

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ
ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

**ОЛИЙ ТАЪЛИМ ТИЗИМИ ПЕДАГОГ ВА РАЎБАР КАДРЛАРИНИ
ҚАЙТА ТАЙЁРЛАШ ВА УЛАРНИНГ МАЛАКАСИНИ ОШИРИШНИ
ТАШКИЛ ЭТИШ БОШ ИЛМИЙ - МЕТОДИК МАРКАЗИ**

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ ПЕДАГОГ
КАДРЛАРНИ ҚАЙТА ТАЙЁРЛАШ ВА УЛАРНИНГ МАЛАКАСИНИ
ОШИРИШ ТАРМОҚ (МИНТАҚАВИЙ) МАРКАЗИ**

**“КИМЁ”
йўналиши**

**“ЗАМОНАВИЙ ФИЗИКАВИЙ КИМЁ”
модули бўйича**

Ў Қ У В – У С Л У Б И Й М А Ж М У А

Тошкент – 2016

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ
ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

**ОЛИЙ ТАЪЛИМ ТИЗИМИ ПЕДАГОГ ВА РАҲБАР КАДРЛАРИНИ
ҚАЙТА ТАЙЁРЛАШ ВА УЛАРНИНГ МАЛАКАСИНИ ОШИРИШНИ
ТАШКИЛ ЭТИШ БОШ ИЛМИЙ - МЕТОДИК МАРКАЗИ**

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ ПЕДАГОГ
КАДРЛАРИНИ ҚАЙТА ТАЙЁРЛАШ ВА УЛАРНИНГ МАЛАКАСИНИ
ОШИРИШ (МИНТАҚАВИЙ) МАРКАЗИ**

**“ЗАМОНАВИЙ ФИЗИКАВИЙ КИМЁ”
модули бўйича**

Ў Қ У В – У С Л У Б И Й М А Ж М У А С И

Тошкент 2016

Мазкур ўқув-услугий мажмуа Олий ва ўрта махсус таълим вазирлигининг 2016 йил 6 апрелидаги 137-сонли буйруғи билан тасдиқланган ўқув режа ва дастур асосида тайёрланди.

Тузувчилар:

ЎзМУ, доценти
О.Мухтаров

Тақризчи:

Fatkhulla Tadjimukhamedov,
Associate Scientific Liaison The
United States Pharmacopeia, 12601
Twinbrook Parkway Rockville,
MD 20852, USA

Ўқув -услугий мажмуа ЎзМУнинг Университет кенгашининг 2016-йил 7-сентябрдаги 1-сонли қарори билан тасдиққа тавсия қилинган.

МУНДАРИЖА

I. ИШЧИ ДАСТУР.....	4
II. МОДУЛНИ ЎҚИТИШДА ФОЙДАЛАНИЛАДИГАН ИНТЕРФАОЛ ТАЪЛИМ МЕТОДЛАРИ.....	10
III. НАЗАРИЙ МАШҒУЛОТ МАТЕРИАЛЛАРИ.....	16
IV. АМАЛИЙ МАШҒУЛОТ МАТЕРИАЛЛАРИ	73
V. КЕЙСЛАР БАНКИ.....	81
VI. МУСТАҚИЛ ТАЪЛИМ МАВЗУЛАРИ.....	84
VII. ГЛОССАРИЙ	85
VIII. АДАБИЁТЛАР РЎЙҲАТИ.....	88

I. ИШЧИ ДАСТУР

Кириш

Мазкур дастур ривожланган хорижий давлатларнинг олий таълим соҳасида эришган ютуқлари ҳамда орттирган тажрибалари асосида “Кимё” қайта тайёрлаш ва малака ошириш йўналиши учун тайёрланган намунавий ўқув режа ҳамда дастур мазмунидан келиб чиққан ҳолда тузилган бўлиб, у замонавий талаблар асосида қайта тайёрлаш ва малака ошириш жараёнларининг мазмунини такомиллаштириш ҳамда олий таълим муассасалари педагог кадрларининг касбий компетентлигини мунтазам ошириб боришни мақсад қилади.

Жамият тараққиёти нафақат мамлакат иқтисодий салоҳиятининг юксаклиги билан, балки бу салоҳият ҳар бир инсоннинг камол топиши ва уйғун ривожланишига қанчалик йўналтирилганлиги, инновацияларни тадбиқ этилганлиги билан ҳам ўлчанади. Демак, таълим тизими самарадорлигини ошириш, педагогларни замонавий билим ҳамда амалий кўникма ва малакалар билан қуроллантириш, чет эл илғор тажрибаларини ўрганиш ва таълим амалиётига тадбиқ этиш бугунги куннинг долзарб вазифасидир.

Ҳозирги кунда ҳар бир раҳбар ходим ва профессор-ўқитувчилар Кимёнинг замонавий ютуқлари билан таниш бўлиши ва уларни назарий ва амалий кўллаш билиши лозим.

Ушбу дастурда физикавий, коллоид ва полимерлар кимёсининг замонавий зарур жабҳаларидаги ютуқлар баён этилган. Бугунги кунда олий таълим муассасаларида илмий ишларни энг замонавий даражада олиб бориш, талабаларни ҳам охирги ютуқлар доирасида ўргатиб бориш долзарб вазифалардан ҳисобланади.

Модулнинг мақсади ва вазифалари

“Замонавий физикавий кимё” модулининг мақсади ва вазифалари:

- педагог кадрларни қайта тайёрлаш ва малака ошириш курси тингловчиларини физикавий, коллоид ва полимерлар кимёси ҳақидаги билимларини такомиллаштириш, назарий таҳлил ва физикавий тадқиқот услубларини амалда қўллаш, шунингдек, уларда физикавий, коллоид ва полимерлар кимёси тўғрисида кўникма ва малакаларини таркиб топтириш, физикавий ва коллоид кимё соҳасидаги замонавий ҳолат билан таниш бўлиш, тингловчиларда назарий таҳлил ва физикавий тадқиқот услубларини амалда қўллаш кўникмаси ва малакаларини шакллантириш, физикавий, коллоид ва полимерлар кимёси соҳасида ўқув-лаборатория услубиятлари ишлаб чиқиш ва амалиётга татбиқ этишга ўргатиш.

Модул бўйича тингловчиларнинг билими, кўникмаси, малакаси ва компетенцияларига қўйиладиган талаблар

“Замонавий физикавий кимё” модулини ўзлаштириш жараёнида амалга ошириладиган масалалар доирасида:

Тингловчи:

- кимё соҳаси бўйича Республикада илмий-тадқиқот ишларини ривожлантиришнинг устувор йўналишлари ва уларнинг моҳияти;

-янги инновацион ва педагогик технологияларни ва уларнинг халқаро қиёсий таҳлили;

-кимё соҳасига оид янги назарий қарашлар ва концепцияларни, илмий натижалар, илмий адабиётлар ёки илмий-тадқиқот лойиҳаларини таҳлил қилиши;

-кимё соҳасига оид амалий ва назарий масалаларини ечиши, янги технологияларни ва дастурлар пакетларини қўллаши;

-ўтказилаётган илмий-тадқиқот лойиҳалари мавзуси бўйича моделлар, алгоритмлар, методларни тадқиқ қилиши ва ишлаб чиқиши;

-илмий-техникавий ҳисоботлар тузиш, тадқиқотлар мавзуси бўйича илмий шарҳларни ишлаб чиқиш, реферат ва библиографияларни тузиш ҳақида **билимларга эга бўлиши;**

Тингловчи:

- ўқув фанларини ўқитиш методикасини эгаллаши;

-кимё ва кимёвий технология соҳасида ахборот технологиялари ёрдамида мустақил равишда янги билим ва амалий кўникмаларни эгаллаши ҳамда улардан амалий фойдалана олиш қобилиятига эга бўлиши;

-янги ғояларни яратиш ва илмий-тадқиқот ишларини мустақил олиб бориш қобилиятига ҳамда илмий жамоада ишлаши;

-ўзининг интеллектуал ва умуммаданий даражасини такомиллаштириш қобилиятига эга бўлиши ва ўз шахсининг маънавий ва жисмоний такомиллашишига эришиши;

-замонавий ахборот ва педагогик технологиялардан фойдаланиб, ноанъанавий ўқув машғулотларини ўтказиш **кўникма ва малакаларини эгаллаши;**

Тингловчи:

-кимё соҳасида касбий фаолият юритиш учун зарур бўлган билим, кўникма, малака ва шахсий сифатларга эга бўлиши;

-илмий-тадқиқотда инновацион фаолият;

-ишлаб чиқариш фаолият;

-консалтинг хизмати фаолиятини бошқара олиши;

-мулоқотга киришиш ва мустақил фаолиятни ташкил этиш юзасидан **компетенцияларни эгаллаши лозим.**

Модулни ташкил этиш ва ўтказиш бўйича тавсиялар

“Замонавий физикавий кимё” модули маъруза ва амалий машғулотлар шаклида олиб борилади.

Курсни ўқитиш жараёнида таълимнинг замонавий услублари, ахборот-мулоқот технологиялари қўлланилиши назарда тутилган:

- маъруза дарсларида замонавий компьютер технологиялари ёрдамида тақдимот ва электрон-дидактик технологиялардан;

- ўтказиладиган амалий машғулотларда техник воситалардан, экспресс-сўровлар, тест сўровлари, ақлий хужум, гуруҳли фикрлаш, кичик гуруҳлар билан ишлаш ва бошқа интерфаол таълим усуллари қўллаш назарда тутилади.

Модулнинг ўқув режадаги бошқа модуллар билан боғлиқлиги ва узвийлиги

“Замонавий физикавий кимё” модули ўқув режадаги биринчи блок ва мутахассислик фанларининг барча соҳалари билан узвий боғланган ҳолда педагогларнинг умумий тайёргарлик даражасини оширишга хизмат қилади.

Модулнинг олий таълимдаги ўрни

Модулни ўзлаштириш орқали тингловчилар таълим жараёнини ташкил этишда технологик ёндашув асосларини ва бу борадаги илғор тажрибани ўрганадилар, уларни таҳлил этиш, амалда қўллаш ва баҳолашга доир касбий компетентликка эга бўладилар.

Модул бўйича соатлар тақсимоти

№	Модул мавзулари	Тингловчининг ўқув юклараси, соат					Мустақил таълим
		Ҳаммаси	Жами	Аудитория ўқув юклараси			
				жумладан			
				Назарий машғулот	Амалий машғулот	Қўчма машғулот	
1.	Квант кимёсининг ҳозирги замон ҳолати	4	4	2	2		
2.	Нанотехнологияларнинг физик-кимёвий асослари	4	4	2	2		
3.	Радиокимё ва радиацион кимёдаги ютуқлар	8	8	2	4	2	
4.	Термодинамика қонунлари	4	4	2	2		
5.	Гиббс энергияси ва кимёвий потенциал	8	6	2	2	2	2
	Жами	28	26	10	12	4	2

НАЗАРИЙ МАШҒУЛОТЛАР МАЗМУНИ

1-мавзу: Квант кимёсининг ҳозирги замон ҳолати

Квант механикаси ва квант кимёсининг асослари. Комплекс бирикмалар кимёсининг квант назарияси. Қаттиқ жисмлар квант кимёси. Органик реакцияларнинг квант назарияси. Органик кимёда симметрия назарияси ва унинг реакциялар боришидаги роли. Квант биоорганик кимёси ҳақида тушунча. Физикавий тадқиқот услубларининг квант назарияси. Квант материалшунослиги. Спинокимё.

2-мавзу: Нанотехнологияларнинг физик-кимёвий асослари

Нанозарралар ҳақида тушунча. Наноматериаллар классификацияси. Уларнинг кимёвий ва физикавий хусусиятлари. Нанозарраларни кузатиш усуллари. Электрон-туннель ва атом-куч микроскоплари. Наноматериалларнинг олиниши. Коллоид системалар. Золь-гель технологияси. Мезозарралар. Органик ва аноорганик нанообъектлар. Нанобиополимерлар ва нанокомпозитлар. Наномеханика.

3-мавзу: Радиокимё ва радиацион кимёдаги ютуқлар. Субзарралар тузилишининг ҳозирги замон назариялари.

Ядро реакциялари. Ядро нурлари ва уларни қайд қилиш. Радиокимё асослари. Ионловчи нурлар манбалари ва уларнинг моддадан ўтиш жараёни. Дозиметрия. Радиолиз. Активацион таҳлил. Активлаштириш манбалари. Радикал реакциялар. Фотохимия. Изотоплар кимёси. Изотопларни ажратиш. Радиоактив элементлар кимёси. Қайноқ атомлар кимёси. Мезоний ва позитроний кимёси. Космохимия ҳақида тушунча. Ядро ёқилғиси.

4-мавзу: Термодинамика қонунлари

Номувозанат термодинамикаси замонавий жабҳалари. Статистик термодинамика асослари. Физик-кимёвий жараёнлар термодинамикаси. Электрокимёвий жараёнлар. Термодинамик потенциаллар ва улар ўртасидаги муносабатлар.

5-мавзу: Гиббс энергияси ва кимёвий потенциал

Термодинамик потенциалларнинг аҳамияти ва улардан фойдаланиш. Гиббс энергияси, унинг кимёвий реакциялар ва бошқа жараёнларга қўлланиши. Кимёвий потенциалнинг янги томонлари. Турли жараёнларни ўрганишда кимёвий потенциал ва гиббс потенциалидан фойдаланиш.

АМАЛИЙ МАШҒУЛОТЛАР МАЗМУНИ

1-амалий машғулот:

Квант механикаси ва квант кимёсининг асосларидан масалалар ечиш

Бу машғулотда асосан атом тузилиши назарияси, квант механикасининг асослари, унинг пайдо бўлишига олиб келган янги қонуниятлар, Шредингер тенгламаси, де Бройль тенгламаси, ноаниқлик принципи, водород атомининг квант механик модели бўйича масалалар таҳлил қилинади ва бу ўтилган мавзунини мустақамлашга тубдан ёрдам беради.

2-амалий машғулот:

Нанотехнологияларнинг физик-кимёвий асосларидан масалалар ечиш

Дарсда нано тушунчаси билан боғлиқ бўлган янги йўналиш ва технологиялар таҳлил қилинади. Нанозаррачалар ва наноматериалларнинг хоссаларини чуқур ўзлаштиришга қаратилган масалалар ечими кўриб чиқилади. Сирт эффектлари, конфаинмент ҳодисаси, нанозарралар ва коллоид системаларнинг умумий томонлари, нанохимия ва нанотехнологияда наномоддалар олиниши билан боғлиқ масалалар кўрилади.

3-амалий машғулот:

Радиокимё асосларидан масалалар ечиш

Радиоактивлик ҳодисаси, радиокимёнинг вужудга келиши, радиоактив изотоплар ва ярим емирилиш даври, нурланиш турлари ва уларнинг дозалари, ядро реакциялари, ядро реакторлари, радиоактив нурланишнинг кимёвий реакцияларга таъсири, радиоактивацион таҳлил ва унинг афзалликлари билан боғлиқ бўлган масалалар кўриб чиқилади ва уларни ечиш борасида малака ҳосил қилинади.

4-амалий машғулот:

Термодинамика қонунларидан масалалар ечиш

Ички энергия ва термодинамиканинг биринчи қонуни, энтальпия, қайтар ва қайтмас жараёнлар учун термодинамиканинг иккинчи қонуни, турли жараёнларда энтропиянинг ўзгариши, термодинамиканинг учинчи қонуни бўйича масалалар ечиш орқали ўтилган мавзуларни мустақамлаш.

5-амалий машғулот:

Гиббс энергияси ва кимёвий потенциал мавзусида масалалар ечиш

Гиббс ва Гельмгольд энергиялари, характеристик функциялар, кимёвий потенциал, парциал моляр катталиклар, Гиббс-Дюгем тенгламаси ва учувчанлик мавзуларида турли масалалар ечишни ўрганиш ва таҳлил қилиш орқали бу борадаги билим ва малакаларни мустаҳкам ўзлаштириш.

Ўқитиш шакллари

Мазкур модулни ўқитиш жараёнида таълимнинг замонавий методлари, педагогик технологиялар ва ахборот-коммуникация технологиялари қўлланилиши назарда тутилган:

маъруза дарсларида замонавий компьютер технологиялари ёрдамида презентацион ва интерфаол педагогик (Ақлий хужим, Венн диаграммаси, концептуал жадвал) усул ва технологиялардан фойдаланилади;

ўтказиладиган амалий машғулотларда техник воситалардан, график органайзерлардан, кейслардан фойдаланиш, гуруҳли фикрлаш, кичик гуруҳлар билан ишлаш, блиц-сўровлардан ва бошқа интерактив таълим усуллари қўллаш назарда тутилади.

БАҲОЛАШ МЕЗОНИ

№	Ўқув-топшириқ турлари	Максимал балл	Баҳолаш мезони		
		2,5	"аъло" 2,2-2,5	"яхши" 1,8-2,1	"ўрта" 1,4-1,7
1.	Тест-синов топшириқларини бажариш	0,5	0,4-0,5	0,34-0,44	0,28-0,3
2.	Ўқув-лойиҳа ишларини бажариш	1	0,9-1	0,73-0,83	0,56-0,7
3.	Мустақил иш топшириқларини бажариш	1	0,9-1	0,73-0,83	0,56-0,7

II. МОДУЛНИ ЎҚИТИШДА ФОЙДАЛАНИЛАДИГАН ИНТЕРФАОЛ ТАЪЛИМ МЕТОДЛАРИ

“Кейс-стади” методи

“Кейс-стади” - инглизча сўз бўлиб, (“case” – аниқ вазият, ҳодиса, “stadi” – ўрганмоқ, таҳлил қилмоқ) аниқ вазиятларни ўрганиш, таҳлил қилиш асосида ўқитишни амалга оширишга қаратилган метод ҳисобланади. Мазкур метод дастлаб 1921 йил Гарвард университетиде амалий вазиятлардан иқтисодий бошқарув фанларини ўрганишда фойдаланиш тартибиде кўлланилган. Кейсда очик ахборотлардан ёки аниқ воқеа-ҳодисадан вазият сифатида таҳлил учун фойдаланиш мумкин. Кейс ҳаракатлари ўз ичига қуйидагиларни қамраб олади: Ким (Who), Қачон (When), Қерда (Where), Нима учун (Why), Қандай/ Қанақа (How), Нима натижа (What).

“Кейс методи”ни амалга ошириш босқичлари

Иш босқичлари	Фаолият шакли ва мазмуни
1-босқич: Кейс ва унинг ахборот таъминоти билан таништириш	<ul style="list-style-type: none"> ✓ якка тартибдаги аудио-визуал иш; ✓ кейс билан танишиш(матнли, аудио ёки медиа шаклда); ✓ ахборотни умумлаштириш; ✓ ахборот таҳлили; ✓ муаммоларни аниқлаш;
2-босқич: Кейсни аниқлаштириш ва ўқув топшириқни белгилаш	<ul style="list-style-type: none"> ✓ индивидуал ва гуруҳда ишлаш; ✓ муаммоларни долзарблик иерархиясини аниқлаш; ✓ асосий муаммоли вазиятни белгилаш;
3-босқич: Кейсдаги асосий муаммони таҳлил этиш орқали ўқув топшириғининг ечимини излаш, ҳал этиш йўлларини ишлаб чиқиш	<ul style="list-style-type: none"> ✓ индивидуал ва гуруҳда ишлаш; ✓ муқобил ечим йўлларини ишлаб чиқиш; ✓ ҳар бир ечимнинг имкониятлари ва тўсиқларни таҳлил қилиш; ✓ муқобил ечимларни танлаш;
4-босқич: Кейс ечимини шакллантириш ва асослаш, тақдимот.	<ul style="list-style-type: none"> ✓ якка ва гуруҳда ишлаш; ✓ муқобил вариантларни амалда кўллаш; имкониятларини асослаш; ✓ ижодий лойиҳа тақдимотини тайёрлаш; ✓ якуний хулоса ва вазият ечимининг амалий аспектларини ёритиш.

Кейсни бажариш босқичлари ва топшириқлар:

- Кейсдаги муаммони келтириб чиқарган асосий сабабларни белгиланг (индивидуал ва кичик гуруҳда).
- Мобил иловани ишга тушириш учун бажариладагина ишлар кетма-кетлигини белгиланг (жуфтликлардаги иш).

Рентген нурлари таъсиридан ҳимояловчи экранлар ва нанозаррачалар

Рентген нурлари билан ишловчи мутахассислар унинг зарарли таъсиридан ҳимояловчи, ишончли экранга муҳтожлик сезишади. Одатда бундай экранлар қўрғошин метали бирикмаларини пластинка, шиша ва бошқа материаллар юзасига маълум йулар билан киритиш орқали тайёрланиб келинган. Нанотехнологиянинг ривожланиши билан эса янги усул пайдо бўлди: бунда, рентген нурларини модданинг нанозаррачалари пластинканинг бутун ҳажми бўйлаб тақсимланади, сўнгра улардан ғилоф ва исталган формадаги ҳимояловчи буюмлар тайёрлашда фойдаланилади. Бу технологиянинг йирик афзаллиги шундаки, агар нанозаррачанинг ўлчами кўринувчан нурларнинг тўлқин узунлигидан кичик бўлса, ҳимояловчи пластинка кўринувчан соҳада шаффоф бўлади.

1. Нима учун рентген нурларидан ҳимояловчи экранларни тайёрлашда, оғир металллар ёки уларнинг бирикмаларидан фойдаланилади?
2. Қўрғошин металидан қўрғошин оксид PbO нанозаррачасини олиш усулини таклиф қилинг. Реакция тенгламаларини ёзинг ва шароитларни кўрсатинг.
3. Қалинлиги 1 см бўлган, таркибида масса бўйича 0,1% сферик кўринишидаги (диаметри 100нм) PbO сақловчи экран, рентген нурлари ўтишини неча марта сусайтиради. Қўрғошин оксиднинг зичлиги 9,53 г/см³га, пластинканинг зичлиги эса 0,9 г/см³ га тенг. Нанозаррачалар пластинканинг бутун ҳажми бўйича тасодифий тақсимланган деб ҳисобланг.

Эслатма: Ҳисоблашларни амалга оширишда қуйидаги саволларга жавоб беришингиз лозим!

- а) экраннинг тасодифий нуқтасида битта аниқ нанозаррачанинг квант рентген нурларини ютмаслик эҳтимоллиги қандай?
- б) экраннинг тасодифий нуқтасида биттадан фарқли нанозаррачанинг квант рентген нурларини ютмаслик эҳтимоллиги қандай?
- с) шундай материалдан тайёрланган экраннинг 1м³ қисми неча нанозаррача сақлайди?

Натурал логарифмнинг асоси бўлган *e* сонини аниқлаш сизга асқотади:

$$\lim_{x \rightarrow 0} (1 + x)^{1/x} = e \approx 2,718$$

Кейснинг жавоби

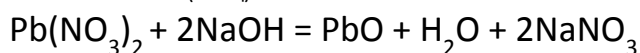
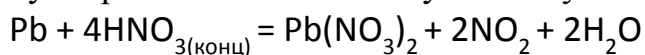
1. Моддага рентген нурларининг ютилиш даражаси унинг таркибига кирувчи атомлар ядро зарядлари қийматларига боғлиқ бўлади: ядро заряди қиймати қанча катта бўлса, моддага нурланишнинг ютилиш даражаси шунча юқори бўлади. Шунинг учун ҳимоя экранлари, ҳимоя перронлари ва бошқа ҳимоя воситаларинини тайёрлашда қўрғошин, висмут ва бошқа оғир металлларини тутган материаллардан фойдаланилади.

(Саволнинг жавоби учун 2 балл).

2. Ҳимоя қопламалари деформацияланганда дарс кетиши ёки кўчиб кетиши мумкин. Бундай ҳолларда: а) нурланишдан ҳимояланиш даражаси пасаяди; б) оғир металллар бирикмаларининг кўпроқ захарлироқ қисм заррачалари атроф-муҳитга тарқалади. Ҳажмида заррачалар тарқалган материаллар бундай камчиликлардан ҳоли.

(Саволнинг жавоби учун 2 балл).

3. Олиниш усули қўрғошин тузлари қайноқ сувли эритмаларидан ишқорлар таъсирида PbO ни (200°C атрофида, босим остида) чўктиришга асосланган бўлиши мумкин.



(Саволнинг жавоби учун 2 балл).

4. Нанозаррача кўндаланг кесим юзаси майдони S_0 , экран кўндаланг кесим юзаси майдони S бўлсин. У ҳолда экраннинг тасодифий нуқтасида битта аниқ нанозаррачанинг квант рентген нурларини ютмаслик эҳтимоллиги қуйидагига тенг бўлади:

$$P_0 = 1 - \frac{S_0}{S}$$

(Саволнинг жавоби учун 0,5 балл).

Заррачалар ҳажмда тасодифий тақсимланган ва бир-биридан мустақил ҳисобланади. Бундай ҳолда, фотоннинг экран ҳажмидаги заррачалар томонидан ютилмаслик эҳтимоли қуйидагига тенг бўлади:

Бу ерда: N -экран ҳажмидаги заррачалар миқдори.

$$P = \left(1 - \frac{S_0}{S}\right)^N,$$

(Саволнинг жавоби учун 0,5 балл).

Натурал логарифмнинг асоси бўлган e сонини аниқлаш ифодасидан қуйидагини ҳосил қиламиз:

$$p = \left(1 - \frac{S_0}{S}\right)^N = e^{-\frac{S_0 N}{S}}$$

(Савол жавоби учун 0,5 балл).

Экран ҳажмидаги заррачалар миқдори қуйидагига тенг:

$$N = cSd,$$

Бу ерда: c – ҳажмдаги заррачалар концентрацияси; d – экран қалинлиги. У ҳолда эҳтимоллик қуйидагига тенг:

$$p = e^{-S_0 cd}$$

Нанозаррачалар кўндаланг кесим юзаси эса қуйидагига тенг бўлади:

$$S_0 = \pi r^2 = 3.14 \cdot \left(100 \cdot 10^{-9} / 2\right)^2 = 7.85 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$$

бу ерда V_0 – нанозаррача ҳажми, ρ – унинг зичлиги. Материалнинг куб метрида $0.9 / (4.99 \cdot 10^{-18}) = 1.80 \cdot 10^{17}$ нанозаррача бор. Яъни, материал ҳажмидаги заррачалар концентрацияси $c = 1.80 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-3}$ га тенг.

Энди заррачалар концентрациясини ҳисоблаймиз. 1 м^3 материал массаси 900 кг, таркибида эса 0,9 кг PbO тутати (унинг масса улуши шарт бўйича 0,1% га тенг). Битта нанозаррачанинг массаси эса қуйидагига тенг:

$$m = V_0 \rho = \frac{4\pi}{3} r^3 \rho = \frac{4 \cdot 3.14}{3} \cdot \left(100 \cdot 10^{-9} / 2\right)^3 \cdot 9530 = 4.99 \cdot 10^{-18} \text{ кг},$$

Фотоннинг экран ичидан ўтиш эҳтимоллиги қуйидагига тенг:

$$p = e^{-S_0 cd} = 2.718^{-7.85 \cdot 10^{-15} \times 1.80 \cdot 10^{17} \times 0.01} = 7.30 \cdot 10^{-7}$$

Демак, рентген нурлари $1 / (7,30 \cdot 10^{-7})$ экранда $1,37 \cdot 10^6$ марта заифлашади.

(Тўғри сон қиймати учун 2 балл)

(Саволнинг жавоби учун 4 балл)

“Ассесмент” методи

Методнинг мақсади: мазкур метод таълим олувчиларнинг билим даражасини баҳолаш, назорат қилиш, ўзлаштириш кўрсаткичи ва амалий кўникмаларини текширишга йўналтирилган. Мазкур техника орқали таълим олувчиларнинг билиш фаолияти турли йўналишлар (тест, амалий кўникмалар, муаммоли вазиятлар машқи, қиёсий таҳлил, симптомларни аниқлаш) бўйича ташҳис қилинади ва баҳоланади.

Методни амалга ошириш тартиби:

“Ассесмент” лардан маъруза машғулотларида талабаларнинг ёки қатнашчиларнинг мавжуд билим даражасини ўрганишда, янги маълумотларни баён қилишда, семинар, амалий машғулотларда эса мавзу ёки маълумотларни ўзлаштириш даражасини баҳолаш, шунингдек, ўз-ўзини баҳолаш мақсадида индивидуал шаклда фойдаланиш тавсия этилади. Шунингдек, ўқитувчининг ижодий ёндашуви ҳамда ўқув мақсадларидан келиб чиқиб, ассесментга қўшимча топшириқларни киритиш мумкин.

Ассесмент методига оид тестлар

Термодинамика 1 қонунининг интеграл қўриниши	$\delta Q = dU + \delta W$	$Q = \Delta U + W^*$	$\delta Q = dU + pdV$	$\delta Q = hdp + C_p dT$
Термик коэффициентлар нима?	h, l	T, Q	α, β, γ^*	α, β, Q
Калорик коэффициентлар нима?	C_v, C_p, χ	l, h, C_v	h, C_v, C_p	$l, h, C_v, C_p, \chi, \lambda^*$
Идеал газ ҳолат тенгламасининг дифференциал қўриниши	$(\partial V/\partial p)_T$	$(\partial V/\partial p)_T(\partial p/\partial T)_v$	$(\partial V/\partial p)_T(\partial p/\partial T)_v(\partial T/\partial V)_p = -1^*$	$(\partial p/\partial T)_v(\partial T/\partial V)_p$
Термодинамикани 1 қонунини калорик коэффициентлар орқали ифодаси	$\delta Q = hdp + C_p dT;$	$\delta Q = hdp + C_p dT;$ $\delta Q = ldV + C_v dT^*$	$\delta Q = ldV + C_v dT$	$\delta Q = dU + \delta W$
Термик кенгайиш коэффициенти	$(\partial V/\partial T)_p \cdot 1/V_0^*$	$(\partial Q/\partial V)_T$	$(\partial U/\partial V)_T$	$-(\partial V/\partial p)_T$
Босимнинг ортиш коэффициенти	$-(\partial V/\partial p)_T \cdot 1/V_0$	$(\partial p/\partial T)_v \cdot 1/p_0^*$	$(\partial Q/\partial V)_T$	$(\partial U/\partial V)_T$
Изотермик сиқилиш коэффициенти	$(\partial U/\partial V)_T$	$(\partial Q/\partial V)_T$	$-(\partial V/\partial p)_T \cdot 1/V_0^*$	$(\partial V/\partial T)_p$
Жисмнинг изотермик кенгайиш иссиқлиги	$(\partial Q/\partial V)_T^*$	$C_v dT$	$C_p dT$	$(\partial p/\partial T)_v$
Ички босим тушунчаси	$(\partial V/\partial T)_p$	$(\partial U/\partial V)_T^*$	$(\partial Q/\partial V)_T$	$-(\partial V/\partial p)_T$

“Тушунчалар таҳлили” методи

Методнинг мақсади: мазкур метод талабалар ёки қатнашчиларни мавзу буйича таянч тушунчаларни ўзлаштириш даражасини аниқлаш, ўз билимларини мустақил равишда текшириш, баҳолаш, шунингдек, янги мавзу буйича дастлабки билимлар даражасини ташхис қилиш мақсадида қўлланилади.

Методни амалга ошириш тартиби:

- иштирокчилар машғулот қоидалари билан таништирилади;
- ўқувчиларга мавзуга ёки бобга тегишли бўлган сўзлар, тушунчалар номи туширилган таркатмалар берилади (индивидуал ёки гуруҳли тартибда);
- ўқувчилар мазкур тушунчалар қандай маъно англатиши, қачон, қандай ҳолатларда қўлланилиши ҳақида ёзма маълумот берадилар;
- белгиланган вақт якунига етгач, ўқитувчи берилган тушунчаларнинг тўғри ва тўлиқ изоҳини ўқиб эшиттиради ёки слайд орқали намоён этади;
- ҳар бир иштирокчи берилган тўғри жавоблар билан ўзининг шахсий муносабатини таққослайди, фарқларини аниқлайди ва ўз билим даражасини текшириб, баҳолайди.

Мисол: глоссарийда келтирилган тушунчаларни таҳлил қилиш асосида фундаментал тасаввурга эга бўлиш, мавзунини тўғри тушуниб бориш ва масалаларнинг ечимининг гносеологик илдиз орқали, тушунчанинг таҳлили орқали шакллантириш.

III. НАЗАРИЙ МАШҒУЛОТ МАТЕРИАЛЛАРИ

1-МАЪРУЗА. КВАНТ КИМЁСИНИНГ ХОЗИРГИ ЗАМОН ХОЛАТИ

РЕЖА:

- 1.1. Атом тузилиши тарихи
- 1.2. Квант механикаси асослари
- 1.3. Квант статистикаси
- 1.4. Кимёвий боз назарияси
- 1.5. Квант кимё усуллари

Таянч иборалар: атом, протон, нейтрон, электрон, квант, орбитал, фаза, оператор, суперпозиция, тўлқин функция, молекуляр орбитал, потенциал энергия сирти, зичлик функционали.

1.1. Атом тузилиши тарихи

Атомнинг биринчи тузилиш модели XX аср бошларида таклиф этилган. 1901 йилда Жан Перрен атомнинг ядро-планетар моделини таклиф қилган. Уильям Томсон (лорд Кельвин) атом бу куюқ мусбат зарядланган материядан, яъни тартиб билан тақсимланган электронлардан иборат, деган тушунчани илгари сурди. У.Томсон фикрича, оддий атом, яъни водород атоми - марказида электрон жойлашган мусбат зарядланган шардир.¹ 1906-1909 йилларда Ганс Гейгер, Эрнст Марсден ва Эрнест Резерфорд Томсон моделини тажрибада аниқлашга уриниб кўришди, бунда улар ўзларининг машҳур бўлган олтин фольгада α -зарра сочилиш тажрибасини кўллашди. Улар электрон ўрнига α -зарралардан фойдаланишди, бунда α -зарраларнинг массаси катта бўлганлиги учун (электронлар массасидан 7350 марта катта) электронлар билан тўқнашганда сезиларли даражада қайтмайди ва фақат атомнинг мусбат қисмидаги тўқнашувларни регистрация қилади. Бунда улар α -зарралар манбаи сифатида радийни олиб, юпка олтин фольгадаги заррачалар сочилишни эса қоронғу хонада жойлаштирилган сульфид цинкли экрандаги сцинтиляцион чакнаш орқали регистрация қилишди. 1911 йилда Резерфорд бу ўтказилган тажриба натижаларига асосланиб, ўзини атомнинг ядро моделини таклиф қилди, бунга кўра атомнинг марказида мусбат зарядланган, яъни ҳажми атом ўлчамлари билан таққосланганда жуда кичкина ядро, унинг атрофида эса электронлар айланади, уларнинг сони элементнинг атом массасининг тақрибининг ярмига тенг.² Резерфорд модели 1913 йилда Дания физики Нильс Хенрик Давид Борнинг принципиал янги назариясини яратишнинг асоси бўлиб хизмат қилди. Планк жисм ўзидан нурланишни порциялар кўринишида частотага пропорционал равишда

¹Physical chemistry.D.W.Ball, T.Baer. Wadsworth Gengage learning, USA, 2015., p. 270

²Physical chemistry.D.W.Ball, T.Baer. Wadsworth Gengage learning, USA, 2015., p. 279

чиқаради, деган постулатни илгари сурди. Бор планетар моделнинг барқарорлигини ва шу билан бир қаторда квант назариясининг ҳолатлари асосидаги спектрал натижалар, бир қанча постулатларни тўғрилаб, атом моделида квант чегараларни тушунтирди. Бор постулатларига кўра ядро атрофида электрон энергия йўқотмасдан айнан рухсат этилган (“стационар”) орбита бўйлаб айлана олади. Ядрога яқин орбита “турғун” (деярли барқарор) атомнинг ҳолатига тўғри келади. Атомга квант энергия юборилганда электрон деярли йўқотилган орбитага ўтади. Тескари, яъни “уйғотилган” ҳолатдан “турғун” ҳолатга ўтиш квант нурланишини чиқариш билан боғлиқдир.³ Ноаниқлик қоидасининг жуда кўп қўлланиладиган математик ифодаларидан бири қуйидагича кўринишда бўлиб:

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \hbar/2$$

Бу ерда Δp ва Δx ноаниқликлар $p = mv$ ўртача квадрат импульс оғиши ва улар ўртача қиймати координаталарини англатади.

1.2. Квант механикаси асослари

Квант механикаси математик аппарат асосий қоидалари тасдиқ бўлган система ҳолати бўлиши мумкин деб тавсифланган аниқ (умуман айтганда, комплекс ҳолда) функция координатаси $\Psi(q)$, системалар тўлқин функцияси деб аталади.

Ҳолат функцияси (тўлқин функцияси) битта маънога эга, деган шартни қаноатлантириши зарур, ҳамма қўлланилган фазода чегаравий ва узлуксиздир.

Квант механикасининг асосий постулатлари.

I. Тўлқин функцияси ҳақида постулат

Исталган системалар ҳолати ҳамма ҳосил қилинган система зарра ва вақт координаталар бир қанча функциялари $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_n, t)$, системалар ҳолат функцияси деб аталадиган функцияни ёки унинг тўлқин функциясини тўлиқ тавсифлайди

II. Физик катталикларни тавсифлаш ҳақида постулот.

Ҳар бир динамик ўзгарувчилар (координата, импульс, энергия ва ҳ.к.) чизиқли ўз-ўзидан боғланган (самосопряженные) операторга кўра белгиланади. Ҳамма классик механика катталиклари ўртасидаги функционал муносабат квант механикасида операторлар ўртасидаги муносабатга алмаштирилади.

III. Квант механикаси асосий тенгламалари ҳақида постулат.

⁴Ҳолат функцияси қуйидаги тенгламага мос келиши керак

$$\hat{H}(p, q, t)\Psi(q, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(q, t)$$

Бу тенглама Шредингер томонидан айtilган постулат.

Стационар Шредингер тенгламасини:

³Physical chemistry.D.W.Ball, T.Baer. Wadsworth Gengage learning, USA, 2015., p. 297

⁴Physical chemistry.D.W.Ball, T.Baer. Wadsworth Gengage learning, USA, 2015., p. 302

$$\hat{H}\Psi(q) = E\Psi(q).$$

IV. Физик катталикларнинг бўлиши мумкин қийматлари ҳақида постулат.

Биргина бўлиши мумкин бўлган A динамик ўзгарувчини ҳисоблашдан олиш мумкин қийматлар \hat{A} оператор тенгламаси хусусий қиймати бўлади.

$$\hat{A}\Psi_i = A\Psi_i.$$

V. Физик катталикларнинг ўртача қиймати ҳақида постулат.

Физик катталиклар ўртача қиймати $\langle A \rangle$ квант механикаси оператори \hat{A} бўлиб, Ψ ҳолатида ўзаро муносабатда аниқланади.

$$\langle A \rangle \equiv \bar{A} = \int \Psi^* \hat{A} \Psi dq = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle$$

VI. Постулат. Суперпозиция қоидаси.

Агар система Ψ_1 ва Ψ_2 тўлқин функциялар тавсифланаётган, мумкин ҳолатда бўлса, у ҳолда у ҳам мумкин ҳолатда бўлади.

$$\Psi = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2,$$

Бу ерда C_1 ва C_2 – ортонормаланган шартларда Ψ_1 и Ψ_2 куйидаги ўзаро муносабатда бўлган ихтиёрий ўзгармаслардир.

VII. Тўлқин функция антисимметрияси ҳақида постулат.

Системалар тўлқин функцияси зарралар билан ярим бутун спинлар (жумладан, электронларда) исталган иккита зарра координата ўрнини алмаштиришига нисбатан антисимметрик бўлиши керак:

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n) = -\Psi(q_1, q_2, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_n).$$

Спин классик қиёслашга асосланмаган, бироқ электрон учун у белгиланган ўқдаги (z , бўлиши мумкин) куйидаги проекцияни қабул қилади: $+1/2\hbar$ и $-1/2\hbar$.

Бошқа томондан кўринадики, оператор матрица ўзига тегишли хусусий кўрсатилган диогонал йўналишида ва диогоналида хусусий қийматларини ўз ичига олади, шунинг учун оператор матрица спин проекцияси z ўқида ўзига тегишли хусусий ҳолати куйидаги кўринишда бўлади:

1.3. Квант статистикаси

Бир хил зарраларнинг иккита катта синфи бўлиб, булар бозонлар ва фермионлардир.

Бозон (Бозе физик олим фамилиясидан олинган) — бутун спин қийматидаги зарралар. Бозонлар фермионлардан фарқ қилиб, Бозе — Эйнштейн статистикасига бўйсунди, яъни битта квант ҳолатга чегараланмаган сондаги бир хил зарралар жойлашиш ҳуқуқига эга бўлади.

Кўплаб бозонлар системалари зарралар тўлқин функцияси ўрнини алмаштирилишига нисбатан симметриклигини тавсифлайди

Фермион — замонавий илмий тушунчадир: моддалар элементар зарралардан ташкил топган. Фермионга кварк, электрон, мюон, тау-лептон, нейтрино тегишлидир. Физикада — зарралар (ёки квазизарралар) ярим бутун спин қиймати асосидадир. Фермионга мисоллар: кварклар (улар протонлар ва нейтронлардан тузилган, яъни фермион ҳам дейилади), лептонлар

(электронлар, мюонла, тау-лептонлар, нейтринолар), коваклар (ярим ўтказгичлардаги квазизарралар).

Фермионлар Ферми — Дирак статистикасига бўйсунди, яъни битта квант ҳолатда унчалик кўп бўлмаган бир хил зарралар жойлашиши мумкин (Паули принципи). Паули тақиқланиш принципи бўлиши мумкин бўлган мураккаб кимёвий элементлар олинаётганда атомлар электрон булутлари барқарорлиги учун жавобгардир.

Ферми — Дирак статистикаси статик физикада — квант статистикаси, қўлланилаётган бир хил фермионлар системаси (зарралар билан ярим бутун спинлар, Паули тақиқланиш принципига бўйсунувчи, яъни битта квант системада кўплаб бир хил зарралар бўлиши мумкин эмас каби қоидалар); фермионлар жойлашган эҳтимоллик тақсимооти термодинамик мувозанат ҳолатдаги системалар энергетик сатҳларида аниқланади; 1926 йилда италян физиги Энрико Ферми ва у билан бир вақтда инглиз физиги Поль Дирак унинг квант-механикавий маъносини аниқлашни таклиф қилишди; фермион мавжуд энергетик сатҳни эҳтимоллик билан кўришга имкон берди.

1.4. Кимёвий боғ назарияси

Кимёвий боғ, бу системанинг тўлиқ энергияси камайиши билан борадиган, зарралар электрон булутлари ўзаро қопланиши билан белгиланган атомлар ўзаро таъсирдир. Ковалент кимёвий боғнинг хосил бўлишидаги тўлиқ энергиянинг камайишида алмашилиш ўзаро таъсирининг ўрни муҳимдир. **Ковалент боғ** - валент электрон орбиталар жуфтнинг қопланиши ёки умумлашиши орқали хосил бўлади. Ковалент боғга хос хоссалар - йўналтирилганлик, тўйувчанлик, қутблилик, қутбланувчанликлар — бирикмаларнинг физик хоссаларини тўлиқ белгилайдилар. Боғнинг йўналтурувчанлиги модданинг молекуляр структураси билан ва молекуланинг геометрик шакли билан белгиланади. Икки боғ ўртасидаги бурчаклар валент бурчаклар деб аталади. Тўйинувчанлик - атомларнинг чекланган миқдордаги ковалент боғлар хосил қилиш қобилиятидир. Атомлар ўртасида хосил бўлган боғлар миқдори уларнинг ташқи электрон қаватидаги орбиталлар сони билан чекланган. Боғнинг қутблилиги атомларнинг турли электрманфийлиги туфайли электрон зичликнинг турли тақсимооти натижасидир. Боғнинг қутбланувчанлиги ундаги боғ электронларининг ташқи электр ва магнит майдони ёки реакцияга киришаётган зарра таъсирида силжишидир. Қутбланувчанлик электронларнинг харакатчанлиги билан белгиланади. Ковалент боғларнинг қутблилиги ва қутбланувчанлиги молекулаларнинг қутбли реагентларга нисбатан реакцион қобилиятини билдиради.

⁵**Молекуляр орбиталлар назарияси** (МО) электрон зичлиги тақсимооти тўғрисида тасаввур беради ва молекулалар хоссаларини тушунтириб бериш имконини беради. Бу назарияда атом тўғрисидаги тасаввурлар молекулаларга тадбиқ қилинган. Бунда молекула алоҳида

⁵Physical chemistry.D.W.Ball, T.Baer. Wadsworth Gengage learning, USA, 2015., p.424

атомлар мажмуаси эмас, балки бир бутун система сифатида қаралади. Молекуладаги электронлар молекуляр орбиталларда бир-бирининг ва барча ядролар куч майдонида ҳаракатланади ва дискрет энергетик ҳолатларга эгадирлар.

Бу назарияда молекуладаги барча электронлар худди атомдаги сингари хос молекуляр орбиталларда тақсимланган бўлади. Электроннинг атомдаги ҳолати Шредингер тенгламасининг ечими бўлган тўлқин функцияси билан тавсифланади. Тўртта квант сонга боғлиқ бўлган муайян математик кўринишга эга бўлган, шунингдек, нормаллашиш ва бир қийматлилик шартини қаноатлантирган ψ тўлқин функцияси Молекуляр орбитал деб аталади. Хар бир орбитал электрон орбиталдаги энергетик ҳолатини тавсифловчи квант сонлар мажмуасига эга бўлади. Атомларнинг якка марказли орбиталларидан фарқли ўлароқ, молекулалар икки ёки ундан ортиқ атом ядролари атофидаги кўп марказли орбиталларга эга бўладилар. Хар бир молекуляр орбитал, ионланиш потенциали билан характерланадиган аниқ энергияга эга бўлади.

Атом s-, p-, d-, f- орбиталлари сингари молекуляр орбиталлар грек алфавити σ -, π -, δ -, γ - билан белгиланади. МО атом орбиталлар етарли даражада яқинлашганида уларнинг композицияси сифатида рўёбга келади. МО даги электронлар сони ва уларнинг типи кўрсатилган ёзув молекуланинг конфигурациясини ифодалайди. Молекуляр орбиталларнинг уч тури мавжуд: боғловчи, бўшаштирувчи ва бетараф. Боғловчи молекуляр орбиталлардаги электронлар боғни мустаҳкамлайди, бўшаштирувчи МО даги эса уни беқарорлаштиради. Молекула, фақатгина боғловчи орбиталдаги электронлар сони бўшаштирувчидагига нисбатан кўп бўлгандагина, барқарор бўлади. Бетараф орбиталларда жойлашган электронлар химиявий боғ ҳосил бўлишида қатнашмайдилар. Молекуляр орбиталлар назариясида боғнинг тартиби қуйидаги ифода билан аниқланади

$$N = \frac{n_{\text{bond}} - n_{\text{aer}}}{2}$$

Бу ерда n_{bond} ва n_{aer} — электронларнинг боғловчи ва бўшаштирувчи орбиталлардаги сони.

1.5. Квант кимё усуллари

Реакциялар назариясида ечимлар топишнинг икки йули мавжуд: динамик усул Шредингер тенгламасини дастлабки ва охириги ҳолатлар тўлқин функциялари билан ечишга ва маҳсулотлар барча ҳолатлари учун маълум бўлган барча реакцион каналлар кесимини ва эҳтимоллигини, яъни сочилиш эҳтимоллигини S-матрицани ҳисоблашга асосланган. Шунингдек, бу динамик усулнинг энг содда классик н्यूтон механикасига асосланган классик траекторияларни ҳисоблаш асосида:

$$F = ma$$

$$\frac{\partial^2 U(r)}{\partial r^2} = m \frac{\partial^2 r}{\partial t^2}$$

ни ечиш бўлса, бу ерда, биринчиси – Ньютоннинг иккинчи қонуни, иккинчиси биринчисига айнан m массали зарранинг $U(r)$ потенциал сирт юзаси бўйлаб r умумлашган координата бўйича ҳаракатини тасвирлайди.

Кимёвий динамикада динамик траекториялар назариялари билан бир қаторда статик назариялар ҳам ишлаб чиқилмоқда. Улар узок яшовчи оралик комплекслар ҳосил бўлиши билан борадиган реакциялар учун яхши натижалар бермоқда. Бунда комплекснинг ҳосил бўлиши ва парчаланиши бир-бирига боғлиқ бўлмаган воқеалар бўлади. Агарда комплекс τ_k яшаш вақтида энергиянинг статик тақсимоти рўй берса (тўлиқ энергия ва ҳаракат миқдори моменти сақланган ҳолда), реакцион комплексни статик система сифатида қараш мумкин ва унга статик қонунларни қўллаш мумкин.

Реакцияни статик назария орқали тавсифлаш ҳар доим ҳам ўринли эмас; бунда кўпинча $\tau_k \gg \tau_{rot}, \tau_{vib}$, деб ҳисоблайдилар, яъни комплекс яшаш вақти (τ_{rot}) айланма ёки (τ_{vib}) тебранма релаксация вақтидан катта деб қаралади; шунинг учун вандер ваальс молекулалари динамикасини билмоқ зарур. Лекин кўпинча статик назариялар $\tau_k \gg \tau_{rot}, \tau_{vib}$, шартда ҳам бажарилмайди – ҳамма нарса статик комплекс ичида энергия қандай тезлик билан кўчишига боғлиқ.

Статик назарияларга кўп ҳолларда ўтиш ҳолат назариясини ҳам киргизилади; аслида бу нотўғри, чунки доволон учиди атомлар конфигурацияси (бу ўтиш ҳолати ёки активланган комплекс деб аталади) фақат тўғри канал бўйлаб инерцион парчланади ва статик система эмас. Бу, авваламбор, услубнинг ўзида, унинг физикасида реакциялар координатаси учун фақат битта эркинлик даражаси ажратилиши билан боғлиқ ва у, таъриф бўйича, реакцион система бошқа эркинлик даражалари билан боғланган. Бошқа томондан, ўтиш ҳолати назариясида мувозанат тақсимоти қабул қилинган, лекин бу дастлабки реагентлар мувозанати натижаси, холос.

Ўтиш ҳолати назариясида ПЭС бўйича ҳаракат қаралмайди, унда фақатгина реакцияга киришаётган система энергетик спектрини билиш талаб қилинади. Ўз ривожланиш тарихи давомида назария кўп номларни олди: каноник ($k(E)$ реакция тезлиги константасини ҳисоблаш), микроканоник (ўртача $s(E)$ ни ҳисоблаш), вариацион назария (фақат реакцияларнинг қайтмас траекторияларини ҳисобга оладиган), ўтиш ҳолати адиабатик назарияси (квант статистик йиғиндилар ва туннел қўшимчаларни ҳисобга олувчи) ва ниҳоят, вариацион квант назария. Ҳозирги даврда ўтиш ҳолати назариялари энг самарали бўлиб қолмоқда. Динамик ва статик назариялар жуда кўп соҳаларда бир-бири билан кесишади ва улар ўртасида принципиал чегара йўқ.

Зичлик функционали назарияси. ЗФН усулида физик катталикларнинг калити бу электрон зичлик ρ бўлиб, у системани ташкил этган электронларнинг функциявий координатаси моҳиятидир. Хартри-Фок

⁶ Klaus Capelle. A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory. arXiv:cond-mat/0211443v5 [cond-mat.mtrl-sci] 18 Nov 2006

усулидаги битта электрон учун, қайси молекуладаги барча электронларнинг ҳосил бўлишига тенг бўлган электрон зичликдир.

$$\rho_{total}(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2.$$

Квант кимёсининг тақрибий усуллари. Ярим эмпирик усул. Эмпирик бўлмаган ҳисобларни қўллашда ЭҲМдаги (~70%) вақтнинг асосий сарфланиши электронлар орасидаги ўзаро таъсир интегралини ҳисоблашга қаратилгандир ($\mu\nu|\lambda\sigma$). Молекулалар сонининг кўпайиши натижасида бундай интеграллар сони N^4 пропорционал ҳолатда ўсади, N – АО базиснинг ўлчамидир. Бунга кўра ҳисобнинг қиймати ва вақти ҳам ўсиб боради. Компьютер ресурсларининг кўп сарфланиши ҳисоблаш қийин бўлган интегралларининг параметрларини алмаштиришга олиб келувчи бир қанча соддалашган схемалар ишлаб чиқаришга олиб келди. Бу катталиклар тажрибавий маълумотлардан олинган (масалан, атомнинг ионизация потенциали хар хил валент ҳолатлардан)ки, физик маънога эга бўлмаган параметрлардан, яъни ҳисоблар тажрибавий маълумотлар билан мос тушиш усулида танланган. Бундан ташқари, ўзаро таъсир интегралини аниқловчи параметрларни ўз ичига олган турли хил яқинлашиш ифодалари қўлланилади. Берилган ёндашувга асосланган усул *ярим эмпирик* деб аталади. Интегралларни аниқлашда параметрлар тўплами ва тенгламалар ярим эмпирик усулдаги *параметризацияни* ифодалайди. Турли хил сатҳлардаги электронлар орасидаги ўзаро таъсир интегралларнинг бефарқлиги ярим эмпирик усулдаги иерархияликни яратади. Бунда фақат умумий-валент усулларни қараш билан чегараланамиз, яъни молекуладаги электронлар боғланишини исталган турини тасвирлашда қўлланиладиган усулга қарши бўлган, яъни, масалан, π -электрон усулидан (Хюккел усули), қайси бу фақатгина молекуланинг π -электронлар системасига боғлиқлигида қўлланилади.

Қаралаётган кейинги ярим эмпирик усуллари валент яқинлашиш усуллари ҳисобланади, яъни эмпирик бўлмаган усулдан фарқли ўлароқ уларда фақатгина АО валент қаватлардаги электронларнинг валентлигини ҳисобга олинади.

Валент бўлмаган (қолдик) электронларнинг таъсири эмпирик параметрларда ноаниқ ҳисобланади. Ярим эмпирик ҳисоблар натижаси бир вақтда молекуланинг ҳам физик, ҳам кимёвий хусусиятини етарли даражада аниқ бера олмаслиги ҳақида ўзига ўзи аниқ ҳисоб бериши шарт.

Биринчидан, назарияни соддалаштириш муқаррар равишда ҳисоб натижаларни қўполланишига олиб келади, иккинчидан, параметрларни мослаштариш биттадан айрим ҳолларда бир қанча усуллар келтириб чиқаради. Бу билан боғлиқ ҳолда хар-хил параметризация усуллари туғилади, қониқарли ҳолатда *муайян хусусиятни ёки группавий хусусиятларни* тасвирлайдиган.

Қуйидаги асосий шартларни соддалаштирилган назарий модел қаноатлантириши шарт:

1. Ярим эмпирик усул катта молекулалар ҳисобида қўлланилиши учун етарли даражада содда бўлиши шарт;

2. Улар Хартри-Фок усулидаги етишмовчиликни параметризация ёрдамида компенсациялаши шарт (электронлар ўзаро боғлиқлигини, нолинчи тебранишлар энергиясини);

3. Ҳисоблар натижаси ортогонал ўзгартирувчилар АОга нисбатан инвариант бўлиши шарт.

Назорат саволлари:

1. Планк назариясининг моҳияти нимада?

2. Атом тузилиши назариялари ривожланиш тарихида қандай тизимли қонуният акс этади?

3. Гейзенбергнинг ноаниқлик принципини тўлқинларга қўллаш мумкинми?

4. Математикага операторларни киритишга эҳтиёж нимадан келиб чиққан?

5. Нима учун тўлқин функцияси узлуксиз, чегараланган ва бир қийматли бўлиши керак?

6. Нима учун квант механикасининг асосий тенгламаси унинг ҳолат тенгламаси дейилади?

7. Ўртача қиймат тушунчасининг аҳамияти катталиги сабаби нимада?

8. Суперпозиция принципининг аҳамияти?

9. Квант статистикаларининг классик статистикалардан тубдан фарқи нимада?

10. Ҳаётда объектлардаги кимёвий боғни фақат валент боғлар ёки фақат молекуляр орбиталлар методи билан тушунтириш мумкинми?

Фойдаланилган адабиётлар:

1. Physical chemistry. D.W.Ball, T.Baer. Wadsworth Gengage learning, USA, 2015.

2. Klaus Capelle. A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory. arxiv: cond-mat/0211443v5 [cond-mat.mtrl-sci] 18 Nov 2006.

3. Basic Physical chemistry. Wolfgang Scharfe. Germany, 2014.

4. Physical chemistry. A modern introduction. W.M.Davis, C.E.Dykstra. CRS Press, Taylor&Fransis group, 2012.

5. Essentials of Physycal chemistry. Don Shillady. CRS Press, Taylor&Fransis group, 2012

6. Chemical kinetics and reaction dynamics. S.K.Upadhyay. Springer, India, 2006.

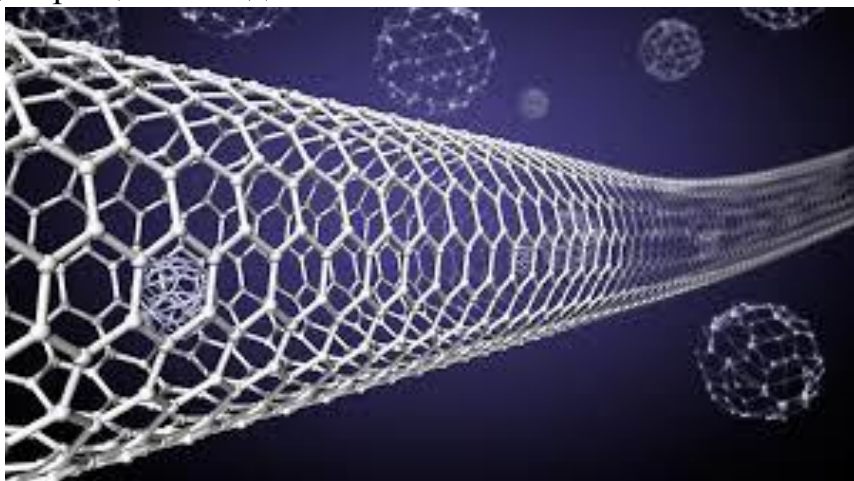
Режа:

1. *Нанотехнологиялар тарихи*
2. *Нанотехнологияларнинг муҳим аспекти*
3. *Углеродли наноматериаллар*
4. *Наноматериалли катализаторлар*
5. *Ўтказувчан полимерлар*

Таянч иборалар: *Нанотехнология, наноматериаллар, компьютер моделлаштириш, наноайчалар, фуллеренлар, наноматериалли катализаторлар, олтин нанозаррачалари, серий диоксиди нанозаррачалари, ўтказувчан полимерлар, сополимерлар.*

2.1. Нанотехнологиялар тарихи

Нанотехнология ва наноўлчамли фан соҳасига чуқурлашишдан аввал, биз нанотехнология терминини қўллаётганимизда нимани назарда тутаётганлигимизни яхши билишимиз керак. Нано- олд қўшимчаси юнонча “наннос” сўзидан олинган бўлиб, “жуда кичик одам” деган маънони англатади. Бугунги кунда бу қўшимча ўзи қўшилаётган катталикни миллиардан бир қисмини ифодалайди. Шундан келиб чиқадики, нанотехнология ёки нанокимё жуда кичик ўлчамли заррачаларни ўрганувчи фан соҳалари ҳисобланади.

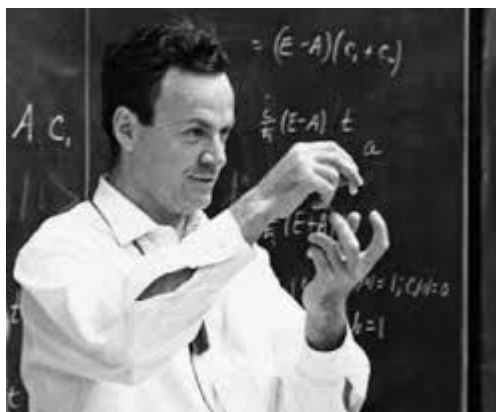


Нанотехнология⁷ ҳам бошқа кўпгина муваффақиятли технологиялар каби кўпгина асосчиларга эга. Қайсидир маънода, кимё соҳаси нанотехнологиялар очилгандан буён қаттиқ жисмлар физикаси институтларининг қаттиқ ва конденсирланган бирикмалар физикаси йўналишида ишлайди. Аммо наноўлчамда аниқ мақсад билан изланиш ва моделлаштириш – янги ва революцион соҳа ҳисобланади.

⁷ Fritz Allhoff, Patrick Lin, and Daniel Moore “What Is Nanotechnology and Why Does It Matter?” Wiley-Blackwell © 2010. 5-6-bet

Нанотехнологиялар термини дастлаб 1974 йилда Норио Танигучи томонидан “Нанотехнологиялар асосий концепцияси” мақоласида қўлланилган. Бу мақолада Танигучи нанотехнологияларни нанометр ўлчамдаги материаллар инженерлик технологияси деб таърифлайди. Бирок нанотехнологиялар тарихи узокроққа бориб тақалади. 1959 йилда Калифорния Технология институтидаги нутқида Ричард Фейнман бу термини қўллайди. Фейнман бу нутқида маълум физика қонунларини бузмайдиган атом даражасида аниқликдаги миниатюризация принциплари ҳақида сўзлайди. У жарроҳлик амалиётида қўллаш учун наноўлчамли робот ва шунга ўхшаш ғояларни таклиф қилади.

Кейинчалик эрик Дрекслер ўзининг “Нанотехнологлар асрининг бошланиши” тўғрисидаги китобни нашр қилдириб нанотехнологияларни янги босқичга кўтарди.



Нанотехнологияларнинг асосий тарихига назар ташлаб энди ҳозирги даражани ўрганишни бошлашимиз мумкин. Хусусан, бутун дунёдаги лабораториялар бугунги кунда қандай нанотехнологик тадқиқотлар олиб бормоқда? Бу саволнинг жавоби бизга улар томонидан олиб борилаётган наноматериаллар ва фан соҳасидаги қайта ишлаш, хусусиятлар ва наноматериаллар функционализациясини тушуниш имконини беради. Бу ўз ичига асосий уч йўналишни қамраб олади:

Наноўлчам ҳақидаги фан (ёки “нанофан”, нанодаражадаги таъсирлашувлар ҳақидаги фан), наноматериаллар ривожини (наноўлчамли материалларнинг тажрибавий-конструкцион қайта ишлашлар) ва моделлаштириш (наноўлчамли материаллар таъсирлашуви ва хоссаларини компьютер моделлаштириш).

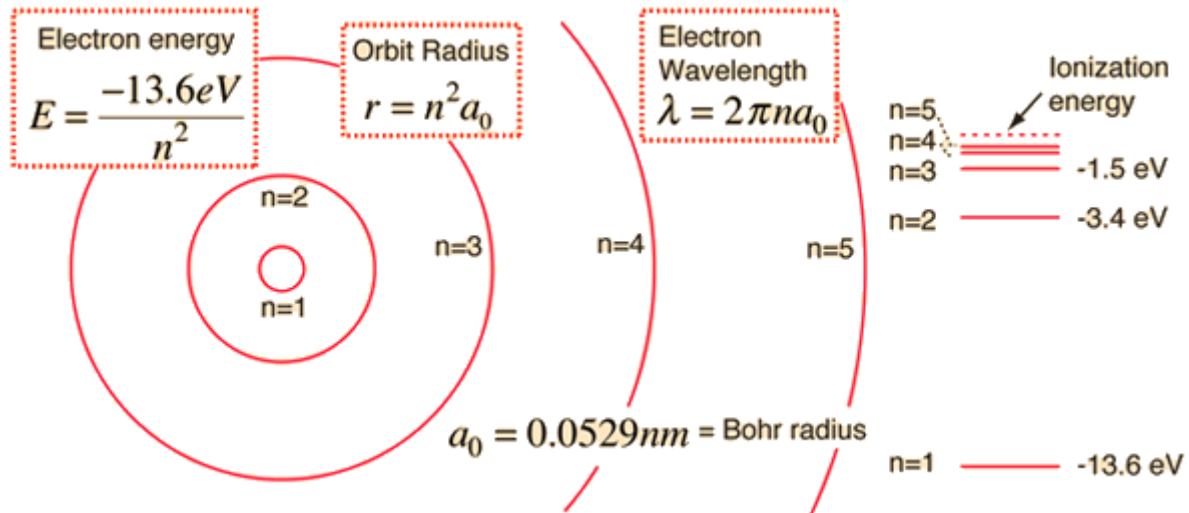
2.2. Нанотехнологияларнинг муҳим аспектлари

Нанотехнологияларнинг муҳим аспектларидан бири қурилма, материаллар ва таъсирлашувларни нанодаражада моделлаштириш ҳисобланади. Жон Десмонд Бернал моделчилардан бири бўлиб, у рентген нурлари ёрдамида биринчилардан бўлиб материаллар структураларини ўрганган.

Бунда оддий ҳисоб-китобларни қоғозда қўлда амалга ошириш мумкин, компьютерлар эса катта системаларни (шунингдек, биологик молекулалар ва кимёвий системалар) тушуниш ва моделлаштириш учун зарур. Бунинг учун катта миқдордаги ҳисоблаш қуввати керак. Системаларнинг замонавий моделлаштириш наноўлчамли системаларнинг ўзини тутишини айтишда фундаментал моделлаштиришни қўллаш тақрибий ечим беради. Кўп механизмлар учун аниқ натижа олиб бўлмаслиги “кўп жисмлар муаммоси” дейилади. Бу муаммо квант механикаси томонидан ечилади. Қачон биз атом энергиясини аниқламоқчи бўлсак, электронлар муҳим роль ўйнайди.

Масалан, водород атоми (битта электрон ва битта протонли) энергиясини аниқлаш тенгламаси қуйидагича бўлади:⁸

$$E_\alpha = \frac{\langle \psi_\alpha | \hat{H} | \psi_\alpha \rangle}{\langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle}$$



Бу масала бемалол қўлда ҳисобланиши мумкин, бироқ системага яна битта электрон қўшиб гелий атоми учун шу тенгламани ҳосил қилсак қуйидагича кўринишга эга бўлади:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right] \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E_{\text{el}} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

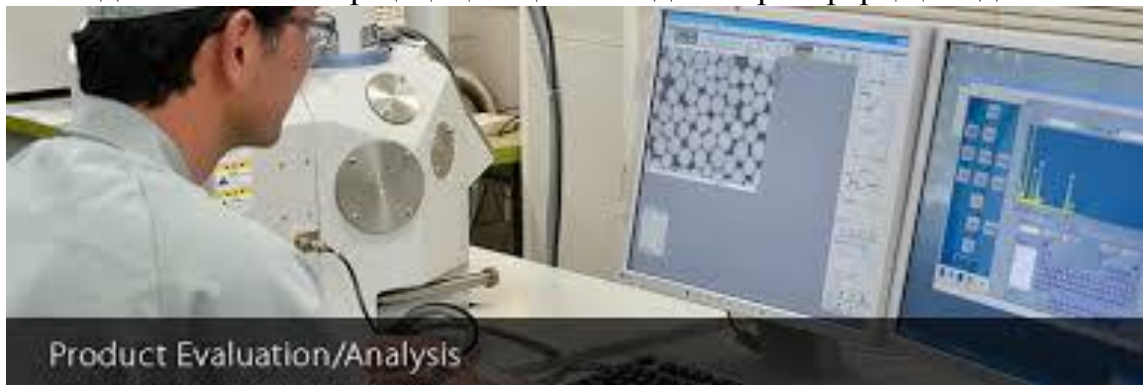
$$\left[-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Z}{r_j} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = E_{\text{el}} \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$$



⁸ Fritz Allhoff, Patrick Lin, and Daniel Moore “What Is Nanotechnology and Why Does It Matter?” Wiley-Blackwell © 2010.. 10-11-bet

Бу формула иккита ва унда кўп электронли атомлар учун бўлиб, уни кўлда ҳисоблашнинг имкони йўқ.

Бу ҳолатда бизга компьютер моделлаштириш ёрдамга келади. Аммо моделлаштирилаётган система қанчалик катта бўлса, яхши алгоритмлаш уни ечишни осонлаштиради, бироқ уни тўлиқ ечиб бера олмайди. Шу сабабли катта системаларни моделлаштиришда яқинлашишлардан фойдаланилади ва олинган натижалар ҳақиқий қийматидан биров фарқ қилади.

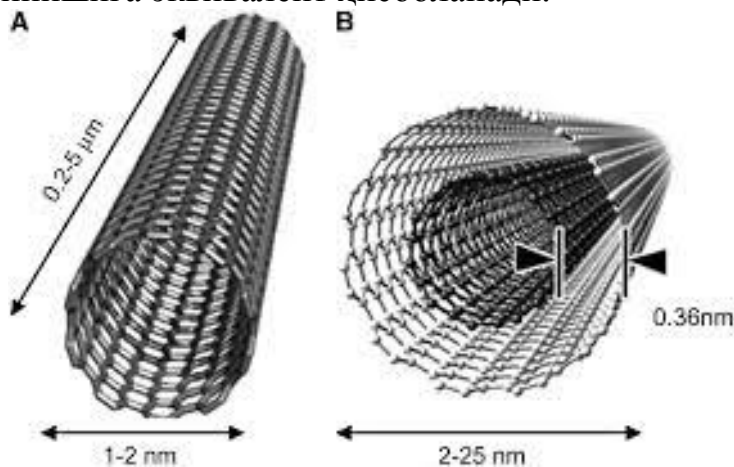


Энди эса нанотехнологиялар, наноматериаллар ва улар билан боғлиқ маҳсулотлар, қайта ишлашлар, шунингдек, нанотехнологиялар ва наноматериалларнинг бугунги ва келажакдаги қўлланилишини ҳақида сўз юритамиз. Зеро, бугунги кунда деярли ҳар бир саноат секторида наноматериалларга эҳтиёж мавжуд.

2.3. Углеродли наноматериаллар

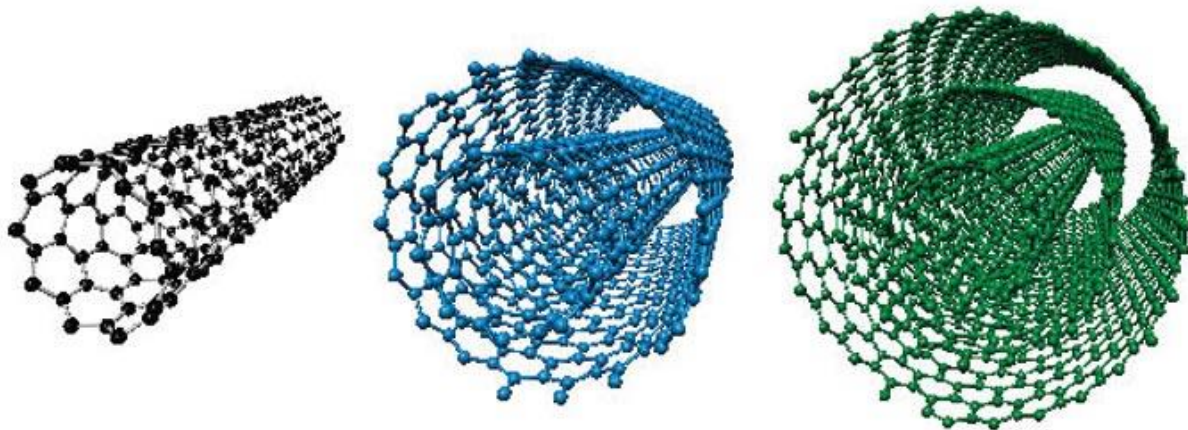
Углерод асосидаги наноматериаллар саноатнинг жуда кўп соҳаларида ишлаб чиқаришда йўлга қўйилган. Бу материалларга нанонайчалар, фуллеренлар, углеродли нанотолалар, қора углерод ва углерод пиёзлари мисол бўлади. Углеродли наноматериаллар, асосан, ёйли разряд, буғ фазадан кимёвий чўктириш ва лазерли абляция усулларида олинади.

Углеродли нанонайчалар – углероднинг 1 нм атрофидаги диаметри найсимон кўриниши бўлиб, узунлиги одатда бир неча нанометрдан микронгача бўлади. Углеродли нанонайчалар икки ўлчамли графеннинг труба симон кўринишига эквивалент ҳисобланади.⁹

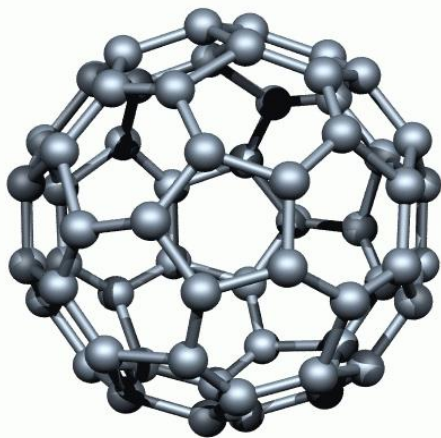


⁹ Hai-Yong Kang, Ph.D. “A Review of the Emerging Nanotechnology Industry: Materials, Fabrications, and Applications” 2010. 4-bet.

Углеродли наноайчалар кўпгина саноат секторларида ишлатилиш потенциалига эга. Хусусан, автомобиль, электроника, энергетика ва тиббиёт соҳаларида кенг қўлланилади. Наноайчаларнинг иккита: бир қаватли ва кўп қаватли турлари мавжуд. Бир қаватли наноайчаларда фақатгина битта қават бўлса, кўп қаватлисида икки ёки ундан ортиқ қават бўлиши мумкин. Урамнинг йўналишига қараб наноайчалар ярим ўтказувчи ёки ўтказувчи бўлиши мумкин.



Фуллеренлар – углероднинг кенг диапазондаги сферик шаклдаги кўриниши ҳисобланади. Фуллеренларнинг C_{60} , C_{70} , C_{76} ёки C_{84} каби формулалари мавжуд. C_{60} таркибли фуллерен дастлаб синтез қилинган бўлиб, шунингдек, бейсбол деб ҳам аталади. Унинг диаметри, тахминан, 0,7 нм бўлиб, барча углеродлар эквивалент ва углеродлар орасидаги қўшбоғнинг узунлиги 0,14 нм, яқка боғнинг узунлиги эса 0,146 нм.¹⁰



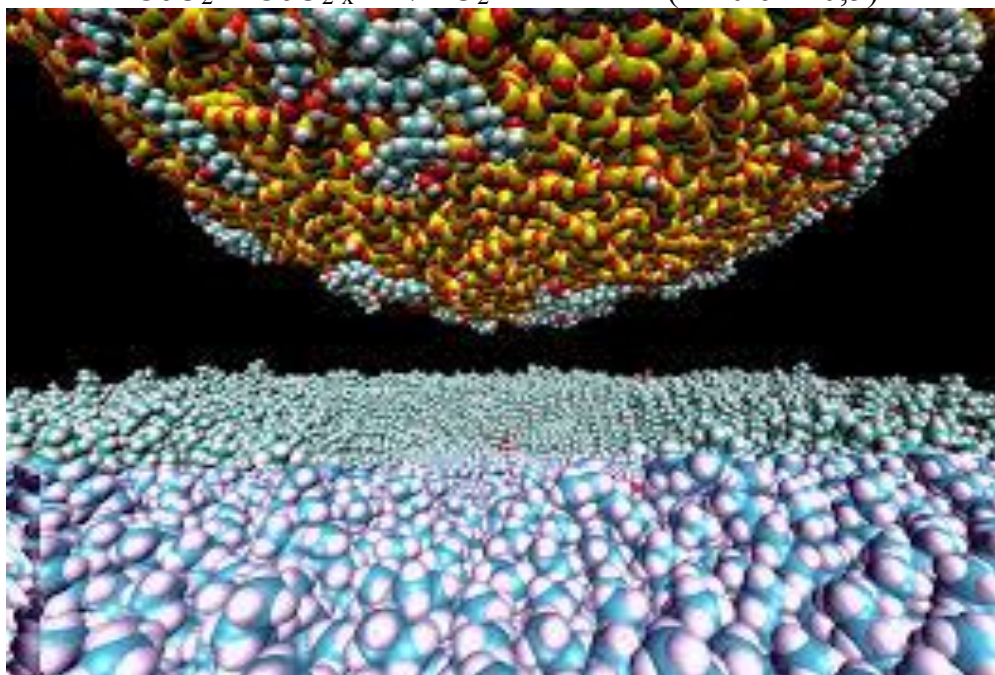
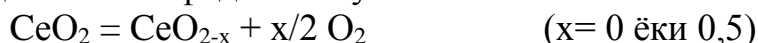
2.4. Наноматериалли катализаторлар

Катализаторлар кимёвий ва фармасевтик саноатда кенг қўлланилади. Нанозаррачалар катта юзага эга бўлганлиги учун осон катализаторлик хусусиятини намоён қилади. Одатда, 1-10 нм диаметрга эга бўлган нанозаррачалар катализатор сифатида қўлланилади. Катализатор заррачалари кичрайиши билан сирт юзаси ортади ва ўз-ўзидан катализаторлик хусусияти ҳам ортади. Нанозаррачалар жуда катта сирт юзасига эга бўлганлиги учун ажойиб катализатор ҳисобланади.

¹⁰ Hai-Yong Kang, Ph.D. “A Review of the Emerging Nanotechnology Industry: Materials, Fabrications, and Applications” 2010. 5-bet

Церий диоксида (CeO_2) нанозаррачалари¹¹

Катализаторлар саноатида нодир ер металллар оксидлари кенг қўлланилади. Улар, асосан, реакция селективлиги ва термик барқарорлигини оширади. Церий оксиди шу ноёб металл оксидларидан энг кенг қўлланиладигани бўлиб, асосан, ёниш реакцияларида қўлланилади. Унинг ёниш реакциясидаги катализаторлик хусусияти Ce^{+3} ва Ce^{+4} ионларининг бир-бирига ўтиб туриши билан тушунтирилади. Бу жараёни умумий ҳолда қуйидаги реакция билан ифодалаш мумкин:

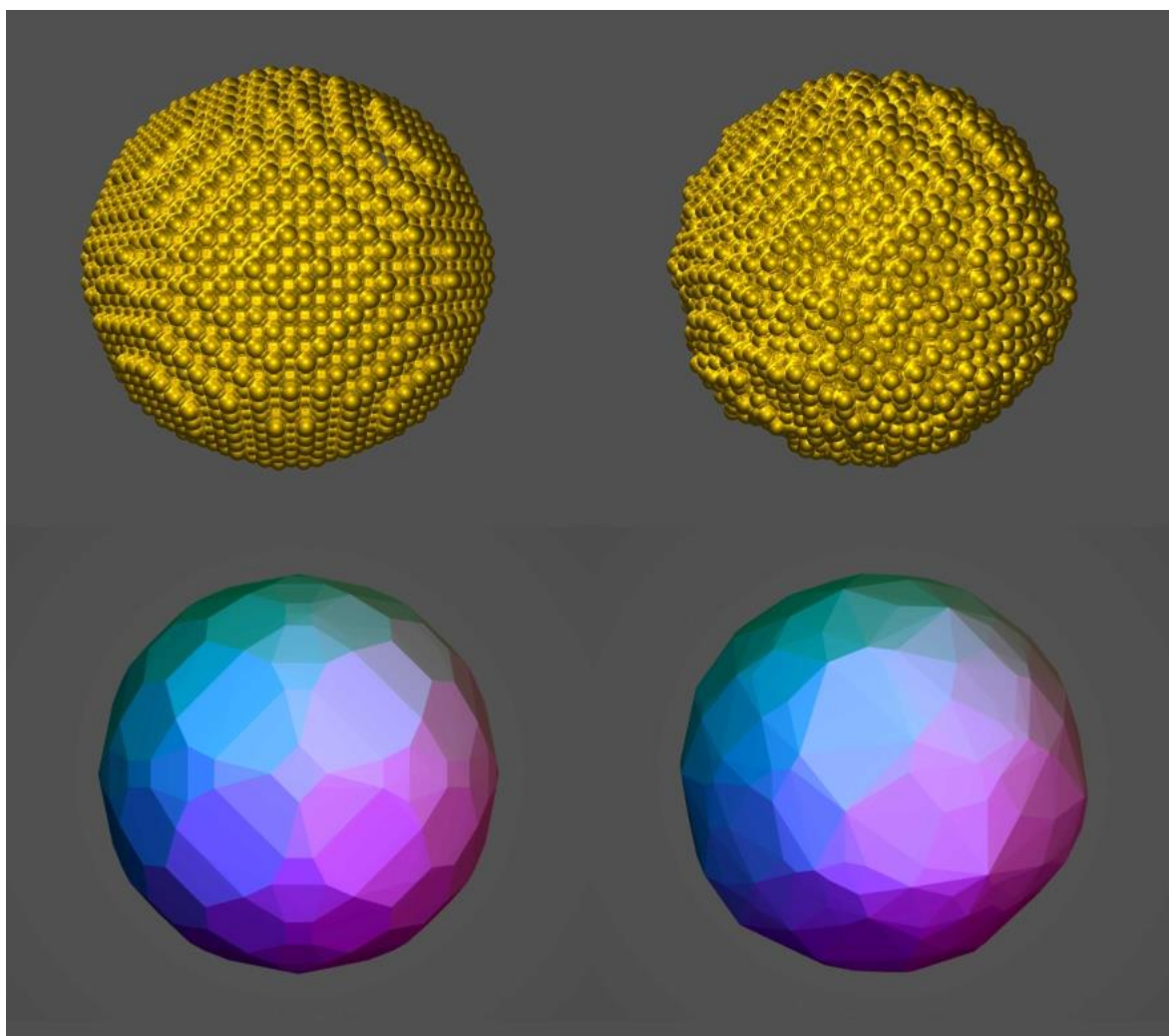


Церий диоксида нанозаррачалари одатда паст ҳароратда гидротермал синтез асосида олинади. Бу синтез учун церий карбонат, сирка кислота, водород пероксид, аммиак, нитрат кислотадан фойдаланилади.

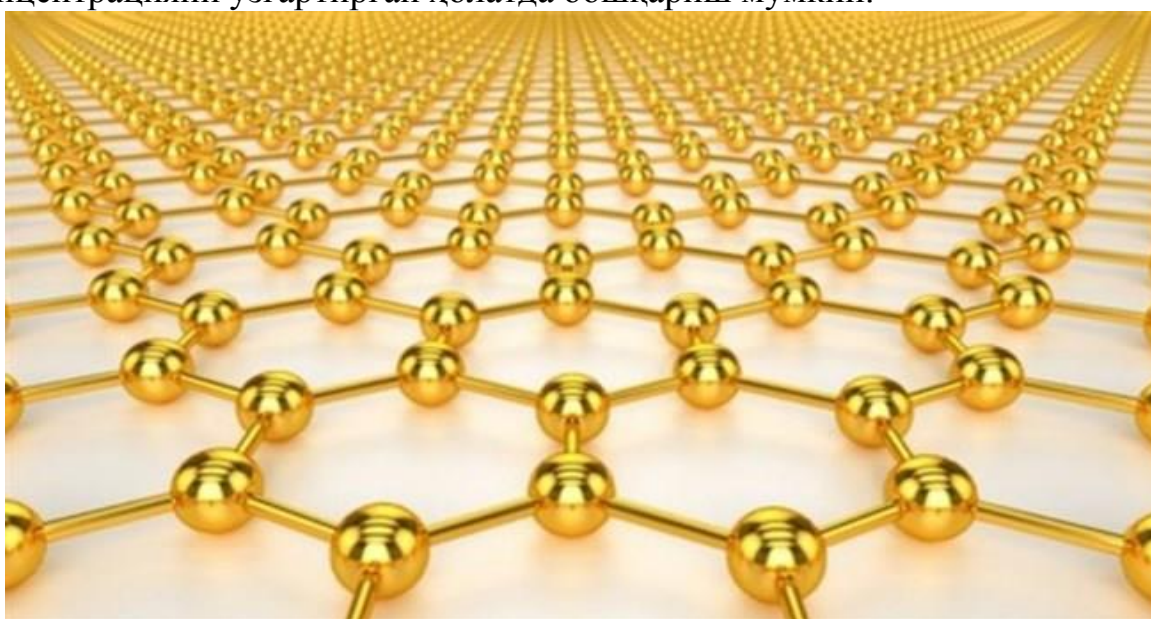
Олтин нанозаррачалари

Олтин инерт металл бўлишига қарамасдан, диаметри 5 нм дан кичик бўлган олтин нанозаррачалари кўпгина реакциялар учун катализатор ҳисобланади. Олтин нанозаррачалари ташқи ҳарорат паст бўлганда ва ёмон шароитда жуда эффектив катализатор ҳисобланади. Олтин нанозаррачалари ис гази CO ни оксидлаш реакциясида ҳам яхши катализатор ҳисобланади.

¹¹ Hai-Yong Kang, Ph.D. “A Review of the Emerging Nanotechnology Industry: Materials, Fabrications, and Applications” 2010. 25-bet



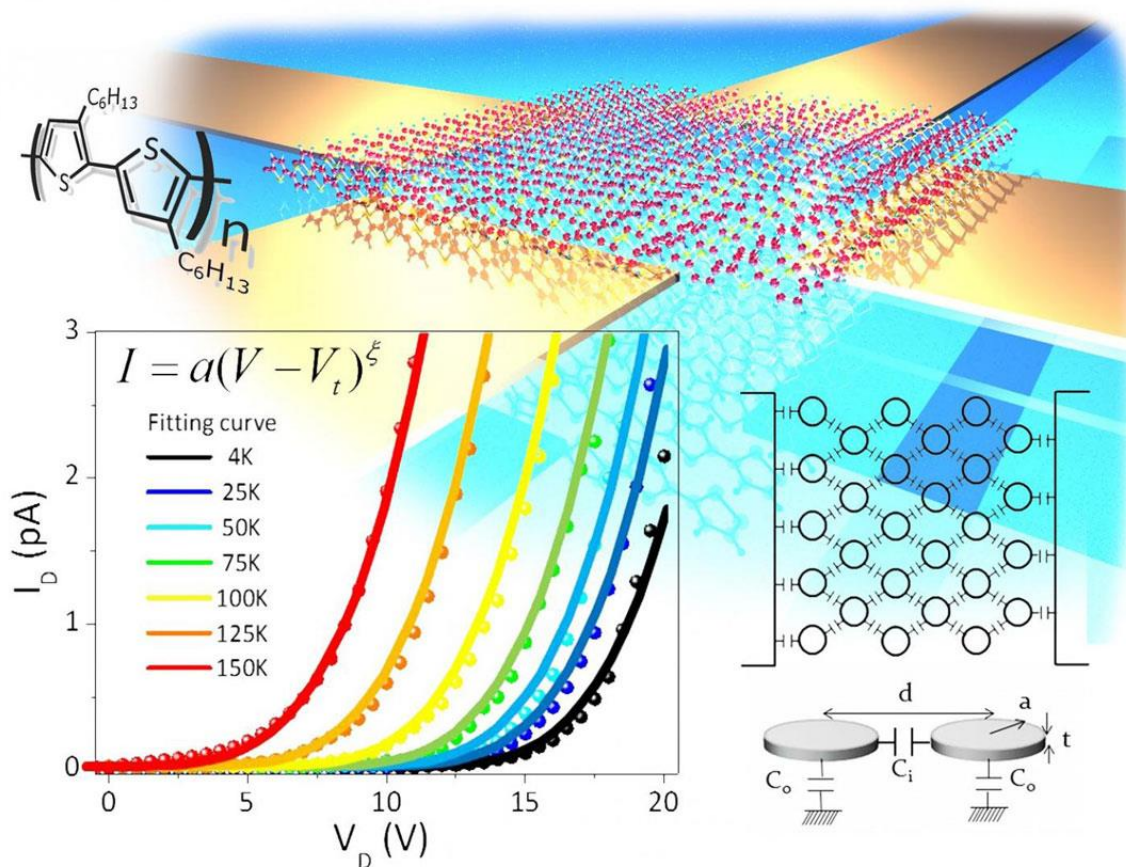
Олтин нанозаррачалари водород тетрахлорид ауратни натрий цитрат тузи билан қайнатиб олинади. Бунда тўқ вино рангли олтин нанозаррачалари ҳосил бўлади. Бунда олтиннинг 10-100 нм диаметрли нанозаррачалари ҳосил бўлиб, заррача ўлчамини олтин тузини ва натрий цитрат тузини концентрацияни ўзгартирган ҳолатда бошқариш мумкин.



Бошқа усулда сув ва толуолдан иборат икки фазали синтез орқали ҳам олтин нанозаррачаларини синтез қилиш мумкин. Тетрахлорид аурат тетраоктиламмоний бромид иштирокида натрий боргидрид билан қайтариб олинади.

2.5. Ўтказувчан полимерлар

Полимер – мономерларнинг кетма-кет бирикишидан ҳосил бўладиган катта молекула ҳисобланади. Сополимер – икки ёки ундан ортиқ мономердан ҳосил бўлган макромолекула саналади. Агар полимер электр ўтказувчанликка эга бўлса, у ўтказувчан полимер дейилади. Полимерларни наноструктурлаш уларни хусусиятини яхшилайди. Сополимердаги марказлар нанотехнология учун ҳаддан ташқари муҳим ҳисобланади.¹²



Ўтказувчан полимерларга полиацетилен, полианилин, полипиррол, политиофен ва бошқа кўпгина полимерлар мисол бўлади. Бу полимерлар ўзгарувчан қўшбоғга эга бўлганлиги билан характерланиб, π -конъюгирланган полимерлар ҳисобланиб, бутун молекула бўйлаб электрон оқими вужудга кела олади. Шу сабабли бундай молекулалар электр ўтказувчанликка эга бўлади. Ўтказувчан полимерларнинг СЕМ батафсил анализи улар ўртача диаметри 10 нм бўлган металл кетма-кетликдан иборатлиги аниқланди. Полиацетилен ва полианилинларнинг юқори ўтказувчанликка эга бўлиши уларнинг наноструктураси билан боғлиқ.

¹² Luisa Filipponi and Duncan Sutherland “Nanotechnologies: principles, applications, implications and hand-on activities. 2013. 96-bet

Назорат саволлари:

1. Декслернинг хизмати қандай?
2. Тарихий материаллар ва воқеаларда наноматериаллар ишлатилганлиги тўғрисидаги фактларни келтиринг.
3. Нанозаррачалар бошқа заррачалардан фарқи нимада?
4. Нанозарралар классификациясини келтиринг?
5. Углерод наноматериаллари турларини кўрсатинг.
6. Қандай реакцияларда нанокатализаторлар иштироки сифат ўзгаришларига олиб келади?
- 7.

Фойдаланилган адабиётлар:

1. Fritz Allhoff, Patrick Lin, and Daniel Moore “What Is Nanotechnology and Why Does It Matter?” Wiley-Blackwell © 2010
2. Hai-Yong Kang, Ph.D. “A Review of the Emerging Nanotechnology Industry: Materials, Fabrications, and Applications” 2010.
3. Luisa Filippini and Duncan Sutherland “Nanotechnologies: principles, applications, implications and hand-on activities. 2013.
4. Jeremy Ramsden “Essentials of nanotechnology” 2009.

Режа:

- 3.1. Ядро реакциялари.
- 3.2. Ядро нурлари ва уларни қайд қилиши.
- 3.3. Активацион таҳлил.
- 3.4. Активлаштириши манбалари.
- 3.5. Активланиши тенгламаси.
- 3.6. Нейтрон-активацион таҳлил усули.

Таянч сўзлар: ядро, ядро реакцияси, ядро нурлари, активацион таҳлил, изотоп, нурланиш, альфа, бета, гамма нурлар, ионлар оқими, оғир ионлар, иссиқ нейтронлар, активацион таҳлил, детектор, активлик, беккерель, доза, кюри, гейгер мюллер счетчиги, ярим емирилиш даври, нейтрон генератори, атом реактори.

3.1. Ядро реакциялари

Ядро реакцияларини асосан 2 та қисмга бўлишимиз мумкин, улар:

1. Ўз-ўзидан содир бўладиган ядро реакциялари (табiiй радиоактив элементларнинг, масалан, уран ёки радийнинг бўлинишидаги $^{238}\text{U} \rightarrow ^{234}\text{Th} + \alpha$ ва бошқалар).
2. Ташқи таъсир ёрдамида юз берадиган ядро реакциялари (ядро заррачалари ёрдамида нурлантириш билан кетадиган ядро реакциялари, масалан, $^{59}\text{Co}(n, \gamma)^{60}\text{Co}$).

Радиоактивацион таҳлил, юқорида айтилганидек, стабил ядроларни турли ядро заррачалари билан нурлантириб ғалаёнланган ҳолатга келтириш ва улар қайта стабил ҳолатга ўтиши пайтида чиқарадиган характеристик нурлар ва заррачаларни (α , β , γ) қайд қилишга асосланган. Бундан кўриниб турибдики, активацион таҳлилда, асосан, 2 тур ядро реакцияларидан фойдаланилади ва биз ушбу курсимизда, асосан, шу турдаги ядро реакцияларини ўрганиш билан шуғулланамиз. Бундай реакцияларни ўз навбатида яна бир неча турларга бўлишимиз мумкин, булар:

- γ-нурлар таъсирида кетадиган ядро реакциялари;
- нейтронлар таъсирида кетадиган ядро реакциялари;
- β-заррачалар таъсирида кетадиган ядро реакциялари;
- протонлар таъсирида кетадиган ядро реакциялари;
- α- заррачалар таъсирида кетадиган ядро реакциялари;
- оғир ионлар таъсирида кетадиган ядро реакциялари;

Буларнинг ичида активацион таҳлилда энг кўп қўлланиладиган ва катта аҳамиятга эга бўлгани нейтронлар таъсирида содир бўладиган ядро реакцияларидир. Бундай ядро реакцияларига асосланган таҳлил усулини нейтрон-активацион таҳлил дейилади. Нейтронлар билан кетадиган ядро

реакцияларини иссиқ (энергияси 0,005 эВдан 0,1 эВгача) ва секин (энергияси 0,1 эВ 1000 эВ) нейтронлар билан ва ундан юқори энергияли (1000 эВ - 20 МэВ) нейтронлар билан кетадиган реакцияларга бўлиш мумкин.

Иссиқ ва секин нейтронлар билан асосан (n,γ) (радиацион ютилиш) реакциялари боради, масалан $^{59}\text{Co}(n,\gamma)^{60}\text{Co}$. Юқори энергияли нейтронлар билан (n,p) , (n,n') , $(n,2n)$, (n,d) , (n,α) , (n,f) реакциялари кетиши мумкин, масалан $^{58}\text{Ni}(n,p)^{58}\text{Co}$, $^{27}\text{Al}(n,\alpha)^{24}\text{Na}$, $^{109}\text{Ag}(n,n')^{109\text{m}}\text{Ag}$, $^{109}\text{Ag}(n,2n)^{108}\text{Ag}$. Бу реакциялардан активацион таҳлилда энг кўп ишлатиладиган ва катта ахамиятга эга бўлгани (n,γ) реакциялари бўлиб, кейинчалик биз, асосан, шу турдаги реакцияларга кўпроқ тўхталамиз.

3.2. Ядро нурлари ва уларни қайд қилиш.

Юқорида айтиб ўтганимиздек, активацион таҳлилда турғун ядролар нурлантирилиб, уларнинг радиоактив изотоплари олинади ва улар асосий ҳолатга ўтишда ўзидан характеристик ядро нурларини (α , β , γ) чиқазади. Бу нурларнинг энергияси ва интенсивлигига қараб қайси элемент ва қандай миқдорда эканлиги аниқланади. Бундан кўриниб турибдики, активацион таҳлилнинг асосий босқичларидан бири ядровий заррачаларни қайд қилиш ҳисобланади. Активацион таҳлил усули ривожланишининг турли босқичларида заррачаларни қайд қилиш учун турли усуллардан фойдаланиб келинган, улар: ионизацион камералар, Гейгер ва Гейгер-Мюллер счётчиклари, сцинтилляцион, ярим ўтказгичли ва каттик жисмли из қолдирувчи детекторлардир. Ионизацион камера, Гейгер ва Гейгер-Мюллер счётчиклари активацион таҳлилнинг бошланғич даврида қўлланилган. Улар зарядланган заррачалар, асосан, α ва β заррачаларни қайд қилиш, γ нурларни эса иккиламчи активланиш, яъни γ нур газ мухитидан ўтаётиб, уни ионлаштириши ва бунда ҳосил бўлган иккиламчи β заррачаларни қайд қилишга асосланган. Бу усулларда ядровий заррачаларнинг энергиясини аниқлаб бўлмайди, шунинг учун элементларнинг миқдорини аниқлаш учун уларни радиоактивий тоза ҳолда ажратиш олиш зарур бўлган. Сцинтилляцион детекторларнинг ишлаб чиқилиши бета нурлар билан бир қаторда гамма нурларни ҳам ўлчаш имкониятини берди. Бу усул сцинтилляторнинг атом ёки молекулалари ядро заррачалари таъсирида ғалаёнланган ҳолатга ўтиб қолиши ва уларнинг ғалаёнланиш энергияси ёруғлик квантлари ҳолида нурланишига, улар эса фотоэлектрон кучайтиргич (фотоэлектронный умножитель **ФЭУ**) ёрдамида қайд қилинишига асосланган. Лекин сцинтилляторлар ҳам γ нурларни энергия бўйича керакли даражада ажратиш имконини бермайди. Бунинг учун дискриминаторлардан фойдаланилади. Бу бир вақтда 7-8 элементни аниқлаш имконини беради. Элементларни идентификация қилишда уларнинг ярим емирилиш давридан ҳам фойдаланилади. Бунинг учун намуна маълум вақт ўтгач, қайта ўлчаниб, унинг олдинги активлиги билан таққосланади. Бу эса таҳлил вақтини узайтириб, ҳисоб-китобни мураккаблаштиради.

Яримўтказгичли детекторлар, германий-литийли, кейинчалик эса ўта соф германийли детекторларнинг пайдо бўлиши билан γ нурларни қайд қилиш билан боғлиқ бўлган муаммоларнинг кўпчилиги ҳал қилинди. Бу детекторлар ёрдамида γ нурларни энергия бўйича ажратиш мумкин, бу ўз навбатида бир вақтнинг ўзида намунадаги 30 дан ортиқ элементни аниқлаш имконини беради. Яримўтказгичлар яхшигина изолятор ҳисобланади, бу эса детектор электродлари орасида юқори кучланиш олиш имконини беради. Яримўтказгичли пластинкаларга ядровий заррачалар, ёки γ квантлар тушганда ундан электрон уриб чиқариб, ток импульсини ҳосил қилади. Электрон уриб чиқазиш учун керакли энергия германийли детекторларда 3,5 эВга тенг бўлиб, ионизацион камера ва газ сўтчикларидагидан анча кам. Шунинг учун бир хил миқдордаги нурланишда яримўтказгичли детекторларда газ сўтчикларидагидан кўра кўпроқ ток ҳосил бўлади, бу эса нур энергиясини аниқлашда катта аҳамиятга эга.

3.3. Активацион таҳлил

Активлик атамаси радиоактивликни англатади. Радиоактивлик ёки қисқача активлик бу радиоактив изотопда вақт бирлиги ичида содир бўладиган радиоактив бўлинишлар сони бўлиб, Беккерель (Бк), ёки Кюри (Кю)ларда ўлчанади. Беккерель — бир секундда нечта радиоактив бўлиниш содир бўлганини кўрсатади, яъни масалан 570 Бк активликга эга намунада 1 секундда 570 та радиоактив бўлиниш содир бўлади. $1 \text{ Кю} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Бк га тенг}$.

Ярим емирилиш даври ҳар бир изотопнинг асосий характеристикаларидан бири бўлиб, у ядро радиоактив ўзгариши натижасида унинг сонини тенг икки марта камайиши учун кетган вақтни кўрсатади ва $T_{1/2}$ билан белгиланади. Масалан, ^{60}Co учун $T_{1/2} = 5,27$ йилга тенг, ^{56}Mn учун $T_{1/2} = 2,58$ соатга тенг. Бу дегани, агар ҳар иккала изотоп ядроларидан 10000 донаданбор бўлса, уларнинг сони 5000 тадан қолиши учун ^{60}Co га 5,27 йил керак бўлса, ^{56}Mn изотопи учун эса 2,58 соат кифоя қилади.

Реакция кесими. Активацион таҳлилда турғун ядролар нурлантирилганда ҳосил бўладиган радиоактив изотоплар миқдори, шу ядроларда содир бўладиган ядро реакцияларининг кесими катталигига пропорционал бўлади. Реакция кесимининг (баъзан активланиш кесими дейилади) ўзи нима? Реакциянинг кесими нурлантирувчи заррачаларнинг ядро билан тўқнашиш ва таъсирлашиш эҳтимоллигини билдиради ва одатда барнларда ($1 \text{ барн} = 10^{-24} \text{ см}^2$) ўлчаниб σ ҳарфи билан белгиланади. Ядро реакцияси кесимини ядронинг геометрик кесими билан солиштириш мумкин, лекин кўпчилик ҳолларда у геометрик кесимдан анча фарқ қилади.

Қайд қилиш самарадорлиги. Биз юқорида қайд қилиш усулларини кўриб чиқдик. Шунини айтиб ўтиш керакки, келтирилган усулларнинг ҳеч қайсиси ядро заррачаларини 100 % билан қайд қилмайди. Детектор қайд қилган заррачалар сонининг, детекторга тушган умумий заррачалар сонига нисбатини % лар билан олинган миқдори шу детекторнинг қайд қилиш самарадорлиги дейилади. Қайд қилиш самарадорлиги детекторнинг турига,

фойдали хажмига, заррачанинг тури ва энергиясига боғлиқ бўлади. Масалан, хажми 80 см^3 ли германий-литийлик детекторларда қайд қилиш самарадорлиги 122 КэВ ли γ -нур учун 7-8 %, 1332,5 КэВли γ -нур учун 0,5-0,7 %ни, 50 см^3 ли детекторда мос равишда 5-6 % ва 0,4-0,5 %ни ташкил қилса, ўта соф германийли детекторларда мос равишда 45-48 %ни ва 15-17 %ни ташкил қилади. Кўриниб турибдики, германий-литийли детекторларда қайд қилиш самарадорлиги ўта соф германийли детектордагидан кичик ва γ -нур энергияси ортиши билан кескин камайиб кетади. Бундан ташқари детекторларнинг эскириши билан ва ундан фойдаланиш даражасига қараб унинг қайд қилиш самарадорлиги пасайиб боради. Бу ҳол активацион таҳлилнинг абсолют усулини қўллаш имкониятларини чеклайди (абсолют ва нисбий усул тўғрисида кейинроқ, нейтрон-активацион таҳлил мавзусида тўхталиб ўтамиз).

Энергия бўйича ажратиш қобилияти. Детекторларнинг асосий характеристикаларидан бири, бу уларнинг γ нурларни энергия бўйича ажратиш (энергетическое разрешение) қобилиятидир. Энергия бўйича ажратиш - бу детекторнинг энергияси бир-бирига яқин бўлган иккита γ нурни спектрда ажратиши билан белгиланиб, электрон Вольтларда (эВ) ўлчанади ва Е ҳарфи билан белгиланади. Энергетик ажратиш қиймати γ -нурнинг энергиясига боғлиқ бўлиб, қанча кичик бўлса детектор шунча яхши ҳисобланади. Масалан, германий-литийли детекторда 122 КэВли γ нур учун $E=2-2,5 \text{ КэВ}$, 1332,5 КэВли учун $3-3,5 \text{ КэВ}$ ни ташкил қилса, ўта соф германийли детекторда мос равишда $0,7-0,8 \text{ КэВ}$ ва $1,6-1,8 \text{ КэВ}$ ни ташкил қилади. Бу эса энергияси 1332,5 КэВ атрофида бўлган иккита γ нурнинг энергиялари бир-биридан $1,8 \text{ КэВ}$ га фарқ қилса, уларни бир-биридан ажратиб ўлчаш имконини беради.

3.4. Активлаштириш манбалари

Активацион таҳлилда нурлантирувчи заррачаларнинг турига қараб турли нурлантирувчи манбалардан фойдаланилади. Зарядланган заррачалар, электронлар, протонлар, α -заррачалар ва оғир ионлар билан нурлантиришда тезлатгичлардан фойдаланилади. γ -нурлар билан нурлантиришда γ -нур манбалари (масалан ^{60}Co), микротронларнинг тормозланиш нурлари, ёки чизиқли электрон тезлатгичлар ишлатилади. Нейтрон-активацион таҳлилда ядро реактори, нейтрон генератори, ёки ампуладаги нейтрон манбаларидан фойдаланилади. Биз ушбу курсимизда нейтрон-активацион таҳлилга асосий эътиборни қаратганимиз учун нейтрон манбаларига тўхталиб ўтамиз.

Нейтрон манбалари

Нейтрон одатда турли ядро реакциялари натижасида ҳосил бўлади. Нейтрон манбаларининг асосий характеристикалари бу: манбанинг қуввати, яъни вақт бирлигида чиқаётган нейтронлар сони (*нейтрон/сек*), ҳамда нейтронларни энергия бўйича спектри ҳисобланади. Энергия жиҳатидан нейтронлар қуйидаги гуруҳларга бўлинади:

- Совуқ нейтронлар, энергияси E_n $0,005 \text{ эВ}$,
- Иссиқ нейтронлар, $0,005 \text{ эВ} < E_n < 0,1 \text{ эВ}$

- Секин нейтронлар, $0,1 \text{ эВ} < E_n < 1000 \text{ эВ}$
- Оралиқ нейтронлар, $1000 \text{ эВ} < E_n < 500 \text{ КэВ}$
- Тез нейтронлар, $500 \text{ КэВ} < E_n < 20 \text{ МэВ}$
- Ўта тез нейтронлар, $E_n > 20 \text{ МэВ}$

Нейтрон манбалари асосан тез нейтронларни чиқаради. Нейтронлар ҳаракатланиш мобайнида секинлашиб энергияси пасаяди ва бошланғич энергиясидан қатъий назар, маълум вақтдан сўнг иссиқ нейтронларга айланиб қолади. Нейтронлар манбадан ҳар томонга бир текис тарқалиб манба атрофидаги фазонинг турли нуқталарида маълум нейтронлар зичлигини ҳосил қилади, у нейтрон/см³ ўлчаниб, n харфи билан белгиланади. Агар секинлатгич йўқ бўлса, нейтронлар зичлиги манбадан бўлган масофанинг функцияси ҳисобланиб, нуқтавий манба учун масофанинг квадратида тесқари пропорционал равишда ўзгаради.

$$n = Q / 4\pi r^2 v_0$$

бу ерда Q - манбанинг қуввати; r манбагача бўлган масофа, v_0 - бошланғич нейтронларнинг тезлиги.

Бошланғич тез нейтронларнинг зичлиги секинлатгич муҳитида, секинлатгич ядролари билан тўқнашиш ҳисобига ҳам пасаяди:

$$n = Q / (4\pi r^2 v_0) \cdot e^{-r/\lambda_{\text{ўрт}}}$$

бу ерда $\lambda_{\text{ўрт}}$ — нейтронларнинг секинлатгич муҳитидаги ўртача ўтиш масофаси.

Активацион таҳлилда нейтронлар зичлигидан кўра нейтронлар оқимининг зичлигидан фойдаланиш қулайроқ, чунки айнан шу катталиқ активланиш тенгламасига киради. У кўпинча қисқача қилиб оқим дейилади. "Оқим" нейтронлар зичлигининг, унинг тезлигига кўпайтмасига тенг бўлиб f харфи билан белгиланади ва нейтрон/(см².сек)да ўлчанади.

$$f = n \cdot v$$

бу ерда v — нейтронларнинг ўртача тезлиги.

Нейтрон манбаларини улар ҳосил қилган оқимга қараб 3 гуруҳга бўлиш мумкин:

- 1) кам оқимли манбалар — $f < 10^5 \text{ нейтрон/см}^2 \cdot \text{сек}$
- 2) ўртача оқимли манбалар — $10^6 < f < 10^{10} \text{ нейтрон/см}^2 \cdot \text{сек}$
- 3) юқори оқимли манбалар — $f > 10^{10} \text{ нейтрон/см}^2 \cdot \text{сек}$.

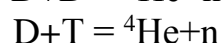
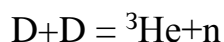
Биринчи турдаги манбаларга ампулани нейтрон манбалари киради. Бу турдаги манбаларда нейтронлар одатда баъзи енгил ядроларни радиоактив изотоплардан чиққан α -заррачалар ёки γ -квантлар билан нурлантириш натижасида содир бўладиган (α, n) ёки (γ, n) реакциялари ёрдамида ҳосил бўлади. (α, n) — реакцияларига асосланган манбалар ичида кенг тарқалганлари (Ra-Be) ва (Po-Be) — манбаларидир. Бунда α -заррачалар таъсирида ${}^9\text{Be}(\alpha, n){}^{12}\text{C}$ ядро реакцияси содир бўлади.

(γ, n) — реакциясига асосланган манбаларга (${}^{88}\text{Y-Be}$), (${}^{124}\text{Sb-Be}$), (${}^{226}\text{Ra-Be}$) мисол қилиб кўрсатиш мумкин.

Охирги вақтда ^{252}Cf изотопи асосидаги истиқболли нейтрон манбасининг кенг имкониятлари кўрсатилди. Бу манба нейтронлари ушбу изотопнинг бўлинишида ҳосил бўлади.

Ўртача оқимли нейтрон манбаларга нейтрон генераторларини мисол қилиш мумкин (расм 1.). Нейтрон генератори сифатида турли тезлатгичлардан фойдаланиш мумкин. Дейтрон тезлатгичларида (d,n), протон тезлатгичларида (p,n), электрон тезлатгичларида тормозланиш нурлари таъсирида (γ ,n) реакциялари юз беради.

Дейтронлар ёрдамида борадиган нейтрон генераторлари, кетадиган ядро реакцияларига караб, D-D ва D-T — генераторларга бўлинади. Уларда дейтрондейтрон билан ва дейтрон тритий билан таъсирлашади ва қуйидаги реакциялар юз беради:



Биринчи реакция натижасида тахминан 2,2 МэВли, иккинчи реакция натижасида — 14 МэВ энергияли нейтронларнинг монохроматик оқими ҳосил бўлади. Нейтронлар оқимини $5 \cdot 10^{10}$ нейтрон/сек қийматигача олиш мумкин.



Расм 1. ЎзФА ЯФИ даги НГ-150 нейтрон генератори

Атом реакторлари

Юқори оқимли нейтрон манбаларига ядро реакторлари қиради. Ядро реакторининг ишлаши ^{235}U изотопи билан бойитилган ураннынг парчаланиши натижасидаги бошқариладиган занжир реакциясига асосланган. ^{235}U нинг бўлинишида кенг спектрдаги нейтронлар, жуда кичик энергияли нейтронлардан тортиб энергияси 10 МэВлигача нейтронлар ҳосил бўлади. Уларнинг ўртача энергияси 1,5 МэВни ташкил қилади. Энергияси 0,1 МэВдан юқори бўлган нейтронлар умумий оқимнинг тахминан 99 %ни ташкил қилади. Ундан 66 % 0,5-3 МэВли бўлади. 3 МэВдан юқори энергияли нейтронлар сони энергия ортиши билан экспоненциал камайиб боради. Нейтронлар оқимининг энергетик спектри реакторнинг турига, қандай

секинлатгич ишлатилганига, каналнинг актив зонадан узоқлигига боғлиқ бўлади.

Реакторлар ядро ёқилғисининг бўлиниши учун ишлатиладиган нейтронлар энергиясига қараб 3 турга бўлинади: тез, оралик ва секин нейтронли реакторлар. Тез нейтронли реакторларда секинлатгич бўлмайди, шунинг учун уларда актив зона яқинидаги нейтронлар энергияси бўлиниш нейтронлари спектрига яқин бўлади. Кейинги икки турида эса секинлатгич ишлатилади. Шунинг учун уларда нейтронлар энергияси пастроқ (спектри “юмшоқроқ”) бўлади. Активацион таҳлилда, асосан, иссиқ нейтронлардан фойдаланилишини ҳисобга олсак, бизни кўпроқ иккинчи ва учинчи турдаги реакторлар қизиқтиради. Бу турдаги реакторларда уран стерженлари яқинида тез нейтронларнинг миқдори кўп бўлади ва ундан узоқлашган сари секинлатгич муҳитида нейтронлар секинлашиб энергияси камайиб боради. Бунинг натижасида тез нейтронлар сони камайиб иссиқ нейтронлар сони ортиб боради. Реактордаги нейтронлар энергиясига қараб 3 турга бўлинади: 1) бўлиниш натижасида ҳосил бўладиган тез нейтронлар; 2) тез нейтронларни секинлашуви натижасида ҳосил бўладиган резонанс нейтронлар (энергияси 1 эВдан 1 МэВгача); 3) иссиқ нейтронлар (ўртача энергияси 0,025 эВ).

Реактордаги иссиқ нейтронларнинг резонанс нейтронлар оқимиغا нисбатини аниқлаш учун кадмий нисбати деган катталиқ ўлчанади. Кадмий нисбати нейтрон оқимининг бирор монитор (масалан, олтин эталони) ёрдамида ўлчанган интенсивлигининг, шу монитор кадмий билан (одатда, 0,75-1 мм қалинликдаги) ўралгандаги интенсивлигига нисбати билан белгиланади. Бунда кадмийсиз монитор ёрдамида ҳам резонанс, ҳам иссиқ нейтронларни ўлчанади, кадмий билан ўралган монитор ёрдамида фақат резонанс нейтронларни ўлчанади, чунки кадмий энергияси 0,4 эВдан паст бўлган барча нейтронларни ютиб қолади. Демак, бирор монитorni кадмий ва кадмийсиз нурлантириб, активланишини ўлчагандан кейин, икки номаълумли икки тенгламани ечиб, активацияга резонанс ва иссиқ нейтронларни парциал улушини, ҳамда резонанс ва иссиқ нейтронлар оқими нисбатини аниқлаш мумкин.

Атом реактори ёрдамида ўтказиладиган илмий тадқиқот ишлари ичида сезиларли ўринни активацион таҳлил эгаллайди. Атом реакторида намуналарни нурлантириш учун махсус каналлар мавжуд: улар тик (вертикал) ва кўндаланг (горизонтал) каналлар бўлиб, тик каналларда актив зона ичида, кўндаланг каналларда эса ташқарисида нурлантирилади. Ярим емирилиш даври кичик бўлган радионуклидлар билан ишлаш учун реактор, намунани актив зонага киритадиган ва ташқарига чиқазадиган пневматик қурулмалар билан жихозланади.

Реакторларнинг тури ва қувватига қараб тадқиқот ишлари учун ишлатиладиган экспериментал каналлардаги нейтронлар оқими кенг ораликда бўлади. Унча кучли бўлмаган кам қувватли реакторларда оқим 10^{10} - 10^{11} нейтрон/(см².сек) бўлса, анча катта қувватга эга замонавий тадқиқот реакторларида 10^{14} - 10^{15} нейтрон/(см².сек) ни ташкил қилади. Масалан, ядро

физикаси институтидаги ВВР-СМ русумли реакторда (расм 2) оқим — $0,9-1,2 \cdot 10^{14}$ нейтрон/(см².сек)ни ташкил қилади. Бундай юқори оқим кўпгина элементларни активацион таҳлил асосида ўта юқори сезгирлик билан аниқлаш имконини беради.



Расм 2. ЎзФА ЯФИдаги ВВР-СМ русумли ядро реактори

Реактор доимий режимда ишлаётган пайтда нейтронлар оқими етарли даражада стабил бўлади ва унинг ўзгариши бир неча соат ичида 0,1 %дан ошмайди. Лекин узокроқ вақт мобайнида бу рақам бирмунча каттароқ бўлади, масалан бир неча кун ичида 1 %га бир ой ичида 1,6 %гача ўзгариши мумкин.

Баъзи бир ҳолларда тез ва резонанс нейтронлар активацион таҳлилни ўтказишга ҳалақит қилиши мумкин. Бундай ҳолларда намуна иссиқлик колонналари деган махсус каналларда нурлантирилади. Иссиқлик колоннасиактив зона марказидан узокроқда жойлашган бўлиб, қайтаргич ва қўшимча секинлатгичлар билан жиҳозланган бўлади. Бундай каналда иссиқ нейтронларнинг миқдори нисбатан катта бўлади, шунинг учун уларнинг кадмий нисбати ҳам катта бўлади. Иссиқлик колоннасида нурлантириш зарур бўлган ҳолга алюминийнинг таҳлилин мисол қилиш мумкин. Алюминий нейтронлар билан нурлатилганда қуйидаги реакциялар кетиши мумкин:

1) иссиқ нейтронлар билан $^{27}\text{Al}(n,\gamma)^{28}\text{Al}$; $T_{1/2} = 2,24$ мин,

2) тез ($E_n \geq 1,9$ МэВ) нейтронлар билан $^{27}\text{Al}(n,p)^{27}\text{Mg}$; $T_{1/2} = 9,5$ мин.

3) тез ($E_n \geq 3,27$ МэВ) нейтронлар билан $^{27}\text{Al}(n,\alpha)^{24}\text{Na}$ $T_{1/2}=15$ соат. Бундан кўриниб турибдики, агар намуна фақат иссиқ нейтронлар билан нурлантирилса, кейинги икки реакция (бўсағавий реакциялар) юз бермайди ва бу реакциялар: биринчидан Mg ва Nани аниқлашга ҳалақит қилмайди, иккинчидан ^{28}Al нинг ярим емирилиш даври жуда кичиклигини этиборга олсак нурлантириш тугагач, у тез вақтда тўлиқ парчаланиб кетади ва бошқа элементларни аниқлашга ҳалақит қилмайди. Акс ҳолда бошқа элементларни аниқлаш учун ^{24}Na ни радиокимёвий ажратиш ёки унинг парчаланишини бир неча кун ёки ҳафта кутишга тўғри келади. Бу эса таҳлилни қийинлаштириб ва вақтини узоқлаштириб юборади.

3.5. Активланиш тенгламаси

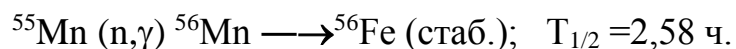
Активацион таҳлил, юқорида айтиб ўтганимиздек, ядролар чиқараётган γ -нурларни ўлчаб, уларни идентификация қилиш ва миқдорини аниқлашдан иборат.

Бунда ядроларни ғалаёнланган ҳолатга ўтиши турли ядровий заррачалар билан нурлантириш натижасида кетадиган ядро реакциялари орқали содир бўлади. Усулнинг сезгирлиги ажралиб чиқётган заррачалар ёки γ - квантлар сонига боғлиқ. Уларнинг сони эса ҳосил бўлаётган радиоактив изотоплар сонига пропорционалдир. Бундан кўриниб турибдики, ядро реакцияларининг унуми активацион таҳлил учун муҳим аҳамиятга эга.

Активлаш усуллари ичида энг катта амалий аҳамиятга эга бўлгани ва энг кўп қўлланиладигани иссиқ нейтронлар билан активлашдир. Бу усулнинг афзаллик томонлари содир бўладиган ядро реакциялари ва бу реакцияларнинг содир бўлишидаги асосий қонуниятларининг соддалиги ва юқори сезгирликдир. Шунинг учун активацион таҳлилнинг асосий тамойиллари ва ўзига ҳос томонларини иссиқ нейтронлар билан активлаш мисолида кўриб чиқамиз.

Активацион таҳлилнинг энг оддий ҳоли сифатида бир изотопли элементни иссиқ нейтронлар билан нурлантиришни қараб чиқиш мумкин.

β^-



Радиоактив ядроларнинг ҳосил бўлиш тезлиги 2 та жараённинг нисбати билан белгиланади: ядро реакцияси натижасида радиоактив ядроларнинг йиғилиши ва уларнинг радиоактив парчаланиш натижасида камайиши

$$dN/dt = f \cdot \sigma \cdot N - \lambda N^* \quad (4)$$

бу ерда N - активланаётган изотоп атомлари сони; N^* - радиоактив ядролар сони;

f -нейтронлар оқими; λ — радиоактив емирилиш доимийси сек^{-1} ; σ - реакциянинг активланиш кесими, см^2

Бирор t вақт ичида ҳосил бўлган радиоактив атомлар сонини (4) тенгламани интеграллаб топиш мумкин. Бунда f , σ ва N_0 зармас деб қаралади.

Шу шарт билан интегралланганда (4)дан

$$N = \{f \cdot \sigma \cdot N_0 / \lambda\} (1 - e^{-\lambda t}) \quad (5)$$

(5)ни оламиз.

Ҳосил бўлган радиоактив изотопнинг активлиги яъни вақт бирлигидаги бўлинишлар сони A_t , нурлантириш тугатилган захоти λN_0 га тенг бўлса, у ҳолда

$$A_t = f \cdot \sigma \cdot N \cdot (1 - e^{-\lambda t}) \quad (6)$$

бўлади. Ёки $\lambda = 0,693/T_{1/2}$ эканини ҳисобга олсак,

$$A_t = f \cdot \sigma \cdot N \cdot (1 - e^{-0,693 \cdot t/T_{1/2}}) \quad (7)$$

ни оламиз. Кўриниб турибдики, агар $t \gg T_{1/2}$ бўлса, у ҳолда

$$A_\infty = f \cdot \sigma \cdot N \quad (8)$$

бўлади. Бу ерда A_∞ — тўйиниш активлиги. Бундан келиб чиқадики, тўйиниш активлигига етгандан сўнг, кейинги нурлантириш радиоактив ядролар сонини (активликни) бошқа оширмайди. Одатда тўйиниш активлигига $t \sim 10T_{1/2}$ бўлганда эришилади. Бу вақтда олинган активлик тўйиниш активлигининг 0,999 қисмини ташкил этади. Нурлантириш вақти $t = T_{1/2}$ га тенг бўлгандаги олинган активлик тўйиниш активлигининг ярмига тенг бўлади. Нурлантирилаётган бошланғич ядролар сони, радиоактив ядролар ҳосил қилиш ҳисобига камайиб боради, буни радиоактив «куйиш» ҳам дейилади. Бошланғич изотоп ядроларининг камайиши куйидаги қонуният бўйича боради:

$$N_t = N_0 e^{-f \cdot \sigma \cdot t} \quad (9)$$

бу ерда N_t — қолган ядролар сони; N_0 — бошланғич ядролар сони; t — нурлантириш вақти.

Олтин (^{197}Au) мисолида иссиқ нейтронлар билан нурлантирганда бошланғич ядролар сонининг қандай ўзгаришини кўриб чиқайлик. Ҳисоблашда иссиқ нейтронлар оқимини $f = 10^{15}$ нейтрон/(см².сек), нурлатиш вақтини $t = 3$ кун деб олайлик, $\sigma = 96 \cdot 10^{-24}$ см²

$$N_t/N_0 = e^{-n \cdot 96 \cdot 10^{-24} \cdot 3 \cdot 24 \cdot 3600} = 0,975$$

Бу дегани юқорида кўрсатилган шароитда нурлатилганда 2,5 % Аурарадиацион куяди. Активланиш кесими бундан каттароқ бўлган изотоплар учун (бундайлари жуда кам) куйган ядролар сони кўпроқ бўлади. Масалан, энг катта кесимга эга бўлган ^{168}Yb ($\sigma = 11 \cdot 10^{-20}$ см²) шу шароитда 5,5 % куяди. Лекин бу мисол активланиш кесими жиҳатидан ҳам, нейтронлар оқими жиҳатидан ҳам кам учрайдиган ҳол. Одатда оқим 10^{14} нейтрон/(см².сек) бўлганда радиацион куйиш фақатгина кесим 1000 барн (10^{-21} см²)дан юқори бўлгандагина сезиларли бўлади. Шунини айтиб ўтиш керакки, бундай катта кесимга эга бўлган изотоплар сони жуда кам, кўпчилик изотоплар учун бу ҳодисани ҳисобга олмасан бўлади. Шунинг учун оқим 10^{14} нейтрон/(см².сек) бўлганда ҳосил бўлган активлик миқдорини, асосан, (6) тенглама билан ҳисоблаш мумкин.

Юқорида айтиб ўтганимиздек, (6) тенглама бир изотопли элементлар учун келтириб чиқарилган бўлиб, кўп изотопли элементлар учун бу тенглама куйидаги кўринишни олади:

$$A_t = f \cdot \sigma \cdot \theta \cdot N' (1 - e^{-\lambda t}) \quad (10)$$

бу ерда N' -атомларнинг бошланғич сони; θ - активланаётган изотопнинг, изотопларнинг табиий аралашмасидаги қисми. Нурлантирилаётган элемент массасини граммларда белгиласак, тенглама қуйидаги кўринишни олади:

$$A_t = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot m \cdot f \cdot \sigma \cdot \theta / M \cdot (1 - e^{-\lambda t}) \quad (11)$$

бу ерда m — элементнинг массаси; M - элементнинг нисбий атом массаси. (11) тенглама ҳосил бўлаётган радиоактив изотопнинг нурлантириш тугаган пайтдаги активлигини кўрсатади. Агар вақт ўтиши билан активликнинг камайиши ҳисобга олинса, у ҳолда (11) тенглама қуйидаги кўринишга келади:

$$A_t = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot m \cdot f \cdot \sigma \cdot \theta / M \cdot (1 - e^{-0,63t/T_{1/2}}) \cdot e^{-0,63t'/T_{1/2}} \quad (12)$$

бу ерда (t - нурлантириш вақти; t' — совутиш вақти).

3.6. Нейтрон-активацион таҳлил усули

Элементларни нейтронлар билан активлашга асосланган нейтрон-активацион таҳлил (НАТ)усули, активацион таҳлилнинг бошқа усуллари ичида энг кўп қўлланиладиган ва энг етакчиси ҳисобланади. Маълумки, нейтронларнинг заряди бўлмаганлиги сабабли атомларга яқинлашганда электрон булути билан таъсирлашмай тўғри атом ядроси билан таъсирлашади. Шунинг учун кичик энергияли нейтронлар ҳам, потенциал барьер йўқлиги сабабли осонгина ядро қобиғини кесиб ўта олади.

Нейтронлар энергиясига қараб модда орқали ўтаётганда ядро билан турлича таъсирлашади. Бунинг натижасида бир неча турдаги ядро реакциялари юз бериши мумкинлигини биз юқорида айтиб ўтган эдик. Айтиб ўтилганидек, бу реакциялар ичида етакчиси иссиқ нейтронлар таъсирида кетадиган (n, γ) реакциялари бўлгани учун, асосан, шу реакцияга асосланган нейтрон-активацион таҳлилни кўриб чиқамиз. Таҳлил шуни кўрсатадики, мавжуд турғун ва ярим емирилиш даври жуда катта бўлган радиоактив (U, Th) 84 та элементдан 74 тасини иссиқ нейтронлар ёрдамидаги нейтрон-активацион таҳлил усули ёрдамида аниқлаш мумкин. Бу усул билан фақатгина 10 та энг енгил элементларни ($H, He, Li, Be, B, C, N, O, F, Ne$) аниқлаб бўлмайди. Шунинг айтиб ўтиш керакки, қолган элементларнинг аниқлашни сезгирлиги бир-биридан анча фарқ қилади. Баъзи элементларнинг аниқланиш сезгирлиги жуда юқори, масалан Au, Sm, Eu, Sc, Re (аниқланиш чегараси 10^{-9} - 10^{-12} %), баъзилариники эса, аксинча, кичик Fe, Pb, Ni, S, Ca, Zr (аниқланиш чегараси 10^{-3} - 10^{-4} %).

Иссиқ нейтронлар билан борадиган активацион таҳлилнинг афзаллик томонларидан яна бири - кўпгина элементларни нейтронлар билан нурлантирганда фақат битта (n, γ) реакция кетади ва шу элементнинг радиоактив изотопи ҳосил бўлади. Бошқа ядро реакцияларининг бормаслиги, (n, γ) реакциялар кесимининг бошқа реакциялар кесимидан анча катталиги активацион таҳлилнинг бу усулини нисбатан осон ва ўта сезгирлигини таъминлайди.

Афсуски, одатда нейтрон-активацион таҳлил учун ишлатиладиган нейтрон манбаларида иссиқ нейтронлардан ташқари тез нейтронлар ҳам мавжуд бўлади. Тез нейтронлар эса (n, p), (n, α) ва бошқа ядро реакцияларини

ҳам вужудга келтиради, бу эса таҳлил қилишни анча қийинлаштиради. Масалан, сурма таркибидаги аралашмаларни аниқлаш учун намуна нурлатилганда сурманинг радиоактив изотоплари билан бир қаторда қалай ва индийнинг изотоплари ҳам ҳосил бўлади. Шунинг учун аралашма элементлари сурма изотопларидан ташқари қалай ва индий изотопларидан ҳам ажратилиши керак. Sb, Sn ва In даврий системанинг турли группаларида жойлашган бўлиб, химиявий ҳоссалари билан бир-биридан анча фарқ қилади, шунинг учун уларни бир босқичда радиокимёвий ажратиш анча қийин. Нейтрон-активацион таҳлил юқори сезгирликга эга бўлган бошқа аналитик усуллар ичида аниқлиги ва ўта сезгирлиги билан ажралиб туради. Масалан, атом эмиссион, атом абсорбцион ва масс-спектрал усулларда сезгирлик ўртача 10^{-3} - 10^{-7} %ни ташкил қилса, нейтрон-активацион таҳлилда бу катталиқ 10^{-5} - 10^{-9} % ташкил қилади. Шунинг айтиб ўтиш керакки, баъзи кўп тарқалган усулларда элементларнинг сезгирлиги контрол тажриба ўтказиш шартлиги билан анча чегараланган бўлади, НАТда эса бундай чекланиш йўқ. Контрол тажриба нима? Намуна таҳлил қилинаётганда у эритилади, кўп ҳолларда баъзи кимёвий операциялар бажарилади. Бундай ҳолларда ноактивацион таҳлил усуллари қўлланилганда ишлатилган реактивлар, идишлар, асбоблар ва хонанинг ўзи жуда тоза бўлиши керак, яъни стериллик шартига риоя қилиш керак. Акс ҳолда намунани ташқи таъсир натижасида кенг тарқалган элементлар билан, масалан, Na, Al, Fe, Cu, Zn кабилар билан ифлослантириб қўйиш мумкин. Шунинг учун, одатда, ноактивацион таҳлил усулларида қўшимча контрол таҳлил ўтказилади, яъни намуна солмасдан таҳлилда бажариладиган барча операциялар бажарилади ва олинган натижа намунадан олинган натижадан айириб ташланади. Кўриниб турибдики, элементнинг контрол таҳлилда олинган натижадан кам миқдорини аниқлаб бўлмайди. Масалан, ишлатилган кислотада натрий миқдори $4 \cdot 10^{-4}$ %ни ташкил қилса, намунада $3 \cdot 10^{-4}$ % миқдорини аниқлаб бўлмайди. Нейтрон-активацион таҳлилда бундай муаммо йўқ. Шунинг учун шу намунада ана шу реактивни ишлатиб, 10^{-8} %гача натрийни аниқлаш мумкин. НАТда сезгирлик, асосан, нейтронлар оқими, намунанинг массаси ва нурлантирилаётган модданинг ва аниқланадиган элементда кетадиган реакциянинг активланиш кесимига боғлиқ бўлади. Усулнинг аниқлиги, тахминан, 5-15 %ни ташкил қилиб, аниқланаётган элементнинг миқдорига (активлигига), НАТнинг, қайси варианты қўлланилганига, ўлчаш вақти ва шароитига боғлиқ бўлади. Таққослаш учун: атом эмиссион усулда аниқлик 10-15 %ни, атом абсорбцион усулда 2-5 % (алангали атомизатор ишлатилганда 30 %гача), лазерли масс-спектрал усулда 5-10 %, индуктив боғланган плазмали масс-спектрал усулда 3-7 %, иккиламчи ионли масс-спектрал усулда эса 200 %дан ошиши мумкин. Кўриниб турибдики, НАТ бошқа усуллар ичида ўта юқори сезгирлиги билан ажралиб туради, аниқлиги бўйича кўп ҳолларда улардан ёмон эмас.

Назорат учун саволлар:

1. Радиоактивацион таҳлил усулининг пайдо бўлишига таъсир кўрсатган омиллар.
2. Активацион таҳлил усули нимага асосланган?
3. Активацион таҳлил усулининг аналитик кимёда тутган ўрни?
4. Ядро-физикавий таҳлил усуллари халқ хўжалигининг қайси соҳаларида кенг қўлланилади.
5. Ядро реакцияларининг турлари?
6. Активацион таҳлил усули қайси турдаги реакцияларга асосланган?
7. Иссиқ нейтронлар таъсирида кетадиган ядро реакциялари?
8. Гейгер-Мюллер счётчикларининг ишлаш принципи қандай?
9. Сцинтилляцион детекторларнинг афзаллик ва камчиликлари?
10. Нима сабабдан яримўтказгичли детекторларнинг пайдо бўлиши активацион таҳлилнинг кескин ривожланишига олиб келди?
11. Активлик нима ва қандай бирликларда ўлчанади?
12. Қайд қилиш самарадорлиги нималарга боғлиқ бўлади?
13. Энергия бўйича ажратиш нимани билдиради?
14. Ядро заррачалари манбаларининг турлари?
15. Кам оқимли нейтрон манбаларига қайсилар киради?
16. Ядро реакторлари қандай энергияли нейтронлар манбаи ҳисобланади?
17. Активланиш тенгламасини келтириб чиқаришда қабул қилинган яқинлашишлар?
18. Тўйиниш активлиги нима?
19. Радиоактив куйиш ходисаси, унинг сабаблари?

Фойдаланилган адабиётлар:

1. Simon. Principles of radiation physics and and dosimetry. Tagget, 2011.
2. Nus&radchem 3rd frelander.Tagget, 2013
3. Physical chemistry. A modern introduction.W.M.Davis. C.E.Dystra SRS Press, Taylor&Fransys group.2012
4. Basis Physical chemistry.Wolfgang Sharte .Germany 2014

4-МАВЗУ. ТЕРМОДИНАМИКА ҚОНУНЛАРИ

РЕЖА:

1. Ички энергия ва термодинамиканинг биринчи қонуни
2. Энтальпия
3. Қайтар ва қайтмас жараёнлар учун термодинамиканинг иккинчи қонуни
4. Турли жараёнларда энтропиянинг ўзгариши
5. Термодинамиканинг учинчи қонуни

Таянч иборалар: *иссиқлик, температура, иш, ички энергия, иссиқлик сизими, термодинамик система, классик термодинамика, кимёвий термодинамика, статистик термодинамика, номувозанат жараёнлар термодинамикаси, математик аппарат, термодинамика қонунлари, Каратеодори принципи, Карно цикли, энтропия, энтальпия, Нернст теоремаси, Планк постулати.*

4.1. Ички энергия ва термодинамиканинг биринчи қонуни

Ички энергия, иш ва иссиқлик орасидаги ўзаро боғланиш термодинамиканинг биринчи қонуни асосида ўрнатилади. Термодинамиканинг биринчи қонуни инсониятнинг кўп асрлик тажрибасидан келиб чиққан постулатдир. Термодинамика биринчи қонунининг бир неча таърифлари бўлиб, улар ўзаро эквивалент ва бир-биридан келиб чиқади. Агар улардан бирини бошланғич деб олсак, бошқалари унинг хулосаси сифатида пайдо бўлади¹³.

Кимёвий термодинамика учун жуда ҳам муҳим бўлган таърифлардан бири ички энергия орқали ифодаланади: ички энергия ҳолат функцияси бўлиб, унинг ўзгариши жараённинг йўлига боғлиқ бўлмасдан, системанинг бошланғич ва охири ҳолатларигагина боғлиқдир. Система ички энергиясининг ўзгариши ΔU атроф-муҳит билан иссиқлик Q ва иш W алмашилиш ҳисобига содир бўлиши мумкин. Агар система олган иссиқликни ва система бажарган ишни мусбат десак, унда термодинамиканинг биринчи қонунидан системанинг ташқаридан олган иссиқлиги ички энергиянинг ўзгаришига ва система бажарган ишга сарфланади. Термодинамика биринчи қонунини математик нуқтаи назардан интеграл кўринишда

$$Q = \Delta U + W \quad (1)$$

дифференциал кўринишда

$$\delta Q = dU + \delta W \quad (2)$$

ва фақат ташқи босимга қарши кенгайиш иши бажарилаётган хусусий ҳол учун

$$\delta Q = dU + pdV \quad (3)$$

кўринишларда аналитик ифодалаш мумкин. (2) ва (3) тенгламаларда dU система ички энергиясининг тўлиқ дифференциалидир, тўлиқ дифференциалнинг хоссалари эса, ҳолат функциясининг хоссаларига мос келади, бунда функциянинг ўзгариши фақат бошланғич ва охириги шартларга боғлиқлигини ва жараённинг йўлига боғлиқ эмаслигини таъкидлаб ўтамиз. Ички энергиядан фарқли, иссиқлик ва иш ҳолат функциялари эмас, улар жараённинг йўлига боғлиқ, аммо уларнинг айирмаси жараённинг йўлига боғлиқ эмас эканлиги юқоридаги тенгламалардан келиб чиқади.

4.2. Энтальпия

Фақат кенгайиш иши бажариладиган жараёнлар учун $V = \text{const}$ да (3)ни интегралласак,

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U \quad (4)$$

$p = \text{const}$ да (3)ни интеграллаб, ўзгартириш киритсак,

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) \text{ ёки } Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \quad (5)$$

Қавс ичидаги ифодани H билан белгиласак,

$$H \equiv U + pV \quad (6)$$

Ушбу функция энтальпия дейилади, уни кўпинча иссиқлик сақлами деб ҳам аташади. Аммо ушбу атама нотўғри тушунча келтириб чиқариши мумкин, чунки абсолют нолда ҳам $H_0 > 0$, аммо иссиқлик ютилмайди ва чиқарилмайди. Энтальпия, ички энергия каби, ҳолат функциясидир (чунки pV ҳам ҳолат функцияси). (5) ва (6)лардан:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (7)$$

Шундай қилиб, изобар жараённинг иссиқлиги система энтальпиясининг ўзгаришига тенг. Иссиқликнинг жуда кичик ўзгаришлари учун (изохор ва изобар жараёнлар учун)

$$\delta Q_V = dU \quad \text{ва} \quad \delta Q_p = dH \quad (8)$$

(4) ва (7) тенгламалардан изохор ва изобар жараёнларда жараённинг иссиқлиги ҳолат функцияси хоссасига эга бўлиб қолади, яъни у жараённинг йўлига боғлиқ бўлмасдан, системанинг бошланғич ва охириги ҳолатларига боғлиқ бўлади.

H функциясининг тўлиқ дифференциалини топиш учун (6) тенгламани дифференциаллаймиз:

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad (9)$$

dU нинг ўрнига (I.100) тенгламадан, сўнгра δQ нинг ўрнига $\delta Q = hdp + C_p dT$ тенгламадан қийматларини қўйиб ушбуни оламиз:

$$dH = \delta Q + Vdp = hdp + C_p dT + Vdp = (h + V)dp + C_p dT \quad (10)$$

Агар босим ўзгармас бўлса, функциянинг тўлиқ дифференциали куйидагига тенг бўлади: $dH = C_p dT$ (11) Энтальпиянинг ўзгариши кўп ҳолларда осонгина ўлчаниши мумкин, шунинг учун ушбу функция термодинамик тадқиқотларда кенг қўлланилади. Термодинамиканинг тенгламаларидан фойдаланиб, энтальпиянинг абсолют

қийматини ҳисоблаб бўлмайди, чунки у ўз ичида ички энергиянинг абсолют қийматини тутади.

4.3. Қайтар ва қайтмас жараёнлар учун термодинамиканинг иккинчи қонуни

Қайтар жараёнлар учун энтропиянинг иссиқликка боғлиқлигини кўриб чиқамиз. Термодинамиканинг 1-қонунидан

$$\delta Q_{\text{қайтар}} = dU + \delta W_{\text{қайтар}} \quad (12)$$

Агар фақат ташқи босимга қарши механик иш бажарилса,

$$\delta W_{\text{қайтар}} = p dV \quad (13)$$

1 моль идеал газ учун (I.89) тенгламадан $dU = nC_v dT$ бўлгани учун (I.145) тенглама куйидаги кўринишга келади:

$$\delta Q_{\text{қайтар}} = C_v dT + p dV \quad (14)$$

бу ерда δQ -тўлиқ дифференциал эмас. Идеал газ учун C_v ҳажмдан боғлиқ бўлмагани учун $\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = 0$ идеал газ ҳолат тенгламаси $pV = RT$ дан $p = RT/V$ ва

$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V}$. Бу ифода ҳам нолга тенг бўлганда тўлиқ дифференциаллик шarti бажарилар эди.

Демак, $\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T \neq \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (15)$

Шунинг учун $\delta Q_{\text{қайтар}}$ тўлиқ дифференциал эмас^{14*}.

Идеал газ мисолида (I. 147) тенгламанинг икки тарафини T га бўлсак, у ҳолда $\delta Q_{\text{қайтар}}/T$ тўлиқ дифференциал хоссасига эга бўлиб қолишини исботлаймиз.

Идеал газ учун $pV = nRT$ дан $\frac{p}{T} = \frac{nR}{V}$. У ҳолда (I.147) тенглама 1 моль

идеал газ учун $\delta Q_{\text{қайтар}} = C_v dT + \frac{RT}{V} dV \quad (16)$

кўринишга келади. (I.149)тенгламанинг иккала тарафини T га бўлсак,

$$\frac{\delta Q_{\text{қайтар}}}{T} = C_v d \ln T + R d \ln V \quad (17)$$

келиб чиқади, бу ерда $\delta Q_{\text{қайтар}}/T$ – келтирилган иссиқлик. (17)тенгламадан

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial \ln V}\right)_T = \left(\frac{\partial R}{\partial \ln T}\right)_V = 0 \quad (18)$$

эканлиги кўриниб турибди.

Шундай қилиб, келтирилган иссиқлик $\delta Q_{\text{қайтар}}/T$ идеал газ учун ҳолат функцияси, яъни энтропиянинг тўлиқ дифференциалидир

¹⁴ Математикадан маълумки, агар $\delta Z = M dx + N dy$ ифодада $\delta Z = dZ$ бўлса, яъни δZ х ва у ўзгарувчилар бўйича тўлиқ дифференциал бўлса, унда M ва N коэффициентлар орасида куйидаги муносабат бажарилади: $(\partial M / \partial y) = (\partial N / \partial x)$. Акс ҳолда δZ тўлиқ дифференциал эмас.

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{қайтар}}}{T} \quad (19)$$

Агар математик нуктаи назардан термодинамиканинг биринчи қонуни ички энергия ҳолат функцияси эканлиги ҳақидаги ҳулосага олиб келса, термодинамиканинг иккинчи қонуни энтропиянинг ҳолат функцияси эканлигини кўрсатади. Шуни таъкидлаш лозимки, термодинамика биринчи қонунининг математик ифодаси қайтар ва қайтмас жараёнлар учун бирдек адолатли бўлса, (19) тенглама фақат қайтар жараёнлар учун адолатлидир. Бу ҳулоса қайтар циклик жараёнда бажарилган иш максимал эканлигидан келиб чиқади. (19) тенглама “абсолют ҳарорат” тушунчасининг ҳам аниқ мазмунини кўрсатиш имкониятини беради. δQ катталиқ тўлиқ дифференциал эмас, dS эса, термодинамиканинг иккинчи қонунига биноан, системанинг бир қийматли ҳолат функциясининг тўлиқ дифференциалидир. Шу муносабат билан, $1/T$ катталиқ интегралловчи кўпайтирувчи бўлиб, ҳароратларнинг термодинамик шкаласини аниқлаб беради. Термодинамиканинг иккинчи қонуни ҳароратнинг энг қуйи чегараси $T=0$ ва бу ҳароратда фойдали иш коэффициентини $\eta=1$ эканлигини ҳам аниқлайди.

Энтропия экстенсив катталиқ бўлиб, системадаги модданинг миқдорига боғлиқ. Агар (I.152) тенгламани $\delta Q_{\text{қайтар}}=TdS$ кўринишида ёзсак, энтропиянинг экстенсивлик хоссаси янада яққолроқ бўлади. $\delta Q_{\text{қайтар}}$ энергия ўлчовига эга бўлганлиги сабабли, TdS ҳам энергия ўлчовига эга бўлади. Аммо ҳар қандай энергия интенсивлик ва экстенсивлик факторларининг кўпайтмасига тенг бўлади. Бу ерда T интенсивлик фактори бўлса, dS экстенсивлик фактори бўлади.

(19) Тенглама фақат идеал газлар учун эмас, балки барча моддаларга тегишлидир. Шунинг учун, ушбу тенглама ҳар қандай системаларга тааллуқли бўлиб, қайтар жараёнлар учун термодинамика 2-қонунининг математик ифодасидир. Қайтар жараёнлар учун $\delta Q_{\text{қайтар}}=0$, шунинг учун

$$dS=0 \quad \text{ва} \quad \Delta S=0 \quad (20)$$

Бу эса мувозанат ҳолатда энтропия максимал эканлигини билдиради (фақат қайтар жараёнлар бориши мумкин бўлганда).

Агар қайтар жараён система ҳолатининг чегарали ўзгаришида бораётган бўлса, унда

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{қайтар}}}{T} \quad (21)$$

Агар жараён изотермик бўлса, (I. 154)тенгламадан

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{қайтар}}}{T} \quad \text{ва} \quad T\Delta S = Q_{\text{қайтар}} \quad (22)$$

Айланма жараёнларда, ҳар қандай ҳолат функцияси каби, энтропиянинг ўзгариши ҳам нолга тенг:

$$\oint dS = 0 \quad (23)$$

(23) ва (19) тенгламалардан

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{қайтар}}}{T} = 0 \quad (24)$$

Қайтар жараёнлар учун термодинамиканинг 2-қонунини энтропиянинг мавжудлиги ва сақланиб қолиши ҳақидаги қонун дейиш мумкин. Қайтар жараёнларда изоляцияланган системаларда (24) тенгламага биноан энтропия доимий бўлиб қолади. Агар қайтар жараён изоляцияланмаган системада борса, системанинг энтропияси ўзгариши мумкин, у ҳолда атроф-муҳитнинг энтропияси ҳам ўзгаради, бунда қайтар жараёнда қатнашаётган барча жисмлар энтропияларининг йиғиндиси ўзгармайди.

Энтропияни тартибсизлик ўлчови ҳам дейишади: модда қанчалик тартибсиз бўлса, унинг энтропияси шунчалик катта бўлади. Масалан, 1 моль сувнинг стандарт шароитдаги [298 К ва 0,1013 МПа) энтропияси турли агрегат ҳолатлар учун қуйидагича (Ж/(моль·К)]: $H_2O(\text{кр.})=39,3$; $H_2O(\text{с})=70,0$; $H_2O(\text{г})=188,7$.

Маълум миқдордаги модданинг энтропияси молекуланинг мураккаблашиши билан ортади. Масалан, 298 К ва 0,1013 МПа да 1 моль CO (г)нинг энтропияси 197,4 га CO_2 (г)ники эса, 213 Ж/(моль·К)га тенг. Системанинг энтропияси ҳарорат ортиши билан ҳам ортади.

Қайтмас жараёнлар учун термодинамика иккинчи қонунининг математик ифодасини чиқарамиз. Биринчи ҳолатдан иккинчи системага қайтмас ва қайтар жараёнлар орқали ўтсин. Термодинамиканинг 1-қонунига асосан, қайтмас ва қайтар жараёнлар учун

$$\delta Q_{\text{қайтмас}} = dU + \delta W_{\text{қайтмас}} \quad (25)$$

$$\delta Q_{\text{қайтар}} = dU + \delta W_{\text{қайтар}} \quad (26)$$

кўринишдаги тенгламаларни ёзсак ва айланма жараён учун (25) дан (26)ни айирсак:

$$\delta Q_{\text{қайтмас}} - \delta Q_{\text{қайтар}} = \delta W_{\text{қайтмас}} - \delta W_{\text{қайтар}} \quad (27)$$

ифодани оламиз. Ушбу ифода 0га тенг, катта ёки кичик бўлиши мумкин. Агар иккала жараён (тўғри ва тесқари) қайтар бўлса, (27) тенглама нолга тенг бўлади, чунки қайтар жараённи тўғри ва тесқари йўналишларда ўтказилганда системанинг ўзида ҳам, атроф-муҳитда ҳам ҳеч қандай ўзгаришлар бўлмайди.

Агар (27) тенгламанинг иккала тарафи нолдан катта бўлса, айланма жараённинг бирдан-бир натижаси атроф-муҳитдан иссиқликнинг ютилиши ва система томонидан эквивалент миқдорда иш бажарилиши бўлади, яъни иссиқликнинг ишга тўлиқ ўтиши кузатилади, бу эса термодинамиканинг 2-қонунига зиддир (Томсон). Агар (27) тенгламада иккала томон нолдан кичик бўлса, бу ҳол термодинамиканинг 2-қонунига зид бўлмайди, чунки бирдан-бир натижа ишнинг иссиқликка тўлиқ ўтиши бўлади. Шундай қилиб, 2-қонуннинг бевосита натижаси ва жараёнларнинг қайтмаслигини белгилловчи 2 та тенгсизлик қуйидагилардир:

$$\delta Q_{\text{қайтмас}} < \delta Q_{\text{қайтар}} \quad \text{ёки} \quad Q_{\text{қайтмас}} < Q_{\text{қайтар}} \quad (28)$$

$$\delta W_{\text{қайтмас}} < \delta W_{\text{қайтар}} \quad \text{ёки} \quad W_{\text{қайтмас}} < W_{\text{қайтар}} \quad (29)$$

(29)дан ҳар қандай қайтмас жараёнларнинг иши доимо қайтар жараённинг ишидан кичикдир (системанинг бир хил бошланғич ва охири ҳолатлари учун). Шунинг учун қайтар жараёнлардаги ишни максимал дейилади:

$$\delta W_{\text{қайтар}} = \delta W_{\text{max}} \quad \text{ва} \quad W_{\text{қайтар}} = W_{\text{max}} \quad (30)$$

Бажарилган иш максимумдан қанчалик кичик бўлса, жараён шунчалик қайтмас бўлади. Иш бажарилмасдан содир бўладиган жараёнлар тўлиқ қайтмас деб аталади.

Қайтмас жараёнда узатилаётган иссиқлик билан энтропиянинг ўзгариши орасидаги муносабатни топамиз. Қайтмас жараёндаги иссиқлик (28) қайтар жараёндагидан кичикдир. (19) тенгламадан

$$dS > \frac{\delta Q_{\text{қайтмас}}}{T} \quad \text{ёки} \quad TdS > \delta Q_{\text{қайтмас}} \quad (31)$$

$$\text{ёки} \quad \Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{қайтмас}}}{T} \quad (32)$$

Қайтмас, ўз-ўзидан боровчи жараёнлар учун изоляцияланган системада $\delta Q_{\text{қайтмас}} = 0$. (I.164) ва (I.165) тенгсизликлардан

$$dS > 0 \quad \text{ва} \quad \Delta S > 0 \quad (33)$$

Бу тенгсизликларнинг маъноси шундан иборатки, номувозанат ҳолатдаги изоляцияланган системаларда барча қайтмас жараёнлар энтропиянинг ортиши билан боради. Изоляцияланган системаларда $\Delta S < 0$ бўлган жараёнларнинг бориши мумкин эмас. Бундай таъкидлаш фақат изоляцияланган системаларга тегишлидир. Изоляцияланмаган системаларда атроф-муҳит энтропиясининг ортиши ҳисобига $\Delta S < 0$ бўлган жараёнлар ҳам бориши мумкин.

Изотермик қайтмас жараёнларда ($T = \text{const}$ да T ни интеграл остидан чиқариш мумкин):

$$dS > \frac{\delta Q_{\text{қайтмас}}}{T} \quad \text{ва} \quad T\Delta S > Q_{\text{қайтмас}} \quad (34)$$

Қайтмас жараёнларни тутувчи айланма жараёнлар учун

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{қайтмас}}}{T} < 0 \quad (35)$$

(31)–(35) тенгсизликлар қайтмас жараёнлар учун термодинамика иккинчи қонунининг ифодасидир. Қайтмас жараёнлар учун термодинамиканинг иккинчи қонуни энтропиянинг мавжудлиги ва ортиб бориши қонунидир.

Қайтар ва қайтмас жараёнлар учун

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}; \quad TdS \geq \delta Q \quad (36)$$

деб умумлаштиришимиз мумкин.

Изоляцияланган системалар учун $\delta Q = 0$ бўлгани учун (I.169)дан

$$dS \geq 0; \quad \Delta S \geq 0 \quad (37)$$

(36) ифодага δQ нинг қийматини қўйсақ, термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонунларининг умумлашган ифодасини оламиз:

$$TdS \geq dU + \delta W \quad (38)$$

Системада қайтмас (чексиз кичик) жараён борса, унинг энтропияси dS , биринчидан, атроф муҳитдан иссиқлик билан маълум миқдордаги энтропия узатилиши (dS_e) ҳисобига, иккинчидан, қайтмас жараёнда система ичида маълум миқдорда энтропия dS_i содир бўлиши ҳисобига ўзгаради. Пайдо бўлган энтропия миқдори жараён қайтмаслигининг ўлчовидир:

$$dS = -dS_e + dS_i \quad (39)$$

Қайтар жараёнда $dS_i=0$ бўлади.

Энтропия жараёнларнинг бориш-бормаслиги ва йўналишининг ҳамда изоляцияланган ёки адиабатик-изоляцияланган системаларда термодинамик мувозанат ҳолатининг ўлчовидир. Агар изоляцияланган системада ўз-ўзидан боровчи қайтмас жараён ўтаётган бўлса, $dS>0$ ва $\Delta S>0$ тенгсизликлардан энтропиянинг ортиши келиб чиқади. Ушбу шартлар изоляцияланган системада жараённинг амалга оширилишининг шартидир. Энтропия камаядиган $dS<0$ жараёнларни изоляцияланган системаларда амалга ошириб бўлмайди. Изоляцияланган системалардаги жараёнларда энтропия ортиб бориши билан бир вақтнинг ўзида система мувозанат ҳолатига яқинлашади. Система мувозанатга эришганда барча жараёнлар тўхтади ва энтропия максимал бўлади. Шундай қилиб, изоляцияланган системанинг мувозанат ҳолати максимал энтропия ҳолатидир.

“Изоляцияланган система” тушунчасининг таърифидан $\delta Q=0$ ва $\delta W=0$ эканлиги ва $\delta Q=dU+\delta W$; $\delta W=pdV$ ифодалардан иккита тенглама келиб чиқади:

$$dU=0 \quad \text{ва} \quad dV=0 \quad (40)$$

Демак, изоляцияланган системада жараёнлар $U=\text{const}$ да боради. Изоляцияланган системадаги мувозанат шароитини $dS\geq 0$ ва $\Delta S\geq 0$ ифодаларга биноан, математик нуктаи назардан, ўзгармас энергия ва ҳажмдаги энтропия-

$$(dS)_{U,V}=0; \quad (d^2S)_{U,V}<0. \quad (41)$$

нинг максимуми шартини кўринишида ёзиш мумкин.

4.4. Турли жараёнларда энтропиянинг ўзгариши

Турли жараёнлардаги энтропиянинг ўзгаришларини ҳисоблаш учун, уни системанинг бошқа параметрлари билан боғланишини топиш зарур. Термодинамика иккинчи қонуни тенгламасига мувофиқ жараён иссиқлиги $\delta Q=TdS$. Буни термодинамика 1-қонуни тенгламасига қўйсақ,

$$TdS=dU+pdV \quad \text{ёки} \quad dU=TdS-pdV \quad (42)$$

Худди шундай $H=U+pV$ тенгламани дифференциалласак ва $\delta Q=dU+pdV$ эканлигини ҳисобга олсак, $dH=dU+pdV+Vdp=\delta Q+Vdp$ тенглама ҳосил бўлади ёки $\delta Q=TdS$ эканлигидан

$$dH=TdS+Vdp \quad (43)$$

(42) ва (43) тенгламалардан ҳеч қандай фаразларсиз қатор ҳулосалар олиш мумкин. Энтропияни системанинг бошқа параметрлари билан (p , V , T) боғловчи ифодалар билан танишамиз. Ўзгарувчилар сифатида S , V , T ларни қабул қиламиз: $\phi(S, V, T)=0$ (айлана бўйича 3 та хусусий ҳосилаларнинг кўпайтмаси доимо минус бирга тенг):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = -1 \quad (44)$$

(42) тенгламадан S билан V орасидаги алоқани топамиз. (42) га биноан,

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad \text{ва} \quad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \quad (45)$$

Олинган хулосаларни қарама-қарши тенглаб:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \cdot \partial V}\right) = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (46)$$

Бундан:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = +\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V \quad (47)$$

$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S$ қийматини (I.177)га қўйиб:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = -1 \quad (48)$$

ёки

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (49)$$

(49) тенглама ($T=\text{const}$ да) системанинг изотермик кенгайишида энтропиянинг ортишини ҳисоблашга имкон беради:

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \quad (50)$$

Идеал газ учун $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{V}\right) = \frac{R}{V}$, шунинг учун $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{R}{V}$,

бундан

$$S = R \ln V + S_0 \quad (51)$$

бу ерда S_0 –интеграллаш доимийси, уни термодинамиканинг иккита қонуни асосида аниқлаб бўлмайди. 3-қонун керак!!!

Идеал газнинг изотермик кенгайишида энтропиянинг ортишини

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (52)$$

тенгламадан келтириб чиқариш мумкин.

Агар $C_V = \text{const}$ бўлса (I.185)тенглама ўрнига

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (53)$$

деб ёзиш мумкин. Идеал газ учун $C_V = C_p - R$ ва $\frac{T_1 V_2}{T_2 V_1} = \frac{p_1}{p_2}$ эканлигини ҳисобга олиб, (I.186) тенгламани қуйидаги кўринишда ёзиш мумкин:

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (54)$$

Изотермик жараёнда $T_2=T_1=\text{const}$ ва $\ln \frac{T_2}{T_1} = 0$ эканлигини ҳисобга олсак (I.186) ва (I.187) тенгламалардан идеал газнинг изотермик кенгайишида энтропиянинг ортиши

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (55)$$

эканлиги келиб чиқади.

Изохор жараёнда $V_2=V_1=\text{const}$ ва $\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2}{p_1}$ ва (53)дан

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} = nC_V \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (56)$$

ни оламиз.

Изобар жараён учун $p_2=p_1=\text{const}$ ва $\frac{T_2}{T_1} = \frac{V_2}{V_1}$ ҳамда (56)дан

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} = nC_p \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (57)$$

тенгламани оламиз.

Иккита идеал газларнинг ўзаро диффузияси учун (яъни идеал газлар эритмасининг ҳосил бўлиш жараёни учун) энтропиянинг ўзгаришини кўриб чиқамиз. Диффузия қайтмас жараёндир. Ундаги энтропиянинг ўзгаришини ҳисоблаш учун ҳар бир газнинг бошланғич V_1 ёки V_2 ҳажмдан охириги ($V_1 + V_2$) ҳажмгача қайтар изотермик кенгайишидаги энтропия ўзгаришларини ҳисоблаш керак. Бунда (57) тенгламадан қуйидагиларни оламиз:

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}; \quad \Delta S_2 = n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}; \quad (58)$$

ва

$$\Delta S_{\text{ym}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = R \left(n_1 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) \quad (59)$$

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{V_1}{V_1 + V_2} \quad \text{ва} \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{V_2}{V_1 + V_2} \quad (60)$$

эканлигини ҳисобга олиб, (I.193)ларни (I.192)га қўйиб иккита идеал газнинг ўзаро диффузияланиб 1 моль газлар аралашмаси ҳосил қилишдаги энтропиянинг ўзгаришини ҳисоблаш учун ифодани оламиз:

$$\Delta S = -R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (61)$$

(58) тенгламадан:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (62)$$

(49) тенгламадан ҳажм ортиши билан энтропиянинг доимо ортиши кўриниб турибди, чунки $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V > 0$.

Хоҳлаган модда иштирокидаги изотермик жараён ($T = \text{const}$) учун, масалан, фазавий ўтиш учун $\Delta S = \frac{Q_{\text{кайтар}}}{T}$ тенгламадан

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{ф.ўтиш}}}{T} \quad (63)$$

бу ерда: $\Delta H_{\text{ф.ўтиш}}$ – фазавий ўтиш абсолют иссиқлиги; T – фазавий ўтиш абсолют ҳарорати. Ўзгармас ҳажмда ёки ўзгармас босимда борувчи қайтар жараён учун умумий ҳолда:

$$\Delta S = \frac{\Delta U}{T} (V = \text{const}) \quad \text{ва} \quad \Delta S = \frac{\Delta H}{T} (p = \text{const}) \quad (64)$$

Худди юқоридагидек $\phi(S, p, T) = 0$ тенгламадан S билан p орасидаги боғлиқликни топамиз:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S = -1 \quad (65)$$

лекин (43) $dH = TdS + Vdp$ тенгламадан

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V \quad (66)$$

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S \cdot \partial p}\right) = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (67)$$

бундан

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p \quad (68)$$

$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S$ нинг қийматини (65) тенгламага қўйиб, ∂S ларни қисқартириб юборсак,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (69)$$

$$\Delta S = -\int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \quad (70)$$

(69) тенгламадан кўринишича, босим ортганда энтропия доимо камаяди, чунки $-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p < 0$.

Хусусий ҳолда идеал газ учун $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}$, шунинг учун $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\frac{R}{p}$;

$$S = S_0 - R \ln p \quad (71)$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (72)$$

S билан T орасидаги муносабатни топиш учун, яъни $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ ва $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ ҳосилаларини, ҳисоблаш учун, $\delta Q_V = dU_V = C_V dT$ ва $\delta Q_p = dH_p = C_p dT$ муносабатлардан фойдаланамиз:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \quad \text{ва} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} \quad (73)$$

(73) тенгламалардан система киздирилганда энтропиянинг доимо ортиши кўриниб турибди.

(73) тенгламаларни интеграллаб, изохор (ёки изобар) жараёнларда энтропиянинг ортишини чиқарамиз:

$$\Delta S = \int_{T_2}^{T_1} \frac{C_V}{T} dT \quad (V=\text{const}) \quad \text{ва} \quad \Delta S = \int_{T_2}^{T_1} \frac{C_p}{T} dT \quad (p=\text{const}) \quad (74)$$

Идеал газ учун C_V ва C_p ҳароратга боғлиқ эмас, унда

$$V=\text{const} \text{ да: } \Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{ва} \quad S = C_V \ln T + \text{const} \quad (75)$$

$$p=\text{const} \text{ да: } \Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{ва} \quad S = C_p \ln T + \text{const} \quad (76)$$

Идеал бўлмаган газлар учун C_V ва C_p ҳароратга боғлиқ, шунинг учун энтропия (74) тенгламаларни график ёрдамида интеграллаш йўли билан топилади.

4.5. Термодинамиканинг учинчи қонуни

Термодинамика учинчи қонунининг математик ифодаси қуйидагича:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right) = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right) = 0 \quad (77)$$

$$\text{Агар} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (78)$$

эканлигини назарда тутсак,

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S \quad (79)$$

эканлигидан ва Нернст қонунидан

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0 \quad (80)$$

хулоса келиб чиқади.

Маълумки, термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонунларининг дифференциал тенгламаларидан термодинамик функцияларнинг фақатгина қандай ўзгаришини ҳисоблаш мумкин, аммо уларнинг абсолют қийматларини ҳисоблаб бўлмайди. Термодинамик тенгламаларни интеграллаш натижасида пайдо бўладиган интеграллаш доимийсини термодинамиканинг иккита қонуни асосида аниқлаб бўлмайди. Шу сабабли термодинамика қонунларига қўшимча чегаравий шарт қўйиш зарурияти пайдо бўлган. Термодинамик тенгламаларни интеграллаш доимийсини ҳисоблаш йўлини Нернст ўзининг иссиқлик теоремасида таклиф қилган.

Нернст гипотезасининг жуда ҳам муҳим хулосаси, юқорида таъкидлаганимиздек, $\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dW}{dT}\right) = 0$ эканлигидир. $\frac{dW}{dT} = \Delta S$ бўлгани учун

$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$ бўлади, демак, $T=0$ да конденсацияланган системалардаги барча жараёнлар энтропиянинг ўзгаришсиз боради. Нернстнинг ушбу хулосаси 1912-йилда Планк томонидан ривожлантирилди. Планк бўйича, фақат ΔS эмас, балки ҳар қандай модданинг конденсацияланган ҳолатдаги энтропияси $T=0$ да нолга тенг. Планк ўзининг постулатини қўйидагича таърифлади: индивидуал кристалл модданинг идеал қаттиқ жисм кўринишидаги энтропияси абсолют нолда нолга тенгдир. Планк постулатининг математик кўриниши қўйидагича:

$$T=0 \text{ да } S_0=0; \quad \lim_{T \rightarrow 0} |S| \rightarrow 0 \quad (81)$$

Ушбу постулат моддаларнинг абсолют энтропияларини хоҳлаган ҳароратда ҳисоблашга имкон берди.

Нернстнинг иссиқлик теоремасини, яъни термодинамиканинг учинчи қонунини Планк постулатининг маҳсули (ёки Планк постулатидан келиб чиқадиган хулоса) деб қараш мумкин. Демак, Планк постулати Нернст теоремасига қараганда кенгроқ термодинамик умумлаштиришдир. Планкнинг ушбу тахмини (постулати) тажрибада тасдиқланади ва статистик нуқтаи назардан асосланади. Ҳақиқатдан, абсолют нолда идеал кристаллда панжараларнинг тугунларида заррачаларнинг жойлашиши биттагина тартибда бўлиши мумкин, демак, бундай ҳолатнинг термодинамик эҳтимоллиги 1 га тенг. Шунинг учун Больцманга биноан, системанинг энтропияси нолга тенг. Статистик термодинамиканинг постулатларидан термодинамиканинг иккинчи қонуни хулоса бўлиб чиқади. Статистик термодинамиканинг асосий

$$S = k \ln W \quad (82)$$

тенгнамаси термодинамика иккинчи қонунининг асосий функцияси — энтропияни (S) статистик термодинамиканинг асосий катталиги — термодинамик эҳтимоллик (W) билан Больцман доимийси (k) орқали боғлаб туради.

Идеал кристалл модда учун $T=0$ да термодинамик эҳтимоллик $W_0=1$, чунки абсолют нолда идеал кристалл молекулаларнинг фақат биргина тақсимланиши орқали амалга оширилиши мумкин. Демак, статистик термодинамиканинг асосий тенгнамаси абсолют нолда $S_0=0$ эканлигини кўрсатади.

Планк постулати турли моддалар энтропияларининг абсолют қийматларини ҳисоблашга имконият беради.

$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}$ тенгнамани интеграллаб, энтропиянинг ҳароратга боғлиқлиги учун

$$S = S_0 + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (83)$$

ни оламиз, аммо, Планк бўйича кристалл моддалар учун $S_0=0$, шунинг учун уларнинг абсолют энтропиясининг қиймати

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (84)$$

га тенг бўлади ва бундан $\lim_{T \rightarrow 0} C_p \rightarrow 0$ эканлиги келиб чиқади. Агар ушбу шарт бажарилмаса $T=0$ да (84) тенгламада интеграл остидаги ифода чексизга интилади. Планк постулати бўйича эса, $T \rightarrow 0$ да энтропия ҳам нолга интилиши шарт. Демак, $T=0$ да $C_p=0$ бўлар эди, бунинг бўлиши мумкин эмас, демак, ҳеч қандай жараёнлар ҳароратни абсолют нолгача пасайтира олмайди. Бу абсолют нолга эриша олмаслик принципи бўлиб, ушбу принцип қуйидаги билан боғлиқ: барча моддаларнинг иссиқлик сифимлари абсолют нолга яқинлашганда чексиз кичик бўлиб қолади, шунинг учун маълум сондаги операциялар ёрдамида ҳароратни абсолют нолгача камайтириб бўлмайди. Ҳозирги пайтда 0,00001 К атрофидаги ҳароратга эришилган.

Назорат учун саволлар:

1. Система ҳолатининг чексиз кичик ўзгаришлари ва охириги ўзгариши учун термодинамикани биринчи қонунининг ифодаларини келтиринг.
2. Термик коэффициентларнинг маъноси нима?
3. Идал газ қайси жараёнларда максимал иш бажаради? Жараённинг иссиқлиги ва ички энергияси қандай ўзгаради?
4. Қайтмас жараён энтропиясининг ўзгариши билан иссиқлик орасидаги математик ифодани ёзинг.
5. Каратеодори принципини келтиринг.
6. Термодинамиканинг биринчи қонунига биноан иссиқлик жараённинг функцияси, Гесс қонуни эса кимёвий реакциянинг иссиқлик эффекти жараённинг йўлига боғлиқ эмас, дейди. Ушбу қарама-қаршиликни тушунтиринг.

Фойдаланилган адабиётлар:

1. David W.Ball. Physical Chemistry, Cleveland State University, 2014.
2. William M.Davis. Physical Chemistry a modern introduction. CRC Press, 2012.
3. Don Shilly. Essential of Physical Chemistry, CRC Press, 2012.
4. Anatol Malijevsky. Physical Chemistry in brief, Institute of Chemistry, Prague, 2005, 466 p.
5. Howard Devoe Thermodynamics and chemistry. A.P.Ch.E. University of Maryland, 2015, 504 p.
6. Clifford E.Dike Physical Chemistry. A modern introduction, Taylor and Francis Group, LLC, 2012, 452 p.
7. Акбаров Х.И., Тиллаев Р.С., Саъдуллаев Б.У. “Физикавий кимё”. “Университет”, 2015, 436 бет.
8. Акбаров Х.И. Физикавий кимё курсидан услубий қўлланма. Тошкент. 2006, 66 бет.
9. А.Г.Стромберг, Д.П.Семченко. «Физическая химия». М.: «Высшая школа». 2009.

10. Ken A. Dill, Sarina Bromberg Molecular Driving Forces: Statistical Thermodynamics in Biology, Chemistry, Physics, and Nanoscience, 2nd Edition UK, 2011, English

5 – МАВЗУ. ГИББС ЭНЕРГИЯСИ ВА КИМЁВИЙ ПОТЕНЦИАЛ

РЕЖА:

- 5.1. Гиббс ва Гельмгольц энергиялари
- 5.2. Характеристик функциялар
- 5.3. Кимёвий потенциал
- 5.4. Парциал моляр катталиклар. Гиббс-Дюгем тенгламаси
- 5.5. Учувчанлик

Таянч иборалар: Гиббс энергияси, Гельмгольц энергияси, максимал фойдали иш, ички энергия, энтальпия, энтропия, характеристик функциялар, кимёвий потенциал, парциал моляр катталиклар, Гиббс-Дюгем тенгламаси, учувчанлик, Дюгем Маргулис тенгламаси.

5.1. Гиббс ва Гельмгольц энергиялари

Изоляцияланган системаларда ўз-ўзидан боровчи жараёнларнинг йўналишини ва мувозанат шартларини термодинамиканинг иккинчи қонуни асосида энтропиянинг максимал қиймати бўйича аввалдан айтиш мумкин. Аммо амалиётда изоляцияланмаган системалардан кўпроқ фойдаланилади. Бундай системалардаги мувозанатни ҳисоблаш учун термодинамикага қатор янги ҳолат функциялари киритилган.

Кимёвий технологиядаги кўпгина жараёнлар очик аппаратларда олиб борилганда ўзгармас босим ва ҳароратда, агар ёпиқ аппаратларда олиб борилса (масалан, автоклавда), ўзгармас ҳажм ва ҳароратда содир бўлади. Бунда жараённинг йўналишини ва системада мувозанат ҳолатини $p=\text{const}$ ва $T=\text{const}$ да Гиббс энергияси орқали, $V=\text{const}$ ва $T=\text{const}$ да Гельмгольц энергияси бўйича белгиланади. Бунинг сабаби изоляцияланмаган системаларда энтропияни мувозанатнинг ва жараён йўналишининг мезони сифатида ишлатишнинг ноқулайлигидир, чунки изоляцияланмаган системаларни кўриб чиқиш катта қийинчиликларни туғдиради. Аммо, энтропия ёрдамида бошқа функцияларни, яъни Гиббс ва Гельмгольц энергияларини ҳисоблаш мумкин, улар эса мувозанатнинг ва жараён йўналишининг мезонларидир. Кўп адабиётларда Гиббс энергияси G ва Гельмгольц энергияси F ҳарфлари орқали белгиланади ва турлича номлар билан аталади: эркин энергия, озод энергия, ўзгармас босимдаги энергия ёки эркин энтальпия, изобар-изотермик потенциал $G=f(p, T)$ ва ўзгармас ҳажмдаги энергия, эркин ички энергия, изохор-изотермик потенциал $F=f(V,$

T) ёки термодинамик потенциаллар дейилади. Уларнинг ва бошқа термодинамик потенциалларнинг маъносини таҳлил қиламиз.

Ҳар қандай термодинамик системада бориши мумкин бўлган жараёнларнинг максимал фойдали иши нолга тенг бўлгандагина мувозанат қарор топади. Маълумки, жараённинг умумий иши δW фойдали ишдан $\delta W'$ ва механик кенгайиш ишидан $p dV$ иборатдир:

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

Қайтар жараёнда фойдали иш энг катта қийматга эга:

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

Умумий ҳолда максимал фойдали иш жараённинг қандай ўтказилишига боғлиқ, у тўлиқ дифференциал эмас. Айрим шароитларда қайтар жараённинг максимал фойдали иши йўлга боғлиқ бўлмасдан, фақат системанинг бошланғич ва охири ҳолатига боғлиқдир, яъни максимал фойдали иш жараёнда маълум ҳолат функциясининг камайишига тенг. Айирмаси максимал фойдали ишга тенг бўлган бундай ҳолат функцияларини термодинамик потенциаллар дейилади. Ушбу функцияларнинг кўриниши жараёнларни амалга ошириш шароитларига боғлиқ.

Термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонунларидан:

$$\delta Q = T dS = dU + \delta W_{\max} = dU + \delta W'_{\max} + p dV \quad (3)$$

$$\delta W'_{\max} = T dS - dU - p dV \quad (4)$$

V ва S=constда:

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

яъни ички энергия изохор-изоэнтропия термодинамик потенциалдир. Ушбу шароитларда

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

бўлган жараёнлар ўз-ўзидан боради. Ҳақиқий мувозанат

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

да қарор топади.

p ва S=const да (4) дан:

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

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

яъни энтальпия изобар-изоэнтропия термодинамик потенциалдир.

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

бўлган жараёнлар ўз-ўзидан боради. Мувозанат шarti:

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

Кўриб чиқилган U ва H функциялари кимёвий термодинамикада кам қўлланилади, чунки улар потенциал бўлиши учун талаб қилинган шароитларни амалга ошириб бўлмайди. Кимёвий термодинамика учун V=const ва T=const ёки p=const ва T=const бўлган функциялар катта аҳамиятга эга, чунки кимёвий жараёнлар худди шу параметрларнинг доимийлигида ўтказилади.

V=const ва T=const да (I.213) тенглама куйидаги кўринишни олади:

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

бу ерда

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

ҳолат функцияси, изохор-изотермик потенциал, системанинг эркин энергияси деб ҳам аталади. Ушбу ном ички энергияни $U=F+TS$ (13), кўринишида ҳам ифодалаш мумкинлигидан киритилган: F –изотермик равишда тўлиқ ишга айлантириш мумкин бўлган ички энергиянинг бир қисми; TS –боғланган энергия, у ишга айлана олмайди. (12) дан:

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

ва термодинамика қонунларидан $dU=TdS-pdV$ бўлгани учун, ушбу қийматни (14) га қўйиб қисқартиришларни амалга оширсак,

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

термодинамиканинг фундаментал тенгламаларидан бирини келтириб чиқарамиз. (12) тенгламадан

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

ва $\delta W'_{\max} = -\Delta F$ эканлиги келиб чиқади. $dF<0$ бўлганда жараён ўз-ўзидан боради ва $F = \min$ қийматга эришганда мувозанат қарор топади ва $dF = 0$, $d^2F>0$ бўлади.

$p = \text{const}$ ва $T = \text{const}$ да (4) тенглама қуйидаги кўринишни олади:

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

бу ерда

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

ҳолат функцияси, изобар-изотермик потенциал. (18)ни дифференциалласак,

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

ва термодинамика қонунларидан $dU=TdS-pdV$ қийматни (19) қўйиб қисқартиришларни амалга оширсак, $dG = -SdT+Vdp$ (20)

термодинамиканинг яна бир фундаментал тенгламасини келтириб чиқарамиз. (18) тенгламада $H=U+pV$ (21)

деб белгиласак, изобар-изотермик потенциалнинг яна бир кўринишини

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

ва уни ўзгариши учун $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$ (23)

тенгламани оламиз. (17) тенгламадан $W'_{\max}=-\Delta G$ эканлигини ва $dG<0$ да жараён ўз-ўзидан боришини хулоса қилиш мумкин. Системанинг мувозанат шarti $G=\min$; $dG=0$ ва $d^2G>0$ га мос келади.

5.2. Характеристик функциялар

Барча кўриб чиқилган термодинамик потенциаллар табиий шароитларда характеристик функциялар бўлади. Уларнинг бундай номланишига сабаб, функциянинг ўзи ёки унинг табиий параметрлар бўйича ҳосилалари орқали модданинг барча термодинамик хоссаларини очиқ ифодалаш мумкинлигидир. Лекин характеристик функцияларни танлашда унинг қулай бўлишига эътибор бериш керак. Масалан, $U=f(V, S)$ ва $H=f(p, S)$ бўлгани учун U ва H лардан характеристик функция сифатида фойдаланиш қийинчилик туғдиради, чунки энтропияни тўғридан-тўғри ўлчаш имкониятига эга эмасмиз. Худди шундай энтропиядан ҳам характеристик функция сифатида фойдаланиш ноқулай, чунки $S=f(V, U)$ бўлгани учун, ички энергияни бевосита аниқлаш имконияти йўқ. Шунинг учун характеристик

функция сифатида кўпинча Гиббс ва Гельмгольц энергияларидан фойдаланилади, чунки улар аниқлаш осон бўлган табиий V , p , T катталикларнинг функцияларидир.

$G=f(p,T)$ ва $F=f(V,T)$ функцияларни кўриб чиқамиз. Ушбу функцияларнинг тўлиқ дифференциалини ёзамиз:

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

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

Термодинамика биринчи ва иккинчи қонунларининг тенгламаларидан қайтар жараёнлар учун (системада фақат ташқи босим кучларига қарши иш бажарилаётган энг содда ҳолни кўриб чиқамиз) юқорида келтирилган (15) ва (20) тенгламаларни (24) ва (25) тенгламалар билан солиштирсак:

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

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

ифодаларни оламиз. (26) ва (27) тенгламалардаги функциялар характеристик функциялар бўлиб, улар системанинг термодинамик ҳоссаларини очик ифодалайди. Масалан, (26) тенгламалардан:

–ўзгармас босимда система ҳарорати ортиши билан Гиббс энергияси камайишининг ўлчови энтропиядир, яъни $-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = S$ (манфий ишора

энтропия ортиши билан эркин энергиянинг камайишини кўрсатади);

–ўзгармас ҳароратда система босими ортиши билан Гиббс энергияси ортишининг ўлчови ҳажмдир.

Худди шундай (24) тенгламалардан Гельмгольц энергиясининг ўзгармас ҳажмда ҳароратга ёки ўзгармас ҳароратда ҳажмга боғлиқ равишда камайиши энтропия ва босимлар орқали очик ифодаланади. (26) ва (27) тенгламалардан энтропиянинг ҳажм ва босим бўйича ҳосилаларини осон топиш мумкин. Бунинг учун ҳосилаларни қарама-қарши тенглаб, (26)

тенгламадан $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ ва (27) тенгламадан $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ ҳосилаларни

топамиз, яъни энтропиянинг турли жараёнларда ўзгаришини кўриб чиқаётганда келтириб чиқарилган тенгламаларни бошқа йўл билан олдик. Термодинамик функцияларни боғловчи бундай тенгламалар жуда кўп. Уларнинг кўпчилиги Н.П.Суворов томонидан жадвалга йиғилган, ундан хоҳлаган $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z$ кўринишдаги ҳосилани ($Z=\text{const}$) топиш мумкин. Бунинг учун

$Z=\text{const}$ га тўғри келувчи устундан δx га тўғри келадиган ифодани қатордан топиб, бошқа қатордан топилган δy га тўғри келган қийматга бўлинади.

Масалан, $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$ ҳосила учун δG ни $p=\text{const}$ билан кесишган катагини оламиз

ва ундаги ифодани, яъни $-S$ ни, касрнинг суратига ва ∂T ни $p=\text{const}$ билан кесишган катагини олиб, ундаги ифодани, яъни 1 ни, касрнинг махражига ёзамиз: $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \frac{-S}{1} = -S$. Худди шундай $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = \frac{-V}{-1} = V$ натижани ҳам

келтириб чиқариш мумкин.

(26) ва (27) тенгламалардан идеал газ учун G ва F функцияларнинг $T=\text{const}$ даги ифодаларини топиш мумкин:

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

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

(26) ва (27) тенгламалар кимёвий термодинамиканинг қатор муҳим тенгламаларини келтириб чиқаришга имконият беради. Гиббс ёки Гельмгольц энергияларининг ўзгариши $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$ (17) ва $\Delta F = \Delta U-T\Delta S$ (23) тенгликлар билан ифодаланишини кўрсатган эдик. У ҳолда (26) ва (27)

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

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

эканлиги келиб чиқади. (30) ва (31) тенгламалардаги қийматларни мос равишда (16) ва (23) тенгламаларга қўйсақ,

$$\Delta G=\Delta H+T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p \quad (32)$$

$$\Delta F=\Delta U+T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V \quad (33)$$

Гиббс-Гельмгольц тенгламаларини келтириб чиқарамиз. ΔG ва ΔF лар кимёвий реакциянинг максимал иши маъносини беради ва реакция изотермик ва қайтар олиб борилиши кераклигини кўрсатади. (32) ва (33) тенгламаларнинг ўнг тарафидаги иккинчи қўшилувчилар қайтар жараённинг

$$Q_{\text{қайтар}}=T\Delta S \quad (34)$$

иссиқлиги маъносини англатади.

5.3. Кимёвий потенциал

Юқорида келтирилган термодинамик потенциалларнинг ифодалари фақат кимёвий жиҳатдан индивидуал моддаларга (масса доимий бўлганда ҳолати p , V ва T асосий термодинамик параметрларнинг қиймати билан белгиланувчи) ёки таркиби доимий бўлган аралашмаларгагина қўлланилиши мумкин. Кимёвий жараёнлар давомида системадаги компонентларнинг моллар сони ўзгаради. Масалан, гомоген кимёвий реакциянинг боришида бошланғич моддаларнинг миқдори камаяди, реакция маҳсулотларининг миқдори эса ортади. Фазавий ўтишларда компонент бир фазадан иккинчисига ўтади ва биринчи фазада ушбу компонентнинг миқдори

камаяди, иккинчи фазада эса ортади. Шундай қилиб, системадаги ёки фазадаги $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$ компонентларнинг миқдорлари ўзгарувчан бўлиши мумкин. Шунинг учун бундай ҳолларда юқорида кўриб чиқилган термодинамик потенциаллар қуйидагича кўринишни олади:

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

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

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

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

бу ерда n_i – i -компонентнинг моллари миқдори.

Юқорида таъкидлаганимиздек, кимёвий реакциянинг бориши, система таркибининг ҳар қандай ўзгариши каби, алоҳида компонентлар массаларининг қайта тақсимланиши билан боғлиқ. Умумий ҳолда бундай тақсимланиш энергиянинг ўзгариши билан кузатилади. Шунинг учун бундай ҳолда ички энергиянинг ўзгариши, яъни (34) тенгламадаги термодинамик функциянинг тўлиқ дифференциали хусусий ҳосилалар орқали қуйидагича ифодаланади:

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

ёки

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

бу ерда биринчи ва иккинчи қўшилувчилар барча компонентлар грамм-молекулаларининг ўзгармас миқдорида, $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)$ ҳосила эса V, S , ва i -

компонентдан ташқари барча компонентлар молларининг доимий миқдорида олинади. Ушбу катталиқ системанинг чексиз катта миқдorigа V, S ва i -компонентдан ташқари барча компонентларнинг миқдори доимий бўлганда системага 1 моль i -компонентдан қўшилганда унинг ички энергиясининг ўзгаришига мос келади. (40) тенгламадаги ички энергиядан координаталар бўйича (бошқа координаталарнинг доимийлигида) олинган барча хусусий ҳосилалар умумлашган куч физикавий маъносига эгадир. Шунинг учун ички энергиянинг i -компонентнинг моллар сони бўйича бошқа координатларнинг доимийлигидаги хусусий ҳосиласини Гиббс кимёвий потенциал деб атади:

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

Кимёвий потенциал модда ташилиши ҳодисаларида умумлашган кучдир. Бундай ташиб ўтиш фазавий ўтишлар ва кимёвий реакцияларда содир бўлади. Шу муносабат билан (I.249) тенглама қуйидаги кўринишни олади:

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

(35)–(37) тенгламалардаги термодинамик функцияларнинг тўлиқ дифференциалларини хусусий ҳосилалар орқали ифодалаб, кимёвий

потенциални (40) кўринишда белгиласак, энтальпия, Гельмгольц ва Гиббс энергияларининг тўлиқ дифференциаллари учун қуйидагиларни оламиз:

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

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

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

$dU=TdS-pdV$ эканлигини ҳисобга олсак, системада ёки фазада компонентларнинг миқдори ўзгарувчан бўлганда

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

Компонентларнинг миқдори ўзгарувчан бўлган системалар учун бошқа термодинамик потенциаллар ҳам худди шундай кўринишни олади:

$$dH=TdS+Vdp + \sum_1^i \mu_i dn_i \quad (47)$$

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

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

(46)- (49) тенгламалардан

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

тенгламалар келиб чиқади. Кимёвий термодинамикада, асосан, охириги ифодадан кўпроқ фойдаланилади, чунки амалда p ва T доимий бўлган жараёнлар кўпроқ учратилади, яъни

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

(51) тенгламада ҳам худди (41) каби μ_i -компонентнинг кимёвий потенциалидир.

Кимёвий потенциал жуда ҳам муҳим термодинамик функция бўлиб, турли термодинамик системалардаги мувозанатни ўрганиш учун киритилган. (51) ифодадан i -компонентнинг кимёвий потенциали p , T ва бошқа компонентларнинг массаси доимий бўлганда, Гиббс энергиясининг i -компонентнинг массаси бўйича хусусий ҳосиласи эканлиги келиб чиқади. Бошқача айтганда, i -компонентнинг кимёвий потенциали деб, катта ҳажмдаги системага ўзгармас босим ва ҳароратда ушбу компонентнинг 1 моли кўшилганда Гиббс энергиясининг ўзгаришига айтилади. “Катта ҳажмдаги” система тушунчаси компонентнинг бир моли кўшилганда системанинг таркиби деярли ўзгармаслигини билдиради. Тоза модданинг кимёвий потенциали ушбу модда бир молининг Гиббс энергиясига тенг:

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

чунки модданинг миқдори бир молга ўзгарганда Гиббс энергияси ҳам бир моль модданинг Гиббс энергиясига тенг миқдорда ўзгаради.

Маълумки, кимёвий системаларда ўзгармас p ва T да ўз-ўзидан боровчи жараёнлар доимо Гиббс энергиясининг камайиши томонига йўналган. Демак, Гиббс энергияси худди электр потенциали каби (электр оқими катта потенциалдан кичикка қараб йўналган) рольни ўйнайди. Шунинг учун μ_i ни кимёвий потенциал деб аталган.

Босим ва ҳарорат ўзгармас бўлганда, (45) тенгламадаги биринчи ва иккинчи қўшилувчилар нолга айланади, чунки $dp=0$ ва $dT=0$. Бу ҳолда (45) ва (51) тенгламалардан:

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

Гиббс энергияси жараённинг ўз-ўзидан бориши ва мувозанатнинг мезони

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

бўлгани учун, кимёвий потенциал ҳам мувозанатнинг ва жараён йўналишининг мезони бўла олади:

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

Мувозанатдаги система учун $dG=0$ эканлигини ҳисобга олсак, (53) дан:

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

(55) тенглама компонентларнинг миқдори ўзгарувчан бўлган системалар учун ўзгармас p ва T ларда система компонентларининг кимёвий потенциаллари орақали ифодаланган мувозанатнинг умумий шартидир.

Шуни таъкидлаш лозимки, μ билан G орасидаги муносабат алоҳида аҳамиятга эгадир. Фақатгина (53) тенгламани, системанинг таркиби ўзгармас нисбатда деб, $T=\text{const}$ ва $p=\text{const}$ да интеграллаш мумкин:

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

Ҳеч бир бошқа функция учун компонентларнинг миқдори бўйича бундай интеграллашни амалга ошириш мумкин эмас, чунки бунда системанинг ҳеч бўлмаса битта координатасини доимий қилиб ушлаб туриш керак, чексиз кичик системадан чегаравий системага ўтишда бунинг имконияти йўқ: барча компонентларнинг миқдорини ошира бориб, ички энергия учун $S=\text{const}$ ва $V=\text{const}$ ни, Гельмгольц энергияси учун ҳажмнинг чексиз кичик $V=\text{const}$ қийматини сақлаб бўлмайди. Аммо умумий муносабатлардан фойдаланиб ҳисоблаш мумкин.

Босим ва ҳарорат ўзгармас бўлганда, μ_i нинг қиймати системанинг массаси ортиб бориши билан доимий бўлиб қолади, яъни кимёвий потенциал фақат системанинг таркибига боғлиқ бўлиб, компонентларнинг абсолют массаларига боғлиқ эмас.

Демак, кимёвий потенциал кимёвий энергиянинг интенсивлик факторидир, унинг қиймати кимёвий жараёнларнинг йўналишини кўрсатади. Мувозанат шароитида системага кирувчи ҳар бир модданинг кимёвий потенциаллари системанинг барча қисмларида, яъни барча фазаларида бир хил бўлиши керак.

5.4. Парциал моляр катталиклар. Гиббс-Дюгем тенгламаси

Эритмаларнинг мувозанатдаги хоссаларини уларнинг таркиби ва компонентларнинг хоссаларига боғлиқлигини ўрнатиш учун парциал моляр катталиклардан фойдаланилади.

Эритманинг қандайдир экстенсив термодинамик хоссасини (эритманинг миқдорида боғлиқ бўлган) кўриб чиқамиз: $G_{ум}, F_{ум}, H_{ум}, S_{ум}, V_{ум}, C_{p,ум}$...

Эритувчи ва эриган моддадан иборат 2 компонентли эритма учун унинг $X_{ум}$ экстенсив хоссаси эритувчининг n_1 моллар сонидан, эриган модданинг n_2 моллар сонидан, босим P ва ҳароратдан T боғлиқ:

$$X_{ум} = f(p, T, n_1, n_2).$$

Эритманинг экстенсив хоссаси $X_{ум}$ ҳолат функцияси эканлигини назарда тутиб, ушбу ифодадан $P = \text{const}$ ва $T = \text{const}$ бўлганда тўлиқ дифференциал оламиз:

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

(58) тенгламадаги қавс ичидаги ифодани қуйидагича белгилаб оламиз:

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

Унда (58) тенглама соддароқ кўринишни олади:

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

бу ерда \bar{X}_i – парциал моляр катталик ёки эритмадаги i -компонентнинг хоссасидир.

Эритма i -компонентининг парциал моляр катталиги деб, P , T ва бошқа компонентларнинг моллар сони n_j ўзгармас бўлганда, эритмага i -компонентнинг чексиз кичик миқдори қўшилганда эритма хоссасининг чексиз кичик ўзгаришига айтилади.

Ёки бошқача таърифласак ҳам бўлади: эритма i -компонентининг парциал моляр катталиги деб, эритманинг катта миқдорида, P ва T ўзгармас бўлган ҳолда, i -компонентнинг 1 моли қўшилгандаги ушбу экстенсив хоссанинг ўзгаришига айтилади.

Эритманинг катта миқдори олинишига сабаб, i -компонентдан 1 моль қўшганда эритманинг таркиби ўзгармаслигидир. Тоза модда учун парциал моляр катталик уни 1 молнинг экстенсив хоссасига тенг:

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

Эритманинг термодинамик хоссаларига ($G_{ум}, H_{ум}, S_{ум}, \dots$) i -компонент-нинг парциал моляр катталиги мос келади: \bar{G}_i – Гиббснинг парциал моляр энергияси; \bar{H}_i – парциал моляр энтальпия; \bar{S}_i – парциал моляр энтропия; \bar{V}_i – парциал моляр ҳажм.

Парциал моляр катталиклар ичида энг аҳамиятлиси Гиббснинг парциал моляр энергияси \bar{G}_i бўлиб, у кимёвий потенциалга айнийдир:

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

Демак, парциал моляр катталикларда доимо p ва T доимий деб олиниши керак. Кимёвий потенциалда эса, турли функцияларнинг хусусий ҳосилалари турлича ўзгармас катталикларда олинади: масалан, F учун V ва $T = \text{const}$; H учун p ва $S = \text{const}$.

Мувозанатнинг бошқа мезонларига ҳам (F, U, H, S), эритмадаги модданинг миқдори ўзгариши билан, юқоридаги мулохазаларни юритишимиз мумкин. Бунда функциядан компонентнинг моллар сони бўйича олинган хусусий ҳосиласи ҳам ушбу компонентнинг кимёвий потенциали дейилади:

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

Парциал моляр катталиклар орасида худди оддий термодинамик катталиклар орасидаги каби муносабатларнинг сақланиб қолиши катта амалий аҳамиятга эгадир.

Масалан, $G = H - TS$ тенгламадаги Гиббс энергиясидан, p, T , ва n_j лар ўзгармас бўлганда, n_i бўйича ҳосила олсак,

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

тенглама келиб чиқади.

(58) ва (59) тенгламаларни ҳисобга олсак, (64) ўрнига қуйидагича ёзишимиз мумкин:

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

бу ерда: μ_i – i -компонентнинг кимёвий потенциали; \bar{H}_i – i -компонентнинг парциал моляр энтальпияси; \bar{S}_i – i -компонентнинг парциал моляр энтропияси.

Шундай қилиб, парциал моляр катталиклар ёрдамида эритмаларга кимёвий термодинамиканинг барча математик аппаратини қўллаш мумкин. Бу эса, эритмаларнинг хоҳлаган мувозанат хоссаларини термодинамик тенгламалар ёрдамида ифодалашга имкон беради: компонентнинг эритма устидаги буғ босими, эритма музлаш ҳароратининг пасайиши ва қайнаш

ҳароратининг ортиши, моддаларнинг эрувчанлиги, осмотик босим, модданинг ўзаро аралашмайдиган эритувчиларда тақсимланиши ва ҳоказо.

Эритма компонентлари парциал моляр катталикларининг орасидаги муносабатларни чиқариш учун (59) тенгламани эритма таркиби ўзгармас бўлган ҳол учун интеграллаймиз. Эритма таркибининг ўзгармаслиги учун эритмага иккала компонентдан кичик улушларда ва маълум нисбатларда қўшиб борилади. Бунда парциал моляр катталиклар ўзгармасдан қолади:

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

(66) тенгламада интеграллаш доимийси нолга тенг, чунки $n_1=0$ ва $n_2=0$ бўлганда, $X_{\text{ym}}=0$ бўлади.

Энди (66) тенгламани n_1 , n_2 , \bar{X}_1 , \bar{X}_2 лар ўзгарувчан катталиклар деб, дифференциаллаймиз:

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

(58) ва (67) тенгламаларни солиштирсак,

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

эканлиги келиб чиқади.

(66) ва (68) тенгламаларнинг иккала тарафини (n_1+n_2) га бўламиз ва $x_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2}$ ва $x_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2}$ (x_1 ва x_2 –эритувчи ва эриган моддаларнинг моляр қисмлари) эканлигини ҳисобга олиб:

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

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

тенгламаларни келтириб чиқарамиз, бу ерда $X=X_{\text{ym}}/(n_1+n_2)$ 1 моль эритманинг хоссаси.

i такомпонентлардан иборат эритма учун йиғинди барча компонентлар учун олинади:

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

(69), (70) ва (71) муносабатлар Гиббс-Дюгем тенгламалари дейилади ва термодинамиканинг фундаментал тенгламалари қаторига киради. Уларнинг ёрдамида идеал эритмалар қонунларини асослаб бериш мумкин (Рауль ва Генри).

(70) тенгламадан бир компонентнинг парциал моляр катталигини билган ҳолда, 2-компонентникини ҳисоблаш мумкин:

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

Парциал моляр катталик сифатида кимёвий потенциал μ_i (y , ўз навбатида, Гиббснинг парциал моляр энергиясига айний эди: 63 тенгламага қаранг) олинган Гиббс-Дюгем тенгламаси айниқса катта аҳамият қозонади:

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

(73) тенглама (70)нинг ўзидир, чунки бу ерда $d\mu_i = d\bar{X}_i$.

5.5. Учувчанлик

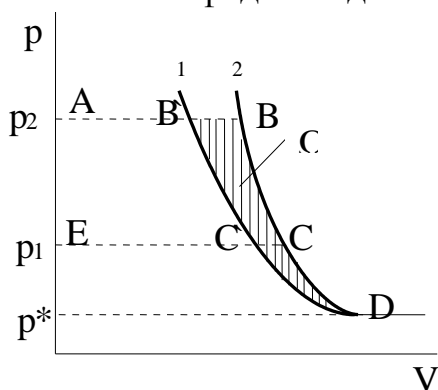
Ҳолат тенгламасининг кўриниши мураккаблашиб боргани сари газларнинг кимёвий потенциали учун аналитик ифодалар борган сари мураккабланиши ва ҳисоб-китобларни деярли амалга ошириб бўлмай қолади. Йигирма йилдан кўпроқ давом этган бундай муваффақиятсизликлардан сўнг, 1901 йил америкалик физик-кимёгар Г.Н.Льюис ушбу ҳолатдан чиқиш йўлини топди. У кимёвий потенциалнинг босимга боғлиқлигини аналитик эмас, балки график ёрдамида аниқлашни таклиф этди. Бу μ нинг кимёда қўлланилишини жуда олға сурди. Бундай ҳисоблар учун ушбу T ҳароратда $p(V)$ боғлиқлик изотермасини тажрибада аниқлаш кифоядир. Максвеллнинг муносабатига биноан,

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

деб ёзиш мумкин. $T = \text{const}$ да $d\mu = \bar{V} dp$. Тоза компонент учун $\bar{V} = V/n$ —моляр ҳажм,

$$\Delta\mu = \int_{p_1}^{p_2} \bar{V} dp \quad (75)$$

нинг қиймати μ нинг босимга боғлиқлигини аниқловчи расмда келтирилган Ω юза билан ифодаланади.



Льюис бўйича ҳисоблаш усули янги функция—учувчанлик f (фугитивлик) ва учувчанлик коэффициенти γ ни киритиш билан боғлиқ. Бу тушунчаларнинг киритилиши $\Delta\mu$ ни график усулда баҳолашни μ кимёвий потенциалнинг аналитик ифодаси билан боғлаш учун зарур бўлиб қолган. Янги функцияларни киритишда тоза идеал газнинг кимёвий

1.4-расм. Учувчанликни аниқлаш:

1—идеал газнинг изотермаси; 2—реал газнинг изотермаси.

потенциалини ҳисоблашда қўлланилган ифодалардан фойдаланилади, фақат бунда босим ўрнига f учувчанлик киритилади.

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

бу ерда: μ° —реал газнинг стандарт кимёвий потенциали; f —учувчанлик. Шундай қилиб, учувчанлик идеал газнинг кимёвий потенциали ифодасига босим ўрнига киритилиб, реал газнинг кимёвий потенциали қийматини оладиган катталиқ экан. Фугитивликнинг бирлиги босимники кабидир.

Фугитивликнинг реал газнинг босимига нисбати газнинг фугитивлик коэффициенти ёки активлик коэффициенти дейилади:

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

Фугитивлик коэффициенти ўлчов бирлиги бўлмаган катталиқдир. “Коэффициент” номи ў учун шартли, аслида ў ҳарорат ва босимдан боғлиқ бўлган функциядир. $p \rightarrow 0$ да $\gamma \rightarrow 1$, чунки бу ҳолда барча газлар ўзини идеал газ каби тутати. Реал системадан идеалга осонгина ўтиш мумкинлиги Льюис усулининг муҳим афзалликларидан биридир. Демак, Льюис усули маъно жиҳатидан математик услуб бўлиб, унда газнинг p ва T ҳолат параметрлари билан изобар потенциал (кимёвий потенциал) орасида янги оралик f функция киритилади.

(76) айнийликдан изотермик жараён учун

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

Шундай қилиб, реал газлар иштирокидаги жараёнларда ΔG ёки $\Delta \mu$ ни ҳисоблаш қийинчиликлари реал газ учувчанлигининг босим ва ҳароратга боғлиқлигини излаб топишга ўтиб кетади. Бунда идеал газлар учун G (ёки μ) катталигига келтириб чиқарилган ва ундан келиб чиқадиган барча тенгламалар ташқи кўринишини сақлаб қолади, фақат уларда босимлар ўрнига учувчанликлар киради. (78) тенглама ва (77) шарт газнинг учувчанлигини ҳисоблашга асос бўлиб хизмат қилади.

(76) тенгламани $T = \text{const}$ да босим бўйича дифференциалласак:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial p} \right)_T \quad (79)$$

ёки $\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$ эканлигини ҳисобга олсак:

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

(80)ни 1- ва 2- ҳолатлар чегараларида интегралласак,

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

Юқорида айтганимиздек, (81) тенглама ёрдамида учувчанликни турли усулларда ҳисоблаш мумкин. Масалан, интеграл остидаги ифодага ҳолат тенгламаси (масалан, Ван-дер-Ваальс) бўйича босимнинг функцияси сифатида ифодаланган моляр ҳажми кўйиш мумкин. Энг аниқ усул эса, (81) тенглама интеграллини график ёрдамида аниқлашдан иборатдир.

Назорат учун саволлар:

1. Гиббс энергиясининг ўзгармас ҳароратда (фақат кенгайиш иши бажарилса) босимга боғлиқлигини ифодаловчи тенгламанинг дифференциал кўринишини ёзинг. Гельмгольц энергияси ўзгармас ҳароратда ҳажмга қандай боғлиқ?

2. Ўз ўзидан боровчи жараённинг йўналиши ҳақида энтропия ўзгаришининг ишораси бўйича фикр юритиш учун системанинг қайси параметрларини ўзгармас қилиб туриш керак?

3. Кимёвий потенциал нима?

4. Гиббс ва Гельмгольд энергияларининг фарқи нимада?

Фойдаланилган адабиётлар:

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

2. William M.Davis. Physical Chemistry a modern introduction. CRC Press, 2012.

3. Don Shilly. Essential of Physical Chemistry, CRC Press, 2012.

4. Anatol Malijevsky Physical Chemistry in brief, Institute of Chemistry, Prague, 2005, 466 p.

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

6. Clifford E. Dike Physical Chemistry a modern information, Taylor and Francis Group. LLC, 2012, 452 p.

7. Акбаров Х.И., Тиллаев Р.С., Саъдуллаев Б.У. “Физикавий кимё”. “Университет”, 2015, 436 бет.

8. Акбаров Х.И. Физикавий кимё курсидан услубий қўлланма. Тошкент. 2006, 66 бет.

9. А.Г.Стромберг, Д.П.Семченко. «Физическая химия». М.: «Высшая школа». 2009.

IV. АМАЛИЙ МАШҒУЛОТ МАТЕРИАЛЛАРИ

1-амалий машғулот:

Ишдан мақсад: Квант кимёси соҳасидаги, квант механикасига доир, атом ва молекулалар статикаси ва динамика, электрон тузилиши ва квант-механик ҳисоблаш услублари бўйича билим ва малакаларни масала ва машқлар ечиш орқали мукамал тушуниб бориш.

1. Спектрнинг кўринарли доирасининг тулқиннинг узунлиги $\lambda_1=0,4$ мкм дан $\lambda_2=0,75$ мкм гача. Энергияси квантлар энергиясига тенг бўлган, қандай чегара оралиғида ёруғликнинг квантлар энергияси ва электронларнинг тезлиги белгиланади?

($3,10 \cdot 10^{-18}$ эВ, $1,04 \cdot 10^6$ - $7,62 \cdot 10^5$ м/с)

2. Куннинг яримида Ер юзидга тушаётган куёш нурлари оқимининг қуввати P $1,3$ кВт/м²га тенг. Фотонларнинг сонини ҳисобланг, агарда оқим монохроматик бўлиб, $\lambda=0,6$ га тенг бўлса, 1 сонияда 1см^2 га тушаётган ва фотонларнинг ҳажмий концентрациясини ер устки ҳавосида концентрацияни ер устки қават ҳавоси молекулаларининг концентрацияси билан таққосланг.

($3,93 \cdot 10^{17}$, $1,3 \cdot 10^{13}$ м⁻³)

3. Столда А4 форматдаги қоғоз бор ($210 \cdot 297$ мм, $S=1/16$ м²). Унинг устида вертикал ҳолатда 2 м баландликда лампа жойлашган бўлиб, унинг ёруғликнинг қуввати 100 Вт га тенг. 1 с. Ичида қоғознинг устига тушаётган фотонларнинг сонини ҳисобланг, агарда лампанинг ёруғлик тўлқинининг узунлиги 580 нмга тенг деб олсак, лампанинг нурланишини сферик симметрик деб ҳисоблаймиз.

($3,63 \cdot 10^{17}$)

4. Қуввати 50 мВт/сек.га тенг бўлган қизил лазер кўрсатувчи ($\lambda=650$ нм) қанча фотон нурлаб чиқаради? Диаметри $d=2$ га тенг бўлиб нурда фотон концентрациясининг ҳажми ва фотонларнинг оқими қанчага тенг бўлади (фотонларнинг сони / майдоннинг бирлигига * вақт бирлигига)?

($1,74 \cdot 10^{14}$ м⁻³, $1,66 \cdot 10^{22}$ м⁻² с⁻¹)

5. C_2H_4 молекуласининг тўлиқ энергиясини Хюккел методи бўйича МО энергиясини, МОнинг тарқалиш коэффициентини АОнинг базиси бўйича топинг.

6. Аллил радикалининг $CH_2-CH-CH_2$ (1), аллил катионининг(2) ва аллил анионининг тўлиқ энергиясини МОХ методи бўйича орбитал энергиясини, МОнинг тарқалиш коэффициентини АО базиси бўйича топинг.

7. Атомларнинг орбитал зарядини ва аллил радикалда С-С боғларнинг тартибларини аллил радикалида, катионида ва анионида МОХ методи бўйича ҳисобланг. Углерод атомида радикал учун спинларнинг зичлигини ҳисобланг.

8. MO энергиясини, MOнинг тарқалиш коэффициентини, молекуланинг энергиясини, атомларнинг орбитал зарядларини ва формальдегид молекуласида $\text{CH}_2=\text{O}$ боғларнинг тартибини MOX методи бўйича топинг.

Тавсия қилинадиган адабиётлар:

1. Physical chemistry. D.W.Ball, T.Baer. Wadsworth Gengage learning, USA, 2015.
2. Basic Physical chemistry. Wolfgang Scharte. Germany, 2014.
3. Physical chemistry. A modern introduction. W.M.Davis, C.E.Dykstra. CRS Press, Taylor&Fransis group, 2012.
4. Essentials of Physycal chemistry. Don Shillady. CRS Press, Taylor&Fransis group, 2012
5. Chemical kinetics and reaction dynamics. S.K.Upadhyay. Springer, India, 2006.

2-амалий машғулот:

Ишдан мақсад: Нанотехнологиялар бўйича тушунчалар, ўлчам эффекти, модда хоссасининг зарралар ўлчамига боғлиқлиги борасидаги масала ва машқлар, шунингдек, наноматериалларнинг физикавий ва кимёвий хоссалари билан боғлиқ бўлган муаммоларни ечиш орқали мавзу материали тўлиқ эгалланиши кўзда тутилган.

Масалалар:

Дисперс фаза заррачаларининг ўлчами 1 нм дан 100 нм гача бўлган системага қандай дисперс система дейилади?

Дисперс фаза заррачаларининг ўлчами 100 нм дан катта бўлган системага қандай дисперс система дейилади?

Юқори дисперсикка эга бўлган коллоид эритмага нима дейилади?

Дисперс системанинг дисперс мухити газдан ташкил топган бўлса, масалан, туман ва тутунларга нима дейилади?

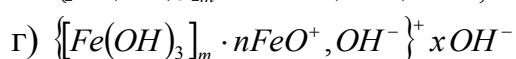
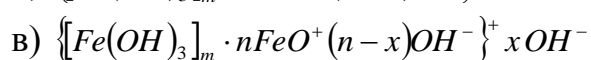
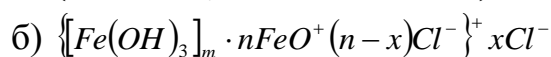
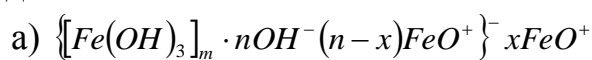
Моддаларни махсус дисперсловчи қурилмалар ёрдамида гел ҳолатдан зол ҳолатига ўтказишга коллоид эритма олишнинг қайси усули дейилади?

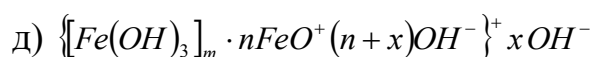
Қайнаб турган дисстиланган сувга 2% ли FeCl_3 эритмасидан томчилатиб кўшиш натижасида қизил-кўнғир тусли $\text{Fe}(\text{OH})_3$ коллоид эритмаси олинди. Бу коллоид эритма олишнинг қайси усулига мансуб?

Коллоид эритмаларни тозалашнинг қайси усулида коллодий ва целлофанлардан фойдаланилади?

Коллоид эритмаларининг молекуляр-кинетик хоссалари улардаги дисперс фаза заррачаларининг нимасига бевосита боғлиқ бўлади?

Қуйида берилган формулалардан қайси бири $\text{Fe}(\text{OH})_3$ золига тўғри келади?





Диспрес фаза заррачаларнинг оғирлик кучи таъсирида эритма тагига чўкишга қандай ҳодиса дейилади?

1. 1857 йилда қайси олим олтиннинг коллоид эритмасидан ёруғлик ўтказиб, унинг ҳар хил рангда тобланишини кузатган ва ўрганган?

2. Сферик шаклга эга бўлган заррачанинг дисперслигини ўлчаш формуласини кўрсатинг?

3. Барча диспрес системаларда диспрес фаза заррачалари сиртида қандай энергия захираси бўлади?

4. Суюқлик ёки қаттиқ жисм сиртида бошқа модда молекулалари, атомлари ёки ионларнинг йиғилишига нима дейилади?

5. Мусбат адсорбцияда моддалар суюқлик сиртида тўпланиш билан бирга ютилади ва суюқликнинг сирт таранглигини камайтиради. Бундай моддаларга нима дейилади?

6. Қаттиқ жисм сиртида кетадиган солиштирма адсорбция миқдорини ҳисоблаш формуласини кўрсатинг?

7. Тўлиқ сирт энергияси қайси тенглама орқали ҳисобланади?

8. Б.А.Шишковский тенграмасини кўрсатинг?

9. Лэнгмюр тенграмаси?

10. Ўзгармас хароратда қаттиқ адсорбент сиртига ютилган газ ёки эриган модда миқдори билан адсорбент массаси орасидаги боғланиш, қайси олимнинг адсорбция тенграмаси деб аталадиган формуласи билан ифодаланилади?

Тавсия қилинадиган адабиётлар:

1. Fritz Allhoff, Patrick Lin, and Daniel Moore “What Is Nanotechnology and Why Does It Matter?” Wiley-Blackwell © 2010

2. Hai-Yong Kang, Ph.D. “A Review of the Emerging Nanotechnology Industry: Materials, Fabrications, and Applications” 2010.

3. Luisa Filipponi and Duncan Sutherland “Nanotechnologies: principles, applications, implications and hand-on activities. 2013.

4. Jeremy Ramsden “Essentials of nanotechnology” 2009.

3-амалий машғулот:

Ишдан мақсад: Радиоактивлик ҳодисаси, радиоакимёнинг вужудга келиши, радиоактив изотоплар ва ярим емирилиш даври, нурланиш турлари ва уларнинг дозалари, ядро реакциялари, ядро реакторлари, радиоактив нурланишнинг кимёвий реакцияларга таъсири, радиоактивацион таҳлил ва унинг афзалликлари билан боғлиқ бўлган масалалар кўриб чиқилади ва уларни ечиш борасида малака ҳосил қилинади.

Масалалар

1. Физик шкала бўйича, қайси энергия (мегаэлектронвольтда) массанинг бир атом бирлигига тенг?

2. Қайси энергия (мегаэлектронвольтда), электрон тинч ҳолатдаги массасига мос?

3. Углероднинг ўртача атом массасини физикавий масса шкаласи бўйича ҳисобланг.

4. Кимёвий масса шкаласидан физикавийга ўтгандаги коэффициентни, углероднинг изотоп таркибини ҳисобга олган ҳолда ҳисобланг.

5. Ядро радиуси, масса сонига боғлиқлиги формуласидан фойдаланиб, Уран-238 ядроси ўлчамини аниқланг.

6. Кўмир ёниши жараёнида, бир молекула углерод икки оксиди ҳосил бўлади, бунда углероднинг ёниши иссиқлиги 3.94×10 дж/моль га тенг бўлса, бунда қанча энергия (мегаэлектронвольтда) ажралади?

7. Ядроли модданинг зичлигини аниқланг.

8. α -заррача ва протон, литий-7 ва бериллий -9 ядросига 10^{-12} см атрофида яқинлашса, бунда протоннинг энг кам энергиясини аниқланг.

9. Масофаси 10^{-10} см бўлган, протон ва электрон таъсирлашув энергиясини аниқланг.

10. Агар электрон протондан 10^{-5} 10^{-8} 10^{-10} см масофада бўлса, унинг потенциал энергияси нечага тенг?

11. Электрон-позитрон жуфт ҳосил бўлиши учун γ -квант энг кам энергияси қанчага тенг бўлиши керак?

12. Уран-238 ядроли реакторда бўлинганда, элементлар рубидий ва цезий изотопини ҳосил қилади. Ҳосил бўлган рубидий ва цезий изотопларининг парчаланиши натижасида ҳосил бўладиган изотоплар қаторини ёзинг.

13. Уран-235 тенг қисмларга бўлинганда, шу ондаёқ тўртта нейтрон ва иккита электрон уриб чиқади. Бунда қанақа изотоплар ҳосил бўлади?

14. Уран-238 ядроли реакторда бўлинганда, элементлар ксенон-140 ва стронций-94 изотопини ҳосил қилади. Ҳосил бўлган изотопларининг парчаланиши натижасида ҳосил бўладиган изотоплар қаторини ёзинг.

15. Висмут нейтронлар билан нурлантирилганда, уран қаторидаги изотоплардан бири ҳосил бўлади. Висмут нурлантирилгандан сўнг, содир бўлувчи жараён уран қаторини схемада кўрсатинг.

16. Уран парчаланиши натижасидаги қолдиқлардан ҳосил бўлувчи иттрий-91 1.53 Мэв энергияли бета заррача ҳосил қилади. Иттрий-91 парчаланганда 80 дж иссиқлик ажралса ва бунда бета заррачаси энергияси иссиқликга айланса, Иттрий-91 микдорини (граммда) аниқланг.

17. Уран-235 нейтрон таъсирида парчаланганда, 95 ва 139 массали парчалар ва икки нейтрон ҳосил бўлади. Бўлиниш жараёнида ҳосил бўлувчи энергияни аниқланг.

18. 54 . Уран-235 нинг битта ядроси парчаланиши натижасида 250 Мэв га яқин энергия ажралади. 1 кг Уран-235 парчаланиши натижасида қанча энергия (джоулда) ҳосил бўлади.

Тавсия қилинадиган адабиётлар:

1. Simon. Principles of radiation physics and dosimetry. Tagget, 2011.
2. Nus&radchem 3rd frelander .Tagget, 2013
3. Physical chemistry. A modern introduction.W.M.Davis. C.E.Dystra SRS Press, Taylor&Fransys group.2012
4. Basis Physical chemistry.Wolfgang Sharte .Germany 2014

4-амалий машғулот:

Ишдан мақсад: Термодинамика қонунларини ўқув жараёнида қўллашни мустахкамлаш, масалалар ечиш орқали мавзунини тушуниб бориш

1-масала

Идеал газни қиздириш жараёнига

$$\Delta U + (P_2 V_2 - P_1 V_1) = n C_p (T_2 - T_1)$$

эканлигини кўрсатинг.

2-масала

Қуйидаги ҳолларнинг қайси бири учун $\Delta S = \Delta H/T$:

- a) $\Delta n_r = 0$ бўлган жараён учун;
- b) $\Delta C_p = 0$ бўлган жараён учун;
- c) Изобарик жараён учун;
- d) Адиабатик жараён учун;
- e) Изотермик қайтар фазавий ўтиш жараёни учун.

3-масала

Абсолют ноль температурада NO нинг энтропиясини аниқланг.

4-масала

Металл ҳолатидаги уранинг 20⁰C даги иссиқлик сиғими 0,727 кал·град⁻¹·моль⁻¹ га тенг. Ушбу метални 1 молининг 20⁰K даги стандарт абсолют энтропиясини (кал·⁰K⁻¹) ҳисобланг.

Жавоблар

1-масалага жавоб:

$$\begin{aligned} \Delta U + (P_2 V_2 - P_1 V_1) &= \Delta U + (nRT_2 - nRT_1) = \Delta U + nR(T_2 - T_1) = nC(T_2 - T_1) + nR(T_2 - T_1) \\ &= (nC_v + nR)(T_2 - T_1) = nC_p(T_2 - T_1). \end{aligned}$$

2-масалага жавоб:

- e) Изотермик қайтар фазавий ўтиш жараёни учун.

3-масалага жавоб:

Қаттиқ ҳолатда NO иккита ориентацияда бўлиши мумкин. Уларнинг мавжуд бўлиши амалда деярли бир хил имкониятга эга: -NO NO ва NO ON. Шунинг учун 0⁰K да энтропия

$$k \ln 2^N = N k \ln 2 = R \ln 2 = 1,99 \cdot 2,30 \cdot 0,301 =$$

бу ерда k – Больцман доимийси ва N – Авогадро сони.

4-масалага жавоб:

$$\begin{aligned} C_p &\approx C_v = aT^3; & a &= C_v/T^3 = 0,727/(20)^3 = 9,09 \cdot 10^{-5}; \\ C_v &= 9,09 \cdot 10^{-5} T^3; & \Delta S &=_{T_1} \int_{T_2} C_v dT =_0 \int_{20} 9,09 \cdot 10^{-5} T^2 dT = \\ & & &= 1/3 \cdot 9,09 \cdot 10^{-5} (20^3 - 0^3) = 0,242 \text{ кал} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Масала

Нима учун жараёни ўз-ўзидан боришининг меъзони сифатида энтропияни олганимизда $\Delta S_{\text{ум}} = \Delta S_{\text{сист}} - \Delta S_{\text{атроф мухит}}$ деб қабул қилишимиз керак, эркин энергияни меъзон сифатида ишлатганимизда эса, фақат $\Delta G_{\text{сист}}$ олинади ?

Масаланинг ечими

Системани T температура ва босим ўзгармас бўлгандаги изоляцияланган термостатга жойлаштирамиз. S система ва t термостат биргаликда изоляцияланган системани ташкил қилади. Шунинг учун

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

бирдан-бир таъсирлашиши иссиқликнинг ютилиши ва чиқарилиши ютилиши ёки ютилмаслигига қарамасдан термостат қандайдир охириги ҳолатга келади: $q_t = \Delta H_t$.

Шунинг учун

$$\Delta S_t = q_{t, \text{кайтар}}/T = q_t/T = \Delta H_t/T.$$

Лекин

$$q_s = -q_t \quad \text{ва} \quad \Delta H_s = q_s = -\Delta H_t,$$

шунинг учун

$$\Delta S_s + \Delta S_t = \Delta S_s + \Delta H_t/T = \Delta S_s - \Delta H_s/T = -\Delta G_s/T > 0$$

ёки

$$\Delta G_s < 0.$$

G функцияси атроф мухитни ҳисобга олиш зарурати бўлмаслиги учун киритилган, айниқса ушбу турдаги T ва P ўзгармаслигида борувчи жараёнлар учун.

Тавсия қилинадиган адабиётлар:

1. David W. Ball. Physical Chemistry, Cleveland State University, 2014.
2. William M. Davis. Physical Chemistry a modern introduction. CRC Press, 2012.
3. Don Shilly. Essential of Physical Chemistry, CRC Press, 2012.
4. Anatol Malijevsky. Physical Chemistry in brief, Institute of Chemistry, Prague, 2005, 466 p.

5-амалий машғулот:

Ишдан мақсад: Гиббс энергияси, Гельмгольц энергияси, кимёвий потенциал тушунчаларини ўқув жараёнида қўллашни мустақамлаш, масалалар ечиш орқали мавзуни мукамал эгаллаш.

1-масала. Бензолнинг нормал қайнаш температураси $80,1^{\circ}\text{C}$ га тенг. Ушбу температурада бензолнинг моляр буғланиш иссиқлигини баҳоланг.

2-масала. Ер шарининг қуёш атрофида айланиши абадий ҳаракатга мисол бўлиб, термодинамика қонунларининг бузилишига мисол бўла оладими?

3-масала. Ҳар қандай ўз-ўзидан борувчи жараён энтропиянинг ортиши билан боради. Лекин ҳисобларга кўра, 1 моль ўта совитилган сувнинг -5°C да музлаши энтропиянинг ортиши билан боради ва $-5,04 \text{ кал}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{моль}$ га тенг. Нима учун энтропиянинг ўзгариши мусбат қиймат эмас?

Жавоблар

1-масалага жавоб:

Трутон қоидасини қўллаб $\Delta H_{\text{буғ}} / T_{\text{қайнаш}} \approx 21 \text{ кал}\cdot\text{град}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ бўлгани учун $\Delta H_{\text{буғ}} \approx T_{\text{буғ}} \cdot 21 = 353 \cdot 21 = 7400 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}$

Моляр буғланиш иссиқлигининг тажрибавий қиймати $7220 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}$.

2-масалага жавоб:

Ҳаракат абадий эмас, лекин тормозланиш кучи Ернинг ҳаракат миқдори моментидан шунчалик камки, ҳаракатнинг жуда ҳам кам миқдордаги секинланганлигини сезиш учун жуда кўп вақт талаб қилинади (секинланиш тезлиги йилига $1,6 \cdot 10^{-10}$ қисм). Агар тормозланиш кучи нолга яқин бўлса, ҳаракат доимийга ўхшайди, лекин бу абадий ҳаракат билан ҳеч қандай умумийликка эга эмас, чунки система қандайдир иш бажараётганлиги учун бундай аталиши мумкин эмас.

3-масалага жавоб:

Ўз-ўзидан борувчи жараёнда системанинг энтропияси, яъни сувнинг, ортади, деб таъкидлаш нотўғридир. Ҳақиқатдан ҳам, жараённи ўз-ўзидан боришининг меъзони умумий энтропиянинг ортишидир (системанинг ва атроф муҳитнинг). Атроф-муҳитни ҳисобга олиш учун ўта совитилган сувнинг музлаши мой ҳаммомида борапти, деб ҳисоблайлик ва бунда музлаш шунчалик секин бормоқдаки, ҳаммомнинг температураси кам ўзгаради. У ҳолда ҳаммомнинг энтропияси (атроф-муҳитнинг)

$$\Delta S = q_{\text{қайтар}} / T$$

-5°C да Кирхгофф тенгламаси бўйича ҳисобланган $\Delta H = 1376 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}$ га тенг бўлади. Ҳаммомнинг энтропияси эса

$$\Delta S_{\text{ҳаммом}} = 1376 / 268 = 5,14 \text{ кал}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

Шунинг учун умумий энтропиянинг ўзгариши

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

Қийматни оламиз, яъни жараён ҳақиқатдан ҳам энтропиянинг ортиши билан боради.

Масала

Этилен C_2H_4 балонларда ташилиши ёки қувурларда транспортировка қилиниши мумкин. $\text{C}_2\text{H}_4(\text{г}) = 2\text{C}(\text{графит}) + 2\text{H}_2(\text{г})$ реакция учун 25°C да $\Delta G = -16 \text{ ккал}$.

А) C_2H_4 нинг парчаланиши ўз-ўзидан борадими?

Б) Парчаланиш хона температурасида борадими?

В) Юқоридаги жавоблар орасидаги қарама-қаршилик борми?

Масаланинг ечими

А) $\Delta G < 0$ бўлганлиги учун реакция ўз-ўзидан боради.

Б) Биринчи ва иккинчи жавоблар орасида қарама-қаршилик йўқ.

В) Ўз-ўзидан борувчи жараён термодинамикада “ўтказилиши мумкин эмас” дегани эмас. Термодинамик нуқтаи назардан C_2H_4 $25^\circ C$ да парчланиши мумкин эмас, дейишга асосимиз йўқ. Айрим термодинамикадан ташқари бўлган асосларга кўра (масалан, фаолланиш энергияси юқори) ушбу реакциянинг тезлиги нолга тенгдир.

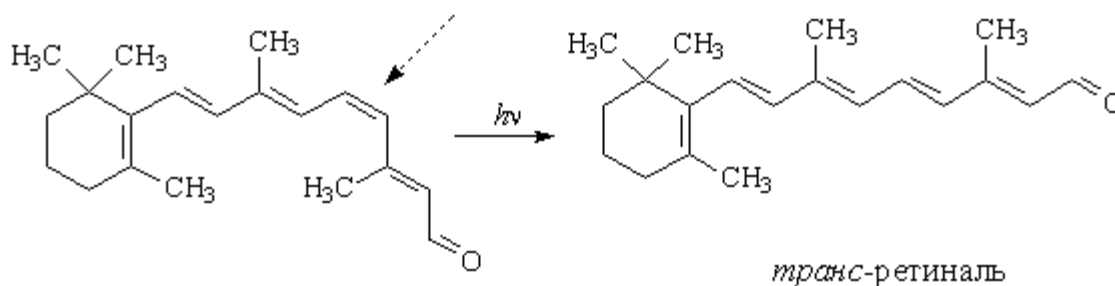
Тавсия қилинадиган адабиётлар:

1. David W.Ball. Physical Chemistry, Cleveland State University , 2014.
2. William M.Davis. Physical Chemistry a modern introduction. CRC Press, 2012.
3. Don Shilly. Essential of PhysicalChemistri, CRC Press, 2012.
4. Anatol Malijevsky. Phyzical Chemistry in brief, Instite of Chemistry, Prague, 2005, 466 p.

V. КЕЙСЛАР БАНКИ

1-кейс

Родопсин оксил комплекси таркибига кирувчи ретинал хромофори изомерланишидан бошланувчи мураккаб каскад реакциялари механизмини кўриб чиқамиз. Кўринувчи нурларни ютилиши натижасида *цис-транс* конформацион ўтиш кузатилади:

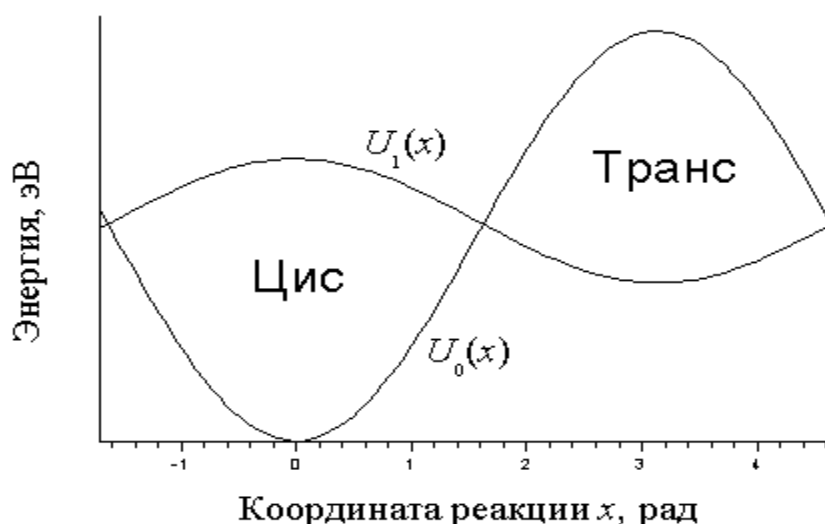


11-*цис*-ретинаяль

Бу жараённи реакция координаталарининг бир томонлама ҳаракати деб қараш мумкин. Ушбу координаталарни айтинг?

2-кейс

Реакция тўсиқсиз тартибда амалга ошади, реакция маҳсулоти – *транс*-изомер – асосий электрон ҳолатида ҳосил бўлади. Ретиналнинг электрон ҳолати потенциал юзаси реакция координаталарининг даврий функцияси ҳисобланади:



Ютилиш спектри максимумлари: *цис* – 500 нм, *транс* – 570 нм, реакция иссиқлиги – 32 ккал/моль.

а) $U_0(x)$, $U_1(x)$ функция даври нимага тенг?

б) $U_0(x)$ и $U_1(x)$ функция учун мос ифодани келтиринг (эВ да).
 Ҳисобларни амалга оширинг.

в) электрон ўзгариши қайси нуқтада содир бўлади?

3-кейс

Электрон тўлқин функцияларини диабатик ҳолатда $|\Psi_0\rangle$ ва $|\Psi_1\rangle$, потенциални ноадиабатик таъсирлашув ҳолатида белгилаймиз $U_{01}(x)$. Диабатик ҳолатда икки тенгламалар системаси учун электрон тебраниш гаиилтонини ёзинг.

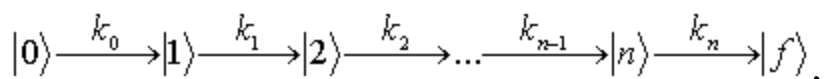
ноадиабатик таъсирлашув потенциали қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$U_{01}(x) = 0.068 \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{0.1}\right) \text{ эВ,}$$

Бу ерда x_0 – диабатик термларнинг кесишиши нуқтаси. Кесишиши нуқтасида адиабатик кенгайиши катталигини ҳисобланг?

4-кейс

Мураккаб биологик системаларда ядронинг ҳаракатини кимёвий кинетика орқали моделлаштириш мумкин. Масалан, изолирланган электрон термлар ҳаракати биринчи тартибли элементар реакциялар изчиллиги билан аниқланади



Бу ерда $|0\rangle \equiv R_0$ координатадаги бошланғич ҳолат, $|f\rangle \equiv R_f$ координатадаги охириги ҳолат. Қолган ҳолатлар $|i\rangle, i = 1, 2, \dots, n, R_i$ координата билан оралик конфигурацияни белгилайди, айниқса $R_0 < R_1 < \dots < R_f$. Ҳар бир элементар реакция бориш йўналиши бўйича бир оралик ҳолатдан бошқа ҳолатга ўтишига мос келади.

барча тезлик константалари бир хил ва k га тенг деб қаралсин, оралик ҳолатлар сони n га тенг. Аввалига бошланғич ҳолатнинг зичлиги 1 га тенг, қолган ҳамма ҳолатларда – 0.

Кинетик тенгламалар системасидан охириги ҳолат зичлигини вақтга боғлиқлигини топинг?

Бу функцияларнинг графигини n нинг иккита қийматида кўрсатинг: $n = 10$ ва $n = 100$?

5-кейс

Бензолнинг нормал қайнаш температураси $80,1^{\circ}\text{C}$ га тенг. Ушбу температурада бензолнинг моляр буғланиш иссиқлигини баҳоланг.

$$\Delta H_{\text{буғ}} / T_{\text{қайнаш}} \approx 21 \text{ кал}\cdot\text{град}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{буғ}} \approx T_{\text{буғ}} \cdot 21 = 353 \cdot 21 = 7400 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}$$

Моляр буғланиш иссиқлигининг тажрибавий қийматини топинг?

6-кейс

Ер шарининг қуёш атрофида айланиши абадий ҳаракатга мисол бўлиб, термодинамика қонунларининг бузилишига мисол бўла оладими?

Фикрингизни асослаб беринг?

7-кейс

Ҳар қандай ўз-ўзидан боровчи жараён энтропиянинг ортиши билан боради. Лекин ҳисобларга кўра, 1 моль ўта совитилган сувнинг -5°C да музлаши энтропиянинг ортиши билан боради ва $-5,04 \text{ кал}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{моль}$ га тенг.

Нима учун энтропиянинг ўзгариши мусбат қиймат эмас?

8-кейс

Этилен C_2H_4 балонларда ташилиши ёки қувурларда транспортировка қилиниши мумкин.



а). C_2H_4 нинг парчаланиши ўз-ўзидан борадими?

б). Парчаланиш хона температурасида борадими?

с). Юқоридаги жавоблар орасидаги қарама-қаршилик борми?

VI. МУСТАҚИЛ ТАЪЛИМ МАВЗУЛАРИ

Мустақил ишни ташкил этишнинг шакли ва мазмуни

Тингловчи мустақил ишни муайян модулни хусусиятларини ҳисобга олган ҳолда қуйидаги шакллардан фойдаланиб тайёрлаши тавсия этилади:

- меъёрий ҳужжатлардан, ўқув ва илмий адабиётлардан фойдаланиш асосида модул мавзуларини ўрганиш;
- тарқатма материаллар бўйича маърузалар қисмини ўзлаштириш;
- махсус адабиётлар бўйича модул бўлимлари ёки мавзулари устида ишлаш;
- тингловчининг касбий фаолияти билан боғлиқ бўлган модул бўлимлари ва мавзуларни чуқур ўрганиш.

Мустақил таълим мавзулари

1. Термодинамиканинг асосий тушунчалари.
2. Термометрлар, термометрик шкалалар, репер нуқталар.
3. Идеал газ қонунлари, ҳолат тенгламалари.
4. Термик ва калорик коэффицентлар.
5. Иссиқлик сизими ва унинг температурага боғлиқлиги.
6. Каратеодори принципи.
7. Карно цикли
8. Термодинамиканинг математик аппарати.
9. Ҳолат функциялари.
10. Термодинамик функцияларнинг очик кўриниши.
11. Суворов жадвали.
12. Изоляцияланган, ёпиқ ва очик системаларда жараённи бориши ва мувозанатнинг меъзонлари.
13. Номувозанат жараёнлар термодинамикасининг постулатлари.
14. Статистик термодинамиканинг асосий тушунчалари.

VII. ГЛОССАРИЙ

Термин	Ўзбек тилида талқини	Interpretation on english
Atomic Number (Тартиб рақам)	Элемент атоми ядросидаги протонлар сонини кўрсатувчи қиймат тартиб (атом) рақам дейилади	The number of protons present in the nucleus of an atom of an element is called the atomic number.
Atomic Mass Number (Атом масса сони)	Тартиб (атом) рақам = протонлар сони = электронлар сони	Atomic number (Z) = Number of protons = Number of electrons
Isotopes (Изотоплар)	Атом ядролари таркибидаги нейтронлар сони билан фарқланувчи бир элементнинг турли атомларига изотоплар дейилади	The atoms of the same element, which differ in the number of neutrons present in the nuclei of their atoms are called isotopes.
Isobars (Изобарлар)	Атом массалари тенг, лекин тартиб рақамлари билан фарқланувчи турли элемент атомлари изобарлар дейилади	The atoms of different elements, which have the same atomic mass number, but different atomic numbers, are called isobars.
Mass Defect (Масса дефекти)	Атом ядросидаги нуклонлар (протон ва нейтронлар) умумий массаси ва ядронинг ҳақиқий массаси ўртасидаги фарқ ядронинг масса дефекти дейилади	The difference between the total mass of the nucleons (protons and neutrons) present in the nucleus of an atom and the actual mass of the nucleus is called the mass defect of the nucleus.
Binding Energy (Боғланиш энергияси)	Атом ядросининг, унинг таркибий қисмларини ташкил қилувчи нуклонларга парчаланиши учун талаб қилинадиган энергия миқдори ядронинг боғланиш энергияси дейилади	The amount of energy required to break the nucleus of an atom into its constituent nucleons is called binding energy of the nucleus.
Radioactivity (Радиоактивлик)	Баъзи оғир элемент атомлари беқарор ядроларининг радиоактив нурланиш орқали ўз-ўзидан парчаланиш ҳодисасига	The phenomenon of spontaneous disintegration of an unstable nuclei of certain heavy elements with the emission of some radioactive

	радиоактивлик дейилади.	radiation is called radioactivity
Photon (Фотон)	Электромагнит нурланишнинг дискрет энергия пакети	A discrete packet of energy associated with electromagnetic radiation.
Quantum number (Квант сон)	Квант энергия ҳолатини кўрсатувчи кўрсаткич. Квант сони чегараланган ҳолатдаги электроннинг, масалан, атомдаги электроннинг ҳолатини тушунтириш учун ишлатилади	Indices that label quantized energy states. Quantum numbers are used to describe the state of a confined electron, e. g. an electron in an atom.
Uncertainty principle (Ноаниқлик принципи)	Гейзенбергнинг ноаниқлик принципи; Гейзенберг принципи; ноаниқлик принципи	Heisenberg's uncertainty principle; Heisenberg principle; indeterminacy principle.
Atomic force microscope (Атом куч микроскопи)	Кичик ва юмшоқ керамик ёки яримўтказгич намуна юзасининг хусусиятларидан келиб чиққан ҳолда яқинлашиш ёки секин-аста узоқлашиш орқали физик юзада нано ўлчамдаги қисмларни (деталларни) суратга олиб бера оладиган ва оғишларни лазер ёрдамида кўриш мумкин бўлган илмий қурилма	A scientific instrument that can generate images of nanoscale details on a physical surface by scanning a tiny, flexible ceramic or semiconductor probe just above the surface—where it will be attracted or repelled slightly by features on the surface, and the deflection can be detected with the laser.
Carbon nanotube (Углерод нанотрубкеси)	Цилиндрик шаклга эга углерод молекуласи. Углерод нанотрубкасининг (СНТ) тузилиши ва кимёвий боғлари унга ноёб каттиқлик, электрик ва термик хусусиятларни беради	Carbon molecule with a cylindrical shape. The structure and chemical bonds of CNTs result in unique strength, electrical, and thermal properties.
Colloid (Коллоид)	Бир муҳитда нано- ёки микрозаррачаларнинг чўкмага тушмаган ҳолатда бўлиши; коллоидларга гел, аэрозоль ва эмульсиялар киради	Nanoscale or microscale particles suspended in another medium; colloids include gels, aerosols, and emulsions

<p>Nanocrystals (Нанокристаллар)</p>	<p>Нано ўлчамдаги яримўтказгич кристаллар деб ҳам аталади. Нанокристаллар исталган жойдан бир неча юздан ўн мингтагача атомнинг кристалланиши натижасида ҳосил бўладиган, “кластер” номи билан танилган агрегатлардир</p>	<p>Also known as nanoscale semiconductor crystals. Nanocrystals are aggregates of anywhere from a few hundred to tens of thousands of atoms that combine into a crystalline form of matter known as a "cluster."</p>
<p>Nanocomposite (Нанокомпозит)</p>	<p>Таркибида камида битта нано ўлчамдаги икки ва ундан ортиқ компонентдан ташkil топган материал. Нанозаррачалар бошқа бир қаттиқ материалда дисперсланган</p>	<p>A material composed of two or more substances, of which at least one has a nanoscale dimension, such as nanoparticles dispersed throughout another solid material.</p>
<p>Nanometer (Нанометр)</p>	<p>Метрнинг бир биллион ёки миллиметрнинг бир миллион ёки қўпол қилиб айтганда, Америка 10 сентлик тангасининг қалинлигини миллиондан бир қисмини ташkil қилувчи узунлик ўлчов бирлиги</p>	<p>A distance unit representing one-billionth of a meter, or one-millionth of a millimeter, or roughly one-millionth the thickness of an American dime.</p>

VIII. АДАБИЁТЛАР РЎЙХАТИ:

1. David W.Ball. Physical Chemistry, Cleveland State University , 2014
2. Wolfgang Scharfe. Basic Physical chemistry. Germany, 2014.
3. Klaus Capelle. A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory. arxiv: cond-mat/0211443v5 [cond-mat.mtrl-sci] 18 Nov 2006.
4. Ken A. Dill, Sarina Bromberg Molecular Driving Forces: Statistical Thermodynamics in Biology, Chemistry, Physics, and Nanoscience, 2nd Edition UK, 2011, English
5. W.M.Davis, C.E.Dykstra. Physical chemistry. A modern introduction. CRS Press, Taylor&Fransis group, 2012.
6. Don Shillady. Essentials of Physycal chemistry CRS Press, Taylor&Fransis group, 2012
7. S.K.Upadhyay Chemical kinetics and reaction dynamics. Springer, India, 2006.
8. Fritz Allhoff, Patrick Lin, and Daniel Moore "What Is Nanotechnology and Why Does It Matter?" Wiley-Blackwell © 2010
9. Hai-Yong Kang, Ph.D. "A Review of the Emerging Nanotechnology Industry: Materials, Fabrications, and Applications" 2010.
10. Luisa Filippini and Duncan Sutherland "Nanotechnologies: principles, applications, implications and hand-on activities. 2013.
11. Jeremy Ramsden "Essentails of nanotechnology" 2009.
12. William M. Davis. Physical Chemistry a modern introduction. CRC Press, 2012.
13. Don Shilldy. Essentional of Physical Chemistry, CRC Press, 2012.
14. Anatol Malijevsky Physical Chemistry in brief, Instite of Chemistry, Prague, 2005, 466 p.
15. Howard Devoe Thermodynamics and chemistry.A.P.Ch.E.University of Maryland, 2015, 504 p.
16. Clifford E.Dikte Physical Chemistry. A modern information, Teylor and Francis Grup.LLC,2012, 452 p.
17. Акбаров Х.И., Тиллаев Р.С., Саъдуллаев Б.У. "Физикавий кимё". "Университет", 2015, 436 бет.
18. Акбаров Х.И. Физикавий кимё курсидан услубий кўлланма. Тошкент. 2006, 66 бет.
19. А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. «Физическая химия». М.: «Высшая школа». 2009.

Интернет ресурслар:

1. <http://www.nanometr.ru>.
2. <http://www.chem.msu.ru>
3. <http://www.rushim.ru>
4. <http://www.hemi.nsu.ru>
5. <http://www.Ziyonet.uz>
6. <http://www.natlib.uz>