. Xuddi shu radius kabi, 2 ham konsentrasiya boʻyicha olingan kvadrat ildizga teskari proporsionaldir. Agar samarali digʻgʻuzion qavatdagi hamma zaryadlar 2 masogʻadagi yupqa qavatga yigʻilsa, unda ular elektrod sirtidagi zaryadlarni neytrallaydi.

Maxsus adsorbilanish mavjud boʻlmaganda qoʻsh qavatni yupqa kondensatorga oʻxshatish mumkin. Bunda M metallning zaryadlangan sirti kondensatorning bitta qavati boʻlib xizmat qilsa, 2 masogʻadagi samarali chegara sirt ikkinchi qavat boʻladi. Metall bilan eritma orasida potentsiallar sakrashi paydo boʻladi. Har qanday potentsiallar sakrashioʻrnatilgan taqdirda ham elektrod va eritma orasida kationlar almashinishi kuzatiladi. Metalldan eritmaga qarab ionlarning oqimi ularning eritmada metallga qarab oqimiga teng vaelektronlarning eritmada metallga va metalldan eritmaga boʻlgan oqimlariga teng kuchlidir. Elektrodning bir birlik sirti uchun olingan bu oqimning kuchini almashinish toki deyiladi. Eritmaning oʻrtacha ion aktivligi birga teng boʻlgandagi almashinish toki standart j_0 hisoblanadi. Turli sistemalarda $j_0 \approx 10^{-3} - 10^{-9} \text{ AG}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ga teng.

Elektrod potentsiali hosil boʻlishining keltirilgan mexanizmi umumiy emas. Ayrim metallar (oltin, platina) shunchalik mahkam kristall panjaraga egaki, ulardan kationlar ajralib chiqa olmaydi. Bu metallarda potentsiallar gʻarqi paydo boʻlmaydi. Ammo bunday metallarning sirtiga oksidlanish yoki qaytarilish qobiliyatiga ega boʻlgan koʻpchilik moddalar adsorbilanishi mumkin. Shuning uchun bu metallar yordamida eritmalar bilan muvozanatda boʻlgan sistemalarni hosil qilish mumkin. Bu holda elektrodlar inert deyiladi, potensial esa inert elektrodda adsorbilanadi va erigan modda orasidagi muvozanat bilan belgilanadi. Bunday elektrodga misol qilib eritmada vodород ionlari bilan muvozanatda boʻlgan va vodород adsorbilangan platinalangan platinani olish mumkin. Bunda moddaning oksidlangan shakli eritmada, qaytarilgani esa, elektrodda boʻladi.

Moddaning ikkala shakli ham eritmada boʻlishi mumkin, unda almashinish inert elektrod va ionlar orasida sodir boʻladi. Masalan, $G^{e^{3Q}}$ kationi platinadan bitta elektron tortib olishi va $G^{e^{2Q}}$ gacha qaytarilishi mumkin. Bunda platina musbat zaryadlanadi, eritmada esa ortiqcha anion hisobiga mangʻiy zaryad paydo boʻladi (masalan, G^{eCl_3} dan SI), shuningdek keyingi elektronlarni tortib olishi borgan sari qiyinlashib boradi va nihoyat, musbat zaryadlangan elektrod va anionlar qavati orasida muvozanat oʻrnatiladi. Shunday qilib, $G^{e^{3Q}} \rightleftharpoons G^{e^{2Q}}$ kimyoviy reaksiyasi boradi. Shuningdek, unga qarama-qarshi reaksiya ham borishi mumkin:



Elementni ulaganda reaksiyaning u yoki bu yoʻnalishi bitta elektrodning tabiatiga emas, balki galvanik elementning ikkala elektrodiga bogʻliq. Elektrodni eritmada chiqarib olish eritmani boshlangʻich holatga qaytaradi. Qoʻsh qavatdagi ionlarni, koʻpincha, potensial hosil qiluvchi ionlar deyiladi.

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 sig'atida standart sharoitlardagi normal vodorod elektrodi xizmat qiladi. Elektrod

potentsiallarining absolyut qiymatlari noma'lum. Vodorod elektrodining standart potentsiali har qanday haroratlarda nolga teng deb qabul qilingan. Elektrodning standart potentsiali vodorodelektrodi va aniqlanayotgan elektroddan tuzilgan galvanik elementning *EYuK* ga teng. Bunday galvanik element ulanganda o'rganilayotgan elektrodda oksidlanish yoki qaytarilish kuzatilishi mumkin. Shunga bog'liq ravishda elektrodning potentsiali musbat yoki mang'iy bo'ladi. Standart potentsiallar yoki kuchlanishlar qatori shu yo'l bilan keltirib chiqarilgan. Bu qatorda vodorod elektrodi musbat va mang'iy elektrodning orasida joylashgan.

Vant-Gog'g'ning izoterma tenglamasidan foydalanib, elektrodning potentsialini va galvanik elementning *EYuK* ni hisoblab topish mumkin:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln K_a - \frac{RT}{zF} \ln a^0 \quad (1)$$

bu yerda: K_a - aktivlik bilan ifodalangan muvozanat konstantasi; a^0 - reaksiya mahsulotlari aktivliklari ko'paytmasining boshlang'ich moddalar aktivliklari ko'paytmasiga nisbati.

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln K - \frac{RT}{zF} \ln a^0 \quad (2)$$

Agar $E = E^0$ ekanligini hisobga olsak:

Agar dastlabki moddalarning aktivliklari (konsentrasiyalari) 1 ga teng bo'lsa, $a^0 = 1$ va $\ln a^0 = 0$ bo'ladi va:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln K \quad (3)$$

ga teng bo'lib qoladi, bu yerda E^0 - standart elektr yurituvchi kuch.

(1) va (3) tenglamalardan

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln K \quad (4)$$

(4) tenglamada aktivliklarni o'zgarishlari logarifmlarda ifodalasak,

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln K = E^0 - \frac{2,303RT}{zF} \lg K \quad (5)$$

a q 1 bo'lganda $\lg 1$ q 0 va $\frac{z \cdot 303}{RT} \cdot \lg 1$ q 0 bo'lgani uchun E q E^0 yoki $\lg 1$ q $\lg 1^0$ red zG , bu erda: E^0 - standart oksidlanish-qaytarilish potentsiali deyiladi.

Bu tenglama Nernst tenglamasi bo'lib, E_{YuK} (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 E_0 eritmada ionning aktivligi 1 ga teng bo'lgandagi standart potentsialdir.

Dig'g'uzion potentsial

Ikki elektrolit eritmalarining chegara sirtida ionlarning turli harakatchanligi tug'ayli dig'g'uzion potentsial hosil bo'ladi. Masalan, $AgNO_3$ ning bir-biri bilan tutashtirilgan $0,1$ n va 1 n eritmasini ko'zdan kechiramiz. Dig'g'uziya qonuniga binoan, Ag^+ va NO_3^- ionlari yuqori konsentratsiyali eritmadan 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

mang'iy va musbat zaryadlangan sohalar paydo bo'ladi. Ushbu elektr qavatining hosil bo'lishi eritmalarining chegarasida potentsiallar g'arqini vujudga keltiradi. Mana shu potentsiallar g'arqi dig'g'uzion potentsial deb ataladi. Dig'g'uzion potentsial g'araqat turli konsentratsiyali eritmalar chegarasidagina emas, balki har qanday ikki elektrolit eritmasi chegarasida ham hosil bo'ladi. Dig'g'uzion potentsialning miqdori aktivliklarning yoki eritmalar konsentratsiyasining o'zaro nisbatiga va ionlarning tashish sonlari ayirmasiga proporsionaldir. Dig'g'uzion potentsialning ishorasi tashish sonlarining miqdoriga bog'liq bo'ladi. Amaliyotda dig'g'uzion potentsial aniq natijalar olishga xalaqit beradi. Shuning uchun dig'g'uzion potentsialni yo'qotishga harakat qilinadi va dig'g'uzion potentsiallar ayirmasini hosil qiluvchi eritmalar tuz ko'prigi orqali tutashtiriladi. Tuz ko'prigi sig'atida ionlarning harakatchanligi bir xil bo'lgan tuzlardan g'oydalaniladi. Odatda, KCl , KNO_3 , NH_4NO_3 eritmaları ishlatiladi. Ikki eritma tuz ko'prigi orqali tutashtirilganda elektr tokini asosan shu tuz ko'prigining ionlari o'tkazadi.

Oksidlanish-qaytarilish potentsiali

Bir metallning har xil valentlikdagi tuzlari eritmasining aralashmasiga (masalan, $G'eCl_3$ va $G'eCl_2$) platina kabi betarag' metallar tushirilsa, oksidlanish-qaytarilish potentsiali (redoksi) hosil bo'ladi, bunday elektrodlar oksidlanish-qaytarilish elektrodleri 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 eritmada mang'iy ionlarni tortadi. Natijada, qo'sh elektr qavati hosil bo'lib, potentsiallar g'arqi vujudga keladi. Aksincha, elektrokimyoviy jarayonda elektron ajralib chiqsa, platina mang'iy zaryadlanadi va eritmadan musbat ionlarni tortib, qo'sh elektr qavatini hosil qiladi.

Demak oksidlanish-qaytarilish potentsiali elektrod bilan eritma chegarasida elektrodan oksidlovchiga ($G'e^{3+}$) yoki eritmada qaytaruvchidan ($G'e^{2+}$) elektrodga

elektron o'tishi natijasida hosil bo'ladi. Bunda moddaning oksidlangan va qaytarilgan ko'rinishlari eritmada bo'ladi, elektrod esa g'azat elektronlar manbai vazifasini bajaradi. Oksidlanish-qaytarilish elektrodlarining boshqa elektrodlardan g'arqi shundaki, bunda elektrod potensial vujudga kelishi uchun tushirilgan metall ioni jarayonda bevosita ishtirok etmaydi. Oksidlanish-qaytarilish potensialining qiymati elektrodning 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'tilgandek, oksidlovchining oksidlanish qobiliyatini ko'rsatadi.

Elektrodlarning tasnig'lanishi

Elektrodlarni tasnig'lashda termodinamik nuqtai nazardan qarash qulaydir, bunda g'azalar soni va qaytarilishning turi hisobga olinadi. Termodinamik jihatdan elektrodlar quyidagicha tasnig'lanadi:

- a.) Birinchi tur: ikki g'azali, kation yoki anionga nisbatan qaytar;
- b.) Birinchi tur: uch g'azali, gaz elektrodlar;
- v.) Ikkinchi tur: uch g'azali, kationga hamda anionga nisbatan qaytar;
- g.) Redoks: oksidlangan va qaytarilgan ko'rinishlar bitta - suyuq g'azada bo'lgan elektrodlar;
- d.) Ion almashinuvchi (ionselektiv) elektrodlar.

Uchinchi tur - to'rt g'azali, biologik va g'izikaviy elektrodlar ham mavjud.

Standart yoki solishtirish elektrodlariga misol tariqasida vodorod elektrod, kalomel elektrod, xingidron elektrod va umuman, elektrod potentsiali doimiy qiymatga ega bo'luvchi, harorat va boshqa ta'sirlarga chidamli bo'lgan, konstruktiv jihatdan qulay va arzon elektrodlarni keltirish mumkin.

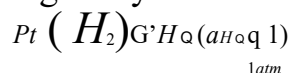
Vodorod elektrod

Elektrod potentsiali hosil bo'lishining sabablaridan biri aktivligi kam metall sirtiga ionlanish qobiliyatiga ega bo'lgan moddalarning adsorbilanishidir. Masalan, vodorod platina sirtiga adsorbilanadi va ionlanish natijasida elektrodga qo'sh elektr qavatini hosil qiladi. Ushbu usul bilan standart vodorod elektrod olinadi. Tarkibida H^0 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 elektrodning potentsialini sezilarli darajada o'zgartirib yuboradi. Shu sababli, sog' vodorod gazi ishqorli eritmalarini elektroliz qilish yo'li bilan olinadi va tozalanadi. Eritma ichidan o'tkazilgan vodorod platina elektrodiga adsorbilanib, uning sirtiga o'tirib qoladi. Pt ning sirtida quyidagi muvozanat o'rnatiladi:



Shuning uchun, elektrodning potentsiali eritmada vodorod ionlarining aktivligi bilan belgilanadi.

Vodorod elektrod potentsialini nazariy hisoblash xuddi Nernst tenglamasini keltirib chiqarishda qo'llangan mulohazalarga asoslangan. Normal vodorod elektrodining zanjiri quyidagidek yoziladi:



Vodorod elektrodining potentsiali etalon sig'atida qabul qilingan. Boshqa hamma elektrodning standart potentsiallarining qiymatlari normal vodorod elektrodga nisbatan o'lchangan. Normal vodorod elektrodining potentsiali shartli ravishda nolga teng deb qabul qilingan.

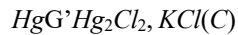
Vodorod elektrodining kamchiliklaridan biri uni potentsialining sekin o'rnatilishi bo'lsa, ikkinchisi, yuqorida aytganimizdek, vodorodni juda ham toza bo'lishi talab qilinishidir. Shuning uchun, amalda vodorod elektrodini ishlashga qulayroq bo'lgan boshqa elektrod bilan almashtiriladi. Vodorod elektrodini gaz elektrod turiga tegishli bo'lib, bunday elektrodlardan tashkil topgan zanjirlar gazli zanjirlar deyiladi. Bunday zanjirlarda qo'llanilayotgan metall o'tkazgich vazifasini bajaradi va ushbu metallning sirtida adsorbilangan 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 adsorbilangan gazlar qatnashadi, metall elektrodining o'zi esa, ushbu jarayonda bevosita ishtirok etmaydi.

Standart (solishtirish) elektrodlar

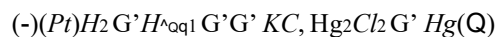
Turli zanjirlarning *E_{YuK}* ni o'lchaganda potentsiali oson qayta takrorlanadigan va muvozanat qiymatiga tezda yetadigan elektrodlardan keng foydalaniladi. Bunday elektrodlar solishtirish yoki standart elektrodlar deyiladi. Ularga quyidagi talablar qo'yiladi:

- ularning potentsiallari o'zgarmaydigan va vodorod elektrodiga nisbatan aniq o'lchangan bo'lishi kerak;
 - standart elektrodning potentsialining harorat koefitsiyenti kam bo'lishi kerak;
 - ushbu elektrodning tayyorlanishi oson va arzon bo'lishi kerak;
 - bunday elektrodni ishlatish qulay bo'lishi zarur.
- Odatda, standart vodorod elektrodini kalomel elektrod bilan almashtiriladi.

Kalomel elektrodi ikkinchi tur elektrodlarga mansub bo'lib, u simobdan iborat bo'ladi va uning usti Hg_2Cl_2 va Hg larning aralashmasi bilan qoplangan bo'ladi. Elektrolit sig'atida KCl ning ma'lum konsentrasiyasi ($0,1-1,0$ n li yoki to'yingan eritma) eritmasidan g'oydalaniladi. Simobning ichiga platina simi tushirib qo'yiladi, u g'aqat o'tkazgich vazig'asini bajaradi. Kalomel elektrodi zanjiri quyidagicha ig'odalanadi:



Kalomel elektrodi simob elektrodi hisoblanadi, uning potentsiali simob ionlarining aktivligiga bog'liq. Ammo Hg_2Cl_2 eritmasi to'yingan bo'lganligi sababli, $a_{Hg^{2+}} \cdot a_{Cl^-} = const$ bo'ladi va elektrodning potentsiali g'aqat Cl^- ionlarining aktivligi bilan belgilanadi. Cl^- ionlarining konsentrasiyasi qanchalik yuqori bo'lsa, Hg^{2+} ionlarining aktivligi shunchalik kam va elektrodning potentsiali shunchalik mang'iyroq 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

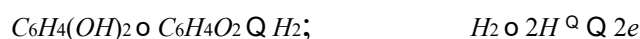


zanjirni tuzib uni E_{YuK} ni o'lchasa, o'rganilayotgan eritmaning pH ni oson hisoblash mumkin.

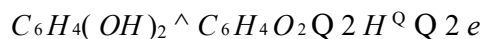
Shunday qilib, pH ni o'lchayotganda standart vodorod elektrodini kalomel elektrodi bilan almashtirish mumkin. Eritmadagi ikkinchi vodorod elektrodini ham o'zgartirish mumkin, masalan, xingidron elektrodi bilan. Ma'lumki, xingidron elektrodi oksidlovchi-qaytaruvchi elektrodlardandir. U oddiy yarim element bo'lib, unga pH noma'lum bo'lgan eritma quyiladi va kam miqdorda xingidron solinadi.

Eritmaga o'tkazgich vazig'asini bajaruvchi platina simi tushiriladi. Bunday elektrodni normal kalomel elektrodi bilan tutashtiriladi va zanjirning E_{YuK} o'lchanadi. E_{YuK} ni bilgan holda eritmaning pH ni hisoblash mumkin. Xingidron

xinon bilan gidroksinonning ekvimolekulyar birikmasidir: $C_6H_4O_2 \rightleftharpoons C_6H_4(OH)_2$, u suvda yomon eriydi. Eritmada xinon bilan gidroksinon o'rtasida quyidagi oksidlanish-qaytarilish muvozanati o'rnatiladi:



yoki



Bu muvozanatda vodorod ionlari qatnashgani sababli, oksidlanish-qaytarilish potentsiali eritmaning vodorod ko'rsatkichi pH ga bog'liq bo'ladi. Xingidron elektrodini ishqoriy eritmalarda 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 atmosferaga 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 musbatroqdir.

Hozirgi vaqtda eritmalarning pH ni o'lchash uchun shisha elektrodlardan (ionsektiv elektrodlar) keng g'oydalanilmoqda. 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 elektrodda kislotaning konsentrlangan eritmasi bilan ishlov berilgan juda yupqa shisha to'siq (membrana) mavjud bo'lib, bu membranadan eritmaga vodorod ionlari o'tadi va membrana mang'iy zaryadlanadi (SiO_3^{2-} ionlari hisobiga). Hosil bo'ladigan potentsiallar g'arqi 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 $EYuK$ ni o'lchayotganda sezgir asbsoblardan g'oydalanishni talab qiladi (pH-metrlar). Bundan tashqari, shisha elektrodini pH ning 0-12 oralig'ida qo'llash mumkin.

Ionsektiv elektrodlar yuqorida aytilganlardan g'arq qiladi, ularda ikkala chegaralangan g'azalar - membrana va eritma - ion o'tkazuvchanlikka ega bo'ladi. Jarayon membrana bilan eritma orasida ionlarning almashinishi bilan boradi. G'azalararo chegarani kesib o'tuvchi ionlarning zaryadi o'zgarmaydi, ammo zaryad boshqacha taqsimlanishi mumkin. Membrananing tarkibi va tuzilishi topilsa g'azalararo chegaradagi potentsial g'aqat birgina ko'rinishdagi ionning aktivligiga bog'liq bo'ladi. Bunday elektrodlar selektivlik xususiyatiga ega bo'ladi va alohida ionlarning aktivligini o'lchash imkoniyatini beradi.

Ionsektiv 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 (g'osg'at kislotaning dieg'irlari, alig'atik kislotalar, aminlar, kraun-eg'irlar).

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 tug'ayli zaryad tashib o'tilishi kuzatiladigan muhit tushuniladi. Elektrokimyoviy o'lchashlar o'tkazish uchun mo'ljallangan yacheykada doimo 3 ta g'unksiyani bajaruvchi elektrodlar bo'ladi (ayrim hollarda 1 ta elektrod 2 ta g'unksiyani bajaradi):

- ishchi (yoki indikator) elektrod. Ushbu elektrod inert materialdan yasaladi;
- solishtirish elektrod. U doimiy potentsialga ega bo'ladi. Unga nisbatan yacheykadagi boshqa elektrodning potentsiali o'lchanadi. Ushbu elektrodni 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 tavsig'lanadi. Impedans, yuqorida aytganimizdek, omik qarshilik ($g'aol$ qarshilik), $sig'im$ va induktiv qarshiliklarning

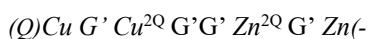
yig'indisiga teng. Omik qarshilik o'zgaruvchan va o'zgarmas toklar o'tayotganda ham bir xil kuzatiladi. Signallarning chastotasi ortgan sari sig'im qarshiligi kamayadi, induktiv qarshiligi, aksincha, ortadi.

Galvanik elementlar.

Qaytar va qaytmas elektrokimyoviy zanjirlar.

Metall bilan elektrolit eritmasi chegarasida doimo potentsiallar g'arqi paydo bo'ladi. Yuqorida aytganimizdek, elektrolit eritmasiga tushirilgan metallardan tarkib topgan sistemalarni metall elektrodleri deyiladi. Metall bilan bir xil ionli elektrolit eritmasiga ega bo'lgan elektrodlerin amaliy ahamiyati kattadir. Bunday elektrodler qayta takrorlanuvchi potentsiallar g'arqini beradi. Ularni qaytar metall elektrodleri deb ataladi. Qaytar elektrodlerde potentsiallar g'arqini keltirib chiqaradigan jarayonlar sharoitlarga qarab to'g'ri va teskari yo'nalishlarda borishi mumkin. Demak, qaytar elektrodler va ulardan tashkil topgan galvanik elementlar termodinamik jihatdan qaytar bo'lishi mumkin. G'arqat qaytar elektrod va elementlargagina Vant-Gog'g'ning izotermik tenglamasini, Gibbs-Gelmgol's tenglamasini va termodinamika ikkinchi qonuni-ning boshqa tenglamalarini tatbiq qilish mumkin. Termodinamik tenglamalarga asoslanib keltirib chiqarilgan Nernst tenglamasi ham g'arqat qaytar elektrod va elementlargagina oiddir.

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 elektrodlerden iborat Yakobi-Daniel elementini keltirish mumkin. Mis elektrodi mis tuzining eritmasiga, rux elektrodi rux tuzining eritmasiga tushiriladi. Bu eritmalar g'ovak 64 to'siq (membrana) yordamida yoki elektrolitik ko'prik yordamida ulanadi. Elektrolitik ko'prik sig'atida ionlarning harakatchanligi yaqin bo'lgan KCl , KNO_3 , NH_4NO_3 larning to'yingan eritmaları ishlatiladi. Bunday zanjir elektrokimyoda quyidagicha ig'odalanadi:



Bu belgilashda ikkita vertikal chiziqlar Cu^{2+} va Zn^{2+} ionlarini tutgan eritmalar o'rtasida kontakt borligini ko'rsatadi.

Mis va rux plastinkalari orasiga sulg'at kislota shimdirilgan material joylashtirib tuzilgan Voltaning galvanik elementi qaytmasdir, unda quyidagi elektrod jarayonlari boradi: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$; $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ va yig'indi ravishda $Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$ reaksiyani tashkil qiladi.

Yakobi-Danielning elektrokimyoviy zanjiri ikkita qaytar elektrod-lardantashkil 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. Elektrodler 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 elektrodlerin birida oksidlanish (mang'iy qutb - katod) $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ ikkinchisida qaytarilish (musbat qutb - anod) $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ reaksiyalari boradi. Ikkala elektrod jarayonlarining natijaviy reaksiyasini quyidagicha yozish mumkin: $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$. 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 g'ikr birinchi bor 1837 yili De Lya Riv tomonidan aytilgan, u galvanik elementning kimyoviy nazariyasini taklig' qilgan. Ushbu nazariya Nernst va Ostvaldlar tomonidan XIX asrning oxirida asoslangan. Ammo bu nazariyada ikki metall chegarasida kontakt natijasida hosil bo'ladigan potentsiallar g'arqi hisobga olinmagan.

Yakobi-Daniel elementida Zn eritmaga nisbatan mang'iy, Cu esa musbat zaryadlanadi. Agar elektrodlarni 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, elektrodlarni cheksiz qarshilikka ega bo'lgan o'tkazgich bilan uladik deb g'araz qilsak, reaksiya cheksiz sekin boradi va har bir daqiqada elektrodlar 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 potentsiallar g'arqi galvanik elementning elektr yurituvchi kuchi deyiladi $E_{G',m} = \psi - tG'l$.

Konsentrasiya zanjirlari

Ma'lumki, metall elektrodining potentsiali uni eritmada ionlarining konsentratsiyasi (aktivligi) ortib borishi bilan ortadi. Shu sababli, ikkita bir xil metall elektrodlari ushbu metallar tuzlarining turli konsentratsiyali eritmalariga tushirilgan bo'lsa, ular turli potentsiallarga ega bo'ladilar. Agar ularni tashqi qarshilik orqali ulansa, zanjirda elektr toki oqa boshlaydi. Bunday zanjirlarni ionlarni tashib o'tuvchi konsentration elementlar deyiladi. Ularning ishlash mexanizmini kumush konsentration elementi



misolida ko'rib chiqamiz. Avvalambor, konsentration 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, konsentration elementlarda kimyoviy jarayonlarning borishi mumkin emas, chunki elektrodlar bir xil metallardan iborat. Elektr energiyasini keltirib chiqaruvchi jarayonning tabiatini aniqlash uchun ishlab turgan konsentration elementdagi o'zgarishlarni kuzatamiz: konsentratsiyasi kamroq eritmaga tushirilgan elektrodning massasi kamayadi, eritmaning konsentratsiyasi esa sekin-asta ortib boradi.

Konsentrasiya yuqoriroq eritmadagi elektrodda teskari jarayon boradi, natijada, eritmaning konsentrasiyasi kamayadi. Shunday qilib, bunday elementlarda elektr energiyasining manbai bo'lib eritmalar konsentrasiyalarining tenglashuv jarayoni xizmat qiladi. Shuning uchun ham ular konsentrasyon elementlar deb ataladi. Nernst bo'yicha elektrodning potentsiallari

$$I_l = I_{0\text{ch}} \exp\left(-\frac{RT}{nF} \ln a\right);$$

Konsentrasyon elementlarning EYuK boshqa zanjirlardagi kabi elektrod potentsiallarining algebraik yig'indisiga teng:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (6)$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (7)$$

yoki yetarli darajada suyultirilgan eritmalar uchun ($a \ll 1$)

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_2 + \frac{RT}{nF} \ln a_1 \quad (8)$$

tenglamani yozishimiz mumkin.

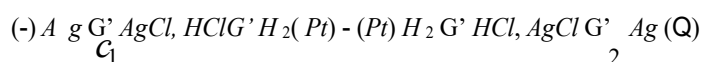
Shuni ta'kidlab o'tishimiz kerakki, yuqorida keltirilgan (7) tenglama tajriba natijalari bilan to'la kelishmaydi, chunki uni keltirib chiqarayotganda turli konsentrsiyali eritmalar chegarasidagi potentsiallar sakrashi hisobga olinmagan, u esa elementning *EYuK* ga ta'sir ko'rsatadi. Dig'g'uzion potentsial deb ataluvchi bu potentsial eritmalar chegarasi orqali ionlarning dig'g'uziyalanishi oqibatida paydo bo'ladi, u nomuvozanat jarayondir. Dig'g'uzion potentsial bir necha o'n millivoltlardan oshmaydi. Shunga qarmasdan turli hisoblashlarda uni e'tiborga olish kerak. Yuqorida aytganimizdek, dig'g'uzion potentsial kimyoviy zanjirlarda ham paydo bo'ladi. Shuning uchun konsentrsion yoki kimyoviy zanjirlarning *EYuK* ni aniqlayotgandadig'g'uzion potentsialni iloji boricha kamaytirish choralari ko'riladi. Dig'g'uzion 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. Dig'g'uzion potentsialdan g'arqli suyuqlik potentsiali muvozanatdir: agar eritmaların konsentrsiyalari tenglashganda, dig'g'uzion potentsialning yo'qolishi kuzatilsa, elektrolit o'zaro aralashmaydigan erituvchilarda teng taqsimlangan holatda ham suyuqlik potentsiali yo'qolib ketmaydi.

Turli konsentrsiyali eritmalar o'rtasida chegara sirt bo'lmagan konsentrsion zanjirlar ionlar tashib o'tilmaydigan konsentrsion elementlar deyiladi. Bunday zanjirlar aniq o'lchovlar o'tkazish uchun qulay bo'lib, ularda dig'g'uzion potentsial to'liq yo'qoladi. Ionlar tashib o'tilmaydigan konsentrsion elementda elektrodlardan biri ushbu elektrolitning kationlariga nisbatan qaytar, ikkinchisi esa anionlarga nisbatan qaytar bo'lishi kerak. Vodород va kumush xlorid elektrodlaridan iborat elementni ko'rib chiqamiz:



Bu elementda vodород elektrodi H_2 o' kationiga nisbatan qaytar, kumush xlorid elektrodi esa, ikkinchi tur elektrodi bo'lgani uchun, *Cl* anioniga nisbatan qaytar. Ionlar tashib o'tilmaydigan konsentrsion element olish uchun turli konsentrsiyali *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 konsentrsiyasi o'zgaradi va yuqori konsentrsiyali eritmada suyuq eritmaga tashib o'tiladi (boshqa hech qanday o'zgarishlar kuzatilmaydi). Demak, ko'rib chiqilayotgan zanjir konsentrsion element bo'lib, unda *HCl* konsentrsiyalarining tenglashishi bilvosita yo'l bilan sodir bo'ladi.

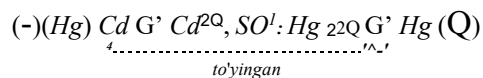
Ionlarni tashib o'tmaydigan konsentrsion zanjirlarda dig'g'uzion potentsial bo'lmaydi, chunki ularda turli konsentrsiyali eritmalar orasida hech qanday kontakt yo'q (yuqorida aytganimizdek, ularda *Pt* elektrodleri metall o'tkazgich yordamida ulanadi).

Ionlarni tashib o'tmaydigan konsentrsion 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 g'aaqtgina

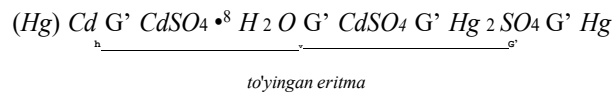
standart potensialning qiymati metallning amalgamadagi konsentrasiyasiga qarab o'zgaradi.

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 g'arqini 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 tug'ayli galvanik elementda hosil bo'layotgan elektr toki akkumulyatorning qarama-qarshi yo'nalgan toki bilan kompensasiyalanadi. Galvanik elementning *EYuK* ni kompensasiya usuli bilan aniqlashda Vestonning normal elementi qo'llaniladi. Bu elementning *EYuK* o'zgarmas qiymatga ega bo'lganligi sababli, xalqaro etalon sig'atida qabul qilingan. Veston elementida katod vazig'asini (mang'iy qutb) kadmiyning to'yingan amalgamasi (tarkibida 12,5 % *Cd* tutgan), anod vazig'asini (musbat qutb) sirtiga *Hg₂SO₄* va *Hg* larning aralashmasidan iborat pasta bilan qoplangan toza simob 8 bajaradi. Elektrolit vazig'asini *CdSO₄ · 8H₂O* 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:



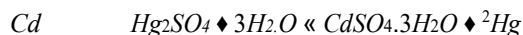
yoki to'liq ko'rinishda



Veston elementida quyidagi reaksiya boradi va bu reaksiya muvozanat holatiga javob beradi:

qo'yidagicha $Cd \rightleftharpoons Cd^{2Q}$ o $2Hg \rightleftharpoons 2Hg^{2Q}$ yoki to'liq holda reaksiyani yozish mumkin:

Q



Veston elementining $20^\circ S$ dagi *EYuK* $Yeq1,0180 V$ ga teng.

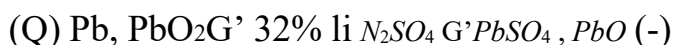
Ushbu element *EYuK* ning haroratga bog'liqligini $E_{Nq} 1,0180 - 4,06 \cdot 10^{-4}(t - 20)$ tenglama orqali ig'odalash mumkin, bu yerda $t - ^\circ C$ lardagi harorat. Vestonelementi tashish sodir bo'lmaydigan elementga misol bo'ladi.

Akkumulyatorlar

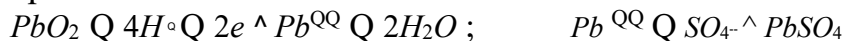
Agar elektrokimyoviy elementga elektr toki yuborilsa, uning ichida kimyoviy o'zgarish yuz berib, elektr energiyasi kimyoviy energiyaga aylanadi. So'ngra bu element elektrodleri sim bilan tutashtirilsa, yig'ilgan kimyoviy energiya hisobiga elektr energiyasi hosil bo'ladi, ya'ni kimyoviy energiya elektr 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 g'izik holatining to'la qaytar bo'lmasligi, saqlab qo'yganda ba'zi kimyoviy va boshqa o'zgarishlar bo'lishi tug'ayli, qaytar galvanik elementlarning hammasi ham akkumulyator bo'la olmaydi.

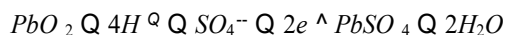
Hozir amalda ikki xil - kislotali (qo'rg'oshinli) va ishqorli akkumulyatorlar ko'p tarqalgan. Kislotali akkumulyator ikki qo'rg'oshin elektrodan iborat. Bu elektrodning biri qo'rg'oshin (IV)-oksid bilan qoplangan bo'ladi. Elektrolit sig'atida sulg'at kislotaning 32 g'oizli eritmasi (zichligi taxminan 1,15) ishlatiladi. Sulg'at kislotaga tushirilgan qo'rg'oshin plastinkalar $PbSO_4$ bilan qoplanadi. Natijada, quyidagi elektrokimyoviy zanjir vujudga kelad:



Akkumulyator ishlaganda, ya'ni elektr toki berganda, quyidagi jarayonlar boradi: musbat qutbda



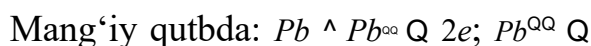
Yoki umumiy ko'rinishda



Demak musbat elektrodda hosil bo'lgan potensial:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{PbO_2} \cdot a_{H^+}^4}{a_{Pb^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}}}$$

bo'ladi.

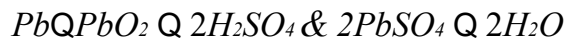


$SO_4^{2-} + PbSO_4$ jarayonlari boradi yoki umumiy ko'rinishda $Pb + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2e^-$. Demak mang'iy elektrodda hosil bo'lgan potensial: $E = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{2+}}$ bo'ladi. Elektrodlardagi reaksiyalar bir-biriga $2G'$

qo'shilsa, akkumulyator borgan umumiy reaksiya chiqadi.

Akkumulyator zaryadlanganda (undan elektr toki o'tkazilganda), bu reaksiyaning aksi boradi. Shunday qilib:

zaryadsizlanganda ^



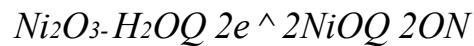
< *zaryadlanganda*

Kislotali akkumulyatorning elektr yurituvchi kuchi E q n_1 Q n_2 q 2,02B bo'ladi. Bu qiymatni yuqoridagi K_1 va k_2 ning tenglamalaridan hisoblab topish mumkin.

Ishqorli akkumulyator nikel oksid (musbat) va temir (mang'iy) elektrodlardan iborat. Elektrolit sig'atida o'yuvchi kaliyning to'yingan eritmasi ishlatiladi. Bu elementning zanjiri quyidagicha ig'odalanadi:



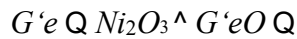
Akkumulyator zaryadsizlanganda quyidagi jarayonlar boradi:



Manfiy elektrodda: $G'e \text{ Q } 2OH^- \text{ Q } G'eO \text{ Q } H_2O \text{ Q } 2e^-$

Demak, umumiy reaksiya:

zaryadsizlanganda ^



^ *zaryadlanganda*

bo'ladi. Ishqorli akkumulyatorning elektr yurituvchi kuchi 1,35-1,33 B ga tengdir.

TOPSHIRIQLAR

Yuqorida ta'kidlaganimizdek, termodinamik jihatdan qaytar bo'lgan jarayonlarda (kvaziqaytar reaksiyalarda) maksimal elektr ishi bajariladi. Bunday sharoitlarda o'lgangan ikki elektrod orasidagi potentsiallar g'arqi 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:

$$A \text{ q } zG'E \quad (9)$$

Agar reaksiya vaqtida z mol bir zaryadli ionlarning qaytarilishi yoki oksidlanishi sodir bo'lsa, unda G'aradey qonuni bo'yicha zG' Kulon zaryadi tashib o'tiladi ($G'q96493 \text{ Kl}$). G'aradey 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

$$A \text{ q } -AG \quad \text{va} \quad AG \text{ q } -zG'E \text{ yoki } AG \text{ q } -23063zE \text{ kalG'g-ion} \quad (10) \text{ o'rniga } (10)$$

Gibbs-Gelmgols tenglamasidagi $AG \text{ q } AH \text{ Q } T d^AG. dT$ Gibbs energiyasining

tenglamadagi qiymatni qo'ysak va

$$\frac{d(AG)}{dT} \text{ q-AS} \quad \text{yoki} \quad zG'1 - | \text{ q AS q } 23063(dEG'dT)_p \text{ kalG'gradg-io n} \quad (11)$$

ekanligini hisobga olsak:

$$\frac{dE_A}{dT} = \frac{-zG^{\circ}E^{\circ} - TzG^{\circ} \frac{dE^{\circ}}{dT}}{dE_A} \quad (12)$$

kelib chiqadi. dE_A/dT hosila *EYuK* ning harorat koef‘g‘isiyenti deyiladi. Galvanik elementning tabiatiga qarab dE_A/dT musbat yoki mang‘iy qiymatlarni qabul qilishi mumkin. (12) tenglama galvanik elementda borayotgan reaksiyaning issiqlik eg‘g‘ektini hisoblash imkoniyatini beradi.

Talabalarga Kiselyevada keltirilgan (10-bob, “Ko‘p variantli masalalar”) 5-masala beriladi. Masalada qator elementlar elektr yurituvchi kuchining temperaturaga bog‘liqligini ig‘odalovchi tenglamalar berilgan. Berilgan ma‘lumotlardang‘oydalanib kimyoviy ta‘sirlarning termodinamik xarakteristikalarini (Gibbs energiyasi, entropiya va entalpiyalarni) hisoblang. Ilovadagi jadvalda javoblar keltirilgan.

ELEKTROKIMYOVIY REAKSIYANING MUVOZANAT KONSTANTASI (2 soat)

Amaliy mashg‘ulotlarning maqsadi: Oksidlanish darajasi o‘zgaruvchi ionlarning ishtirokida boruvchi reaksiyalarning muvozanat konstantalarini hisoblash. Muvozanat konstantalarining qiymatlariga qarab qaytaruvchining qanday oksidlanishi haqida hulosa chiqarish.

NAZARIY QISM

Elektrod muvozanat eritmadagi ionlarning har qanday konsentrasiyasida (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 konstantasini $AG^{\circ} - RT \ln K_a$ va $AG^{\circ} - zG^{\circ}E^{\circ}$ tenglamalardan g‘oydalanib topiladi, bu yerda E° -standart *EYuK* (hamma ionlarning o‘rtacha aktivliklari 1 ga teng bo‘lganda):

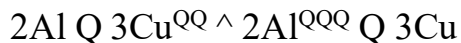
$$\ln K_a = \frac{-zG^{\circ}E^{\circ}}{RT} \quad \text{va} \quad \lg K_a = \frac{-zG^{\circ}E^{\circ}}{2,3RT} \quad (1)$$

Yakobi-Daniel elementining *EYuK* 1,1 B ga teng. (1) tenglamaga binoan hisoblangan muvozanat konstantasi K_a ga $2 \cdot 10^{37}$ 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 metalni tushirsak, eritmadagi barcha mis ionlari o‘z-o‘zidan metall holida ajralib chiqadi.

SEMINAR TOPSHIRIQLARI

Galvanik element tuzishga g‘oydalanish mumkin bo‘lgan, oksidlanish darajasi o‘zgaruvchi ionlar ishtirokida boruvchi, ya‘ni elektrokimyoviy reaksiyalarning muvozanat konstantalarini hisoblash ushbu seminarlarda muhokama qilinadi.

Talabalar ishtirokida galvanik elementning EYuK bilan ushbu galvanik elementda boruvchi kimyoviy reaksiyaning muvozanat konstantasi orasidagi bog'lanish haqida nazariy masalalar qisqacha ko'rib chiqiladi. Quyidagi reaksiya misolida muvozanat konstantasini tahlil qilamiz:



Muvozanat konstantasi: $K_a = \frac{a_{Al^{3+}}^2 \cdot a_{Cu}^3}{a_{Al}^2 \cdot a_{Cu^{2+}}^3}$

Umumlashgan holda: $z_2 M_1 + z_1 M_2^{z_2/z_1} \rightleftharpoons z_2 M_1^{z_1/z_2} + z_1 M_2$

Muvozanat konstantasi: $K_a = \frac{a_1^{z_2} \cdot a_2^{z_1}}{a_1^{z_1} \cdot a_2^{z_2}}$

Muvozanat qaror topganda:

$$E = \frac{E_1^0 - E_2^0}{2} + \frac{RT}{z_1} \ln \left[\frac{a_1^{z_2} \cdot a_2^{z_1}}{a_1^{z_1} \cdot a_2^{z_2}} \right]$$

$$(RT/z_1) \ln K_a = 0$$

bundan: $(E_1^0 - E_2^0) + \frac{RT}{z_1} \ln K_a = 0$

va $\lg K_a = \frac{z_1 (E_1^0 - E_2^0)}{0,05916}$ (2)

metal ionlarining zaryadlari teng bo'lsa yuqoridagi ifoda soddalashadi:

$$\lg K_a = z(E_1^0 - E_2^0) / 0,05916 \quad (3)$$

So'ngra K_a ning son qiymati aniqlanadi.

Berilgan elektrokimyoviy reaksiyaning muvozanat konstantasini hamda ikkala metallning vodorod bilan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining muvozanat konstantalarini hisoblang. Standart elektrod potensialning ishorasi vodorod elektrodga nisbatan aniqlangan potensialning qiymatiga teskari olinadi. Reaksiyachapdan o'ngga o'z-o'zidan boruvchi deb hisoblanadi. Temperatura standart - 298K ga teng.

Topshiriqlar individual bo'lib, ularni tuzish uchun 10 ta elektrodning standart potentsiallari tanlab olingan:

Jadval

Ayrim elektrodning standart potentsiallari va zaryadlari

No	Metall	*Standart elektrod potensial	Zaryad
1	Al	1,660	3
2	Zn	0,763	2
3	G'e	0,440	2
4	Cd	0,403	2
5	Ni	0,250	2
6	Pb	0,126	2
7	H	0,000	1
8	Cu	-0,337	2
9	Cu	-0,521	1

10	Hg ₂	-0,854	2
----	-----------------	--------	---

* Standart elektrod potensialning ishorasi vodorod elektrodga nisbatan aniqlangan potensialning qiymatiga teskari olinadi.

Quyidagi jadvalda topshiriqlarning natijalarini tekshirish uchun zarur ma'lumotlar keltirilgan. Ushbu topshiriqni bajarish elektrokimyoning nazariy tomonlarini talabalar tomonidan mustahlamlashdan tashqari muvozanat konstantalari qiymatlarining o'zgarish kattaliklari bilan ham habardor qiladi va qaytaruvchining qanday darajada oksidlanishi haqida tasavvurni kengaytiradi.

Jadval

Standart temperaturada ishlaydigan galvanik elementlarda amalga oshiriluvchi elektrokimyoviy reaksiyalarning muvozanat konstantalarini hisoblashga berilgan topshiriq uchun ma'lumotlar.

Elektrod jugʻtlik	Galvanik zanjirning EYuK	157-tenglama- dagi zaryad miqdori	lgK _a	K _a
1-2	0,897	6	91,00	1,00.10 ⁹¹
1-3	1,220	6	123,70	5,00.10 ²³
1-4	1,257	6	127,40	2,50.10 ²⁷
1-5	1,410	6	142,90	8,00.10 ⁴²
1-6	1,534	6	155,60	4,00.10 ⁵⁵
1-7	1,660	3	84,20	1,60.10 ⁸⁴
1-8	1,997	6	202,60	4,00.10 ²⁰²
1-9	2,181	3	110,70	5,00.10 ¹¹⁰
1-10	2,514	6	254,50	3,00.10 ²⁵⁴
3-4	0,037	2	1,25	1,78.10 ¹
3-5	0,190	2	6,43	2,70.10 ⁶
3-6	0,314	2	10,61	4,10.10 ¹⁰
3-7	0,440	2	14,89	7,80.10 ¹⁴
3-8	0,777	2	26,30	2,00.10 ²⁶
3-9	0,961	2	32,50	3,20.10 ³²
3-10	1,294	2	43,80	6,30.10 ⁴³
5-6	0,124	2	4,19	1,55.10 ⁴
5-7	0,250	2	8,46	2,88.10 ⁸
5-8	0,587	2	19,85	7,10.10 ¹⁹
5-9	0,771	2	26,10	1,25.10 ²⁶
5-10	1,104	2	37,35	2,22.10 ³⁷
7-8	0,337	2	11,39	2,46.10 ¹¹
7-9	0,521	1	8,82	6,60.10 ⁸
7-10	0,854	2	28,85	7,10.10 ²⁸
2-3	0,325	2	10,92	8,30.10 ¹⁰
2-4	0,360	2	12,17	1,48.10 ¹²
2-5	0,513	2	17,36	2,29.10 ¹⁷
2-6	0,637	2	21,55	3,55.10 ²¹
2-7	0,763	2	25,80	6,31.10 ²⁵
2-8	1,100	2	37,20	1,59.10 ³⁷
2-9	1,284	2	43,50	3,20.10 ⁴³
2-10	1,617	2	54,70	5,00.10 ⁵⁴
4-5	0,153	2	5,18	1,50.10 ⁵
4-6	0,277	2	9,37	2,34.10 ⁹
4-7	0,403	2	13,63	4,27.10 ¹³
4-8	0,740	2	25,00	1,00.10 ²⁵
4-9	0,924	2	31,20	1,60.10 ³¹
4-10	1,257	2	42,50	3,00.10 ⁴²
6-7	0,126	2	4,27	1,86.10 ⁴
6-8	0,463	2	15,65	4,47.10 ¹⁵

Elektrod jugʻtlik	Galvanik zanjirning EYuK	157-tenglama-dagi zaryad miqdori	lgK _a	K _a
6-9	0,647	2	21,85	7,10.10 ²¹
6-10	0,980	2	33,15	1,40.10 ³³
8-9	0,184	2	6,22	1,66.10 ⁶
8-10	0,517	2	17,50	3,16.10 ¹⁷
9-10	0,333	2	11,26	1,82.10 ¹¹

Yuqoridagi topshiriqni bajargan talabalar oksidlanish-qaytarilish muvozanatlarini hisoblashga oʻtishlari mumkin. Buning uchun

$$E_{\text{redox}}^{\circ} (RTG^{\circ}zG^{\circ}) \ln(a_{\text{red}}G^{\circ}a_{\text{ox}}) \quad (4)$$

ekanligini talabalar bilan birgalikda eslab olish kerak. Zarur maʼlumotlar gʻizik-kimyoviy kattaliklar keltirilgan qisqa maʼlumotnomada berilgan. Birinchi misollarni eng sodda oksidlanish-qaytarilish sistemalarining kombinasiyalarini hisoblashdan boshladh maqsadga muvofiqdir.

Gʻaol talabalar uchun yana bir topshiriq - galvanik elementlarning sxemalarini tuzishdan iborat: Yakobi-Daniel, Veston elementlari, bugʻer eritmaning pH muhitini aniqlash zanjiri, alohida elektrodlarning potentsiallarini aniqlash uchun va konsentration zanjirlarning sxemalari.

3-AMALIY MASHGʻULOT. KIMYOVIY KINETIKA VA KATALIZ MUAMMOLARI.

AtaPu mashgʻulotlarning maqsadi: Kimyoviy reaksiyaning tartibini aniqlash. Arrenius tenglamasining gollanilishini oʻzlashtirish.

NAZARIY QISM

Kimyoviy reaksiyaning tezligi

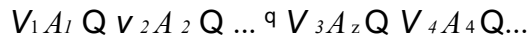
Kimyoviy reaksiyaning tezligi deb, oʻzaro taʼsirlashayotgan moddalar konsentrasiyasining vaqt birligi ichida oʻzgarishiga aytiladi. Reaksiya davomida dastlabki olingan moddalarning miqdori kamayib boradi, aksincha, hosil boʻlayotgan moddalarning miqdori esa koʻpayib boradi. Agarda reaksiya davomida ishtirok etayotgan moddalarning konsentrasiyalari vaqt birligi oraligʻida kichik miqdorga oʻzgaradi desak, reaksiya tezligi quyidagicha ifodalaniadi:

$$V_q = \frac{1}{V} \frac{dC}{dt} \quad \text{yoki} \quad V_q = \frac{dC'}{dt} \quad (1)$$

Bunda S va S lar mos ravishda boshlangʻich moddalar va reaksiya mahsuloti konsentrasiyalari.

Yuqorida taʼkidlaganimizdek, bir tomonga yoʻnalayotgan reaksiyani ikki turda tasniflash mumkin: birinchidan, borayotgan reaksiyaning tenglamasi boʻyicha reaksiya tezligi tenglamasi orqali olingan reaksiya tartibiga koʻra; ikkinchidan, reaksiyaning molekulyarligi, yaʼni 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 $Vqk^v \cdot C_{A_1} \dots$ kinetik tenglamasi bo'yicha $A_1 A_2$ reaksiya tartibi ($v_1 Q + v_2 Q$) yig'indi orqali ig'odalanadi.

Reaksiyaning tartibi va molekulyarligi ko'pchilik hollarda bir-biriga mos kelmaydi. Bu kattaliklar oddiy reaksiyalar uchun mos kelishi mumkin. Chunki jarayonning borishini ig'oda 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 koeg'g'isiyentlariga mos ravishda ularning konsentrasiyalariga proporsional bo'lar edi, ya'ni yuqorida keltirilgan reaksiya tenglamasi uchun quyidagini yozish mumkin bo'lardi:

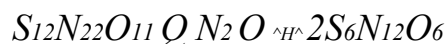
$$V \sim L^k \cdot C_{A_1}^{v_1} \cdot C_{A_2}^{v_2} \dots \quad (2)$$

bunda k - reaksiya tezligi doimiysi (reaksiyaga kirishayotgan moddalar konsentrasiyalari birga teng bo'lgandagi reaksiya tezligi). Uning o'lchov birligi $Pi]q[cg' - [tg'$.

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, (2 i66) tenglamadagi dastlabki moddalar stexiometrik koeg'g'isiyentlaridan iborat daraja ko'rsatkichlari (v_1, v_2, \dots) butun sonlardan tashqari kasr sonlardan ham iborat bo'lishi mumkin.

Odatda oddiy reaksiyalar uchun reaksiya tartibi o'zaro reaksiyagakirishayotgan moddalar stexiometrik koeg'g'isiyentlarining yig'indisidan iborat bo'ladi, ya'ni $nqXv_1$.

Reaksiya davomida bitta yoki bir necha moddalarning 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 sig'atida suvning ishtirokini va reaksiya kislotali muhitda borishini hisobga olgan holda, reaksiya tezligini quyidagicha ig'odalash mumkin:

$$Vqk[S_{12}N_{22}O_{11}][N_2O][N_3O^Q]$$

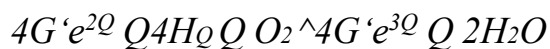
Tenglamadan ko'rinib turibdiki, ayni reaksiyani uchinchi tartibli reaksiya deyish mumkin edi. Aslida esa reaksiya aralashmadagi suvning miqdori erituvchi sig'atida ortiqcha ekanligi va gidroksoniy ioni katalizator sig'atida o'zgarmas miqdorga ega bo'lganligi sababli, reaksiya tezligini

$$Vqk[S_{12}N_{22}O_{11}]$$

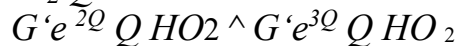
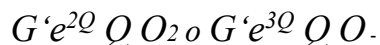
ko‘rinishda yozish kig‘oya qiladi. Natijada yuqoridagi reaksiya birinchi tartibli reaksiya ekanligini ko‘ramiz.

Reaksiyaning molekulyarligi ishtirok etayotgan elementar atom yoki molekullarning aniq soniga bog‘liq bo‘lib, odatda 1 dan 3 gacha bo‘lgan butun sonlar orqali ig‘odalanadi. Chunki to‘rtta atom yoki molekulani bir vaqtda o‘zaro to‘qnashishi amaliy jihatdan mumkin emas.

Reaksiya tartibi va molekulyarligini reaksiya mexanizmiga bog‘liqligini chuqurroq tushunish uchun misol tariqasida ikki valentli temirni kislotali muhitda kislorod bilan oksidlanish reaksiyasini ko‘rib chiqaylik. Reaksiya tenglamasini quyidagicha ig‘odalaymiz:



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 egadirlar. Shuning uchun ham, ushbu reaksiyaga quyidagi bosqichlardan iborat reaksiyalar majmuasi sig‘atida 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 ig‘odalash mumkin:

1) ; $A \wedge L$ - monomolekulyar reaksiyalar

2) $A Q B \wedge L$; $2 A \wedge L$ - bimolekulyar reaksiyalar;

3) $A Q V Q S \wedge L$; $2 A Q V \wedge L$; $3 A \wedge L$ - 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.

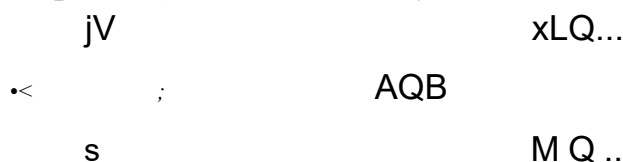
Sodir bo‘layotgan reaksiyalar moddalarning o‘zaro ta‘sirlashishiga ko‘ra, oddiy va murakkab reaksiyalarga bo‘linadi. Odatda, oddiy reaksiyalar bir tomonga yo‘nalgan bo‘lib, bitta kimyoviy bosqichdan iborat bo‘ladi. Murakkab

reaksiyalarning bir necha turlari mavjud bo'lib, ularni sxematik ravishda quyidagi turlarga bo'lish mumkin:

1. Qaytar reaksiyalar



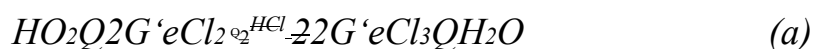
2. Yonma-yon (parallel) boruvchi reaksiyalar



3. Birgalikda boruvchi reaksiyalar

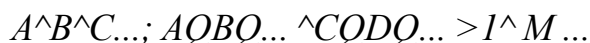


Bu turdagi reaksiyalar sodir bo'layotganda reaksiyalardan biri o'z-o'zicha boradi va uning mahsulotlaridan biri ikkinchi reaksiyaning sodir bo'lishiga sababchi bo'ladi. Masalan, bizning misolimizdagi (a) reaksiyada hosil bo'lgan L moddasi (b) reaksiyaning sodir bo'lishiga yordam beradi. Odatda, ikkala 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 reaksiyani birlamchi, uning ketidan boruvchi reaksiyani ikkilamchi reaksiya debataladi. Misol tariqasida $G'e^{2Q}$ ioni kuchli kislotali muhitda H_2O_2 bilan oksidlanish reaksiyasini ko'rishimiz mumkin:



Bunda H_2O_2 - aktor, $G'e^{2Q}$ - induktor, HCl - akseptor vazig'asini bajaradi va (a) reaksiya birlamchi, (b) esa, ikkilamchi reaksiyadir.

4. Ketma-ket boruvchi reaksiyalar



Umuman, g'ormal kinetikaning vazig'asi reaksiyada ishtirok etayotgan moddalar konsentrasiyasining 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.

Reaksiya tartibi

O'zgarmas haroratda reaksiyaning kinetik tenglamasini chiqarish uchun reaksiyada ishtirok etayotgan moddalardan birortasining konsentrasiyasi vaqtga bog'liqligini o'rganish kerak. Buning uchun (2) tenglamasidan g'oydalanamiz. Agarda (2) tenglamani integrallasak konsentrasiya bilan vaqt o'rtasidagi o'zaro bog'liqlik kelib chiqadi. Olingan natijalarni amaliy yo'l bilan aniqlangan konsentrasiyaning (C_i) vaqtga bog'liqlik egrilari bilan taqqoslash orqali reaksiyatartibi aniqlanadi.

Birinchi tartibli reaksiyalar. Bunday reaksiyalarga radioaktiv parchalanish, izomerlanish, moddalarning gaz g'azasida parchalanishi va boshqalarni misol qilib keltirish mumkin.

Sxematik ravishda quyidagi reaksiya tenglamasini olaylik: $A \xrightarrow{Q} L \rightleftharpoons Q$

(2) tenglamadagi moddalar konsentrasiyasi o'rniga ularning mollar sonidan

g'oydalanaylik. 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,

$$S_0 - V \quad S - \quad V \quad \frac{dC}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$$

bo'ladi, bunda S_0 va S lar dastlabki moddaning boshlang'ich va t vaqtdagi konsentrasiyalari.

Olingan natijalarni (2) bilan taqqoslasak,

$$\frac{dG}{dt} = \frac{1}{V} \frac{d(a-x)}{dt} = -k_1(a-x) \quad (3)$$

kelib chiqadi. Monomolekulyar reaksiyalarda reaksiyadan so'ng olingan moddaning miqdori dastlabki modda hajmiga bog'liq bo'lmaganligi sababli, yuqoridagi tenglamaga hajm kiritilgan emas. Agarda (3) ni quyidagicha yozsak va uni 0 dan x va

$$\frac{dx}{a-x} = -k_1 dt \quad (4)$$

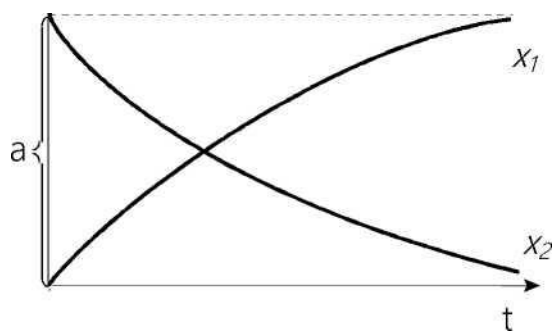
0 dan t oraliqlarida integrallasak

$$-a \ln(a-x) + \text{const} = -k_1 t \quad (5)$$

hosil bo'ladi. (5) dan birinchi tartibli reaksiya tezligi doimiysi k_1 ni topish mumkin:

$$k_1 = \frac{-\ln(a-x)}{t}$$

Reaksiya tezligi doimiysining o'lchov birligi $[k_1] = [c]^{-1} [t]^{-1}$ dan $nq1$ bo'lganda $g'ii] q [tj^1$ bo'ladi. Shuning uchun birinchi tartibli reaksiya tezlik doimiysi konsentrasiyani ig'odalash o'lchov birligiga bog'liq bo'lmaydi. Agarda reaksiyaga kirishayotgan moddalar konsentrasiyasining o'zgarishini x_1 bilan, hosil bo'layotgan moddalar konsentrasiyasining o'zgarishini x_2 bilan belgilasak,



reaksiya uchun olingan dastlabki moddalar miqdori a ning vaqt t ga bog'liqligi 12-rasmda ko'rsatilgan.

Sodir bo'layotgan reaksiyalarni o'rganishda reaksiyaning yarim yemirilish vaqti $t_{1/2}$ dan g'oydalaniladi. Bu vaqt reaksiya uchun olingan modda miqdorining yarmi sarg'langan vaqt bilan o'lchanadi.

12- rasm. Dastlabki modda x_1 va reaksiya mahsuloti x_2 konsentrasiyalari o'zgarishining vaqtga bog'liqligi.

Shunga muvofiq, (5) tenglamadan x q a ; t q $t_{1/2}$ ekanligini hisobga olsak

$$-k_1 \quad k_1 \quad \ln 2 \cdot 0,693 \cdot t_{1/2} \quad \text{-----} \quad q \quad (6)$$

bo'ladi va ko'rinib turibdiki, reaksiyaning yarim yemirilish vaqti g'aqat muvozanat doimiysiga bog'liq bo'lib, reaksiya uchun olingan moddaning boshlang'ich konsentrasiyasiga bog'liq emas ekan.

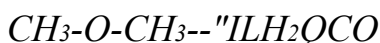
Birinchi tartibli reaksiyalarga quyidagilarni ko'rsatish mumkin:

1. Asetoxloranilinni paraxlorasetoanilidga izomerlanish reaksiyasi

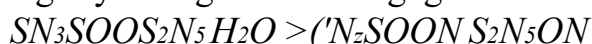


Cl

2. Ikkimetil eg'irining parchalanishi



3. Murakkab eg'irining suyultirilgan eritmadagi gidrolizi

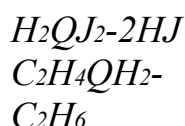


Bu reaksiyada suvning miqdori ko'p bo'lganligi sababli, uning konsentrasiyasi o'zgarmay qoladi deb hisoblanadi. Shuning uchun ham, bu kabi reaksiyalarni "pseudomonomolekulyar" reaksiyalar, deb ataladi.

Ikkinchi tartibli reaksiyalar. Ikkinchi tartibli reaksiyalarga turli g'azalarda sodir bo'ladigan gomogen reaksiyalarni misol qilib olishimiz mumkin. Masalan, murakkab eg'irni sovunlanishi va eterig'ikasiya reaksiyalari:



Gaz g'azada sodir bo'ladigan birikish reaksiyalari:



Agarda yuqoridagi reaksiya tenglamalarini umumiy $AQB \wedge LQM$ sxematik reaksiya tenglamasi orqali ig'odallasak va dastlabki vaqtdagi ($tq0$) A va V

moddalarining konsentrasiyalarini mos ravishda a va v deb olsak, t vaqt o'tgandagi konsentrasiyalarini $(a-x)$ va $(v-x)$ deb olsak, (2) tengligini quyidagicha yozish mumkin:

$$\frac{dx}{k_2(a-x)(b-x)} \quad (7)$$

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k_2 dt \quad (8)$$

(7) dagi o'zgaruvchan kattaliklarni ajratsak, hosil bo'ladi. Bu tenglamalardagi k_2 - ikkinchi tartibli reaksiya tezligi doimiysi. Agarda reaksiyaga kirishayotgan moddalar konsentrasiyalari o'zaro teng bo'lsa

$$\frac{dx}{(a-x)^2} = k_2 dt \quad (9)$$

(8) quyidagicha yoziladi:

Reaksiyaning dastlabki shartlari $t=0$ va $x=0$ dan kelib chiqqan holda (9) ni integrallasak, ayni holat uchun ikkinchi tartibli reaksiyaning kinetik tenglamasi hosil bo'ladi:

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k_2 t \quad (10)$$

(10) dan x va k_2 larning qiymatlarini topish mumkin:

$$\frac{x}{a(a-x)} = k_2 t \quad (11)$$

$$\frac{k_2 t}{a(a-x)} = \bar{x} \quad (12)$$

(12) dan ko'rinib turibdiki, ikkinchi tartibli reaksiya tezligi

doimiysining o'lchov birligi qo'llanilayotgan konsentrasiya birligiga bog'liq bo'lib $[k_2] = [c]^{-1} [t]^{-1}, \text{mol}^{-1} \text{G}^{-1} \text{s}^{-1}$ bilan ifodalaniadi.

Ikkinchi tartibli reaksiyalar uchun yarim o'zgarish vaqti tushunchasini bitta modda ikkinchi tartibli reaksiya mexanizmi bo'yicha o'zgarsa yoki ikki moddaning konsentrasiyalari o'zaro teng bo'lgan hollardagina qo'llanishi mumkin. Agarda reaksiyaning yarim o'zgarish vaqtini $t_{1/2}$ desak, shu vaqt oralig'ida sarg' bo'lgan modda miqdori $a/2$ ga teng bo'lsa, (12) dan

$$\frac{1}{a/2} - \frac{1}{a} = k_2 t_{1/2} \quad (13)$$

ekanligini ko'ramiz. (13) dan ko'rinib turibdiki, yuqoridagi shartga ko'ra yarim o'zgarish vaqti ikkinchi tartibli reaksiyalar uchun moddalar konsentrasiyasiga teskari proporsional kattalikdir.

Agarda reaksiyaga kirishayotgan moddalar konsentrasiyalari o'zaro teng bo'lmasa $(a \neq v)$, (6) ga asosan

$$\frac{d^2x}{dt^2} = k_2 \frac{1}{a-b} \left(1 - \frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-x} \right) \quad \text{G'IQA (13)}$$

tengligi kelib chiqadi. (13) ni $x=0$ dan x gacha va $t=0$ dan t gacha integrallash quyidagini beradi:

$$k_2 t \frac{1}{a-b} [\ln(a-x) - \ln(b-x)] - \frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{a} \quad (14)$$

bunda $\ln b$ integrallash doimiysi. $a-b$ (14) dan k_2 ni qiymati quyidagiga teng bo'ladi:

$$k_2 = \frac{1}{a-b} \ln \frac{a}{b}$$

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), (14) ni quyidagicha yozish mumkin:

$$\ln \frac{a-x}{a} = -k_2 t \frac{a-b}{a} \quad (16)$$

(4) va (16) lardan $k_1 t q b k_2 t y$ yoki $k_1 q b k_2 t y$ 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:

$$\frac{d^3x}{dt^3} = k_3 (a-x)^3 \quad (17)$$

Agarda (17) ni 0 dan x va 0 dan t oraliqda integrallasak,

$$k_3 t \frac{1}{(a-x)^3} = \frac{1}{2a^2} \quad (18)$$

hosil bo'ladi. Bunda integrallash doimiysi. (18) dan quyidagi kelib chiqadi: $2a^2$

$$k_3 \frac{x^2(2a-x)}{2a^2(a-x)^3}$$

Reaksiya uchun olingan dastlabki moddalar miqdorlari turlicha bo'lsa, ya'ni a F va F_s ,

$$k_3 (a-x)(b-x)(c-x) \quad (19)$$

bo'ladi. Agarda bu tenglamani integrallasak, k_3 ning qiymatini topamiz:

$$\frac{1}{(a-v)(c-a)} \ln \frac{a-x}{a-v} - \frac{1}{(a-v)(v-s)} \ln \frac{1}{a-x} - \frac{1}{(v-s)(s-a)} \ln \frac{1}{v-x} \quad (20)$$

Uchinchi tartibli reaksiya tezligi doimiysining o'lchov birligi $[k_3]$ q $[C]^2[t]$ - orqali, ya'ni $\text{mol}^{-2} \text{l}^{-2} \text{s}^{-1}$ yoki $\text{mol}^{-2} \text{sm}^{-2} \text{s}^{-1}$ larda ifodalanadi.

Uchinchi tartibli reaksiyalarga quyidagilar misol bo'la oladi:



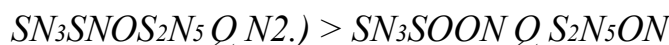
Umuman olganda, o'zaro ta'sirlashayotgan moddalar miqdorlari bir xil bo'lgan hol uchun n -tartibli reaksiyaning tezlik doimiysini yuqorida qilingan hisoblashlar asosida quyidagicha ifodalash mumkin:

$$k = \frac{1}{n} \frac{dx}{dt} (a-x)^{n-1} \quad (21)$$

n - tartibli reaksiyaning o'lchov birligi $[k_n] = [c]^n [t]^{-1}$ ko'rinishda ifodalaniadi. Bu kabi reaksiyalarning yarim ajralish vaqti quyidagiga teng:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \frac{1 - 2^{1/n}}{2^{1/n} - 1} \quad (22)$$

Agarda vaqt o'tishi bilan reaksiya tezligi o'zgarmasa, bunday reaksiyalar nolinchinchi tartibli bo'ladi. Masalan, yuqorida keltirilgan eg'irni suvda gidrolizlanishi:

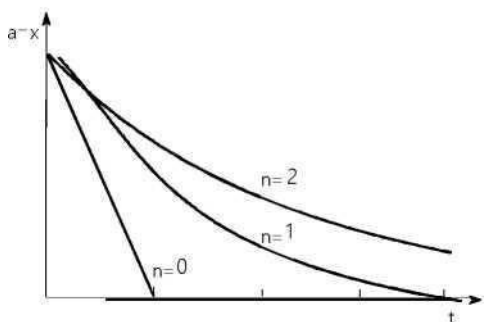


reaksiyasida eg'irning miqdori ortiqcha olinsa, reaksiya natijasida sarg'lanayotgan eg'ir o'rnini eg'ir qatlamidan uzluksiz to'ldirilib borilganligi sababli, uning konsentratsiyasi doimiyligicha qoladi. Natijada reaksiya tezligi o'zgarmaydi va bu kabi reaksiya nolinchinchi tartibga ega bo'ladi. Nolinchinchi tartibli reaksiyalar ko'pchilik geterogen va g'otokimyoviy jarayonlarda uchraydi. (21) tenglamaga $n=0$ ni qo'ysak va tegishli o'zgartirishlar kiritsak,

$$a-x = k_0 t \quad (23)$$

ekanligini ko'rish mumkin. Nolinchinchi tartibli reaksiyaning o'lchov birligi $[k_0] = [c][t]^{-1}$ yoki $mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$ bilan ifodalaniadi. (22) ga $n=0$ qo'ysak, nolinchinchi tartibli reaksiyaning yarim o'zgarish vaqtini topamiz:

$$t_{1/2} = \frac{a}{2k_0} \quad (24)$$



Demak, (24) ga ko'ra, yuqoridagi kabi reaksiyalar uchun $t_{1/2}$ modda miqdoriga to'g'ri proporsional va tezlik doimiysiga teskari proporsional kattalik ekan.

13- rasmdan ko'rinib turibdiki, $n=0$ bo'lganda $a-x$ ning vaqt bilan o'zgarishi deyarli to'g'ri chiziqdan iborat.

13-rasm. Dastlabki miqdorlari teng bo'lgan turli tartibdagi reaksiyalarning kinetik egrilari.

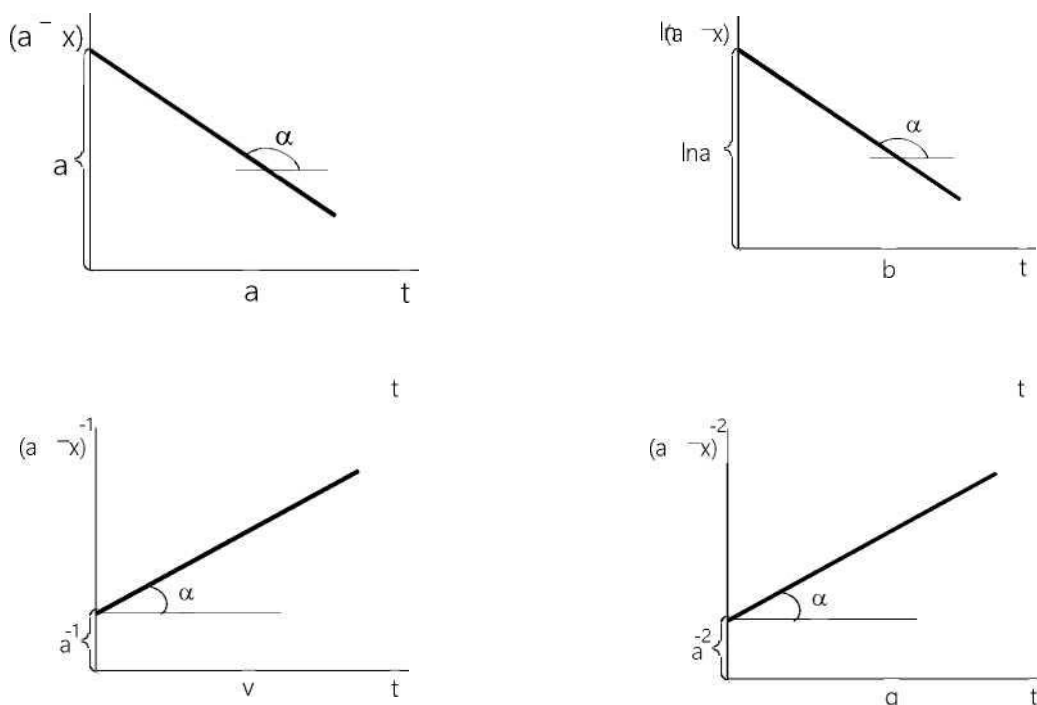
$n=1$ va $n=2$ bo'lganda bu bog'liqlik egri ko'rinishiga ega. Yuqorida keltirgan misolimizdan tashqari ko'pchilik radioaktiv parchalanish reaksiyalari ham nolinchinchi tartibli reaksiyalarga kiradi.

Reaksiya tartibini aniqlash usullari

Reaksiya tartibini aniqlashning bir necha tajribaviy usullari mavjud bo'lib, ularni ikki guruhga - integral va differensial guruhlarga bo'lish mumkin. Bu usullar olingan tajribaviy ma'lumotlarni kinetik tenglama-larga qo'yish va grafiik usuldan qo'yidalanishga asoslangan.

Kinetik tenglamalarga olingan natijalarni qo'yib, butun sonlar orqali qo'adalangan 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, hisob-lashlar 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 g'arq qilsa, reaksiya tartibi shu kinetik tenglama orqali qo'adalangan tartibga to'g'ri keladi. Agarda qilingan hisoblashlar h yech qaysi tenglamada qoniqarli natija bermasa, o'rganilayotgan reaksiya mexanizmi murakkab ekanligi va reaksiya tartibi kasr sonlar orqali qo'adalinishi yoki mang'iy ishoraga ega bo'lishi mumkin ekanligini ko'rsatadi.

O'rniga qo'yish usulining ikkinchi turi grafiik usuli bo'lib, bunda 0 dan 3-



tartibgacha bo'lgan reaksiyalar uchun mos ravishda $(a-x)$, $\ln(a-x)$, $(a-x)^{-1}$ va

14-rasm. Reaksiya tartibini grafiik usulida aniqlash

($a - nq0$; $b - nq1$; $v - nq2$ va $g - nq3$ uchun).

$(a-x)^{-2}$ kattaliklarni vaqtga bog'liqlik chizmalari tuziladi. 14-rasmda ko'rsatilganidek, bog'liqlik to'g'ri chiziqdan iborat bo'lsa, ayni reaksiya shu tartibga mos kelishini ko'rsatadi. a , b , v va g 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 $n \neq 0$ va $n \neq 1$ bo'lganda $-tga q ko$ va $-tga q ki$ ga, $n \neq 2$ va $n \neq 3$ bo'lganda $tga q k2$ va $tga q 2k3$ ga teng bo'ladi.

Reaksiya tartibini aniqlashning integral usullaridan biri yarim ajralish vaqti usulidir. Bu usulga ko'ra, (22) tenglamadan g'oydalanamiz. Agarda (22) ni quyidagi ko'rinishda yozib olsak,

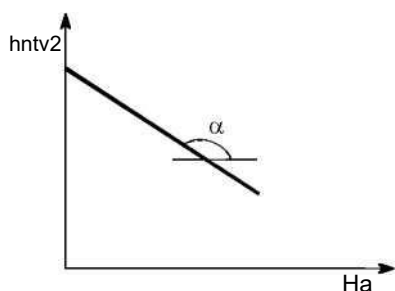
$$t_{1/2} \cdot a^{n-1} \cdot k \cdot (n-1) \cdot (2^{n-1} - 1) \quad (25)$$

$t_{1/2} \cdot a^{n-1}$ ko'paytma o'zgarmas kattalik ekanligini ko'ramiz. Agarda reaksiya boshlang'ich a_1, a_2, \dots, a_i miqdorlarda olib borilsa,

$$(t_{1/2})_1 a_1^{n-1} \cdot k \cdot (n-1) \cdot (2^{n-1} - 1) = (t_{1/2})_2 a_2^{n-1} \cdot k \cdot (n-1) \cdot (2^{n-1} - 1) \quad (26)$$

tengliklarini yozish mumkin. Bu tengliklardan n ning qiymatini topish mumkin $\ln(t_{1/2})_2 - \ln(t_{1/2})_1 = \ln(a_2/a_1)^{n-1}$ (27)

Reaksiya tartibini aniqlashning grafiik usullaridan biri (22) tenglamaning logarifmlangan ko'rinishidan, ya'ni $\ln(t_{1/2}) = \ln(a)^{n-1} / k(n-1)(2^{n-1}-1)$



15-rasm. Yarim ajralish vaqtini moddaning boshlang'ich

tenglamasidan foydalanishga (28) asoslangan. $\ln(t_{1/2})$ ni $\ln a$ ga bog'liqligi to'g'ri chiziqni bersa (15-rasm), uni og'ish burchagining tangensi $tga q l-n$ 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 $t_{1/2}$ vaqt oralig'ida o'lchashga asoslangan.

miqdoriga bog'liqligi.

Bu usulga ko'ra, n tartibli reaksiya uchun (22) tenglama quyidagicha yoziladi:

$$t_{1/2} \cdot a^{n-1} \cdot k \cdot (n-1) \cdot (2^{n-1} - 1) \quad (29)$$

Ushbu usul bo'yicha, $t_{1/2}$ vaqt oralig'ida aniqlangan reaksiya tartibi ILOVADAGI JADVALDA keltirilgan.

Reaksiya tartibini aniqlashning dig'g'erensial 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_0 (1) va (2) larga asosan quyidagicha yoziladi:

$$V_o q k [A] [B_o]^p \quad (30)$$

bunda (o) indeksi moddaning boshlang'ich miqdorini bildiradi.

Reaksiyaga kirishayotgan moddalardan birining miqdorini boshlang'ich vaqt oralig'idan o'zgarishi, ya'ni avval A modda, keyin V modda miqdorining o'zgarishi o'rganiladi. Agar o'tkazilgan turli tajribalarda V modda miqdori o'zgarmas bo'lsa, (30) ni quyidagicha yoziladi:

$$V_o q k [A_o] J_n \quad (31)$$

Boshlang'ich reaksiya davomida A moddaning miqdori doimiy saqlanib V moddaning miqdori o'zgarishi kuzatilsa, (30) ni quyidagicha yozish mumkin:

$$V_o q k [B_o]^p \quad (32)$$

(30) tenglamani logarif'mlasak,

$$\ln V_o q \ln k Q n \ln [A_o] Q m \ln [B_o] \quad (33)$$

hosil bo'ladi. Bu tenglamadagi $\ln k$ va $m \ln [B_o]$ lar (V moddaning miqdori doimiy bo'lganligi uchun) o'zgarmas kattaliklar bo'lganligi sababli, (33) quyidagi qo'rinishga keladi:

$$\ln V_o q n \ln [A_o] \quad (34)$$

Reaksiyani A moddaga nisbatan ikki xil boshlang'ich miqdorlar bo'yicha o'tkazilsa va (33) dan g'oydalanib, shu reaksiyalar tezliklarining o'zaro nisbatini olsak,

$$\ln V_o^{(1)} - \ln V_o^{(2)} = \frac{A}{A^{1,1}} \quad (35)$$

logarif'mlasak,

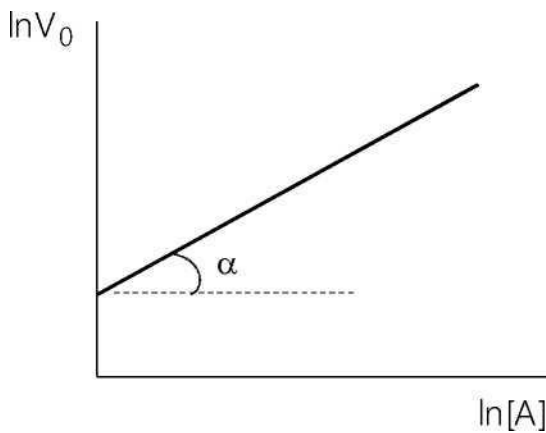
hosil bo'ladi.

(35) dan n ni topamiz:

$$\frac{\ln V_o^{(1)} - \ln V_o^{(2)}}{\ln [A^{2,1}] - \ln [A^{1,1}]} \quad (36)$$

Huddi shu tartibda reaksiya tartibini V moddaning miqdori orqali ham topish mumkin:

$$m_q \frac{\ln V_o^{(1)} - \ln V_o^{(2)}}{\ln [B_o^{2,1}] - \ln [B_o^{1,1}]} \quad (37)$$



16-rasm.

A va V moddalari bo'yicha topilgan xususiy reaksiya tartiblarining yig'indisi umumiy reaksiya tartibini beradi (n_{gqnQm}). Agarda moddalar-dan biri bo'yicha olingan boshlang'ich reaksiya tezligini uning miqdoriga bog'liqlik $\ln V_0$ qg' ($\ln[A]$) diagrammasi tuzilsa (16-rasm), to'g'ri chiziqning og'ish burchagidan reaksiyatartibini topish mumkin. Bunda $tgaqn$ bo'ladi.

Vant-Gog'g' usuli bilan reaksiya tartibini aniqlash.

Reaksiya tezligining haroratga bog'liqligi

Vant-Gog'g' bo'yicha uncha yuqori bo'lmagan haroratlarda haroratni 10° ga oshirganda reaksiyaning tezligi 2-4 marta ortadi. Reaksiya tezligiga haroratning ta'siri tezlik konstantasining harorat koeg'g'isiyenti bilan o'lchanadi $k_{10}G'k$. Yuqori haroratda Vant-Gog'g' qoidasi noto'g'ri natijalarni beradi. Shuning uchun bunday hollarda reaksiyaning tezlik konstantasiga haroratning ta'siri miqdoriy jihatdan Vant-Gog'g'-Arrenius tenglamasi bilan ig'odalanadi.

Turli reaksiyalar tezliklarining harorat ortishi bilan taxminan bir xil o'zgarishi g'iziologiyada katta ahamiyatga ega bo'lib, ma'lum haroratlar oralig'ida hayvonlarning mavjud bo'lishiga imkoniyat yaratiladi. Agar reaksiya tezligining harorat koeg'g'isiyenti turli reaksiyalar uchun juda katta g'arq bilan o'zgarganda edi, haroratning kichik o'zgarishlari ham hayvonlar organizmidagi stasionar holatning hayot bilan uyg'un bo'lmagan buzilishlarga olib kelar edi. G'izikaviy jarayonlar tezligining (masalan, dig'g'uziya) haroratga bog'liqligi kimyoviy jarayonlarga qaraganda ancha kam, bu esa g'izikaviy jarayonlarning tabiatini va ularda kimyoviy ta'sirlarning rolini o'rnatishga imkon beradi.

Tezlik konstantasining haroratga bog'liqligini o'rnatish uchun Vant-Gog'g' kimyoviy reaksiyaning izoxorik tenglamasidan g'oydalandi:

$$\frac{d \ln K_c q}{dT RT^2} = \frac{Q_v}{RT^2} \quad (38)$$

bu yerda $K_c q$ kik bo'lgani uchun

$$\frac{d \ln k_1 d \ln k_2}{dT dT RT^2} = \frac{Q_v}{RT^2} \quad (39)$$

Reaksiyaning issiqlik eg'g'ekti ikkita kattalikning g'arqi $E_2 - E_1$ ekanligini hisobga Q_v olsak, quyidagi tenglamalar kelib chiqadi: bu yerda V

- doimiy son. Arrenius $Vq0$ ekanligini ko'rsatdi va bu holda yuqoridagi tenglam

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E^T Q}{RT^2} \quad (40)$$

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E^T \circ B}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{RT^2}{RT^2} \quad (41)$$

(42)

ko'rinishni oladi. Arrenius E_A kattalikni 1 mol g'aollangan molekulaning hosil bo'lishiga sarg' bo'ladigan issiqlik miqdori ekanligidan kelib chiqib, g'aollanish energiyasi deb atadi. (42) tenglamani integrallasak,

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT} \quad (43)$$

bu yerda: S - haroratga bog'liq bo'lmagan integrallash doimiysi. Ushbu tenglamani quyidagi ko'rinishda ham yozsa bo'ladi:

$$k = A e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (44)$$

Shunday qilib, k haroratga bog'liq bo'lmagan xad bilan

haroratga bog'liq bo'lgan xadning ko'paytmasidan iborat ekan. Haroratga bog'liq bo'lmagan xad A bilan belgilanadi:

$$A = 10^{10,4343C} \quad (45)$$

U holda, (44) tenglama quyidagi ko'rinishni oladi:

$$k = A e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (46)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT} \quad (47)$$

$$\ln k - \ln A = -\frac{E_A}{RT} \quad (48)$$

bu erda: $V = -\frac{E_A}{R}$; $C = \ln A$

G'aollanish energiyasini topish uchun tajriba natijalaridan $\ln k$ g' ($1/T$) grafi chiziladi. Ushbu bog'lanish to'g'ri chiziq bo'lsa, jarayon Arrenius tenglamasiga bo'ysunadi va uning burchagi tangensidan g'aollanish energiyasi aniqlanadi:

$$\text{tga } \ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT} \quad (49)$$

(42) 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:

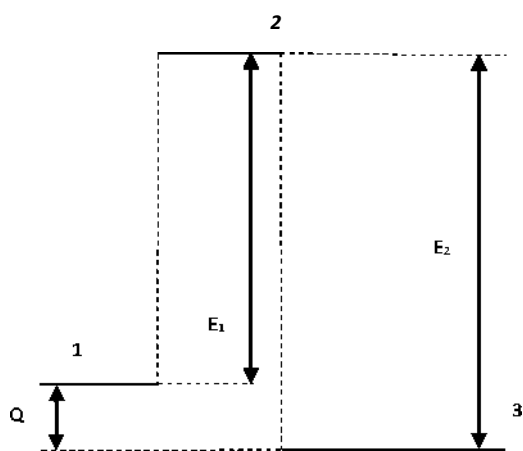
$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (50)$$

Arrenius tenglamasidan $\ln k$ g' ($1/T$) bog'liqligi chiziq ekanligi kelib chiqadi, bu esa turli-tuman reaksiyalar uchun tajribada olingan natijalarga mos keladi. Arrenius tenglamasi reaksiya tezligining haroratga bog'liqligini juda ham yuqori darajadato'g'ri ig'odalab berganligi sababli, uni asoslab berish kimyoviy kinetika nazariyasining vazig'alaridan biriga aylandi. Quyida ushbu nazariyalarni ko'rib chiqamiz.

G'aol 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 molekullarning ayrim to‘qnashishlarigina samarali bo‘lib, g‘aqt ularreaksiyaning elementar akti amalga oshishiga olib kelishidan dalolat beradi. Molekullar 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 molekullarning hammasi emas, balki g‘aqt o‘rtacha energiyadan ko‘proq energiyaga ega bo‘lganlarigina reaksiyaga kirishadi, deb taxmin qildi. Bunday molekullar g‘aol molekullar deb ataldi, ushbu qarashlarga asoslanib rivojlantirilgan nazariya esa, g‘aol to‘qnashishlar nazariyasi deb ataldi. Ushbu nazariyaga asosan, to‘qnashayotgan molekullarning og‘irlik markazlarini birlashtiruvchi to‘g‘ri chiziq bo‘yicha kinetik energiyaning tashkil qiluvchisi kritik kattalikdan ortiq bo‘lgan to‘qnashishlardagina samarali bo‘ladi. Samarali to‘qnashishlarning o‘rtacha energiyaga nisbatan ortiqcha bo‘lgan energiyasi jarayonning g‘aollanish energiyasi deyiladi. Reaksiyaning elementar aktini amalga oshirish uchun boshlang‘ich moddalar molekullaridagi bog‘larni uzish zarurligi va bunga ma‘lum energiya sarg‘lash talab qilinishi bilan Arrenius tasavvurlarini oson asoslash mumkin. Shunday qilib, kimyoviy jarayonda ma‘lum energetik to‘siqniyengish talab qilinadi. Ushbu g‘ikrlar 17-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. Ye_1 va Ye_2 kattaliklar to‘g‘ri va teskari reaksiyalarning g‘aollanish energiyalarini tavsig‘laydi: $QqYe_1 - Ye_2$.



17- rasm. Faollanish energiyasi tushunchasining sxematik ifodasi.

Reaksiyon aralashmada g‘aol molekullar issiqlik harakati natijasida paydo bo‘ladi va kimyoviy ta‘sirilar sodir bo‘layotganda sarg‘lanadi. Zarrachalarning to‘qnashishlar natijasida g‘aollanish tezligi ularni reaksiyada sarg‘lanish tezligidan ancha katta deb taxmin qilinadi. Demak, kimyoviy jarayon molekullarning tezliklar bo‘yicha maksvellcha muvozanat taqsimlanishini deyarli buzmaydi. Bolsman statistikasi bo‘yicha g‘aol to‘qnashishlar Z_{eg} , ya‘ni g‘aol molekullarning to‘qnashishlari soni

$$Z_{eg} = q Ze^{E_a/RT} \quad (51 \cdot 216)$$

va bimolekulyar reaksiyaning tezlik konstantasi, barcha molekullar to‘qnashishlari samarali bo‘lgan hol uchun

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (52.217)$$

bu erda A - doimiy kattalik. $\ln T$ ning qiymati haroratga deyarli bog'liq bo'lmagani sababli, ushbu tenglama bilan $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$ tenglamasi bir-biriga mosdir. Demak g'aol to'qnashishlar nazariyasi tajribada o'rnatilgan reaksiya tezligining haroratga bog'liqligini sig'at jihatdan to'g'ri ig'odalaydi.

Tajribaviy natijalar asosida nazariyani miqdoriy tekshirish uchun $\ln kqg'(1G'T)$ bog'liqligidan g'aollanish energiyasi aniqlanadi va uning qiymatlarini yuqoridagi tenglamaga qo'yib reaksiyaning tezlik konstantasi hisoblanadi, so'ngra uni tajribada olingan qiymatlar bilan solishtiriladi.

Ayrim hollarda tezlik doimiysining hisoblangan qiymatlari kattalikning tartibi bo'yicha tajriba natijalari bilan mos keladi. Ammo ko'pchilik bimolekulyarjarayonlar uchun tezlik doimiysining hisoblab topilgan qiymatlari tajribada aniqlangan qiymatlardan juda katta bo'ldi. Bunday natija g'aol molekularning barcha to'qnashishlari ham samarali emasligidan dalolat beradi.

G'aol to'qnashishlar nazariyasidan hisoblab topilgan tezlik doimiysining qiymatlari tajribaviy natijalarga mos kelishi uchun, to'qnashishlarning yetarli energiyasidan tashqari, molekular to'qnashayotganda ularning ma'lum oriyentatsiyasi ham talab qilinadi. Shu sababli, Arrenius tenglamasiga sterik g'aktor r deb ataluvchi tuzatma ko'paytuvchi kiritiladi:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} e^{-\frac{V^*}{RT}} \quad (53)$$

Turli reaksiyalar uchun sterik g'aktor 10^{-6} dan 1 gacha bo'lgan keng oraliqda o'zgarib turadi. Nazariy jihatdan sterik g'aktor hozirgacha hisoblanmaganligi g'aol to'qnashishlar nazariyasining ahamiyatini kamaytiradi, chunki ushbu nazariya kimyoviy reaksiyalarning absolyut tezliklarini avvaldan aytib berish imkoniyatiga ega emas. Shunga qaramasdan, Arrenius nazariyasining g'aqatgina yuqori energiya zaxirasiga ega bo'lgan molekular ta'sirlashishi mumkin, degan asosiy holati to'g'ridir.

Molekular g'aqat to'qnashishlar natijasidagina emas, balki nur energiyasini yutish, qattiq moddalarning sirtiga adsorbilanish va kimyoviy reaksiyaning elementar aktining o'zi sodir bo'layotganda ham g'aollanishi mumkin.

G'aollanish kompleks yoki o'tar holat nazariyasi. G'aol 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. Molekular 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 $AQBD-ABQD$ reaksiya misolida tushuntiramiz. A atomi BD molekulaga V 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 potensial 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 V atomlar orasida yangi bog' o'zini namoyon qilayotgan bo'ladi. Demak o'tar holatda uchchala atom ham o'zaro bog'langan bo'lib, g'aollashgan kompleks hosil qiladi. Ushbu kompleks juda ham beqaror bo'lib, malum energiya zaxirasiga hamda aniq kong'igurasiyaga ega bo'ladi. G'aollashgan 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 g'arqli o'laroq, mavjud bo'lish vaqti juda kam bo'lganligi sababli g'aollashgan kompleksda davriy tebranishlar amalga oshishga ulgurmaydi va shuning uchun uni spektroskopik usullarda o'rganib bo'lmaydi. G'aollashgan kompleksning tebranma erkinlik darajalari soni barqaror molekulalarnikidan kichik, chunki unda reaksiya yo'li bo'yicha tebranma harakat kuzatilmaydi. Lekin g'aollashgan kompleksning ilgariharakat 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 g'aollanish energiyasini tavsig'lovchi ushbu to'siqning balandligi g'aollashgan kompleks bilan boshlang'ich moddalar orasidagi energiyalarning g'arqiga tengdir.

TOPSHIRIQLAR

Turli kimyoviy reaksiylarning molekulyarligi va reaksiya tartibini aniqlashga doir misol va masalalarni yechish.

GOMOGEN VA GETEROGEN KATALIZNAZARIYALARI

Amaliy mashg'ulotning maqsadi: Kataliz va katalizatorlar to'g'risida umumiy tushunchalarni hamda katalitik reaksiylarning mexanizmlarini o'zlashtirish.

NAZARIY QISM

"Kataliz" atamasi g'anga 1836 yilda Berselius tomonidan kiritilgan. Turli moddalar ta'sirida reaksiya tezligini oshirishni kataliz deb atashdi. Katalitik reaksiyalar tabiatda juda keng tarqalgan bo'lib, kimyoviy texnologiyada va hayotda katta ahamiyatga ega. Buning isboti sig'atida tirik organizmlarda boruvchi barcha biokimyoviy jarayonlarning tezligi alohida biologik katalizatorlar - g'ermentlar bilan boshqarilishini misol qilishimiz mumkin. Ko'p kimyoviy ishlab chiqarishlarda ham katalitik jarayonlardan g'oydalaniladi. Avval oddiy deb hisoblangan ko'pgina 91

reaksiyalar aslida ta'sirlashayotgan moddalarning tarkibida bo'lgan katalizatorlarning kam miqdori bilan tezlashtiriladi. Ko'p hollarda kimyoviy reaksiyalar reaksiyon aralashmaning tarkibida juda kam miqdorda bo'lgan suv bilan tezlashtirilishi aniqlangan. Ayrim hollarda reaksiya olib borilayotgan idishning o'zi katalizator vazig'asini bajarishi mumkin. Katalitik jarayonlar qator o'ziga xos xususiyatlarga ega. Ulardan biri katalizator miqdori bilan substrat orasida stexiometrik nisbatlarning mavjud emasligi. Jarayon davomida katalizator sarg'lanmaydi va kimyoviy jihatdan o'zgarmaydi. Lekin amalda turli yonaki jarayonlarning borishi tug'ayli katalizator, albatta, sarg'lanadi.

Katalizator qator reaksiyalarning muvozanat konstantasiga ta'sir qilmasligini termodinamik nuqtai nazardan ko'rsatish mumkin. Katalizator yangi reaksiyalarni keltirib chiqarmaydi, u g'aqat 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 qulg'ga tushgandek mos kelishi kerak. Hozirgi vaqtgacha u yoki bu jarayonda qanday moddani samarali katalizator sig'atida 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, ammiakni sintezi uchun katalizator qidirilganda 20 mingdan ko'proq moddalar sinab ko'rilgan va katalizator sig'atida tanlangan temir eng samarali ekanligini hozir ham ta'kidlab bo'lmaydi. Aksincha, texnikada qo'llanilayotgan katalizatorlar mukammallikdan juda uzoqdir. Sintetik katalizatorlar bilan g'ermentlarning katalitik xossalari solishtirishning o'zigina shunday xulosaga olib keladi, chunki g'ermentlarning xossalari tabiatning uzoq vaqt evolyusiyasi jarayonida mukammalashgani uchun, ularning katalitik g'aolligi mineral katalizatorlarning g'aolligidan o'n ming martagacha ortiqdir.

Sun'iy tayyorlangan katalizatorlarning g'aolligi yetarli darajada bo'lmaganligi sababli, ko'p reaksiyalarni yuqori haroratlarda olib borishga to'g'ri keladi, bu esa texnologik jarayonlarni qiyinlashtiradi va ishlab chiqarish xarajatlarini oshiradi. Termodinamik hisoblarning ko'rsatishicha, elementlardan ammiakni sintez qilishxona haroratida borishi mumkin. Ammo ushbu reaksiyani quyi haroratlarda yetarli darajada tezlashtiruvchi katalizator hozirgacha topilmagan. Shu sababli ammiak $500^{\circ}S$ haroratda sintez qilinadi, lekin ushbu haroratda ammiakning ko'p qismi parchalanadi ham. Ammiakning unumini oshirish uchun jarayonni yuzlab atmosg'era bosimlarda olib borishga to'g'ri keladi. Shuning uchun kataliz nazariyasining asosiy vazig'alaridan biri moddalarning katalitik xossalari oldindan aytib beruvchi va ma'lum bir reaksiya uchun optimal bo'lgan katalizatorni tanlash usullarini ishlab chiqishdan iboratdir. Katalitik reaksiyalarning turli-tumanligi katalizning umumiy nazariyasini ishlab chiqishni qiyinlashtiradi. Katalitik reaksiyalarning ko'pgina

o'ziga xoslik tomonlari katalizatorlarning ta'sirlashayotgan moddalar bilan qanday aralashma hosil qilishiga bog'liq.

Gomogen katalitik reaksiyalar gaz g'azasida va eritmalarda borishi mumkin. Bunday reaksiyalarning o'ziga xosligi jarayon tezligining katalizator konsentrasiyasiga 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 dalillarni tushuntiradi, ya'ni katalizatorning tanlab ta'sir qilishini hamda reaksiya tezligining katalizator konsentrasiyasiga 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 jug'tlarning uzilishsiz (geterolitik) boruvchi jarayonlar kiritiladi. Eg'irlarning sovunlanishi, eterig'ikasiya, polisaxaridlarning gidrolizi, izomerlanish, galloidlash, kondensasiyalanish reaksiyalari bunga misol bo'ladi. Bunday reaksiyalarda H_3O^+ va OH^- ionlari katalizator vazig'asini bajaradi.

Oksidlanish-qaytarilish katalizga elektron jug'tlarning 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 strukturasi 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 g'aollashtirish uchun ishlatiladi. Bunday jarayonni katalizator yordamida energiyani "rekuperasiya"lash deyiladi va u g'ementativ katalizga tegishlidir. O'zining kimyoviy tuzilishi bo'yicha g'ermentlar (enzimlar), oqsillar yoki oqsillarning kichik molekulari birikmalar bilan komplekslaridir. Ko'p g'ermentlarda oqsillar tashuvchi vazig'asini bajaradi, ular bilan bog'langan prostetik guruh esa katalitik g'aollikka ega bo'ladi.

G'ermentlarning ta'sir mexanizmi g'erment-substrat oraliq birikmaning hosil bo'lishi bilan bog'liq bo'lib, keyinchalik u mahsulotga aylanadi, g'erment esa o'zgarmas ko'rinishda qoladi. G'ermentlarda oqsildan iborat tashuvchining mavjudligi g'ermentativ katalizning qator o'ziga xosliklarini keltirib chiqaradi. Ulardan eng ahamiyatlisi g'ermentlarning katalitik ta'siri haroratning va muhit kislotaliligining

kichik oralig'idagina namoyon bo'lishidadir. G'ermentlarning eng yuqori g'aolligi 40-50°C haroratlar oralig'ida yotadi. 40°C dan past haroratlarda g'ermentlarning g'aolligi keskin kamayadi, 0°C ga yaqin haroratlarda g'ermentativ jarayonlar deyarli to'xtaydi. G'ermentlar g'aolligining 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 g'erment eritma pHning ma'lum oralig'ida yuqori g'aollikni namoyon qiladi. G'ermentlarning g'aolligi reaksiyon aralashmada begona qo'shimchalarning mavjudligidan 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, neg'ni va neg't mahsulotlarini qayta ishlash, ammiak olish va uni oksidlash, sulg'at 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 reaksiyani qanday g'azada sodirbo'lishi bilan bog'liq.

Sxematik ravishda quyidagi reaksiya sodir bo'layotgan bo'lsin:



Shu reaksiya katalizator ishtirokida quyidagicha amalga oshadi:

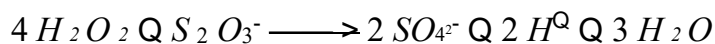


bunda K - katalizator. (b) va (v) reaksiyalarning tezligi (a) reaksiyasining tezligidan katta bo'ladi. Bu g'arq, asosan, ishtirok etayotgan katalizatorning g'aolligiga bog'liq.

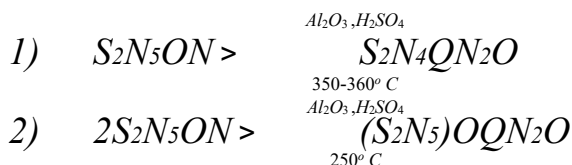
Katalizatorlarda tanlovchanlik (selektivlik) mavjud bo'lib, biror reaksiyani tezlatgan katalizator boshqa reaksiyaga ta'sir etmasligi mumkin yoki tezligi past bo'ladi. Agarda biror reaksiyaning tezligiga bir necha katalizator ta'sir eta olsa, bu ta'sirlanish turli usulda bo'lishi mumkin. Masalan, tiosulg'atning yod ionini ishtirokida vodorod peroksid bilan oksidlanish reaksiyasi tetrationsat hosil bo'lishi bilan boradi:

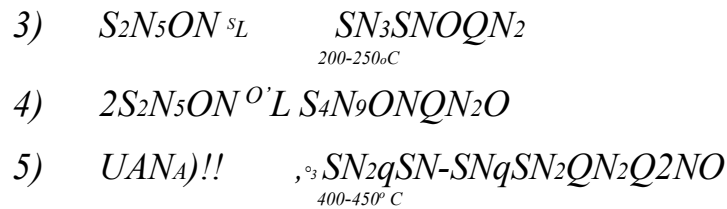


Agarda shu reaksiyani yod ionini o'rniga molibdat kislotasi ishtirokida olib borilsa, sulg'at hosil bo'ladi:



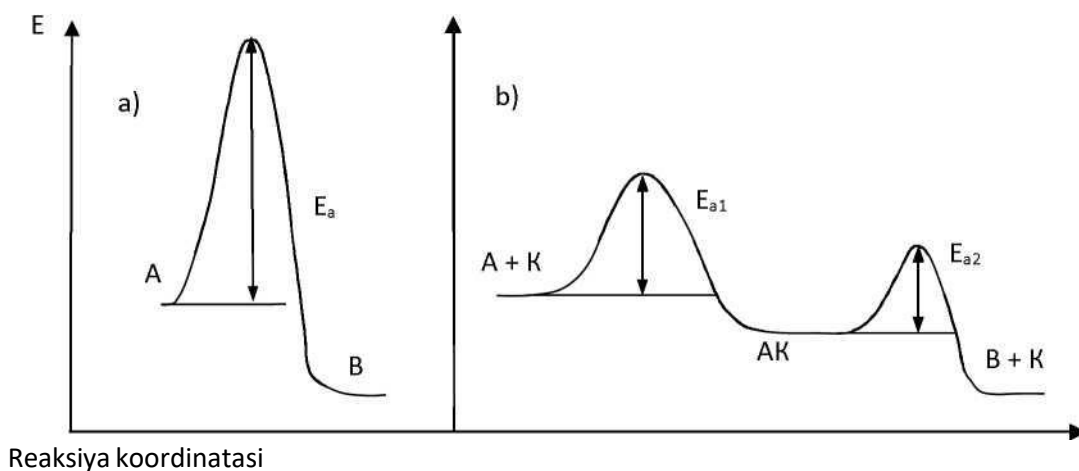
Reaksiya sharoiti va katalizator turini o'zgartirish orqali etil spirtidan turli mahsulotlar olish mumkin:





Katalizatorlar yordamida boradigan reaksiyalar tezliklarining oshishi, asosan, reaksiya uchun olingan moddalar g'aollanish energiyalarining kamayishi bilan bog'liq. Masalan, katalizatorsiz sodir bo'ladigan reaksiyalarda, o'rtacha qilib olinganda, g'aollanish energiyasi 125-190 kJG'mol ni tashkil etsa, katalitik reaksiyalarda bu kattalik 65-125 kJG'mol ga teng, g'ermentativ reaksiyalarda esa undan ham kam, 34-50 kJG'mol ni tashkil etadi.

Katalitik reaksiyalarda reaksiya sodir bo'lishi uchun zarur bo'lgan g'aollanish energiyasini ig'odalovchi energiya g'ovining o'zgarishi 18-rasmda ko'rsatilgan.



18-rasm. Kimyoviy reaksiyaning energetik diagrammasi:
a) katalizator ishtirokisiz; b) katalizator ishtirokida.

Rasmdan ko'rinib turibdiki, katalizatorsiz sodir bo'layotgan $A \rightarrow B$ reaksiyaning g'aollanish energiyasi Y_e (a) katalizator ishtirokida borayotgan $A \rightarrow K \rightarrow AK$ (K -katalizator) va $AK \rightarrow B \rightarrow B + K$ reaksiyalarining g'aollanish energiyalari Y_{e1} va Y_{e2} (b) larning yig'indisidan katta ($Y_e > Y_{e1} + Y_{e2}$) bo'lganligi sababli, (a) reaksiyaga qaraganda (b) reaksiyaning tezligi yuqori bo'ladi. Agarda katalizator ishtirokidagi reaksiya uchun $Y_{e1} + Y_{e2} < Y_e$ deb qaralsa, $Y_e > Y_{e1} + Y_{e2}$ ekanligini ko'rish mumkin. (a)

reaksiya uchun reaksiyaning tezlik doimiysi

$$k_1 q A e^{-E_a/RT} \quad (1)$$

tenglamasi orqali ig'odalanishini hisobga olsak

$$k_1 q k_2 q A e^{-E_a/RT} \quad (2)$$

tengligi hosil bo'ladi.

(a) va (b) reaksiyalari sodir bo'lganda, entropiya o'zgarishi katta

bo'lmaganligi sababli, $A - A_i$ deb qarab, (1) va (2) lardan

$$k = \frac{k_1}{k_2} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3)$$

nisbatni olish mumkin. (3) tenglama katalizator ishtirokida reaksiya tezligi qanchaga oshayotganini ko'rsatadi. (3) dan ko'rinib turibdiki, katalizator ishtirokidagi reaksiya bosqichlari g'aollanish energiyalari yig'indisi katalizator ishtirokisiz g'aollanish 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 g'ermentativ katalizlar. Biz keyingi bo'limlarda gomogen va geterogen katalizlar ustida to'xtab o'tamiz.

Geterogen kataliz nazariyalari

Adsorbilanish nazariyalari. Oraliq birikmalar nazariyasi. Geterogen katalitik jarayonning zarur sharti ta'sirlashayotgan moddalardan hyech bo'lmasa bittasining adsorbilanishidir. Shuning uchun reaksiyani katalitik tezlashishining sababi adsorbilanish deb taxmin qilindi. Adsorbilanish natijasida esa, katalizator sirtida ta'sirlashayotgan moddalarning konsentrasiyasi ortadi va massalar ta'siri qonuniga binoan reaksiya tezlashishi kerak. Ammo bunday tushuntirish tajribaga mos kelmadi, chunki ta'sirlashayotgan moddalar konsentrasiyasining ortishiga qaraganda reaksiya tezligi katalizator ta'sirida juda ham ko'p marotaba ortib ketadi. Bundan tashqari ko'p adsorbentlar katalitik g'aollikka ega emas. Bularning hammasi ta'sirlashayotgan moddalarning adsorbilanishi katalitik jarayon borishining yetarli sharti emasligidan dalolat beradi.

Keyinchalik ta'sirlashayotgan moddalarning g'aqat g'aol adsorbilanishi 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'sirlashyotgan moddalarning biri bilan g'azaviy oraliq birikma hosil qiladi, u esa keyinchalik boshqa moddalar bilan ta'sirlashadi va bunda katalizator kimyoviy o'zgaruvchani ajralib chiqadi, deb taxmin qilingan. Keyinroq geterogen katalizda g'azaviy 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 xossalarni oldindan aytib berish imkoniyati borligi oraliq birikmalar nazariyasining amaliy jixatdan juda muhim tomonidir. Ushbu nazariya asosida qanday moddalar orasida ma'lum jarayon uchun g'aol 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 g'aol katalizator bo'lishi kerakligi

ko'rinib turibdi. Bunday talablarga o'zgaruvchan valentli metall oksidlari javob beradi va ular oksidlanish jarayonlarida katalizator sig'atida keng qo'llaniladi.

Gidratlash reaksiyalarining 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 ($AlCl_3$, $G'eCl_3$ 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 g'aolligi 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 aytilgan va Balandin tomonidan rivojlantirilgan qarashlarga binoan, g'aol 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 molekulari bitta atomda emas, balki birdaniga multiplet tarkibiga kiruvchi bir nechta atomda adsorbilanadi. Bunda ta'sirlashayotgan moddalar molekularidagi valent bog'lar deg'ormasiyalanadi va ta'sirlashayotgan sirt bilan kimyoviy sorbilangan multiplet kompleks hosil bo'ladi. Uning parchalanishi reaksiya mahsulotlari hosil bo'lishiga olib keladi.

Multiplet adsorbilanish g'aqat katalizator kristall panjarasining qo'shni atomlari orasidagi masog'a ta'sirlashayotgan moddalar molekulasining uzunligiga mos kelgandagina hosil bo'lishi mumkin (geometrik mos kelish prinsipi). G'aqat shu holdagina molekula multipletdagi ikkita qo'shni atomlarga kimyoviy sorbilanishi va natijada undagi kimyoviy bog'ning deg'ormasiyalanishiga 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 deyiladigan ushbu qismi multipletdagi atomlarning shakliga va ular orasidagi masog'aga geometrik jihatdan mos kelishi kerak.

Multipletning strukturasi bog'liq ravishda bitta molekulaning 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.

G'aol ansambllar nazariyasi. 1939 yilda Kobozev katalizning yangi nazariyasini rivojlantirdi. Ushbu nazariya katalitik g'aol material inert tashuvchi sirtida taqsimlangan va adsorbilanuvchi katalizatorlar deb nom olgan katalizatorlarning xossalari o'rganish natijasida vujudga kelgan. Inert tashuvchining sirti kam miqdorda qoplanganda, ushbu komponent alohida atomlar ko'rinishida joylashishi mumkin (amorg' g'aza sig'atida). Bunday adsorbilanuvchi katalizatorlar qator o'ziga xosliklarga ega. Masalan, katalizator mahsuldorligini tashuvchi sirtining g'aol material bilan qoplanish darajasiga bog'liqligi ma'lum qiymatda maksimumdan o'tadi. Katalizatorning solishtirma g'aolliqi qoplanish darajasi ortishi bilan eksponensial ko'rinishda kamayadi yoki maksimal qoplanish darajasida maksimumga ega bo'ladi. Adsorbilanuvchi katalizatorlarning o'ziga xosliklarini tushuntirish maqsadida g'aol ansambllar nazariyasi taklig' qilingan. Ushbu nazariya quyidagi taxminlarga asoslangan:

-katalizatorning g'aol markazi atomlarning assosiatlaridan iborat bo'lib, g'aol ansambl deyiladi;

-inert tashuvchi blokli strukturaga ega, ya'ni ozod migrasiya sohalarining to'plamidan iborat bo'lib, ular bir-biridan geometrik yoki energetik to'siqlar bilan ajratilgan bo'ladi. Katalitik g'aol materialning atomlari ushbu sohalarning har birida ozod migrasiyalanadi 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 g'aolliqi eng katta bo'ladi. G'aol ansambllar nazariyasi tajribaviy ma'lumotlar asosida g'aol ansamblidagi atomlar sonini, migrasiyalanuvchi yacheykaning o'lchamlarini, sirt birligidagi g'aol ansambllar sonini va bitta g'aol 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 g'aol bo'ladi. Ayrim hollarda ikki yoki uch xildagi ansambllar katalitik g'aol 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 adsorbilanish qavatida boruvchi oksidlanish-qaytarilish jarayonlarida qatnashishi mumkinligiga e'tibor bergan. Misol uchun, vodorodning platinada katalitik oksidlanishini ko'rib chiqamiz. Gaz g'azasida $2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$ reaksiyasi sekin boradi, chunki ushbu reaksiyaning ketishi boshlang'ich moddalar molekularidagi bog'larning uzilishini, ya'ni ma'lum energetik to'siqni yengishni talab qiladi. Metallning sirtida adsorbilanganda 98

molekulalar ionlanishi mumkin. Kislorod metallning sirt qavatidagi ozod elektronini tortib, O^- ioniga aylanadi, metallning o'zi musbat zaryadlanib qoladi va adsorbilanayotgan vodorod molekulalaridan elektronni tortib oladi. Ko'rsatilgan jarayonlarda katalizator elektronlarning donori yoki akseptori bo'lib xizmat qiladi. Uning sirtida adsorbilangan zarrachalar ionlanadi. Sirt bo'yicha migrasiyalanib, qarama-qarshi zaryadlangan ionlar bir-biri bilan oson ta'sirlashadi. Ma'lumki, bunday jarayonlarning g'aollanish energiyasi katta emas.

Keyinchalik Roginskiy, Volkenshteyn va boshqalar tomonidan rivoj- lantirilgan elektron nazariyalarda katalitik ta'sirni elektron-larning ta'sirlashayotgan sirtan chiqish ishi hamda atomlarning bo'sh d -qobug'lari bilan bog'lashgan. Ko'p hollarda haqiqatan ham qotishmalarning katalitik g'aolligi bilan ulardagi d -qobug'larning to'lish darajasi orasida bog'liqlik o'rganilgan. Shunday qilib, sirtidagi g'aol 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 reaksiya-larning zanjir mexanizmi haqidagi nazariyani Semenov va Voyevodskiylar taklig' qilgan. Ularning g'ikricha, qattiq jismning sirti doimo moyil-likning erkin birliklariga ega va shuning uchun unga poliradikal kabi qarash mumkin. Radikallar, odatda, juda katta reaksiya qobiliyatga ega va kimyoviy o'zgarishlarda regenerasiyalanishi 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 adsorbilangan molekula bilan ta'sirlashib, reaksiya mahsulotini hosil qiladi, bunda sirt qavatidagi moyillikning erkin birligi regenerasiyalanadi.

Geterogen katalitik jarayonlarda g'aqat radikal zanjirlar emas, balki energetik zanjirlar ham rivojlanishi mumkin. Gomogen sistemalarda molekulalarning harakatchanligi katta bo'lganligi sababli, energetik zanjirlar rivojlanishining ehtimolligi juda kam. Qattiq jism sirtida zarrachalarning harakatchanligi ancha kichik, shuning uchun g'aol markaz reaksiyaning elementar aktidagi energiyani yig'ishi mumkin, u esa adsorbilangan molekulalarni qo'shimcha g'aollantirishga ketadi. Shunday qilib, boshlang'ich katalitik akt keyingi aktning amalga oshishini osonlashtiradi. Energiyaning bunday rekuperasiyasi sirtida ortiqcha energiyaga ega bo'lgan nomuvozanat strukturalarning hosil bo'lishi bilan bog'liq. Yuqorida ta'kidlaganimizdek, bunday jarayon ko'proq g'ermentativ katalizga tegishlidir. Katalizatorning energiyani vaqtinchalik akkumulyasiya qilishi natijasida kimyoviy reaksiya davomida uning sirtida g'aol 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 g'aqat ozod radikallarni

yetkazib beradi, jarayonning o'zi esa gomogen ravishda boradi. Katalitik jarayonlarning geterogen-gomogen mexanizmi ko'p hollarda tajribaviy tasdiqlangan.

MUHOKAMAGA QO'YILADIGAN MAVZULAR

Katalizator xossalari

Katalizatorlarning reaksiya tezligiga ta'siri ularning bir qator xususiyatlariga bog'liq bo'lib, ular quyidagilardan iborat: g'aolligi, selektivligi (tanlab ta'sir etishi), unumdorligi, solishtirma sirti, regenerasiyalanishi.

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 dig'g'uziyalanishi va katalizator qatlamidan o'tish jarayonlari uning o'lchamlariga bog'liqdir. Katalizatorlarning ayni keltirilgan xususiyatlarini qisqacha ko'rib chiqamiz.

Katalizator g'aolligi, "Kataliz" bobining kirish qismida keltirganimizdek, katalizator ishtirokida reaksiya tezligining nisbiy ortishi bo'lib, quyidagicha ig'odalanadi:

$$k q V_K G' V \quad \text{va} \quad V_K q \frac{1}{k} \quad (4)$$

bunda: V_K - katalizator g'aolligi; V , k va k - mos ravishda katalizator ishtirokida va katalizatorsiz reaksiyalar tezligi va tezlik doimiylari.

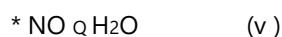
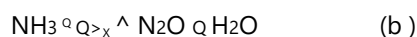
Katalizatorlarni o'zaro taqqoslashda ularning solishtirma g'aolli-gidan g'oydalaniladi. Gomogen katalizda sirt g'aolligi o'rniga katalizatorning konsentrasiya birligi orqali ig'odilangan reaksiya tezligi qo'llanilsa, geterogen katalizda berilgan haroratda katalizator sirt birligiga mos keluvchi reaksiya tezligi qo'llaniladi.

Katalizatorsiz va katalizator ishtirokidagi reaksiyalar uchun Arrhenius tenglamalari $k q A e^{-EG' RT}$ va $k_k q A e^{-EkIRT}$ ko'rinishlarga ega bo'lishidan va (4) dan

$$V_K q e^{-ERT} \quad (5)$$

ekanligini ko'ramiz, bunda AE -katalizatorsiz va katalizator ishtirokidagi reaksiyalar g'aollanish energiyalarining o'zgarishi.

Katalizator selektivligi (S_k) uning ta'sir etish yo'nalishi bilan tavsig'lanadi, ya'ni selektiv katalizator mumkin bo'lgan bir necha xil yo'nalishdagi reaksiyalardan bittasini tezlashtiradi. Masalan, ammiakning oksidlanishi uch xil yo'nalishda borishi mumkin:



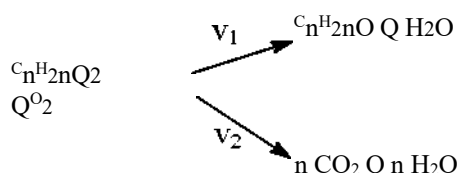
Agarda shu jarayon platina ishtirokida olib borilsa, g'aqat (v) reaksiya sodir bo'ladi. Qolgan reaksiyalar ayni sharoitda sodir bo'lmaydi.

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:

$$\frac{S_K q_{m_i} \cdot 100}{X_m} \quad (6)$$

bunda: m_i - asosiy mahsulot massasi; E_m - 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 yg'indisiga nisbati bilan o'lchanadi. Masalan, quyidagi sxematik reaksiyalarni

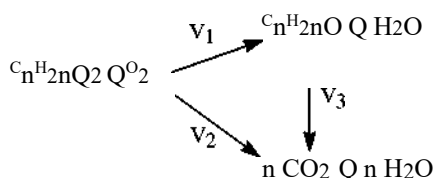


olaylik:

bunda: A - asosiy mahsulot, V - qo'shimcha mahsulot. Natijada selektivlik quyidagicha ig'odalanadi:

(7)

Agarda asosiy mahsulot quyidagi sxema bo'yicha qo'shimcha mahsulotga



aylansa, ya'ni:

bo'lsa, selektivlik quyidagicha ig'odalanadi:

$$S_K q \quad (8)$$

Katalizator unumdorligi reaktorga joylangan l kg katalizatorning l soat ishlashi davomida hosil bo'ladigan mahsulot unumi (kg) bilan ig'odalanadi. Agar reaktorga yuklangan (kg) yoki $V_K(m^3)$ katalizator l soat davomida $M_m(kg)$ yoki $V_M(m^3)$ mahsulot hosil qilsa, katalizatorning unumdorligi quyidagiga ig'odalanadi:

$$V_C q M_m G' t \quad \text{yoki} \quad V_C q V_m G' t V_K \quad (9)$$

bunda V_C - katalizatorning solishtirma hajmi.

Katalizatorning ingibirlanishi va regenerasiyasi

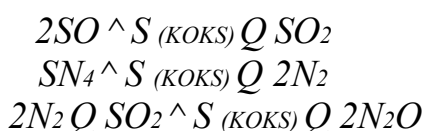
Geterogen katalizda qo'llaniladigan qattiq holdagi katalizator-larning ingibirlanishi ikki xil - g'izikaviy va kimyoviy bo'lishi mumkin.

G'izikaviy ingibirlanishga katalizator g'ovaklarini berkilib qolishi, solishtirma

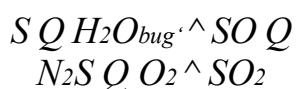
sirt yoki g'aza solishtirma g'aolligining kamayishi (masalan, katalizator sirtiga qoplangan modda miqdorining kamayishi va kuyishi) kiradi.

Kimyoviy ingibirlanishlardan biri xomashyo tarkibidagi katalitik zaharlarni katalizator sirtiga adsorbilanishidir. Bu ingibirlanish qaytar jarayon bo'lib, xomashyo tarkibidagi katalitik zaharlardan tozalash orqali uning oldini olish mumkin. Masalan, neg'ning hidini yo'qotish jarayonida nikel, platina, palladiy va boshqa metallarga 0,4-1,0 % atrog'ida alyuminiy oksidi, seolitlar va boshqa moddalar shimdirilgan holda ishlatiladi. Bu moddalar oltingugurtli organik moddalar ta'siriga sezgir bo'lib, ularning ta'sirida katalizatorning g'aolligi 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 g'aolligi kamaygan katalizatorning sirtida hosil bo'lgan koksni yuvish yoki yoqish orqali qayta tiklanadi:



Ba'zi hollarda katalizatorlarning regenerasiyasida kislota, ishqor va turli erituvchilardan ham g'oydalaniladi. Zaharlangan qimmatbaho metal-larni esa, suyuqlantirib tozalanadi.

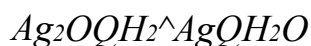
TOPSHIRIQLAR

Katalizatorlarni tayyorlash

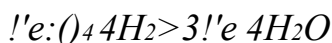
Gomogen katalizda ishlatiladigan katalizatorlar maxsus usullar bilan tayyorlanmaydi. Geterogen katalizda qo'llaniladigan katalizatorlar maxsus tayyorlanadi. Bunda ularning g'izikaviy va kimyoviy xossalari, tannarxi va mahalliy xomashyoligi kabi omillar e'tiborga olinadi. Katalizatorlarning g'aolligi, 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 katalizatorlari quyidagi usullarda olinadi:

1. Metall oksidlari o'zakka shimdiriladi va azot bilan suyultirilgan vodorod ta'sirida metallgacha qaytariladi:



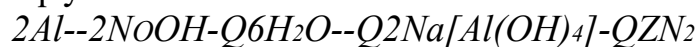
2. Ammiak sintezida ishlatiladigan temir katalizatorini olish uchun yuqori harorat va bosimda $G'e_3O_4$ dan tabletka tayyorlanadi va u qaytariladi:



1. Nodir metallar sim, to'r yoki yupqa gazlama holida qo'llaniladi.

2. Arzon metallning sirti galvanik usulda katalizator vazig'asini bajaruvchi nodir metallning yupqa qatlami bilan qoplanadi.

3. 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 g'aolligini, selektivligini va ishlash vaqtini ancha oshiradi. Bunday moddalar g'aollashtirgichlar 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, g'enolni gidrogenlab siklogeksanol olishda ishlatiladigan nikel katalizatori 20% li soda eritmasi bilan g'aollashtiriladi.

2-tur promotorlar esa, kam miqdorda ham yaxshi natija beradi. Masalan, vodorod peroksidni parchalanishining katalizatori 98%o $G'eg'Or$ 2%o Al_2O_3 dan iborat bo'lishi mumkin.

Har ikkala tur promotorlarning kritik konsentrasiyalari mavjud.

Umuman olganda, promotorlar ta'sirida katalizatorlar g'aolligining oshishi g'aollanish energiyasining kamayishi, solishtirma sirtning o'zgarishi va g'aol markazlar sonining ko'payishi bilan bog'liqdir.

Katalizator zaharlari. Katalizatorlar ba'zi moddalar ta'sirida o'z g'aolligini 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 g'aol 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 desorbilanmaydi. Bunda katalizator g'aolligini tiklash uchun sirtida hosil bo'lgan birikmalar parchalanishi kerak.

“Kimyoviy kinetika” bobini o'zlashtirilganlik darajasini tekshirish uchun savollar

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 dig'g' erensial usullari qanday usullar?
6. lgK 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 g'aollanish energiyasini hisoblang.
12. Reaksiya tezligi logarifmining teskari harorat bilan bog'liqlik grafigi qanday ko'rinishga ega bo'ladi?
13. Reaksiyaning tajribaviy g'aollanish energiyasi nima?
14. Agar 293K da reaksiya 2 soat davom etsa, shu reaksiya 15 minutda tugashi uchun, Vant-Gog'g' qoidasiga ko'ra, harorat nechaga teng bo'lishi kerak? Reaksiyaning harorat koefitsiyenti 3 ga teng.
15. Birinchi reaksiyaning g'aollanish energiyasi ikkinchi reaksiya-nikidan 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. G'aollanish energiyasini hisoblash uchun qanday tajribaviy qiy-matlar kerak?
17. Zanjir reaksiyalar va ularning turlari.
18. Zanjir reaksiyalarning tezligi va tezlik tenglamasi.
19. Tarmoqlangan zanjir reaksiyalarda g'aol markazning hosil bo'lish miqdori nimaga bog'liq?
20. Tarmoqlangan zanjir reaksiyalari.
21. G'otokimyoviy reaksiyalarning turlarini ko'rsating.
22. G'otokimyoviy reaksiyalarda muhit qatlamiga tushayotgan nurjadalligining reaksiya unumiga bog'liqligi.
23. G'otokimyoviy reaksiyalarning sing'lari.
24. G'oto qayta guruhlanish reaksiyalari.
25. G'otosensibillanish reaksiyalari.
26. Parallel va konsekutiv reaksiyalar.
27. G'aollashgan komplekslar nazariyasi.
28. G'aol 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 ig'odalovchi kinetik egrilar.
34. Geterogen sistemalardagi reaksiyalar kinetikasining o'ziga hos to-monlari qanday?
35. Kimyoviy reaksiyaning limitlovchi bosqichi tushunchasi.
36. Geterogen jarayonlarning dig'g'uzion mexanizmi.
37. Kinetik sohada boruvchi reaksiyalar.
38. Gomogen katalizatorlarning reaksiya tezligini oshirishdagi ta'sirining mohiyati nimada?

39. Gomogen katalitik reaksiya tezligi gomogen katalizatorning reaksiyadagi boshlang'ich konsentrasiyasiga bog'liqmi?
40. Gomogen katalitik reaksiyalarning qanday turlari mavjud?
41. Kislota-asosli gomogen katalitik reaksiyalarning sing'lanishini keltiring.
42. Maxsus kislotali katalizda katalizator sig'atida qanday moddalar qo'llaniladi?
43. Umumiy asosli katalizda katalizator sig'atida qanday moddalar qo'llaniladi?
44. Oksidlanish-qaytarilish gomogen katalitik reaksiyalar mexanizmining mohiyati nimada?
45. Gomogen katalizning geterogen katalizdan asosiy g'arqi nimada?
46. Gomogen reaksiyada oraliq modda deganda nimani tushuniladi?
47. Geterogen kataliz deb qanday katalizga aytiladi?
48. Geterogen katalizning qanday turlari mavjud?
49. Geterogen katalizda kimyoviy sorbilanish roli qanday bo'ladi?
50. Geterogen katalizatorlarni tayyorlashning qanday usullari mavjud?
51. Katalizatorlarning muhim xususiyatlari nimalardan iborat?
52. Katalizatorlarning solishtirma sirt yuzasi deganda nimani tushunasiz?
53. G'ermentativ katalizda energiya rekuperasiyasi.
54. G'ermentativ katalizning mexanizmi.
55. Katalizator reaksiyaning muvozanat konstantasiga qanday ta'sir ko'rsatadi?
56. Katalizator reaksiyaning tezlik konstantasiga qanday ta'sir ko'rsatadi?
57. Gomogen katalitik reaksiyalarni oraliq birikmalar nazariyasi orqali tushuntiring.
58. Zanjir reaksiyalarida katalizatorning roli qanday?
59. Eritmalardagi gomogen-katalitik reaksiyalarning mexanizmlarini tushuntiring.
60. Geterogen kataliz qanday bosqichlardan iborat?
61. Geterogen katalizning qanday nazariyalari bor?
63. Katalizning multipllet nazariyasi.
64. G'aol ansambllar nazariyasi.
65. Katalizning elektron nazariyasi.
66. Katalizning zanjir nazariyasi.
67. Katalizatorlarga qo'yiladigan talablar.
68. Katalizatorning ingibirlanishi va regenerasiyasi.
69. Katalizatorlarni tayyorlash usullari.
70. Promotorlar. Katalizator zaharlari.

4- AMALIY MASHG'ULOT. STATISTIK TERMODINAMIKA.

1. Entropiya va sistema [^]olatining tartibsizligi

Termodinamikaning ikkinchi konuni sistemaning kadaydir S xossasi borligini va u issiklik almashinishi xamda ushbu issiklik almashi-nishidagi dQ harorat bilan boG'likligini ta'kidlaydi: $dS > -$ (III.1)

yoki issiklik almashinishi bo'lmagan xolda izolyatsiyalangan sistemalar uchun

$$dS > 0 \quad (\text{Sh.2})$$

Ma'lumki, S xossani Klao'zius entropiya deb atadi. Yukoridagi tenglamalar ham Klao'zius tomonidan taklif kilingan bo'lib, ikkinchi konunning matematik kurinishidir. Ushbu tenglamalar kaytar muvozanat jarayonlar uchun entropiyaning ortishi keltirilgan issiklikka tengligini va nomuvozanat jarayonlar uchun undan kattaligini ifodalaydi.

Shunday kilib, entropiya bir tarafdin issiklik almashinishi bilan, ikkinchi tarafdin esa kaytmaslik bilan boG'lik bo'lgan xossa. Mana shunda entropiyaning dualistik tabiati kurinadi, bu esa ushbu juda muhim termodinamik funksiyaning fizik ma'nosini tushinishni kiyinlashtiradi. Xuddi shu dualistik tabiat entropiyani tushinishga ham yordam beradi, ammo Klao'ziusning klassik nuktai nazaridan emas, balki keyin rivojlantirilgan molekular-statistik nuktai nazardan.

Entropiyaning dualistik tabiatini materiyaning atom-molekular to'zilishi hakidagi tasavvurlardan foydalanib, sistemaning holatini uni tashkil kilgan zarrachalarning harakati yoki holatining tartibsizligi nuktai nazaridan karash orkali tushinsa bo'ladi.

Ideal tartiblangan molekular strukturaga toza modda to'g'ri to'zilgan kristallining (masalan, kadaydir metallning) absolyut nol haroratdagi namunasi misol bo'la oladi. Ma'lumki, bunday kristallda atomlar (yoki molekularlar) kristall panjaraning tugunlarida joylashadi va ular atrofida "nolinchi energiya"da bir xil tebranma harakatlar kiladi. Plank bo'yicha (termodinamikaning uchinchi konuni) bunday kristallning entropiyasi nolga tengligini muhokama kilganmiz. Jism issiklik yutib kiziganda ideal tartiblilik bo'ziladi. Mu'tadil kizdirilganda tartiblilikning bo'zilishi turli energiyalarda tebranayotgan zarrachalarning kupayishida ifodalanadi. Ammo zarrachalarning panjara tugunlaridagi urtacha holati hamon saklanib koladi. Jismning kizdirilishi bilan boG'lik bo'lgan tartiblilikning bo'zilishi yoki tartibsizlikning ortishi uning entropiyasi ortishiga olib

keladi: $A S q \int C \text{---} \quad (0^T) \quad (\text{Sh.3})$

bu yerda S - issiklik sigimi.

K,attik jism-suyuklik va suyuklik-buG' fazaviy utishlari kristall strukturaning bo'zilishi (suyuklanish) va buG'lanish jarayonida kuchsiz ta'sirlashuvchi xaotik harakatlanuvchi zarrachalarning hosil bo'lishi bilan boG'lik bo'lib, bunda izotermik

entropiyasining keskin ortishi kuzatiladi:

$$\frac{AN-}{AS T_{suyukl.}} \quad \text{va} \quad \frac{AN.}{AS_{\delta ysn} q_{bugl.}} \quad (\text{III.4})$$

ravishda issiklik yutilishi va modda

AS ning qiymati eng tartibsiz xaotiklashgan agregat holat bo'lgan buG' yoki gaz holatida ayniksa katta bo'ladi.

Shunday kilib, sistema yutgan issiklik, uni molekular holati tartibsizligining kupayishi va entropiyaning ortishi urtasida o'zviy boG'liklik borligi hakida tasavvur paydo bo'ladi. Yukorida keltirilgan barcha jarayonlar muvozanat sharoitida ham utkazilishi mumkin, shu sababli ular uchun (III.1) munosabat tenglik belgisi bilan kullanilishi mumkin.

Ammo (III.2) ifodaga binoan sistema entropiyasining ortishi nomuvozanat jarayon borishida issiklik almashinishsiz ham ko'zatilishi mumkin. Har kandy nomuvozanat kaytmas jarayonda kandydir tartibli energiya turi tartibsiz xaotik energiyaga, molekularning issiklik harakatiga aylanadi (lekin ushbu tartibli energiya kaytar ish bajarib, energiyaning boshka tartibli kurinishiga ham utishi mumkin). Demak, kaytmas jarayonda molekular xaos, ya'ni sistema molekular holatining tartibsizligi ortadi.

Shunday kilib, sistema molekular holati tartibsizligining ortishi bilan (ushbu tartibsizlik issiklik yutilishi yoki tartibli energiyaning issiklikka aylanishi bilan boG'lik bo'lishidan kat'iy nazar) parallel ravishda sistemaning entropiyasi ham ortadi. Demak, entropiyaga sistema molekular holati tartibsizligining sifat jihatdan ulchovi deb karashimiz mumkin. Shunday kilib, molekular sistemaning asosiy termodinamik xossalaridan biri bo'lmish entropiya sistemani tashkil kilgan zarrachalarning mikroskopik tavsiflari bilan boG'lik ekan.

2. Makro- va mikroholatlar xamda termodinamik extimollik. Fazaviy fazo tushunchasi

Statistik termodinamika yordamida turli moddalarning asosiy termodinamik funksiyalarini (issiklik sisimi, U , S , G , G' va boshkalar) hisoblash usullari ishlab chikarilganligi sababli, kimyoviy termodinamika uchun statistik termodinamikaning ahamiyati juda kattadir. Aslida esa, statistik termodinamika umumiy kimyoviy termodinamikaning bo'limlariga kirmaydi. U statistik fizika (mexanika) konunlariga asoslangan bo'lib, statistik usullar yordamida rivojlanadi.

Termodinamikaning birinchi konuni kup zarrachalardan iborat sistemalarga ham, kam zarrachalardan iborat sistemalarga ham tadbik etiladi. Ikkinchi konun esa, statistik tabiatga ega bo'lib, fakat kup zarrachalardan iborat sistemalargagina tadbik kilinishi mumkin. Termodinamikaning ikkinchi konunida statistik tabiat borligini XIX asrning oxirida Bolsman va Gibbslar aytgan. Termodinamikaning asosiy parametrlari bo'lgan harorat bilan bosim statistik tabiatga ega. Masalan, avval ta'kidlaganimizdek, harorat gaz molekulari ilgarilanma harakatining urtacha kinetik energiyasiga boG'lik. Tashki sharoitlar o'zgaras bo'lganda harorat doimiy bo'lib koladi, bu esa molekularning tezliklar bo'yicha statsionar taksimlanganligi bilan boG'lik, ammo bunda ayrim molekular turli tezliklarga ega bo'ladi. Xuddi shunday, molekularning idish devorlariga urilish effektlarining yisindisi gazning bosimini beradi.

Gazning hajmi va zichligi statistik xususiyatga ega bo'lgan kattaliklar, ya'ni harorat va bosimga boG'lik. Eng asosiy termodinamik funksiyalar - entalpiya, entropiya, Gibbs va Gelmgols energiyalari, ichki energiya va

boshkalar xam statistik kattaliklar, ya'ni harorat, bosim va xajmlar bilan o'zviy bo'lgan.

Termodinamikaning ikkinchi konuniga binoan, barcha o'z-o'zidan boruvchi kaytmas jarayonlar izolyatsiyalangan sistemalarda entropiyaning ortishi bilan sodir bo'ladi. Buni Bolsman yaxshi tushuntirib bergan: termodinamikaning ikkinchi konuni har kandy izolyatsiyalangan sistemaning extimoli kam xolatlardan extimoli kattarak xolatlarga tabiiy xolda utishining natijasini kursatadi va makrosistemalar uchun kattarak aniklikka ega bo'lgan statistik konundir. Katta sonli zarrachalardan iborat sistemalar extimollik nazariyasi yordamida yaxshi ifodalanadi.

Kam sonli zarrachalardan iborat sistemalarga termodinamikaning ikkinchi konunini kullab bo'lmaslikning sababi, bunday sistemalarda issiklik va ish tushunchalari orasidagi fark yukolib ketadi. Shu bilan birga, termodinamikaning ikkinchi konuniga asoslanib, jarayonning ma'lum tomonga yo'nalishini ta'kidlab bo'lmay koladi va yo'nalishlardan birining mutlako mumkin emasligi xakidagi xulosa karama-karshi yo'nalishlarning nisbiy extimoliligini baxolashga o'zgartiriladi. Nixoyat, molekulalarning soni juda kam bo'lgan xolda jarayonning ikkala yo'nalishi xam barobar imkoniyatga ega bo'lib koladi. Aloxida molekulalarning mexanik harakati kaytar bo'lib, ma'lum yo'nalishga ega emas. Ushbu fikrlarni kuyidagi tajribada kursatish mumkin.

Uchta kutining birinchisida 1 dan 40 gacha rakamlar yozilgan taxtachalar, ikkinchisida xuddi shunday rakamlangan sharchalar solingan va uchinchii kuti bush bo'lsin. Birinchi kutidan tasodifiy ravishda kandydir taxtacha olinadi, uning rakami yoziladi va taxtacha kaytadan kutiga solib kuyiladi. Sungra ikkinchi kutidan xuddi shunday rakamli shar olinadi va uni uchinchii kutiga solinadi. Birinchi kutidan taxtachalar birin-ketin olinib rakami yozib boriladi va bir vaktning o'zida ikkinchi kutidan uchinchisiga ushbu rakamli sharchalar utkaziladi. Agar sharchalar avval ikkinchi kutidan uchinchiga utib kolgan bo'lsa, orkaga kaytariladi. Bunday tajriba o'zok vakt davomida utkazilsa, ikkinchi va uchinchii kutilardagi sharchalarning soni o'zaro yakinlashib boradi va ma'lum vaktan sung tenglashadi.

Tajriba yana davom ettirilsa, kutilardagi sharchalar sonining ayirmasi yana noldan farkli bo'lib koladi va nolga yakin bo'lgan kichik kiymatlar chegarasida o'zgarib turadi. Ushbu fark ortishining imkoniyati xam saklanib koladi, ammo katta fark uchun bunday extimollik keskin kamayib ketadi.

Yukoridagi tajriba berilgan xajmda sistema molekulalarining teng taksimlanish xolatidan chetlanishi albatta sodir bo'lishini xam kursatadi. Egallab turgan xajmning aloxida kismlarida molekulalarning teng taksimlanishi vaktbo'yicha urtacha tarzda amalga oshadi. Vaktning har bir onida, molekulalarning xaotik harakati natijasida xajmning bir kismlarida konsentratsiyalarning vaktincha ortishi, boshka kismlarida esa, kamayishi sodir bo'ladi.

Ma'lum termodinamik parametrlar bilan tavsiflanuvchi ko'zatilayot-gan makroskopik xolat molekulalarning turli taksimlanishida mavjud bo'lishi 108 mumkin, ya'ni ushbu makroskopik xolat turli mikroxolatlar orkali amalga oshadi. Demak, har kandy sistemaning xolatini ikki xil ifodalash mumkin:

- T , r , V va boshka tugridai-tugri ulchanadigan kattaliklarning kiymatlarini kursatgan xolda moddaning makroxolatini tavsiflash;

-moddaning har bir zarrachasi xossalarini, ya'ni uning fazodagi urni, massasi,

tezligi va harakat yo'nalishini ifodalovchi mikroxolatini tavsiflash.

T , r va V termodinamik pramترلari berilgan ma'lum mikdordagi gazda tashki sharoitlar o'zgaras bo'lganda makroxolat o'zgaraydi, ammo gazning molekulari doimiy harakatda bo'ladi va ularning xolati va tezligi o'zluksiz o'zgarib turadi. Shuning uchun ushbu makroxolatga kup sonli mikroxolatlar javob beradi, buni termodinamik extimollik W deyiladi. Ushbu makroxolatning extimollik ulchovi W bo'lib, uning kiymati kanchalik katta bo'lsa, sistemaning ushbu xolatdabo'lishining termodinamik extimolliigi shunchalik yukori bo'ladi. Demak, termodinamik extimollik ushbu makroxolatga mos keluvchi mikroxolatlarining sonidir. Termodinamik extimollik butun musbat son bilan ifodalanadi.

Termodinamik extimollikni matematik

extimollik bilan chalkashtirib yuborish kerak emas. Matematik extimollik deganda ushbu xodisaniing bo'lishi mumkin bo'lgan kulay xollar sonini barcha mumkin bo'lgan xollarining soniga nisbati tushuniladi. Matematik extimollik nol bilan bir oraligida o'zgaradi va u doimo 1 dan kichik bo'ladi. Ammo extimolliklarni kushish va kupaytirish xakidagi teoremlar bu yerda: N - molekularlarning umumiy soni; $N_1, N_2, \dots, N_{n-1}, 2, \dots, n$ - yacheykalardagi molekularlarning soni. Masalan, idishning ikki kismi urtasida turtta molekula kuyidagicha taksimlanishi mumkin: 4-0; 3-1 va 2-2.

termodinamik extimollik uchun xam tuFridir. Umumiy xolda termodinamik extimollik, ya'ni ushbu makroxolatga javob beruvchi mikroxolatning soni kuyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\frac{W}{N_1!N_2! \dots N_n!} \text{ yoki } \frac{W}{N_1!(N_2 - 1)!(N_3 - 1)!(N_4 - 1) \dots} \quad (III.5)$$

(III.5) tenglama bo'yicha extimolliklar mos ravishda 1; 4 va 6 ga teng bo'ladi.

Sharchalar bilan utkazilgan yukoridagi tajribada, sharchalar ikkita kutida teng taksimlanganidan sung, barcha sharchalarning yana bitta kutida tuplanishining matematik extimolliigi $2^{-40} \approx 10^{-12}$ ga teng, ya'ni ushbu xodisani trilliondan bir marta kutish mumkin. Xuddi shu xodisaniing termodinamik extimolliigi 1 ga teng. Kutilarning birida 19 ta, ikkinchisida 21 ta sharcha yoki har bir kutida 20 tadan sharcha bo'lishining termodinamik extimolliigi $13,3 \cdot 10^{10}$ va $14,0 \cdot 10^{10}$ ga teng. Shunday kilib, "19-21" kurinishdagi taksimlanish "20-20" taksimlanishga nisbatan 15 q 0,95 marta kamrok extimollikka ega ekan, ya'ni teng taksimlanganlik xolati kabi kup ko'zatiladi.

Juda kup sonli molekularlardan iborat moddiy sistemalar uchun utkazilgan xuddi shunday xisoblarning kursatishicha, xajmning katta kismlarida teng taksimlanishdan xattoki nisbatan kichik chetlanishlar xamjuda kichik extimollikka ega ekan. Masalan, 1 mm^3 xajmdagi gazning zichligi 1 sm^3 xajmdagi ushbu gazning urtacha zichligidan $0,01\%$ ga fark kilishining matematik extimolliigi 10^{-60} ga teng, ya'ni juda xam kichikdir. Lekin $0,2 \cdot 10^{12} \text{ sm}^3$ xajmda urtacha zichlikdan 1% ga chetlanish urta xisobda har 10^{-9} sek da ko'zatiladi, ya'ni juda tez takrorlanadi.

Modda xossalarining urtacha kattaliklardan bunday kichik statistik chetlanishlari doimo va har joyda ko'zatiladi. Masalan, yer atmosferasida Kuyosh nurlarining sochilishi va osmonning xavo rangni olishi xavo zichligining xuddi shunday tebranishlari bilan tushuntiriladi. Ayrim xollarda chetlanishlar shunchalik kattaki, moddaning kup mikdorida xam sezilarli bo'ladi. Modda zichligining kritik soxadagi fluktuatsiyalari bunga misol bo'ladi (opalessensiya xodisasi). Masalan, kritik nukta yakinida uglerod ikki oksidi zichligining urtacha kiymatdan urtacha chetlanishi 1,6% ga teng.

Demak avvaliga teng taksimlangan xolatda bo'lgan gaz zichligining urtacha kiymatdan har kandy juda kichik chetlanishlari xam o'z-o'zidan boruvchi manfiy jarayonlar bo'lib, ularni ko'zatilishining imkoniyati bo'libgina kolmasdan, balki bunday jarayonlar xamma joyda amalga oshadi. Katta sistemalarda urtacha kiymatlardan sezilarli chetlanishlarning extimolligi juda xam kichik, ammo prinsipial nuktai nazardan ular xam imkoniyatga ega.

Shunday kilib, o'z-o'zidan bormaydigan (manfiy) jarayonlar umumiy jarayonning birdan-bir natijasi bo'la olmaydi, deb ta'kidlash unchalik anik bo'lmay kolmokda. Makroskopik sistemalarda manfiy jarayonlarning borishi mutlako mumkin emas, degan fikr urniga, bunday jarayonlarni ko'zatilish extimolligi juda xam kichik bo'lgan xodisa, deb karash kerak. Demak, termodinamikaning ikkinchi konuni birinchi konunga uxshab tabiatning absolyut konuni emas, balki statistik konundir. Ikkinchi konun kup mikdordagi molekularlar uchun yukori darajadagi aniklikka ega va sistemaning ulchamlari kanchalik kichik bo'lsa, uning kullanishi shunchalik katta xatolikka olib keladi.

Makroxolatga javob beruvchi mikroxolatlarning sonini topish uchun statistik termodinamikada fazaviy fazo (G -fazo yoki Q fazo, yoki r fazo) tushunchasi kiritilgan. Mikroskopik xolat sistemani tashkil kiluvchi barcha zarrachalar uchun vaktga bo'g'lik bo'lgan barcha umumlashgan kuchlarning ushbu ondagi kiymatlari bilan tavsiflanadi. Masalan, erkinlik darajasi $nq3$ bo'lgan bir atomli molekulaning xolati vaktga bo'g'lik bo'lgan 6 ta koordinatlar, ya'ni 3 ta fazoviy koordinatlar (x, u, z) va 3 ta impuls koordinatlari (r_x, r_u, p_z) bilan belgilanadi. Molekulaning ushbu ondagi xolati 6 ulchovli fazaviy fazoning nuktasiga mos keladi. Fazaviy fazoni yoki G -fazoni fazaviy yacheykalarga bo'lib, har bir yacheykadagi molekularlarning soni xisoblanadi; turli yacheykalardagi molekularlarning soni N_1, N_2, \dots, N_k ushbu makroxolatga mos keladi.

Agar sistemada har biri m ta atomlardan iborat N ta molekula bo'lsa, u xolda molekularlarning fazodagi joylashishi yadrolarning $3Nm$ koordinatlari bilan aniklanadi. Klassik mexanikada molekularlarning harakati $3Nm$ tezlik va impulslarning koordinatlari bilan ifodalanadi. Dinamik o'zgaruvchilarning $6Nm$ mujassamlashgan kiymatlari vaktiniv har bir onida sistema mikroholatini anik belgilaydi va faza deb ataladi. Ushbu kiymatlarga mos keluvchi $3Nm$ impuls va $3Nm$ koordinata uk bo'lib xizmat kiluvchi $6Nm$ ulchamli fazoni fazaviy fazo yoki G -fazo deyiladi.

Kvant mexanikada xuddi shu sistemaning holati $3Nm$ kvant sonlari yordamida ifodalanadi, ular barcha molekularlarning $3Nm$ erkinlik darajasini anik tavsiflaydi. Kvant sonlarining fazosini odatda \square -fazo orkali ifodalanadi, u G -fazoga nisbatan ikki marta kam ulchamlarga ega, chunki zarrachaning impulsi bilan koordinatasinibir vaktning o'zida anik topib bo'lmaydi (Geyzenbergning noaniklik munosabatlariga

asosan).

Kvaziklassik yaqinlashish kvant mexanikadagi muvofiklik prinsipiga javob beradi. U klassik G -fazo va kvant \square -fazolarni o'zaro moslashtiradi. Bu esa ilgarilanma va aylanma harakatlarni ifodalashda klassik mexanikani qo'llash va statistik kattaliklarni klassik va kvant-mexanik hisoblash natijalarini oson kelishtirish imkoniyatini beradi.

Molekular tasvirni aniklash zaruriyati tuG' ilganda r fazo ham kullaniladi. r fazo deganda bitta zarrachaning barcha dinamik o'zgaruvchilarining fazosi tushuniladi. Demak, r -fazo alohida molekulaning fazosidir. Ideal gaz molekularini kurayotganda Bolsman statistikasi, ya'ni klassik statistik mexanikadan foydalaniladi:

- fazaviy fazoda molekulalarning barcha joylashishlari bir xil ehtimollik ega (ergoidlik gipotezasi);

- molekulalarning fazaviy yacheykalarga taksimlanishi mikroholatni hosil kiladi;

- molekulalarning yacheyka ichida bir joydan ikkinchisiga utishi yangi mikroholatni hosil kilmaydi;

- ikkita molekulaning ikkita yacheykada joy almashishi yangi mikroholatga mos keladi.

Mikroholatlar sonini aniklashni 3 ta bir xil molekulardan iborat oddiy sistema misolida tushuntiramiz. Ular xayolan 3 ta hajm bo'yicha teng yacheykalarga bo'lingan idishda bo'lsin. 3 ta molekulalarning har biri xohlagan onda 3 ta yacheykalarning birida bo'lishi mumkin, chunki molekulalarning harakati xaotik va barcha joylashishlar teng ehtimollidir.

Molekulalarning yacheykalarga turlicha taksimlanishining termodinamik ehtimoligini, ya'ni ushbu makroholatga javob beruvchi mikroholatlarning sonini aniklaymiz. Agar barcha molekulalar 1 ta yacheykada joylashgan bo'lsa, u holda termodinamik ehtimollik 1 ga teng ($Wq1$), chunki yacheyka ichidagi joy almashinishlar hisobga olinmaydi. Bunday makroholatlar 3 ta: ya'ni 3 ta molekula bir vaktning o'zida yoki birinchi, yoki ikkinchi, yoki uchinchi yacheykada bo'lishi mumkin.

Bitta yacheykada 2 ta molekula, ikkinchisida 1 ta va uchinchisida molekulalar yuk bo'lsa, $Wq3$ bo'ladi, chunki 1, 2, 3-yacheykalar orasida molekulalar uchun 3 ta joy almashtirishlar amalga oshirilishi mumkin.

Bunda 6 ta makroxolat bo'ladi: har bir makroxolatga 3 ta mikroxolat mos keladi (jami bo'lib 18 ta mikroxolat).

Molekulalar teng taksimlanganda (har bir yacheykada bittadan) extimollik $Wq6$, chunki molekulalar uchun 1, 2, 3-yacheykalar orasida 6 ta turlicha joylashishlar, ya'ni 6 ta mikroxolatlar bo'lishi mumkin.

Bu xolda 1 ta makroxolatga mos keluvchi 6 ta mikroxolat mavjud.

Shunday qilib, termodinamik extimollikni anixlash uchun joy 1-2-3q3! almashinishlarning umumiy sonini xar bir yacheykadagi joy almashinishlar soniga bulish kerak:

Molekulalarning teng taksimlanish extimolliigi eng kattadir.

$$W_1 = \frac{q^1}{1!}; \quad W_2 = \frac{q^2}{2!1!}; \quad W_3 = \frac{q^3}{1!1!1!}$$

bu yerda nolning faktoriali 1 ga tengligini e'tibordan chiharmaslik kerak.

Umumiy xolda termodinamik extimollik yuxorida keltirilgan (III.5) tenglama bilan ifodalanadi.

N zarrachalarning n ta yacheykalarga teng taksimlanganida maksimal ga teng bo'ladi. Agar $Nq15, nq3$ bo'lsa, $W_{max}q7,6 \cdot 10^5$ va $Nq20, nq4$ bo'lganda

termodinamik extimollik (III. 6)

$$\max \left[\left(\frac{N}{n} \right)! \right]$$

$W_{max}q1,17310^{10}$ ga teng bo'ladi.

Molekulalarning soni ortishi bilan N eng taksimlanishning termodinamik extimolliigi juda xam tez ortib ketadi, shuning uchun oddiy gaz (1 mol da $6,022 \cdot 10^{23}$ ta zarracha) berilgan xajmni bir tekisda tuldiradi. Gaz muvozanat xolatida bo'ladi.

Statistik termodinamikaning postulati bo'yicha har bir o'z xoliga xuyilgan izolyatsiyalangan sistema extimoli eng katta xolatga utishga intiladi, bunda izolyatsiyalangan sistemaning termodinamik extimolliigi maksimumga yaxinlashadi. Demak, termodinamik extimollikning maksimumiga sistemaning muvozanat xolati mos keladi.

Statistik termodinamikaning postulatlaridan termodinamikaning ikkinchi xonuni xulosa bo'lib chixadi. Statistik termodinamikaning asosiy

$$S q klnW$$

(III.7) tenglamasi termodinamika ikkinchi konunining asosiy funksiyasi - entropiyani (5) statistik termodinamikaning asosiy kattaligi -termodinamik extimollik (W) bilan Bolsman doimiysi (k) orkali bo'G'lab turadi.

Ideal kristall modda uchun $T q 0$ da termodinamik extimollik $W_0 q 1$, chunki absolyut nolda ideal kristall molekulalarning fakat birgina taksimlanishi orkali amalga oshirilishi mumkin. Demak, statistik termodinamikaning asosiy tenglamasi absolyut nolda $5_0 q 0$ ekanligini kursatadi.

3. Molekulalarning energiyalar bo'yicha taqsimlanishi.

Fizikaviy kimyoning kuppina kismalarida muvozanat xolatidagi molekular sistemada molekularning energiyalar bo'yicha taksimlanishini ifodalaydigan konun ishlatiladi. Kupincha muvozanat xolatidan unchalik katta fark kilmaydigan nomuvozanat sistemalarda xam ushbu konunning ishlatilishi foydali bo'ladi. Masalan, kimyoviy kinetika nazariyasida kator xollarda oxirgi maxsulotga nisbatan sekinrok o'zgaruvchi kandaydir oralik maxsulot (yoki xolat) xosil bo'lishi xakidagi tasavvurdan foydalaniladi. Shu sababli, bunday oralik maxsulotning konsentratsiyasi muvozanat xolatdagidan unchalik fark kilmaydi va termodinamik usullarda taxminiy xisoblanishi mumkin. Umuman, xuddi shu yul bilan kinetika va termodinamika urtasida bo'g'liklik paydo bo'ladi. Shuning uchun aloxida molekularning tavsifi asosida kup sonli molekularlardan iborat bo'lgan sistemaning termodinamik funksiyalarini xisoblashga yul beruvchi statistik termodinamika usullari (spektroskopik, elektronografik) fakat termodinamika soxasidagina axamiyatli emas. Ular kimyoviy kinetikada xam, avvalambor, reaksiya tezligini statistik xisoblashda (absolyut tezliklar nazariyasi) katta axamiyatga ega.

Ushbu usullar asosida molekularning energiyalar bo'yicha taksimlanish konuni - Bolsman konuni yotadi. Bolsman konunini keltirib chikarish uchun 1 mol ideal gaz tutgan izolyatsiyalangan sistemani kurib chikamiz. Gazning $N_1, N_2, N_3, \dots, N_i$ molekulari $s_1, s_2, s_3, \dots, s_n$ energiyalarga ega bo'lsin. Aloxida molekularning energiyalari fakat diskret $s \text{ q } hv$ kiymatlarni kabo'l kiladi, deb xisoblaymiz. Izolyatsiyalangan sistemada molekularning umumiy soni va sistemaning ichki energiyasi o'zgarmas kattaliklardir:

$$N_A \text{ q } Y e^{N_i} \text{ q } const; U \text{ q } Y e^{N_i} S_i \text{ q } const \quad (\text{III } 8)$$

Termodinamik muvozanatda sistemaning extimolliigi eng yukori xolatda bo'ladi. Izolyatsiyalangan sistema uchun termodinamik extimollik W va entropiya S maksimal kiymatga ega bo'ladi.

Sistema muvozanat xolatida ideal gaz zarrachalarining energiyalar bo'yicha taksimlanish konunini keltirib chikaramiz.

tenglamaga $S \text{ q } k \ln \frac{N!}{\prod N_i!}$ yoki $S \text{ q } k \ln \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_i!}$ va Stirling kuyamiz

Termodinamik extimollik tenglamasidan W ning kiymatini $S \text{ q } k \ln W$

$S \text{ q } (k N_A \ln N_A - N_A) - (k \prod_N Y_N \prod_N Y^N)$ ifodani yozishimiz mumkin. Bu tenglamada N_A tenglamasini $\ln N! \text{ q } N \ln N - N$ xisobga olib, $N \text{ q } N_A \text{ q } N N_i$ da: $q N N_i$ ekanligini xisobga olib, kiskartirishlarni amalga oshirsak, kuyidagi

$$S \text{ q } k N_A \ln N_A - k E N_i \ln N_i \quad (\text{III.9})$$

tenglamani olamiz. (III.9) ni differensiallaymiz, bunda $N_A \text{ q } const$ bo'lganligi sababli tenglamaning birinchi xadi nolga aylanib ketadi va kuyidagi ifoda $(1 \text{ q } \frac{dN_i}{N_i})$ kelib chikadi: $dS \text{ q } -k Y N_i dN_i \text{ q } dN_i \ln N_i \text{ q } -k Y (\ln N_i \text{ q } 1) dN_i$.

Maksimumga mos keladigan entropiyani aniklash uchun N_i ni o'zgaruvchan kattalik deb xisoblab, (Sh.9) tenglamaning differensialini nolga tenglashtiramiz: $d^S - k^{-1} (\ln N_i + Q_1) dN_i = 0$ (Sh.10)

In N_i ni katta son deb olsak, (Sh.10) ni urniga $-k d^S - \ln N_i dN_i = 0$ (Sh.11) deb yozishimiz mumkin.

Izolyatsiyalangan sistema uchun (III.8) tenglamalarga binoan (s_i larni o'zgarmas kattalik deb olamiz): $dN_A = -dN_i = 0$ (III.12)

$$dU = S \Delta N = 0 \quad (III.13)$$

S ni maksimumga aylantiruvchi N_i ning qiymati (Sh.11-Sh.13) tenglamalarni birgalikda yechib aniklanadi. Lagranjning ixtiyoriy kupaytuvchilar usulidan foydalanib, (III.12) ni λ ga va (III.13) ν ga kupaytiramiz, sungra uchchala tenglamani kushamiz:

$$-(\ln N_i + Q_2 + \nu S_i) dN_i = 0 \quad (III.14)$$

bu yerda λ va ν - ixtiyoriy kupaytuvchilar. (III.14) tenglama fakat dN_i oldidagi koeffitsientlar yisindining har bir kushiluvchisi uchun nolga teng bo'lgandagina adolatlidir, chunki N_i zarrachalarning soni ixtiyoriy o'zgarishi mumkin: $\ln N_i + Q_2 + \nu S_i = 0$ (III.15)

Bundan $N_i = e^{-Q_2 - \nu S_i}$ (III.16)

λ va ν kupaytuvchilarni aniklash uchun (III.16) ni (III.8) ga kuyib

$$e^{-2} = \frac{N_A}{S} \quad (III.17)$$

ni olamiz. (III.17) ning maxrajidagi ifoda Q harfi bilan belgilanadi va xolatlar bo'yicha yisindi deyiladi:

$$Q = -e^{\nu S_i} \quad (III.18)$$

(III.17) va (III.18) dan λ uchun kuyidagini olamiz: $e^{-2} = N_A$

$$Q = \frac{N_A}{S} \quad (III.19)$$

(III.19) ni (III.16) ga kuysak $N_i = N_A e^{\nu S_i}$

yoki $\ln N_i + \ln N_A - \ln Q - \nu S_i$ (III.20)

ifodalar kelib chikadi. (III.20) tenglama Bolsman taksimotini yoki Bolsmaning molekullarni energiyalar bo'yicha taksimlanishini ifodalovchi tenglamadir.

Muvozanatdagi 1 mol ideal gaz sistemasining ichki energiyasini va uning entropiyasini xolatlar bo'yicha yisindi orkali ifodalaymiz. (III.20) tenglamani xisobga olsak, (III.8) tenglama U uchun kuyidagi kurinishni oladi:

$$N_A \sum_i \nu S_i = U - T \ln Q \quad (III.21)$$

Entropiya uchun esa, (III.9) tenglamadan quyidagi ifodani olamiz $kNA -vS - kNA -vS$

$$S q kNA \ln NA \dots \ln NA T e i Q \dots \ln Q T e v S Q \dots T s e i$$

va (III.18) tenglamani hisobga olsak va kator kiskartirishlar kilsak,

$$S q kNA \ln Q Q kvU \tag{III.22}$$

tenglamani olamiz.

V ning termodinamik ma'nosini aniqlash uchun (III.22) ifodadan $V dS - kN_i dQ$

(III.23) ni soddalashtirish maksadida (III.18) tenglamadan V buyicha g'os (III.23)

$$\frac{dQ}{dv} = \frac{-vS_i}{q - T S e i} \tag{III.24}$$

(III.21) ni g'isobga olsak, (III.24) quyidagi kurinishga keladi: $dQ - Q U_{dv}$ (III.25^{NA})

$k dU - kU$ bo'yicha hosila olamiz: $dv Q' - dv Q k^V - dv Q kU$

(III.25) ni (III.23) ga kuysak, statistik termodinamikadan $dSG' - dv$ uchun quyidagi $dS - dU$ ifodani olamiz.

$$dv k k^V dV \tag{III.26}$$

ifodani olamiz.

Klassik termodinamikadan hajm o'zgarish bo'lganda $dS - dU$ (kaytar jarayon uchun) ifodadan kaytar jarayon uchun dv bo'yicha hosila olsak:

$$\frac{dS - dU}{dv} \tag{III.27}$$

kelib chikadi.

(III.26) va (III.27) tenglamalarning ung tomonlarini tenglashtirsak, $v k^V q l; v q$

$$W \tag{111.28}$$

$$dV - T dV$$

ning qiymatini topamiz:

(III.28) tenglamadan kT bo'ladi, ya'ni v kupaytuvchining teskari qiymati absolyut

haroratga proporsional, bunda proporsionallik koeffitsientini R

Bolsman DOIMIYSI uynaydi $k N$.

(III.28) dan v ning qiymatini (III.18, III.19, III.20, III.21, III.22) tenglamalarga kuysak, holatlar bo'yicha yisindinish- ifodasi uchun:

$$Q q T e \tag{III.29}$$

molekulalarning energiyalar bo'yicha taksimlanishini ifodalovchi

Bolsmanning eksponensial tenglamasi uchun:

$$N_q N \pm e^{kT} \quad (III.30)$$

$$N \sim U q^{-A} Y se^{kT}$$

ichki energiya
$$S q k N \ln Q \quad (III.31)$$

uchun: entropiya
$$U \quad (III.32)$$

uchun:
$$i Q$$

$$S_L$$

e^{kT} kattalikning ayrim muxim xossalarini kurib chikamiz. Buning uchun Bolsman tenglamasidan (III.30) foydalanamiz. Uni quyidagi kurinishga

keltiramiz:
$$N q A e^{kT} \quad (Sh.33)$$

bu yerda $A q N A G' Q q const.$ (III.33) dan: T^0 da $e^{kT} \wedge x$ va $N, q 0$. Bu absolyut nolga yakinda ko'zG'algan (1, 2, 3, ...) pog'onalarda molekular yukligini kursatadi, ularning xammasi ko'zG'almagan nolinchi pog'Onada bo'ladi. T^x da $-s$.

$e^{kT} \wedge 1$ va $N, q A q const$, ya'ni yukori haroratlarda molekularning ko'zG'algan energetik pog'onalarga taksimlanishi bir tekis bo'ladi: $N_1 q N_2 q \dots q N_i q const$. Kurib chikilgan Bolsmanning taksimlanishini keltirib chikarishning yacheykalar usuli (Bolsman usuli) juda xam anik emas va kator e'tirozlarni keltirib chikaradi: yacheykalararo ayniy zarrachalarning almashinishi yangi mikroxolatni keltirib chikarmaydi; zarrachalarni rakamlab bo'lmaydi; Stirling tenglamasini qo'llash xam unchalik to'g'ri emas, chunki ba'zi yacheykalarda zarrachalarning soni unchalik katta bo'lmasligi mumkin. Shunga karamasdan, Bolsman taksimlanishi ideal gazning xossalarini to'g'ri ifodalaydi.

Bizning vazifalarimizga mos keluvchi taksimlanish konunining kurinishini olish uchun tajriba natijalaridan xamda kvant nazariyasidan kelib chikadigan molekular energiya satxlarining ayrim kushimcha tavsiflarini xisobga olamiz. Gap shundaki, ma'lum energiyali molekulaning xolati boshkacha belgilar yoki xossalar bilan tavsiflanishi mumkin ekan, masalan, magnit (Zeeman effekti) yoki elektr (Shtark effekti) maydonlari ta'sirida bunday xossalar namoyon bo'ladi. Demak, molekula energiyasining bir xil qiymatiga turli yullarda erishish mumkin, ya'ni kvant mexanika tili bilan aytsak, molekulaning bittagina energiyasiga bir necha xususiy g_l xolatlar javob berishi mumkin ekan.

Yukoridagi fikrlardan, molekulada bittagina energiyaga ega bo'lgan bir necha energiya pog'onalarining mavjudligi xakida gapirishimiz mumkin. Bunday kaytariluvchi energetik pog'onalarni ayniy pog'onalar deyiladi, ayniylik darajasini esa,

energetik pogʻonaning statistik massasi yoki uning aprior ehtimolligi ham deb ataladi:

$$N \cdot q \cdot S_{N_L} \cdot q^{N_0} \cdot Y \cdot e^{-g \cdot e_{kT}} \quad (\text{Sh.34})$$

bu yerda: N - sistemadagi molekullarning soni; N - ma'lum energiyaga ega bo'lgan molekullarning soni; N_0 - kuyi energetik poG'Onadagi molekullarning soni; s_i - energetik poG'Onaning statistik massasi yoki uning *a priori* extimolligi.

(III.34) tglama barcha energetik poG'onalardagi N molekullarning S_i

yigindisidir, undan

$$\sum_i g_i e^{-kT} q^{N_0} \quad (\text{III.35})$$

ga teng bo'lib, bu yerda Q - xolatlar bo'yicha molekular yisindi yoki statistik yigindi deyiladi, u fakat ushbu modda molekullarining s_i va S_i xossalariga va haroratga boG'lik bo'lib, moddaning massasiga boG'lik emas.

Xolatlar bo'yicha molekular yisindi har bir modda uchun xos kattalik bo'lib, sistema molekullarining energetik xolatlarini turli-tumanligini va ushbu xolatlarining nisbiy extimolligini (s_0 - eng kuyi energetik poG'Onaga nisbatan) ifodalaydi va harorat ortishi bilan ortadi. Q ning ulchov birligi yuk, uning qiymati moddaning molekular massasiga, xajm, harorat va molekullarning harakat tavsifiga boG'lik. Noideal sistemalarda Q molekullararo masofa va molekullararo kuchlarga xam boG'lik. Q aloxida molekullarning mikroskopik xossalarini (ya'ni energiyaning diskret poG'Onalarini, inersiya momentlarini, dipol momentlarini) moddaning makroskopik xossalari (ichki energiya, entropiya, issiklik sigimi) bilan boG'laydi. Oxirgi atamalar ayniy xolatlarda ushbu energiyaga ega bo'lgan satxlarning umumiy soni kupayishi bilan va ushbu energiyali molekular paydo bo'lishining extimolligi ortishi bilan boG'likdir. Ushbu muloxazalardan kelib chikkan xolda Bolsmaning taksimot konunini (III.30) yoki (III.33) tenglamalar urniga kuyidagi kurinishda yozishimiz

mumkin:

$$N_i q^{-Q_A} g_i e^{kT} \quad (\text{Sh.36}) \quad \text{yoki} \quad N_i q^{A g_i} e^{-kT} \quad (\text{III.37})$$

Bolsman konuni kuyidagicha ta'riflanadi: muvozanatdagi molekular sistema uchun s_i energiyaga ega bo'lgan molekullarning soni Bolsman kupaytiruvchisi

e^{-kT} ga proporsionaldir. Bolsmaning eksponensial konuni juda katta axamiyat kazonib, turli amaliy masalalarni xal kilishda xam kullanilmokda. U statistik termodinamikada va kimyoviy kinetika nazariyasida juda xam axamiyatlidir. Bolsman tenglamasining eksponentasi oldidagi kupaytiruvchi

N_A A q^{-Q_A} haroratga xamda sistemani tashkil kiluvchi molekullarning soni va tabiatiga boG'lik. Demak, A moddaning xossalariga boG'lik bo'lsa, k - universal doimiydir.

Agar (III.36) tglamani kuyidagi q kurinishida yozsak, xolatlar

$$Q \cdot Q^{Q_A} g_i e^{-kT} \quad (\text{III.38})$$

bo'yicha yotindini molekullarning tulik N_A soniga nisbati g_i marta kuprok olingan Bolsman kupaytiruvchisining s_i energiyaga ega bo'lgan molekullarning N_i soniga nisbati kabi bo'ladi. Shunday kilib, xolatlar bo'yicha yigindiga sistemadagi ushbu

turdagi molekullarning tulik sonini tavsiflovchi Bolsmanning umumlashtirilgan kupaytiruvchisi kabi karash mumkin ekan. Yukorida ta'kidlaganimizdek, Q ulchov birligiga ega emas, u sistemadagi molekullar urtasida energiyaning taksimlanishini kulay matematik kurinishda ifodalashga yordam beradi.

Yana bir bor (III.36) tenglamaga kaytamiz. Umuman, xolatlar bo'yicha yigindini sistemaning termodinamik xossalari bilan bo'g'lash mumkin. Ammo, ideal gazning termodinamik funksiyalarini xolatlar bo'yicha molekular yigindi orkali aniklasak konikarsiz natijalarga kelamiz. Xakikatdan xam, ichki energiya, issiklik sigimi va bosim uchun to'g'ri qiymatlar kelib chiksa, entropiya uchun xakikiy qiymatlardan kichikrok qiymatlarni olamiz. Masalani diqqat bilan karab chiksak, entropiyani va uni o'zida tutgan kator boshka termodinamik funksiyalarni xolatlar bo'yicha molekular yigindi asosida xisoblashga xakli emasligimizni kuramiz, chunki ular o'zining ma'nosi bo'yicha butun sistemaning xossalarini ifodalaydi. Yukoridagilarga asosan, sistemaning xolatlari bo'yicha yigindisi, degan kengrok tushunchani kiritishimiz shart bo'ladi.

Sistemaning bir butun xolatini uni tashkil kilayotgan zarrachalarning (molekullarning) funksiyasi sifatida kurib chikayotganda ikkita xolni bir-biridan farqlash zarur. Birinchi xolda sistemaning xossalari xususan kaysi bir aloxida zarrachalar u yoki bu tavsiflarga ega ekanligiga bo'g'lik bo'ladi, ya'ni bu xolda zarrachalar bir-biridan farqlanadi. Ikkinchi xolda esa, sistemaning xossalari yukorida aytilgan tavsiflarga ega belgilarga karab guruxlarga taksimlangan zarrachalarning fakat sonigagina bo'g'lik bo'ladi. Zarrachalarning o'zi esa bu xolda bir-biridan fark kilmaydi.

Birinchi xol uchun sistemaning xolatlar bo'yicha yotindisi

$$Q_i q (X e^{kT})^N q Q^N \quad (\text{Sh.39})$$

ga teng bo'ladi, bu yerda Q_i - sistemaning i -xolatdagi xolatlar bo'yicha yigindisi; s_i - bitta molekulaning i -xolatdagi energiyasi; Q - xolatlar bo'yicha molekular yigindi. (III.39) tenglamani yozayotganda aloxida i -poG'Onalar bo'yicha yigindi nazarda tutiladi. Bir necha poG'Onalarning bir xil energiyaga ega bo'lganligi okibatida xosil bo'lgan ayniylikni xisobga olganda, (III.39) tenglamani kuyidagi

$$Q_i q \left(\frac{e^{s_i}}{g_i e^{kT}} \right) \quad (\text{Sh.40})$$

kurinishida yozish mumkin, bu yerda s_i ning ma'nosi xuddi avvalgidek, bir xil energiyali farqlanuvchi poG'Onalarning soni. Shunday kilib, yukoridagi ifoda N ta farqlanuvchi ta'sirlashmayotgan zarrachalardan iborat Maksvell-Bolsman sistemasining xolatlar bo'yicha yisindisidir.

Ikkinchi xolda Boze-Eynshteyn va Fermi-Dirak turidagi gazlar kurib chixiladi. Ushbu gazlarning xolati, turli xolatlarda bo'lishi mumkin bo'lgan zarrachalarning sonini kursatish bilangina belgilanadi. Bunda Maksvell- Bolsman statistikasidan farqli u yoki bu xolatda xususan xanday zarrachalar borligi farxsizdir. Boshxacha

aytganda, zarrachalar farxsiz deb xisoblanadi, bunda sistemaning ayniy xolatlari mavjud bo'lishi mumkinligi xaxida gapiriladi. Ammo ushbu ayniylikning ma'nosi avval aytib utilgan ayniylikdan farx xiladi va butun sistemaga taalluxli bo'ladi. Ushbu turdagi ayniylik past haroratlar va yuxori bosimlarda namoyon bo'ladi va zarrachalarning massasi xanchalik kichik bo'lsa, shunchalik oson ko'zatiladi. N ta bir xil molekulalardan iborat ideal gazning xolatlar bo'yicha yisindisi uchun xuyidagi

$$Q_i = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3N/2} e^{-\epsilon_i / kT} \quad (III-41)$$

ifodani yozishimiz mumkin. (III.41) tenglamani (III.40) bilan solishtirsak, zarrachalarning farxlanmaslik sharti sistemaning xolatlar bo'yicha yisindisi ifodasida xushimcha -1- kupaytiruvchisining paydo bo'lishiga olib kelganini kuramiz.

(III.41) tenglamadagi Q ni logarifmlab, Stirling tenglamasini xullasak va N ni juda katta son deb olsak, xuyidagi ifodaga kelamiz:

$$\ln Q_i = N \ln \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} - N \ln N - N \frac{\epsilon_i}{kT} \quad (Sh.42)$$

Sistemaning xolatlar bo'yicha yisindisini xolatlar bo'yicha katta yigindi deb xam atashadi.

5-AMALIY MASHG'ULOT. NOMUVOZANAT JARAYONLAR TERMODINAMIKASI.

3. Nomuvozanat jarayonlarning tasniflanishi

Barcha real jarayonlar termodinamikada xaytar va xaytmas jarayonlarga ajratiladi. Oldingi boblarda kurib chixilgan klassik termodinamika faxat cheksiz muvozanat xolatlaridan utuvchi xaytar jarayonlargagina xullanilishi mumkin. Kaytar jarayonlarning tezligi cheksiz kichik va sistemaning barcha parametrlari vaxtga bo'lg'ix emasdir. Klassik termodinamikada izolyatsiyalangan sistemaning muvozanat xolatini izlab topish $dS \geq 0$ bo'lgan xolatni topishdan iborat ekanligini kursatgan edik.

Klassik termodinamika nomuvozanat jarayonlar uchun faxat yo'nalishni kursatadi va muvozanat xolati xachon haror topadi, sistema xanday tezlik bilan muvozanat xolatga xaytadi, degan savollarga xech xanday javob bera olmaydi. Avval kurib chixilgan termodinamikaning xonunlaridan kelib chixxan munosabatlarni faxat muvozanat xolatidagi, ya'ni xaytar jarayonlarga qo'llash mumkin, chunki ularning xammasi tengliklar bilan ifodalangan. Klassik termodinamikani nomuvozanat jarayonlarga kullasak, tengsizliklar bilan ifodalangan munosabatlarni olamiz, shu sababli, uni bunday jarayonlarni xisoblashga kullab bo'lmaydi. Bunday imkoniyatni nomuvozanat, ya'ni kaytmas jarayonlarning termodinamikasi beradi.

Kaytar jarayonlar ilmiy abstraksiya bo'lib, amalda ko'zatiladigan barcha real jarayonlar nomuvozanat, ya'ni kaytmasdir. Shu sababli nomuvozanat jarayonlarning termodinamikasini yaratish zaruriyati paydo bo'lgan. Kaytmas jarayonlarning termodinamikasi tomonidan kiritilgan yangilik termodinamik sistemaning harakat tenglamalaridadir. Nomuvozanat jarayonlar ma'lum tezlikda boradi. Bunday real jarayonlarning tezliklarini ifodalash maksadida termodinamika usullarini kengaytirish mumkin emasmikan, degan fikr tug'ildi. Bu esa, shiddat bilan rivojlanayotgan termodinamikaning yangi yo'nalishi - nomuvozanat jarayonlar termodinamikasining

vazifasi bo'lib koladi. Nomuvozanat jarayonlarning termodinamikasi relyativistik termodinamikadan xam yoshrok fan, lekin xozirdayok amaliy ahamiyat kasb etmokda. Klassik termodinamikaga kushimcha postulatlari kiritish va vakti yangi mustakil o'zgaruvchi sifatida ishlatish orkali nomuvozanat jarayonlarning umumiy termodinamikasini ishlab chikishga erishilmokda. Kuyidagi misolda kaytmas jarayonlar termodinamikasi xakida tasavvur berishga intilamiz. Biror eritma yopik sistemani tashkil kilsin. Sistemaga bir joydan issiklikning statsionar okimi keladi, boshka joydan ketadi, deylik. Buning okibatida sistemada haroratlarning statsionar gradienti paydo bo'ladi va tajriba kursatishicha, haroratning statsionar gradienti ta'sirida eritma tarkibining statsionar gradienti karor topadi. Statsionar xolatda harorat gradienti bilan konsentratsiya gradienti orasida bogaanishni urnatish talab kilinadi. Kuyilgan masala klassik termodinamika usullari bilan xal kilinmaydi: kurilayotgan xolat fakatgina statsionardir, lekin xech xam muvozanat emas. Nomuvozanat jarayonlar termodinamikasining prinsiplari bilan tanishish oldidan ularning sinflanishini kurib chikamiz.

Barcha jarayonlar turt guruxga bo'linadi, ularni jarayonlarning murakkabligi ortib borishi tartibida kuyidagicha joylashtirish mumkin: kvazistatsionar, statsionar, oddiy va zanjirli.

Kvazistatsionar jarayon kaytar jarayondir, u klassik termodinamika nukta nazaridan kurib chikiladi. Kvazistatsionar jarayon cheksiz sekin boradi, sistema muvozanat xolatida deb xisoblanadi. Kvazistatsionar jarayon karama-karshi yo'nalishlarda boruvchi ikkita jarayonning superpozitsiyasidan iborat bo'ladi.

Kaytar jarayonlarga eng yakin bo'lgan jarayon statsionar jarayondir. Ma'lum doimiy tezlikda borayotgan statsionar jarayonning, masalan, issiklik, elektr toki yoki moddaning tashib utilishi jarayonlarining mavjudligidan kat'iy nazar sistemaning turli kismlarida turlicha bo'lgan termodinamik parametrlar vakt utishi bilan o'zgaras bo'lib koladi. Statsionar nomuvozanat jarayonlarning bunday xususiyati ularni termodinamik kaytar jarayonlar bilan umumlashtiradi. Bunday kaytmas statsionar jarayonlar tabiatda keng garkal mnva katta ahamiyatga ega. Statsionar jarayonlar ikki guruhga bo'linadi: bitta xossaning gradienti hisobiga okim ko'zatiladigan oddiy statsionar kaytmas jarayonlar hamda bir xossaning gradienti ikkinchi xossaning gradientini keltirib chikaruvchi va buning natijasida bir-biri bilan ta'sirlashuvchi ikkita okim paydo bo'ladigan murakkab statsionar nomuvozanat jarayonlar.

Oddiy statsionar nomuvozanat jarayonga misol tarikasida issiklik utkazuvchanlik hisobiga issiklikning tashib utilishini keltirish mumkin. Agar haroratlari T_1 va T_2 ($T_1 > T_2$) bo'lgan ikkita katta hajmdagi issiklik rezervuarlari urtasida kichik issiklik utkazuvchanlikka ega bo'lgan tusik joylashtirilgan bo'lsa, u holda tusik orkali issikrok rezervuardan kamrok kizdirilgan rezervuarga statsionar kaytmas ravishda issiklik utish jarayoni ko'zatiladi, bunda rezervuarlarning haroratlarini doimiy deb hisoblaymiz. Tusikda haroratning vakt utishi bilan o'zgaraydigan ma'lum gradienti hosil bo'ladi va tusikning har bir nuktasida barcha xossalar vakt utishi bilan o'zgaraydi (lekin turli nuktalarda ular bir-biridan fark kiladi). Mana shunday jarayonlarga nomuvozanat jarayonlarning termodinamikasi kullaniladi. Ular sistemada modda, issiklik, elektr okimi va boshka jarayonlar bilan tavsiflanadi. Yukorida ta'kidlaganimizdek, eng sodda hollarda birgina okim bo'lishi

mumkin, masalan, haroratlar gradienti keltirib chikaradigan issiklik okimi. Bunda utayotgan okimning statsionar kiymatini aniklash masalasi paydo bo'ladi.

Murakkabrok statsionar nomuvozanat jarayonlarda moddaning okimi boshka kattalikning, masalan, haroratning gradientini keltirib chikarishi mumkin. Unda sistemada ikki yoki undan kuprok okimlar ko'zatiladi. Bunday hollarda nomuvozanat jarayonlar termodinamikasining vazifasi sistemadagi asosiy okim hosil kilayotgan gradientlarning tabiatini aniklashdan va sistemadagi barcha okimlarning statsionar kattaligini hisoblashdan iborat bo'ladi. Bunday jarayonlarga diffo'zion termoeffekt (Dyufur effekti), termodiffo'ziya hodisasi (Sore effekti), termoelektrik hodisalar (Zeebek va Pelte effektlari), diffo'zion potensial va konsentratsion kutblanishlarning hosil bo'lishini misol kilib keltirishimiz mumkin. Ushbu hodisalarning mohiyatini va nomuvozanat termodinamika yordamida bunday hodisalarni ifodalashni kuyida kurib chikamiz.

Kdytmas jarayonlarning keyingi turi oddiy kaytmas jarayonlar bo'lib, ularga aksariyat kimyoviy va fizikaviy jarayonlarni kiritish mumkin, masalan, kimyoviy reaksiyalarni. Oddiy kaytmas jarayonlar termodinamikasida vakti hisobga olish kerak. Bunday jarayonlarda sistemaning parametrlari vakt utishi bilan o'zgarib boradi. Ularda sistemani termodinamik xossalarining ifodasida vakt koordinatasi bevosita kiritiladi. Yukorida kurib chikilgan statsionar jarayonlarda esa, vakt sistemada borayotgan okim tezligining ifodasidagina e'tiborga olinadi, ammo ushbu ifodaga bevosita kirmaydi, sistemaning termodinamik xossalari esa, uning har bir nuqtasida vakt utishi bilan o'zgarimasdan qoladi.

Kayt dr jarayonlardan eng o'zok bo'lgani zanjirli (kuchkisimon) jarayonlar bo'lib, ular avtokatalitik ravishda, ya'ni o'z-o'zidan tezlanish bilan boruvchi va ayrim xollarda portlashga olib keluvchi jarayonlardir. Bunday jarayonlarga zamonaviy nomuvozanat jarayonlarning termodinamikasini kullab bo'lmaydi.

4. Kompensatsiyalanmagan issiklik tushunchasi

Nomuvozanat jarayonlarning termodinamikasini Klao'ziusdan boshlab (1850)

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (IV.1)$$

xisoblasa bo'ladi, chunki u ushbu soxadagi eng asosiy tushuncha - kompensatsiyalanmagan issiklik tushunchasini fanga kiritgan: bu yerda δQ 'ni Klao'zius kompensatsiyalanmagan issiklik deb atagan. Tomson (Kelvin) 1854 yilda birinchi bo'lib termodinamik munosabatlarni nomuvozanat jarayonlarga kullagan. 1922 yilda De Dondi termodinamikaning ikkinchi konunidagi tengsizlikni aytish bilan kifoyalanmasdan, entropiya xosil bo'lishini anik mikdorani ta'riflash mumkin, degan G'oyani aytgan va Klao'ziusning kompensatsiyalanmagan issikligini kimyoviy moyillik bilan bo'lgan.

(II.(1) tenglama asosida ikkinchi konunni yanada umumiyrok kurinishda $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$

yo'zishimiz mumkin: $dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (II.2)$

Muvozanat jarayonlar uchun $dS = \frac{\delta Q}{T}$ bo'lgani uchun $\delta Q \geq 0$, nomuvozanat jarayonlar uchun esa, $\delta Q > 0$ (II.3) ya'ni δQ doimo musbat va sistemaning ichida nomuvozanat jarayonlar natijasida paydo bo'ladi va sistemani kaytmas o'zgarishlarga olib keladi.

$$\text{Entropiyaning tulik o'zgarishini} \quad dS = d_e S + d_i S \quad (\text{II.4})$$

kurinishda yozsak, kompensatsiyalanmagan issiklikning fizik ma'nosi tushunarli bo'ladi. (II.4) da $d_e S$ - tashkaridan issiklikning yutilishi bilan bog'liq bo'lgan entropiyaning tashki (*external*) o'zgarishi; $d_i S$ - sistema ichida nomuvozanat jarayonlar natijasida kelib chikadigan entropiyaning ichki (*internal*) o'zgarishi. (II.2) va (II.4) larni solishtirsak, kurinishda yozishimiz mumkin. (II.6) munosabat kompensatsiyalanmagan issiklikni sistemada nomuvozanat jarayonlar borishi

$$d_e S = \frac{dq}{T} \quad (\text{P.5}) \quad dS = \frac{dq}{T} \quad (\text{II.6})$$

natijasida entropiyaning hosil bo'lishi bilan bog'laydi.

(II.3) II.6) munosabatlar har kandy nomuvozanat jarayonlar sistemaning molekular xolati tartibsizligining ortishini, uni yanada xaotik xolatga olib kelishini kursatadi. Mikdorani bu sistema xolatining termodinamik extimolligi ortishida, demak, sistemaning entropiyasi ortishida ifodalanadi.

$$\text{Shunday kilib, kompensatsiyalanmagan issiklik} \quad dQ = T dS \quad (\text{II.7})$$

ga teng. Nomuvozanat jarayonlar ma'lum bir tezlikda boradi, shuning uchun ularni kurib chikishda vakt kiritiladi. Bu esa, aslida kimyoviy kinetikaning vazifasidir. Agar dt vakt mobaynida dS entropiya hosil bo'lsa, u holda

entropiyaning g'osil bulish tezligi $s - \frac{dS}{dt} > 0$ (II.8)

Nomuvozanat termodinamikaning vazifasi xuddi shu s ning qiymatini hisoblab topishdan iboratdir.

Izolyatsiyalangan sistemalar uchun (U va $Vqconst$) entropiyaning tulik o'zgarishi $dS_{UV} - d_i S > 0$ (II.9)
 ichki o'zgarishga tengligini ta'kidlamok lozimdir.

5. Okim va umumlashgan kuchlar. Entropiyaning uosil bo'lish tezligi

K,aytmas jarayonlarning termodinamikasi, yukorida ta'kidlaganimiz- dek, relyativistik termodinamikadan ham yoshrok fan, lekin hozirdayok amaliy ahamiyatga ega bo'lmokda. K,aytmas chizikli jarayonlar termodinamikasi klassik termodinamika bilan chizikli konunlarning umumlashuvidir. Klassik termodinamikada izolyatsiyalangan sistemaning muvozanat holatini izlab topish $dSq0$ bo'lgan holatni topishdan iboratdir. Ammo klassik termodinamika kachon muvozanat holat karor topadi, sistema kanday tezlik bilan muvozanat holatga kaytayapti, degan savollarga xech kanday javob bera olmaydi. K,aytmas jarayonlarning termodinamikasi tomonidan kiritilgan yangilik termodinamik sistemaning harakat tenglamalaridadir. K,aytar jarayon - ilmiy abstraksiya, amalda barcha jarayonlar kaytmas bo'ladi.

Termodinamik sistemaning harakatini ifodalash uchun okim (I) va umumlashgan kuchlar (X) tushunchalari kiritilgan:

-ma'lum yuzadan vakt birligida utayotgan elektr toki, issiklik, moddaning mikdori okim deyiladi;

-jarayonni harakatlantiruvchi kuchi intensivlik faktorlarining gradientlari bo'lib, ular umumiy holda umumlashgan kuchlar deyiladi.

Fakat bitta xossaning gradienti ta'sirida boruvchi oddiy statsionar jarayonlarda okimning mikdori unga mos umumlashgan kuchga to'g'ri proporsionaldir: $I_i q L_i X_i$ (II.10)

Okimni harakatlantiruvchi kuchlar intensivlik faktorlari (T, R, r) bo'lib $I_i q L_{ii}(-grad T)$ yoki $I_i q L_{ii}(-grad s)$ (II 11)

ya'ni issiklik okimi uchun $X_{iq-grad T}$, komponentning okimi uchun $X_{iq-grad r}$.

Agar sistemada turli tezlikdagi okim mavjud bo'lsa, bunday sistemaga muvozanat tushunchasini kullab bo'lmaydi. Agar okim doimiy tezlikka ega bo'lsa, bunday sistemaning holati statsionar bo'ladi va nomuvozanat jarayonlarning termodinamikasi ularni ifodalay oladi. Nomuvozanat chizikli jarayonlar termodinamikasi klassik termodinamika bilan chizikli konunlarning umumlashuvidir. Statsionar okimlar uchun bir kancha fenomenologik (chizikli) konunlar urnatilgan, ular nomuvozanat chizikli termodinamika konunlarini ifodalaydi. Masalan, moddaning okimi uchun Fikning diffo'ziya konunlari, elektr okimi uchun Om va issiqlik oqimi uchun

Fure konunlari mavjud. Termodinamikaga shunday farazlar kiritilishi lozimki, ulardan yukorida kursatilgan fenomenologik konunlar kelib chiksin. Nomuvozanat jarayonlar termodinamikasini to‘zishning bir necha ekvivalent usullari bor, ulardan eng umumiy Onzager tomonidan ishlab chikilgan.

Bir xossaning gradienti ikkinchi xossaning gradientini keltirib chikaradigan murakkab statsionar jarayonlar uchun (II. 10) tenglama urniga kuyidagi tenglamalarni yozishimiz mumkin:

$$I_i q L_{ii} X_i Q L_{ik} X_k \quad (II.12) \quad I_k q L_{ki} X_i Q L_{kk} X_k \quad (II.13)$$

(II.12) va (II.13) tenglamalarga termodiffo‘ziya, Dyufur effekti, diffo‘zion potensialning yoki konsentratsion kutblanishning hosil bo‘lishi misol bo‘ladi. (II.12) va (II.13) tenglamalarning kursatishicha, ikkala okim o‘zaro bir-biriga ta‘sir kiladi, uning okibatida harorat gradienti tarkib gradientini keltirib chikaradi.

Okimlar jarayonida sistemaning entropiyasi ortadi. Okimlar va umumlashgan kuchlar shunday tanlanishi mumkinki, unda entropiyaning vakt birligida ortishi

$$-q \int i x_i dt^i \quad (II.14)$$

tenglama bilan ifodalanadi. Agar (II.14) tenglamaga rioya kilinsa, (II.12) va (II.13) tenglamalarning L fenomenologik koeffitsientlari juda ham muhim munosabatni kanoatlantiradi. Bu munosabat Onzagerning o‘zarolik munosabatidir (1931) yoki kinetik koeffitsientlarning simmetriklik prinsipi, deb ataladi:

$$L_{ik} = q L_{ki}$$

(II.15)

(II.15) ga kura, I_i okimga I_k okimning X_k umumlashgan kuchi ta‘sir kilsa, I_k okimga I_i okimning X_i umumlashgan kuchi ta‘sir kiladi va ikkala holda ham proporsionallik koeffitsientlari bir xildir. Onzagerning o‘zarolik munosabati chizikli sohada nomuvozanat jarayonlardagi bo‘lanishlarni urganishning asosi bo‘ldi. Nomuvozanat termodinamikaning keyingi rivojlanishi va uning asoslanishi Prigojin, Glansdorf, Kazimir, Patterson, Flori va boshka olimlarning nomlari bilan bo‘g‘likdir. Masalan, Prigojinning ishlarida nomuvozanat jarayonlar termodinamikasining usullari okimlar va ularni keltirib chikaruvchi kuchlar orasidagi bo‘lanish chizikli bo‘lmagan sohaga tadbik kilingan. Ushbu ishlari uchun Ilya Prigojin 1977 yili Nobel mukofotini olgan.

6. Nomuvozanat jarayonlar termodinamikasining postulatlarini

Agar sistemani muvozanatdan chikarib, o‘z holiga kuyilsa, u muvozanat holatiga keladi. Ushbu jarayon relaksatsiya va unga ketgan vakt relaksatsiya vakti deyiladi. Sistema kanchalik katta bo‘lsa, relaksatsiya vakti shunchalik o‘zok bo‘ladi. Ammo sistemaning shunday makroskopik alohida kislari bo‘ladiki, ular butun sistemaga karaganda oldinrok muvozanatga erishadi. Bunda lokal muvozanatlar hakida gapirish mumkin va ular termodinamik kattaliklar bilan tavsiflanadi. Lekin, lokal muvozanatlar hakida gapirganda, kuyidagilarni nazarda tutish kerak:

-sistemaning kichik bir kislarni olgan bo‘lsak ham, ulardagi zarrachalarning soni kupdir;

-muvozanat holatidan chetlanish juda kichik bo‘lishi shart.

Lokal muvozanat hakidagi taxmin kaytmas jarayonlar termodinamikasining 1-postulati rolini uynaydi.

Nomuvozanat jarayonlar termodinamikasini ishlab chikishda mikroskopik kaytarlik prinsipi ishlatilgan. Ushbu prinsip bo‘yicha muvozanat holatida to‘g‘ri va

teskari jarayonlarning tezliklari xohlagan yulda o‘zaro tengdir va muvozanat makrojarayonda emas, balki har bir mikrojarayonda ko‘zatiladi. Mikroskopik kaytarlik prinsipi nomuvozanat jarayonlar termodinamikasining ikkinchi postulatidir.

Nihoyat, kinetik koeffitsientlarning simmetriklik prinsipi yoki Onzagerning o‘zarolik prinsipi nomuvozanat jarayonlar termodinamikasining uchinchi postulatidir. Ushbu postulat okim bilan haroratlantiruvchi kuch urtasida chizikli munosabat borligini kursatadi. Onzagerning o‘zarolik munosabati chizikli sohada nomuvozanat jarayonlardagi boG‘lanishlarni urganishning asosini tashkil kiladi.

5. Onzagerning o‘zarolik munosabati

$$\text{Entropiyaning hosil bo‘lish tezli} \quad a \quad q - \frac{dS^i}{dt} \quad (II.16)$$

$$\text{u doimo musbat} \quad a_s > 0 \quad (IV.17)$$

Energiyaning minimal dissipatsiyasining ma’nosini aniklash uchun Onzager ikkita funksiya kiritdi:

$$\text{-dissipativ potensial } f(X, X) \text{ q } 12L_{ik}X_iX_k > 0 \quad (II.18)$$

$$\text{-okim funksiyasi} \quad F(J, J) \text{ q } 12L_{ik}J_iJ_k > 0 \quad (II.19)$$

f, F va a lar okim va umumlashgan kuchlarning funksiyasi

$$a(J, X) \text{ q } 2^n J_i X_i > 0 \quad (II.20)$$

va kaytmaslikning lokal ulchovi hisoblanadi.

Onzager variatsion usulda ekstremumlarning shartini anikladi va okim I kuchga X_k to‘g‘ri proporsionalligini aytdi:

$$I \text{ q } 2^n L_{ik}X_k \quad (II.21)$$

$$\text{Ekstremumlik sharti:} \quad \delta(\& \sim f)_i \text{ q } 0 \quad (II.22)$$

Onzager nazariyasi nomuvozanat jarayonlar termodinamikasining nazariy asosidir (Prigojin nazariyasi xususiy hol):

- harakat termodinamik tenglamalarining chizikli bo‘lishi;
- i -xossa okimining sistemaga ta’sir kilayotgan barcha kuchlarga boG‘likligi;
- o‘zarolik munosabati.

Ushbu munosabatlarni olishda molekular xossalar - mikroskopik kaytarlik xossasi asosiy manba bo‘lgan: muvozanat xolatda t^ri va teskari jarayonlarning tezliklari xoxlagan yulda tengdir.

$$\text{Murakkab jarayonlar uchun Onzager } L_{ik} \text{ q } L_{ki} \quad (II.23)$$

ekanligini kursatdi. Ushbu tenglama Onzagerning mashxur o‘zarolik munosabatidir.

Tashish xodisalarining nazariyasida murakkab xodisalarni - tashish- ning chorraxaviy xodisalarini (termoelektrik xodisalar; termodif-fo‘ziya, diffo‘zion termoeffekt) ifodalashda yangi natijalarga erishilgan. Umumiy xolda chorraxaviy tashish xodisalarining tezligi kuyidagi kurinishdagi chizikli kinetik tenglamalar bilan ifodalanadi:

$$I_k \text{ q } 2^{L_i} \text{ grad } k \quad (II.24)$$

bu yerda: $-gradP_k \text{ q } X_k$, umumiy xolda xamma kuchlar va okimlar o‘zaro boglik emas, balki bir xil tenzor ulchoviga ega bo‘lganlarigina boG‘likdir:

- termodiffo'ziyada massa va issiklik okimlari va unga javob beruvchi X_k kuchlar vektorlardir;
- anizotrop sistemalarda diffo'ziya va issiklik o'tkazish koeffitsientlari 2-rangdagi tenzorlardir;
- gomogen sistemalardagi kimyoviy reaksiyalar tezliklari skalyar kattaliklardir. Shu sababli, (II.24) tenglamada turli tenzor ulchamlaridagi okimlar uchun barcha L_{ik} lar nolga teng. Masalan, komponentning diffo'zion tashilish tezligining kimyoviy reaksiya tezligiga ta'siri kutilmaydi.

Demak, kaytmas jarayonlar chizikli termodinamikasining usullari quyidagi shartlar bajarilganda tashish xodisalarini ifodalashga kullanishi mumkin:

- sistemada lokal muvozanatlar urnatilishi;
- "yukotilgan ishning" issiklikka tulik utishi;
- okim va kuchlarni boG'lovchi chizikli kinetik konunlarning bajarilishi;
- Onzagerning o'zarolik munosabatini ishlatish mumkinligi.

Kaytmas jarayonlarning termodinamik analizida Prigojin teoremasi muximdir, u nomuvozanat sistemaning statsionar xolati bilan nostatsionar xolati orasidagi farkni kursatadi: agar sistema yukoridagi turta talabga javob bersa, barcha L_{ik} koeffitsientlar o'zgarimas bo'lsa, P_k ning doimiy kiymatlarini statsionar xolatda ushlab turganda entropiyaning xosil bo'lishi & minimal bo'ladi.

6. Kompensatsiyalanmagan issiklikning termodinamik funksiyalarning o'zgarishi bilan bog'likligi

Termodinamikaning birinchi va ikkinchi konunlari va $ds = \frac{dq}{T} - \frac{dq}{T}$

tenglamalaridan
$$\delta Q = dU + pdV - TdS \quad (II.25)$$

(II.25) tenglamadan ichki energiya $dU = TdS - pdV + \sum Q_i$ (II.26)

va V va S konst da $dU_{s,v} - \sum Q_i < 0$ (II.27)

ya'ni kompensatsiyalanmagan issiklik ichki energiyaning kamayishiga teng. (II.27) tenglama klassik termodinamikada jarayonning o'z-o'zidan borishining x,amda uning nomuvozanatligining ulchovi xmdir.

Entalpiyaning $H = U + pV$ kurinishini differensiallab, dH urniga uning (II.26) dagi kiymatini kuysak

$$dH = TdS + Vdp - \sum Q_i \quad (II.28)$$

$$dH_{s,p} - \sum Q_i < 0 \quad (II.29),$$

ya'ni kompensatsiyalanmagan issiklik S va p konst da entalpiyaning kamayishiga teng.

Gibbs va Gelmgols energiyalari uchun

$$dG_{T,p} - \sum Q_i < 0 \quad (II.30)$$

$$dG_{T,V} - \sum Q_i < 0 \quad (II.31)$$

(II.30) va (II.31) tenglamalar kimyoviy reaksiyada komponentlarning moyilligini baxolashga imkon beradi:

$$-W_{max} < \Delta G; \quad -W_{max} < \Delta G'; \quad (II.32)$$

Maksimal ish esa, kimyoviy moyillikning ulchovidir.

7. Kimyoviy o'zgaruvchi, kimyoviy moyillik va termodinamikaning birinchi konuni

1922 yilda De Donde kimyoviy moyillik (A) ni Klao'ziusning kompensatsiyalanmagan issikligi orkali kuyidagicha ifodaladi:

$$SQ^l q Ad \xi > 0 \quad (II.33)$$

bu yerda: $d^l q_{dn_i} G' v_i$ ga teng; ξ - kimyoviy o'zgaruvchi bo'lib, uning o'zgarishi $d\xi$ reaksiyaning «tulik» borishini kursatadi; dn_i - reaksiya davomida modda mollar sonining o'zgarishi; v_i - stexiometrik koeffitsient. Agar $AdqI$ bo'lsa, «reaksiya bitta yugurish kildi» deyiladi. (II.33) munosabat De Donde tengsizligi deyiladi. Ushbu munosabat kimyoviy moyillikning klassik

ta'rifidan unchalik fark kilmaydi. Masalan, $dG_{T,p} q - SQ_i < 0$ va $q P_i$

lardan:

$$q - S_{V-H} \quad (II.34)$$

Klassik termodinamikada (Vant-Goff, Gelmgols) kimyoviy moyillikning ulchovi sifatida maksimal foydali ishni ($T, R q const$) kabo'l kilingan, bu esa $A\% qI$ ga, ya'ni reaksiyaning 1 ta «yugurishiga» mos keladi.

Ushbu ish $-AG_{T,p}$ ga teng. De Donde bo'yicha moyillik klassik moyillikdan xuddi x,akikiy tezlik urtacha tezlikdan fark kilgani kabi farklanadi: De Donde bo'yicha moyillik klassikga qaraganda aniqroqdir.

8. Ochik sistemalar uchun termodinamikaning birinchi konuni

Tashqi muxit bilan energiya va modda almashinishi mumkin bo'lgan ochik sistemalarni kurib chikamiz.

Termodinamikaning birinchi konuni yopik sistema uchun $dU = \delta Q - pdV$ bo'lsa, ochik sistemalar uchun $dU = \delta Q - pdV + dF$ (II.35)

bo'ladi. dF - energiya okimi (entalpiya okimi). Ochik sistema uchun pdV real ishga mos kelmasligi mumkin, chunki sistemaning xajmi konveksiya xisobiga xam o'zgarishi mumkin.

Entalpiyaning tulik o'zgarishi uchun (II.35) ni urniga

$$dH = \delta Q - Vdp + dF \quad (II.36)$$

deb yozishimiz mumkin. $H = H(T, p, n_i)$ deb, dH ning tulik differensialini yozamiz va

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} dn_i \quad (II.37)$$

termodinamikaning birinchi konuni kuyidagi kurinishni oladi:

$$dF = \delta Q - dT Q$$

(II.(37) tenglamaning ung tarafidagi oxirgi xad sistema entalpiyasining moddalar mikdorining o'zgarishi bilan bo'lganlikligini kursatadi. i -modda uchun $(dH^h$.

partsiyal molyar entalpiya $(dn)_{T,P,n_i}$ (II.38)

belgisini kiritamiz va dn_i ni 2

kismga bo'lamiz: $d_{int}n_i$ va $d_{ext}n_i$. Energiyaning tulik okimi dF ni termo okim va konveksion-diffo'zion ($k.d.$) okimga

$$d_{mep}MO \left(\frac{dN^h}{dT} \right)_{T,P,n_i} = dT Q_{hid}^{int} E_i \quad (II.39)$$

bo'lamiz:

$$dF = k.d.q^h h^d e^{n_i} \quad (II.40)$$

(II.(40) munosabat modda bilan tashkaridan keltirilgan entalpiyani ifodalaydi.

Nomuvozanat jarayonlar termodinamikasi bobini o'zlashtirilganlik darajasini tekshirish uchun savollar

1. Nomuvozanat jarayonlar kandy sinflarga bo'linadi?
2. Kompensatsiyalanmagan issiklik deganda nimani tushunasiz?
3. Nomuvozanat jarayonlar termodinamikasi kandy postulatlariga asoslangan?
4. Entropiyaning xosil bo'lish tezligi tushunchasining ma'nosi kandy?
5. Okim deganda nimani tushunasiz?
6. Umumlashgan kuchlarning ma'nosi kandy?
7. Onzagerning o'zarolik munosabatini tushuntiring.
8. Kompensatsiyalanmagan issiklik termodinamik funksiyalar bilan kandy bo'lgan?
9. Kimyoviy o'zgaruvchi deganda nimani tushunasiz?
10. Nomuvozanat termodinamikada kimyoviy moyillik nima?
11. Ochik sistemalar uchun termodinamikaning birinchi konunini yozing.
12. Kinetik koeffitsientlarning simmetriklik prinsipini tushuntiring.
13. Okimning harakatlantiruvchi kuchi nima?
14. Okim bilan umumlashgan kuch orasida kandy bo'g'liklik bor?
15. Onzager nazariyasining asosiy tushunchalari kandy?
16. Lokal muvozanatlar deganda nimani tushunasiz?
17. Energiya okimi, termo va konveksion-diffo'zion okimlar tushunchalarini izoxlab bering.
18. Energiya dissipatsiyasi, dissipativ potensial va okim funksiyasi tushunchalari.
19. Mikroskopik kaytarlik prinsipini izoxlab bering.
20. Kdymaslikning lokal ulchovlari kandy?
21. Chorraxaviy xodisalar va murakkab jarayonlar uchun Onzagerning o'zarolik munosabati.
22. Kimyoviy moyillik bilan kompensatsiyalanmagan issiklik orasida kandy bog'liklik bor?

V.GLOSSARIY

Termin	O'zbek tilidagi sharui	Ingliz tilidagi sharui
Absolyut harorat	Bu, selsiy shkalasi bo'yicha nuldin 273.160 past bo'lgan va absolyut nol deb ataluvchi gradusdan boshlab xisoblanadigan haroratdir.	This is a temperature below 273.160 degrees Celsius, which is calculated from the zero zero, and the absolute zero.
Adsorbsiya	modda zarrachalarining (molekula, atom, ionlarning) ikkinchi modda yuzasiga shimilish jarayoni.	The process of absorbing particles (molecules, atoms, ions) into the surface of the second substance.
Agregat xolat	moddalar odatda gaz, suyuq va kattik xolatda bo'ladi, bo'larni moddalarning agregat xolati deyiladi.	Substances are usually gas, liquid, and solid, which is called aggregate state of matter.
Agregatsiya	yukori dispers zarrachalarni o'zaro birikib, kyirik zarrachalar xosil qilishiga aytiladi.	highly dispersed particles that are bonded together to form
Additiv xossalar	Biror sistema, modda yoki eritmaning ba'zi xossalari ularning tarkibiy xossalarining yigindisidai iborat bo'lishi.	The presence of a particular system, substance, or solution with some of its constituent properties.
Gomogen sistema	bir fazadan iborat sistemalariga aytiladi.	single phase systems.
G'yeterogen sistema	turli fizik va kimyoviy xossalarga ega turli fazalardan iborat sistema.	system of different phases with different physical and chemical properties.
Gidratlar	kupgina moddalar eriganda ularning molekulari erituvchi molekulari bilan birikadi, bu xosil bo'lgan birikmalar solvatlar deyiladi, agarda erituvchi suv bo'lsa gidratlar deyiladi. Ba'zi gidratlar yetarli darajada barqaror bo'lib ular eritmadan tashkarida xosil bo'ladi, bo'larni	When most substances are dissolved, their molecules are combined with solvent molecules, the compounds that are formed are called solvates, and if solvent water is called hydrates. Some hydrates are stable enough to form outside the solution, which are called crystalloglycites, such as $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

	kristallogidroitlar deb ataladi, masalan, $\text{CuSO}_4 \cdot \text{N}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{O}$	
Gidratlanish issikligi	suv molekularini erigan modda molekulari bilan o'zaro bog'lanishi jarayonida ajralib chikadigan issiklikka aytiladi	the heat released by the interaction of water molecules with dissolved molecules
Yonish issikligi	bir gramm (yoki 1 gramm molekula) tula yonganda ajralib chikadigan issiklik.	one gram (or 1 gram of molecule) of heat that is completely dissolved in the combustion.
Diffuzion potensial	ikki eritmani ajratib turadigan yuza orkali ionlar diffuziyasi natijasida xosil bo'ladigan potensial.	potential due to ion diffusion through the surface separating the two solutions.
Yarim yemirilishi davri	radiaktiv elementning boshda olingan miqdorining yarimisi yemirilguncha ketgan vaqti, masalan i ning yarim yemirilishi davri $4.6 \cdot 10^9$ yil.	the half-life of the radioactive element at the beginning of its decay, for example, the half-life of y is $4.6 \cdot 10^9$ years.
Izomorfizm	Kimyoviy tabiatlari jixatidan bir-birilariga yaqin bo'lgan moddalarni bir xil shakildagi kristallar xosil qilishiga aytiladi.	It is said that they have the same form of crystals as substances that are close to each other in their chemical properties.
Izoterma	jarayonni o'zgarmas haroratda kanday konuniyat bilan borishini kursatuvchi matematik va geometrik ifodasi.	mathematical and geometric expression of how the process proceeds at constant temperature.
Ichki energiya	moddani tashkil qilgan atom va molekular harakatining energiya zaxirasi.	energy reserve of movement of atoms and molecules that comprise matter.
Ionlar harakatchanligi	ionlarni eritmadagi harakat tezligini kursatadi.	indicates the velocity of the ions dissolved in the
Issiklik sigimi	a) solishtirma issiklik sigimi, bu 1 g modda	a) Specific heat capacity, which is the heat used to raise the

	haroratini 10S ga kutarish uchun sarflanadigan issiklik; b) molyar issiklik sitim, bu 1 mol moda haroratini 10S ga kutarish uchun sarflanadigan issiklik	temperature of 1 g of the substance to 10 C; b) Molar heat capacity, which is the heat used to raise the g'ashion temperature of 1 mole to 10 C
Kataliz	Kimyoviy reaksiya tezligini ba'zi moddalar ya'ni katalizatorlar ishtirokida o'zgartirish jarayoni.	The process of changing the rate of a chemical reaction with the presence of certain substances, catalysts.
Krioskopik doimiy	1000 g erituvchida 1 mol modda erigan eritmaning toza erituvchining mo'zlash (kotish) haroratiga nisbatan pasayishini kursatuvchi kattalik. Bu kattalik turli erituvchilar uchun turlicha bo'ladi.	Size, indicating a decrease in the dissolved solvent per 1000 g of solvent g'reezing (g'reezing) temperature. This size varies g'or dig'g'erent solvents.
Ish	bir sistemadan ikkinchi sistemaga energiya o'zlashning yana bir turi bo'lib, bunda ish bajarilayotgan sistemaning ichki energiyasi kamayadi, ta'sir kilinayotgan sistemaning energiyasi esa, bajarilgan ishga mos ravishda ortadi. Ish va issiklik o'zaro ekvivalentdir. Issiklikning ulchov birligi kaloriya va ishning ulchov birligi joul deb kabo'l kilingan	is another type of energy transg'er g'rom one system to another, where the internal energy of the system in which it operates is reduced, and the energy of the ag'g'ected system increases accordingly. Work and heat are mutually equivalent. The unit of measure of heat is the calorie and the unit of measure is considered to be joule
Bosim	birlik sirt yuzasiga ta'sir kiluvchi kuch bo'lib, turli birliklarda ifodalanadi: <i>Paskal, nG'm², bar vamm sim.ust.</i> Bunda doimo sistema bosimining atmosfera bosimi bilan farki emas, balki absolyut bosim kursatiladi.	unit is the g'orce acting on the surg'ace and expressed in various units: Pascal, n G' m ² , bar and mmsim.ust. It always shows absolute pressure, not the dig'g'erence of system pressure with atmospheric pressure.

VI. ADABIYOTLAR RO'YXATI

I. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining asarlari

1. Mirziyoev Sh.M. Buyuk kelajagimizni mard va olijanob xalkimiz bilan birga kuramiz. - T.: "O'zbekistan", 2017. - 488 b.
2. Mirziyoev Sh.M. Milliy tarakkiyot yulimizni kat'iyat bilan davom ettirib, yangi boskichga kutaramiz. 1-jild. - T.: "O'zbekistan", 2017. - 592 b.
3. Mirziyoev Sh.M. Xalkimizning roziligi bizning faoliyatimizga berilgan eng oliy bauodir. 2-jild. T.: "O'zbekistan", 2018. - 507 b.
4. Mirziyoev Sh.M. Niyati yayG' xalkning ishi uam ulug, uayoti yoruG' va kelajagi farovon bo'ladi. 3-jild.- T.: "O'zbekistan", 2019. - 400 b.
5. Mirziyoev Sh.M. Milliy tiklanishdan - milliy yuksalish sari. 4-jild.- T.: "O'zbekistan", 2020. - 400 b.

II. Normativ-huquqiy hujjatlar

6. O'zbekistan Respublikasining Konstitutsiyasi. - T.: O'zbekistan, 2018.
7. O'zbekistan Respublikasining 2020 yil 23 sentabrda kabo'l kilingan "Ta'lim to'g'risida"gi URK-637-sonli Qonuni.
8. O'zbekistan Respublikasi Prezidentining 2015 yil 12 iyun "Oliy ta'lim muasasalarining raubar va pedagog kadrlarini kayta tayyorlash va malakasini oshirish tizimini yanada takomillashtirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi PF-4732-sonli Farmoni.
9. O'zbekistan Respublikasi Prezidentining 2017 yil 7 fevral "O'zbekistan Respublikasini yanada rivojlantirish bo'yicha Xdrakatlar strategiyasi to'g'risida"gi 4947-sonli Farmoni.
10. O'zbekistan Respublikasi Prezidentining 2017 yil 20 aprel "Oliy ta'lim tizimini yanada rivojlantirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi PK— 2909-sonli Qarori.
11. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2018 yil 21 sentabr "2019- 2021 yillarda O'zbekiston Respublikasini innovatsion rivojlantirish strategiyasini tasdiklash to'g'risida"gi PF-5544-sonli Farmoni.
12. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2019 yil 27 may "O'zbekiston Respublikasida korrupsiyaga karshi kurashish tizimini yanada takomillashtirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi PF-5729-son Farmoni.
13. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2019 yil 17 iyun "2019-2023 yillarda Mirzo UlyG'bek nomidagi O'zbekiston Milliy universitetida talab yukori bo'lgan malakali kadrlar tayyorlash tizimini tubdan takomillashtirish va ilmiy salouiyatini rivojlantirish chora- tadbirlari to'g'risida"gi PK-4358-sonli Karori.
14. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2019 yil 27 avgust "Oliy ta'lim muassasalari raxbar va pedagog kadrlarining o'zluksiz malakasini oshirish tizimini joriy etish t'risida"gi PF-5789-sonli Farmoni.
15. O'zbekistan Respublikasi Prezidentining 2019 yil 8 oktabr "O'zbekistan

Respublikasi oliy ta'lim tizimini 2030 yilgacha rivojlantirish konsepsiyasini tasdiqlash t^hrisida”gi PF-5847-sonli Farmoni.

16. O‘zbekistan Respublikasi Prezidentining 2020 yil 12 avgust “Kimyo va biologiya yo‘nalishlarida o‘zluksiz ta’lim sifatini va ilm-fan natijadorligini oshirish chora-tadbirlari to‘g‘risida”gi PK,-4805-sonli Qarori.

17. O‘zbekistan Respublikasi Prezidenti Shavkat Mirziyoevning 2020 yil 25 yanvardagi Oliy Majlisga Murojaatnomasi.

18. O‘zbekistan Respublikasi Vazirlar Maxkamasining 2019 yil 23 sentabr “Oliy ta’lim muassasalari raxbar va pedagog kadrlarining malakasini oshirish tizimini yanada takomillashtirish bo‘yicha kushimcha chora- tadbirlar to‘g‘risida”gi 797-sonli Qarori.

19. O‘zbekistan Respublikasi Prezidentining 2020 yil 12 avgustdagi “Kimyo va biologiyani yo‘nalishlarida o‘zluksiz ta’lim sifatini va ilm-fan natijadorligini oshirish chora-tadbirlari to‘g‘risida”gi PK-4805-sonli Qarori.

Maxsus adabiyotlar

20. Akbarov X.I., Tillaev R.S., Sa’dullaev B.U. Fizikaviy kimyo. “Universitet”, 2014, 436 b.

21. Akbarov X.I., Sagdullaev B.U., Xolikov A.J. Fizikaviy kimyo. “Universitet”, 2019, 540 b.

22. Akbarov X.I. Fizikaviy kimyo kursidan seminarlar. Toshkent. 2018, 80 b.

23. Akbarov X.I. Fizikaviy kimyo fanidan laboratoriya mashG‘ulotlari. Toshkent, 2019, 96b .

24. Asekretov O.K., Borisov B.A., Bugakova N.Yu. i dr. Sovremenno’e obrazovatelno’e texnologii: pedagogika i psixologiya: monografiya. - Novosibirsk: Izdatelstvo sRNS, 2015. - 318 s.

<http://G'G'science.vvsu.ruG'g'ilesG'5040BC65-273B-44BB-98C4-CB5092BE4460.pdg>

25. Belogurov A.Yu. Modernizatsiya protsessa podgotovki pedagoga v kontekste innovatsionnogo razvitiya obhestva: Monografiya. - M.: MAKS Press, 2016. - 116 s. ISBN 978-5-317-05412-0.

26. Gulobod Kudratullox kizi, R.Ishmuxamedov, M.Normuxammedova. An’anaviy va noan’anaviy ta’lim. - Samarkand: “Imom Buxoriy xalkaro ilmiy-tadqiqot markazi” nashriyoti, 2019. 312 b.

27. Muslimov N.A va boshkalar. Innovatsion ta’lim texnologiyalari. O‘quv-metodik kullanma. - T.: “Sano-standart”, 2015. - 208 b.

28. Stromberg A.G., Semchenko D.P. Fizicheskaya ximiya. M.: «Vo’sshayashkola». 2019.

29. Oliy ta’lim tizimini rakamli avlodga moslashtirish konsepsiyasi.

Yevropa Ittifoqi ErasmusQ dasturining kumagida.

<https://g'g'hiedtec.ecs.uni-ruse.bg/g'pimages/g'34/g'3.UZBEKISTAN-CONCEPT-UZ.pdg>

30. Tomina Ye.V. Modulnaya texnologiya obucheniya ximii v sovremennom obrazovatelnom protsesse: Uchebno-metodicheskoe posobie 2018.

<http://g'g'bookzz.org/g'>

31. Tojimumammedov X.S. Zamonaviy organik kimyo. Malaka oshirish kursi tinglovchilari uchun o'quv kullanna. Toshkent, "Mumtoz so'z", 2019 y.

32. Tojimumammedov X., S. Organik barikmalarning to'zilishi va reaksiyaga kirishish kobilyati. Toshkent, "Mumtoz so'z", 2019 y.

33. Tojimumammedov X., S. Nitrozofenollarning sintezi va xossalari. Monografiya. Toshkent, "Mumtoz so'z", 2020 y.

34. Turabov N.T., Smanova Z.A., Kutlimuratova N.X. Analitik kimyo. G'G' Toshkent 2019 y. 247 b.

35. Usmonov B.Sh., Xabibo'llaev R.A. Oliy o'quv yurtlarida o'quv jarayonini kredit-modul tizimida tashkil kilish. O'quv kullanna. T.: "Tag'akkur" nashriyoti, 2020 y. 120 bet.

36. Ibraymov A.Ye. Masofaviy o'qitishning didaktik tizimi. Metodik kullanna G' to'zuvchi. A.Ye. Ibraymov. - Toshkent: "Lesson press", 2020. 112 bet.

37. Ishmukamedov R.J., Ukuv jarayonida innovatsion M.Mirsolieva.

ta'lim texnologiyalari. - T.: «G'an va texnologiya», 2014. 60 b.

38. Ignatova N. Yu. Obrazovanie v sifrovuyu epoxu: monografiya. M-vo obrazovaniya i nauki RF. - Nijniy Tagil: NTI (filial) UrFU, 2017. - 128 s.

<http://g'g'elar.urg'iu.ru/g'bitstream/g'10995/g'54216/g'1g'978-5-9544-0083-0/2017.pdg>

39. Zolotov Yu.A. Analiticheskaya ximiya. Uchebnik dlya vo'zov. Kn. 1,2. - M.: Vo'sshaya shkola. 2018. 615 s.

40. Shoxidoyatov X.M., Xujaniyozov X. U., Tojimumammedov X.S. Organik kimyo. Universitetlar uchun darslik. Toshkent, "Fan va texnologiya". 2014 yil

41. Advances in Physical Organic Chemistry. Explore book series content. Latest volumes: [Volume 53](#), pp. 2-104 (2019); [Volume 52](#), pp. 2-143 (2018); [Volume 51](#), pp. 2-219 (2017)

42. Steve Taylor "Destination" Vocabulary and grammar", Macmillan 2010.

43. David Spencer "Gateway", Students book, Macmillan 2012.

44. [Ckoog D.M. West](#). G'undamentals og' Analytical Chemistry Brouks G' Cole G' Cengage learning USA, 2014.

45. Mitchell H.Q., Marileni Malkogianni "PIONEER", B1, B2, MM Publiciations. 2015. 191.

46. Mitchell H.Q. "Traveller" B1, B2, MM Publications. 2015. 183.
47. Lindsay Clangfield and Kate Pickering "Global", B2, Macmillan. 2013. 175.
48. English for Specific Purposes. All Oxford editions. 2010, 204.
49. Wolfgang Scharfe. Basic Physical chemistry. Germany, 2014.
50. Christian G.D., Analytical chemistry University of Washington, USA, 2009.

IV. Internet saytlar

51. www.edu.uz - O'zbekiston Respublikasi Oliy va urta maxsus ta'lim vazirligi
52. www.lex.uz - O'zbekiston Respublikasi Qonun hujjatlari ma'lumotlari milliy bazasi
53. www.bimm.uz - Oliy ta'lim tizimi pedagog va raxbar kadrlarini kayta tayyorlash va ularning malakasini oshirishni tashkil etish bosh ilmiy-metodik markazi
54. www.Ziyonet.uz - Ta'lim portali Ziyonet
55. www.natlib.uz - Alisher Navoiy nomidagi O'zbekiston Milliykutubxonasi
56. www.chemnet.ru - ximicheskaya informatsionnaya set (Rossiya).
57. www.anchem.ru - Analiticheskaya ximiya i ximicheskiy analiz. Portal ximikov- analitikov.
58. www.chemspider.com - Ximicheskix soedineniy i smesey, prinadlezhaya korolevskomu ximicheskomu obhestvu Velikobritanii.

**O'ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI
HUZURIDAGI PEDAGOG KADRLARNI
QAYTA TAYYORLASH VA ULARNING
MALAKASINI OSHIRISH TARMOQ
(MINTAQAVIY) MARKAZI**



VEB-SAYT