

СамДУ ҳузуридаги
минтақавий марказ

**ФИЗИКАВИЙ
КИМЁНИНГ
ЗАМОНАВИЙ
МУАММОЛАРИ
МОДУЛИДАН
ЎҚУВ-УСЛУБИЙ
МАЖМУА**

Самарқанд-2021

**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**

**САМАРҚАНД ДАВЛАТУНИВЕРСИТЕТИ ҲЎЗУРИДАГИ ПЕДАГОГ
КАДРЛАРНИ ҚАЙТА ТАЙЁРЛАШ ВА УЛАРНИНГ МАЛАКАСИНИ
ОШИРИШ ТАРМОҚ(МИНТАҚАВИЙ) МАРКАЗИ**

“ФИЗИКАВИЙ КИМЁНИНГ ЗАМОНАВИЙ МУАММОЛАРИ”

модули бўйича

Ў Қ У В – У С Л У Б И Й М А Ж М У А

Самарқанд – 2021

**Мазкур ўқув-услугий мажмуа Олий ва ўрта махсус таълим
вазирлигининг 2020 йил 7 декабрдаги 648-сонли буйруғи
билан тасдиқланган ўқув режа ва дастур асосида
тайёрланди.**

Тузувчи: СамДУ, Кимё факультети “Физикавий ва коллоид
кимй” кафедраси мудири, к.ф.д., проф.
Н.Қ.Мухамадиев

Тақризчилар: СамДУ Умумий физика кафедраси мудири, ф-м.ф.н.,
доц.З.Шодиев.

*Ўқув -услугий мажмуа Самарқанд давлат университети
Кенгашининг қарори билан нашрга тавсия қилинган (2020 йил 28
декабрдаги № 4 -сонли баённомаси)*

МУНДАРИЖА

I. ИШЧИ ДАСТУР	
II. МОДУЛНИ ЎҚИТИШДА ФОЙДАЛАНИЛАДИГАН ИНТЕРФАОЛ ТАЪЛИМ МЕТОДЛАРИ	
III. НАЗАРИЙ МАШҒУЛОТ МАТЕРИАЛЛАРИ	
IV. АМАЛИЙ МАШҒУЛОТМАТЕРИАЛЛАРИ	
V. ГЛОССАРИЙ	
VI. АДАБИЁТЛАР РЎЙХАТИ	

I. ИШЧИ ДАСТУР

КИРИШ

Дастур Ўзбекистан Республикасининг 2020 йил 23 сентябрда тасдиқланган “Таълим тўғрисида”ги Қонуни, Ўзбекистан Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги “Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида”ги ПФ-4947-сон, 2019 йил 27 августдаги “Олий таълим муассасалари раҳбар ва педагог кадрларининг ўзлуксиз малакасини ошириш тизимини жорий этиш тўғрисида”ги ПФ-5789-сон, 2019 йил 8 октябрдаги “Ўзбекистон Республикаси олий таълим тизимини 2030 йилгача ривожлантириш концепциясини тасдиқлаш тўғрисида”ги ПФ-5847-сон ва 2020 йил 29 октябрдаги “Илм-фанни 2030 йилгача ривожлантириш концепциясини тасдиқлаш тўғрисида”ги ПФ-6097-сонли Фармонлари ва 2020 йил 12 августдаги “Кимё ва биология йўналишларида ўзлуксиз таълим сифатини ва илм-фан натижадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги ПК-4805-сонли ҳамда Ўзбекистан Республикаси Вазирлар Маҳкамасининг 2019 йил 23 сентябрдаги “Олий таълим муассасалари раҳбар ва педагог кадрларининг малакасини ошириш тизимини янада такомиллаштириш бўйича қўшимча чора-тадбирлар тўғрисида”ги 797-сонли Қарорларида белгиланган устувор вазифалар мазмунидан келиб чиққан ҳолда тўзилган бўлиб, у олий таълим муассасалари педагог кадрларининг касб маҳорати ҳамда инновацион компетентлигини ривожлантириш, соҳага оид илғор хорижий тажрибалар, янги билим ва малакаларни ўзлаштириш, шунингдек амалиётга жорий этиш кўникмаларини такомиллаштиришни мақсад қилади.

Дастур доирасида берилаётган мавзулар таълим соҳаси бўйича педагог кадрларни қайта тайёрлаш ва малакасини ошириш мазмуни, сифати ва уларнинг тайёргарлигига қўйиладиган умумий малака талаблари ва ўқув режалари асосида шакллантирилган бўлиб, унинг мазмуни кредит модуль тизими ва ўқув жараёнини ташкил этиш, илмий ва инновацион фаолиятни ривожлантириш, педагогнинг касбий профессионалигини ошириш, таълим жараёнига рақамли технологияларни жорий этиш, махсус мақсадларга йўналтирилган инглиз тили, мутахассислик фанлар негизида илмий ва амалий тадқиқотлар, ўқув жараёнини ташкил этишнинг замонавий услублари бўйича сўнгги ютуқлар, педагогнинг креатив компетентлигини ривожлантириш, таълим жараёнларини рақамли технологиялар асосида индивидуаллаштириш, масофавий таълим хизматларини ривожлантириш, вебинар, онлайн, «blended learning», «flipped classroom» технологияларини амалиётга кенг қўллаш бўйича тегишли билим, кўникма, малака ва компетенцияларни ривожлантиришга йўналтирилган.

Қайта тайёрлаш ва малака ошириш йўналишининг ўзига хос хусусиятлари ҳамда долзарб масалаларидан келиб чиққан ҳолда дастурда тингловчиларнинг

мутахассислик фанлар доирасидаги билим, кўникма, малака ҳамда компетенцияларига қўйиладиган талаблар такомиллаштирилиши мумкин.

МОДУЛНИНГ МАҚСАДИ ВА ВАЗИФАЛАРИ

Модулининг мақсади: “Физикавий кимёнинг замонавий муаммолари” модули педагог кадрларни қайта тайёрлаш ва малака ошириш курси тингловчиларини физикавий, коллоид ва полимерлар кимёси хақидаги билимларини такомиллаштириш, назарий таҳлил ва физикавий тадқиқот услубларини амалда қўллаш, шунингдек, уларда физикавий, коллоид ва полимерлар кимёси тўғрисида кўникма ва малакаларини таркиб топтириш.

Модулниң вазифалари: 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

Модулни ўзлаштириш жараёнида амалга ошириладиган масалалар доирасида:

Тингловчи:

- кимёнинг сифат ва миқдорий анализидида қўлланиладиган асбоб ускуналар, замонавий аналитик, биоорганик, органик, физик кимёлардаги ютуқлар, кимё ўқитиш усуллари ва технологиялари соҳалари бўйича Республикада илмий-тадқиқот ва илмий-услубий ишларини ривожлантиришнинг устивор йўналишлари ва уларнинг моҳиятини;

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

- физик кимёнинг замонавий тушунчалари ва асосий қонунлари, тадқиқотларда замонавий физик кимёвий усулларини;

- кимё ва кимё ўқитиш услублари бўйича экспериментал тадқиқотларни ўтказиши ва уларнинг натижаларини қайта ишлаш ва таҳлил қилишни;

- илмий-техникавий ва илмий-услубий мавзуларга мос журналларга мақолалар тайёрлаш, ихтиро, илмий кашфиётларни патентлаш, фундаментал, амалий, инновацион ва халқаро лойихалар тайёрлаш ва лицензиялашни *билиши зарур*;

Тингловчи:

- намунавий методикалар ва бошқалар бўйича экспериментал тадқиқотларни ўтказиш ва уларнинг натижаларини қайта ишлаш;

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

- замонавий ахборот ва педагогик технологиялардан фойдаланиб ноанъанавий ўқув машғулотларини ўтказиш;

- термодинамика қонунларини турли физик-кимёвий жараёнларга қўллаш;

- ўқитилаётган фан бўйича машғулотларни ўтказиш учун ўқитишнинг техник воситаларидан фойдаланиш *қўникмаларига эга бўлиши керак*;

Тингловчи:

- талабаларни ўзига жалб қилган холда янги педогогик технологиялар асосида фанни тушунтириш;

- касбий фаолиятда табиий-илмий фанларнинг асосий қонунларидан фойдаланиш, математик таҳлил ва моделлаш, назарий ва экспериментал тадқиқот методларини қўллаш;

- бугунги рақамли технологиялар даврида жамиятнинг ривожланишидаги ахборот технологияларининг моҳияти ва ахамиятини тушуниш *малакаларига эга бўлиши керак*;

Тингловчи:

- замонавий ва инновацион таълим муҳитини бошқариш;

- кимё бўйича замонавий ва инновацион таълим технологияларига асосланган ўқув-билиш фаолиятини ташкил этиш;

- кимё соҳаси бўйича тингловчиларнинг изланишли-ижодий фаолиятга жалб этиш *компетенцияларни* эгаллаши лозим.

Модулни ташкил этиш ва ўтказиш бўйича тавсиялар

Модулни ўқитиш маъруза ва амалий машғулотлар шаклида олиб борилади.

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

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

- ўтказиладиган амалий машғулотларда техник воситалардан, экспресс-сўровлар, тест суровлари, ақлий хужум, кичик гуруҳлар билан ишлаш, лаборатория асбоб-усканалари билан ишлаш ва бошқа интерактив таълим усулларини қўллаш назарда тутилади.

Модулни ўқув режадаги бошқа модуллар билан боғлиқлиги ва ўзвийлиги

“Физикавий кимёнинг замонавий муаммолари” модули ўқув режадаги биринчи блок ва мутахассислик фанларининг барча соҳалари билан ўзвий боғланган холда педагогларнинг умумий тайёргарлик даражасини оширишга хизмат қилади.

Модулни олий таълимдаги ўрни

“Физикавий кимёнинг замонавий муаммолари” модулини ўзлаштириш орқали тингловчилар таълим жараёнини ташкил этишдаги технологик ёндошув асосларини, бу борадаги илғор тажриба ва янгиликларни ўрганадилар, уларни таҳлил этиш, амалда қўллаш ва баҳолашга доир касбий ютуқларга эга бўладилар.

Модул бўйича соатлар тақсимоти

№	Модул мавзулари	Тингловчининг ўқув юкلامаси, соат					
		Ҳаммаси	Аудитория ўқув юкلامаси				Мустақил таълим
			Жами	жумладан			
				Назарий	Амалий машғулот	Қўчма машғулот	
1.	Физик кимёнинг замонавий тушунчалари ва асосий қонунлари.	2	2	2			
2.	Кимёвий жараёнларни назарий жиҳатдан бошқаришда эришилган ютуқлар.	2	2	2			
3.	Термодинамик потенциаллар, характеристик функциялар ва улар уртасидаги муносабатлар	2	2	2			
4.	Эритмалар термодинамикаси.	4	4		4		
5.	Электрокимёвий жараёнлар термодинамикаси.	4	4		4		
6.	Кимёвий кинетика ва катализ муаммолари.	2	2		2		
7.	Статистик термодинамика.	2	2		2		
8.	Номувозанат жараёнлар термодинамикаси.	2	2		2		
Жами:		20	20	6	14		

НАЗАРИЙ МАШҒУЛОТЛАР МАЗМУНИ

1-мавзу: ФИЗИК КИМЁНИНГ ЗАМОНАВИЙ ТУШУНЧАЛАРИ ВА АСОСИЙ ҚОНУНЛАРИ (2 соат).

РЕЖА:

1. Физик кимёнинг замонавий тушунчалари.
2. Тадқиқотларда замонавий физик кимёвий усуллар.
3. Квантокимёвий тасаввурларни такомиллаштириш муаммолари.

2-мавзу: КИМЁВИЙ ЖАРАЁНЛАРНИ НАЗАРИЙ ЖИҲАТДАН БОШҚАРИШДА ЭРИШИЛГАН ЮТУҚЛАР (2 соат).

РЕЖА:

1. Кимёвий жараённинг ўз-ўзича бориш имконияти ва йўналиши
2. Кимёвий термодинамика.

3-мавзу: ТЕРМОДИНАМИК ПОТЕНЦИАЛЛАР, ХАРАКТЕРИСТИК ФУНКЦИЯЛАР ВА УЛАР УРТАСИДАГИ МУНОСАБАТЛАР (2 соат).

РЕЖА:

1. Термодинамик потенциаллар ва ҳарактеристик функциялар, кимёвий потенциал.
2. Термодинамика қонунларини турли физик-кимёвий жараёнларга қўллаш. Фазавий мувозанатлар

АМАЛИЙ МАШҒУЛОТЛАР МАЗМУНИ

1-амалий машғулот: ЭРИТМАЛАР ТЕРМОДИНАМИКАСИ (4 соат).

РЕЖА:

1. Эритмаларни термодинамик нуқтаи назардан таснифлаш;
2. Полимер эритмаларнинг ўзига хос эриш механизми;
3. Полимер эритмаларнинг назариялари;
4. Гесс ва Кирхгофф қонунларидан фойдаланиб кимёвий реакцияларнинг иссиқлик эффектини аниқлаш;
5. Кимёвий реакциялар ва физик-кимёвий жараёнларнинг иссиқлик эффектларини улчаш.

2-амалий машғулот: ЭЛЕКТРОКИМЁВИЙ ЖАРАЁНЛАР ТЕРМОДИНАМИКАСИ (4 соат).

РЕЖА:

1. Электр юритувчи қуч
2. Электрод тушунчаси. Электрод потенциалининг пайдо бўлиши
3. Стандарт потенциаллар. Нернст тенгламаси
4. Диффузион потенциал
5. Электродларнинг таснифланиши

3-амалий машғулот: КИМЁВИЙ КИНЕТИКА ВА КАТАЛИЗ МУАММОЛАРИ (2 соат).

РЕЖА:

1. Кимёвий реакциянинг тезлиги
2. Реакция тартиби
3. Реакция тартибини аниқлаш усуллари
4. Реакция тартибини аниқлашнинг дифференциал усули.
5. Реакция тезлигининг ҳароратга боғлиқлиги

4-амалий машғулот: СТАТИСТИК ТЕРМОДИНАМИКА (2 соат).

Р Е Ж А:

1. Энтропия ва система ҳолатининг тартибсизлиги
2. Макро-ва микроҳолатлар ҳамда термодинамик эҳтимоллик.
Фазавий фазо тушунчаси
3. Молекулаларнинг энергиялар бўйича тақсимланиши. Больцман қонуни.

5-амалий машғулот: НОМУВОЗАНАТ ЖАРАЁНЛАР ТЕРМОДИНАМИКАСИ (2 соат).

Р Е Ж А:

1. Номувозанат жараёнларнинг таснифланиши
2. Компенсацияланмаган иссиқлик тушунчаси
3. Оқим ва умумлашган кучлар. Энтропиянинг ҳосил бўлиш тезлиги
4. Номувозанат жараёнлар термодинамикасининг постулатлари
5. Онзагернинг ўзаролик муносабати
6. Компенсацияланмаган иссиқликнинг термодинамик функцияларнинг ўзгариши билан боғлиқлиги

ЎҚИТИШ ШАКЛЛАРИ

Мазкур модул бўйича куйидаги ўқитиш шаклларидадан фойдаланилади:

- маърузалар, амалий машғулотлар (маълумотлар ва технологияларни англаб олиш, ақлий кизикишни ривожлантириш, назарий билимларни мустаҳкамлаш);
- давра суҳбатлари (курилаётган лойиҳа ечимлари бўйича таклиф бериш қобилиятини ошириш, эшитиш, идрок қилиш ва мантикий хулосалар чиқариш);
- баҳс ва мунозаралар (лойиҳалар ечими бўйича далиллар ва асосли аргументларни тақдим қилиш, эшитиш ва муаммолар ечимини топиш қобилиятини ривожлантириш).

II. МОДУЛНИ УЎҚИТИШДА ФОЙДАЛАНИЛАДИГАН ИНТЕРФАОЛ ТАЪЛИМ МЕТОДЛАРИ

Хулосалаш (Резюме, Веер) методи

Методнинг мақсади: Бу метод мураккаб, куптармокли, мумкин қадар, муаммоли ҳарактеридаги мавзуларни урганишга қаратилган. Методнинг моҳияти шундан иборатки, бунда мавзунинг турли тармоқлари бўйича бир хил ахборот берилади ва айна пайтда, уларнинг ҳар бири алоҳида аспектларда муҳокама этилади. Масалан, муаммо ижобий ва салбий томонлари, афзаллик, фазилат ва камчиликлари, фойда ва зарарлари бўйича урганилади. Бу интерфаол метод танқидий, таҳлилий, аниқ мантикий фикрлашни муваффақиятли ривожлантиришга ҳамда ўқувчиларнинг мустақил ғоялари, фикрларини ёзма ва оғзаки шаклда тизимли баён этиш, ҳимоя қилишга имконият яратади. “Хулосалаш” методидан маъруза машғулотларида индивидуал ва жуфтликлардаги иш шаклида, амалий машғулотларида кичик гуруҳлардаги иш шаклида мавзу юзасидан билимларни мустаҳкамлаш, таҳлили қилиш ва таққослаш мақсадида фойдаланиш мумкин.

Методни амалга ошириш тартиби:



тренер-ўқитувчи иштирокчиларни 5-6 кишидан иборат кичик гуруҳларга ажратади;



тренинг мақсади, шартлари ва тартиби билан иштирокчиларни таништиргач, ҳар бир гуруҳга умумий муаммони таҳлил қилиниши зарур бўлган қисмлари туширилган таркатма материалларни таркатади;



ҳар бир гуруҳ ўзига берилган муаммони атрафлича таҳлил қилиб, ўз мулоҳазаларини тавсия этилаётган схема бўйича таркатма материалга ёзма баён қилади;



навбатдаги босқичда барча гуруҳлар ўз тақдимотларини утқаздилар. Шундан сунг, тренер томонидан таҳлиллар умумлаштирилади, зарурий ахборотлар билан тулдирилади ва мавзу яқунланади.

Намуна:

Тахлил турларининг киёсий тахлили					
Тизимли тахлил		Сюжетли тахлил		Вазиятли тахлил	
Афзаллиги	камчилиги	афзаллиги	камчилиги	афзаллиги	камчилиги
Муммони келиб чикиш сабабли ва кечиш жараёнини алокадорлиги жихатидан урганиш имкониятига эга	Алохида гайёргарликка эга бўлишни, куп вақт ажратишни талаб этади	Ўз вақтида муносабат билдириш имкониятини беради	Муносабат бошка бир сюжетга нисбатан кулланишга яроксиз	Вазият иштирокчи- ларининг (объект ва субъект) вазифаларини белгилаб олиш имконини беради	Динамик хусусиятни белгилаб олиш учун куллаб бўлмайди
Хулоса: Тахлилнинг барча турлари ҳам ўзининг афзаллиги ва камчилиги билан бир биридан фаркланади. Лекин, улар каторидан педагогик фаолият доирасида қарор қабул қилиш учун тизимли тахлилдан фойдаланиш жорий қамчиликларни бартараф этишга, мавжуд ресурслардан мақсадли фойдаланишда афзалликларга эгаллиги билан ажралиб туради.					

“ФСМУ” методи

Технологиянинг мақсади: Мазкур технология иштирокчилардаги умумий фикрлардан хусусий хулосалар чиқариш, такқослаш, қиёслаш орқали ахборотни ўзлаштириш, хулосалаш, шунингдек, мустикал ижодий фикрлаш қуникмаларини шакллантиришга хизмат қилади. Мазкур технологиядан маъруза машғулотларида, мустикамлашда, утилган мавзунини сурашда, уйга вазифа беришда ҳамда амалий машғулоти натижаларини тахлил этишда фойдаланиш тавсия этилади.

Технологияни амалга ошириш тартиби:

- қатнашчиларга мавзуга оид бўлган яқиний хулоса ёки Ғоя таклиф этилади;
- ҳар бир иштирокчига ФСМУ технологиясининг босқичлари ёзилган қоғозларни тарқатилади;
- иштирокчиларнинг муносабатлари индивидуал ёки гуруҳий тартибда тақдимот қилинади.

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

ФСМУ таҳлили қатнашчиларда касбий-назарий билимларни амалий машқлар ва мавжуд тажрибалар асосида тезроқ ва муваффақиятли ўзлаштирилишига асос бўлади.

Намуна.

Фикр: *“Тизим атроф мууитдан ажралган, у билан яхлит таъсирлашувчи, бир-бири билан ўзаро боғланган элементлар мажмуаси бўлиб, тадқиқотлар объекти саналади”.*

Топширик: Мазкур фикрга нисбатан муносабатингизни ФСМУ оркали таҳлил килинг.

“Ассесмент” методи

Методнинг максади: мазкур метод таълим олувчиларнинг билим даражасини баҳолаш, назорат килиш, ўзлаштириш курсаткичи ва амалий куникмаларини текширишга йуналтирилган. Мазкур техника оркали таълим олувчиларнинг билиш фаолияти турли йўналишлар (тест, амалий куникмалар, муаммоли вазиятлар машқи, киёсий таҳлил, симптомларни аниқлаш) бўйича ташхис килинади ва баҳоланади.

Методни амалга ошириш тартиби:

“Ассесмент” лардан маъруза машғулотларида тингловчиларнинг мавжуд билим даражасини урганишда, янги маълумотларни баён килишда, амалий машғулотларда эса мавзу ёки маълумотларни ўзлаштириш даражасини баҳолаш, шунингдек, ўз-ўзини баҳолаш максадида индивидуал шаклда фойдаланиш тавсия этилади. Шунингдек, ўқитувчининг ижодий ёндашуви ҳамда ўқув максадларидан келиб чиқиб, ассесментга қушимча топширикларни киритиш мумкин.

Намуна. Ҳар бир катакдаги тўғри жавобни баҳолаш мумкин.



Тест

- 1. Тизим кандай сўздан олинган?
- A. modulus
- B. modulis
- C. model



Қиёсий таҳлил

- Оптнер, Квейд, Янг, SR, Голубков моделларини ўзига хос жihatларини ажратинг?



Тушунча таҳлили

- Механик тизим тушунчасини изоҳланг



Амалий қўникма

Тизимли таҳлилни амалга ошириш учун мавжуд таҳлил моделларида “SR-моделини қўллаш тартибини биласизми?

III. НАЗАРИЙ МАШҒУЛОТ МАТЕРИАЛЛАРИ

1-МАВЗУ. ФИЗИК КИМЁНИНГ ЗАМОНАВИЙ ТУШУНЧАЛАРИ ВА АСОСИЙ ЦОНУНЛАРИ

РЕЖА:

- I.1. Физик кимёнинг замонавий тушунчалари.
- I.2. Тадқиқотларда замонавий физик кимёвий усуллар.
- I.3. Квантокимёвий тасаввурларни такомиллаштириш муаммолари.

1.1. Физик кимёнинг замонавий тушунчалари

Термодинамик система моддий борликнинг хақиқий ёки хаёлий чегара сирт билан ажратилган макроскопик қисмидир. Термодинамика жуда кўп заррачалардан иборат бўлган системаларни урганади. Алоҳида молекулалар, атомлар ёки элементар заррачаларга нисбатан термодинамикани куллаб бўлмайди. Агар системанинг ташқи муҳит билан ҳеч қандай ўзаро таъсирланиши бўлмаса, бундай система изоляцияланган (ташқи муҳитдан ажратилган) дейилади. Агар чегарадан модда алмашилиши кўзатилса, унда система очик бўлади, акс холда, яъни ҳеч қандай модда чегара орқали ўтмаса, унда ёпик система дейилади. Изоляцияланган системадан фарқи равишда ёпик система ташқи муҳит билан энергия алмашилиши мумкин.

Агар система барча нуқталарда бир жинсли бўлса, уни гомоген дейилади, акс холда фазалар хақида сўз юритилади. Бир неча фазалардан тўзилган система гетероген дейилади. Системанинг бошқа қисмларидан сирт чегараси билан ажратилган гомоген системанинг бир жинсли гомоген материал қисмларнинг тупламига фаза дейилади.

Системани тавсифловчи физикавий ва кимёвий хоссаларнинг туплами системанинг ҳолатидир. Термодинамик система ҳолатининг термодинамик параметрлари (T, P, V, C, U, S ва бошқалар) билан тавсифланади. Термодинамиканинг асосий қонунларини тушуниш ва талқин қилишни таъминлайдиган умумий белгиларига қараб термодинамик параметрлар синфларга бирлаштирилган. Сон қийматлари жихатдан доимий кимёвий тарқибли сис-теманинг массасига пропорционал бўлган термодинамик параметрлар экстенсив параметрлар дейилади. Экстенсив параметрларга ҳажм (V), масса (m), электр зарядининг миқдори (Z), ички энергия (U), энтропия (S) ва бошқалар мисол бўлади. Сон қийматлари жихатидан системанинг массасига боғлиқ бўлмаган параметрлар интенсив параметрлар дейилади. Интенсив параметрларга босим, ҳарорат, электр зарядининг потенциали, солиштирма экстенсив катталиқлар (модданинг бирлик миқдори учун олинган) ҳамда барча умумлашган кучлар қиради. Умумлашган кучлар ва умумлашган координаталар ҳам термодинамик параметрлар бўлиб, механик куч (ёки босим), электр потенциали, кимёвий потенциал ва бошқалар умумлашган кучларга ва геометрик координата, ҳажм, заряд, маълум компонентнинг массаси умумлашган координаталарга

киради. Термодинамик параметр-ларнинг хаттоки биттасининг ўзгариши билан боғлиқ бўлган системадаги ҳар қандай ўзгариш термодинамик жараён дейилади. Агар параметрнинг ўзгариши фақат бопоангич ва охириги ҳолатларгагина боғлиқ бўлиб, жараённинг йулига боғлиқ бўлмаса, бундай параметр ҳолат функцияси дейилади.

Ҳарораг - термометрияда аникланадиган объект, уни бевосита ўлчаб бўлмайди, фақат иссиқроқ ёки совуқроқ жисм ҳақида тушунча ҳосил қилиш мумкин. Ҳарорат система заррачаларининг уртача кинетик энергияси бўлиб, жисм қанчалик иситилганлигининг улчовидир. Уни ҳароратга боғлиқ бўлган бошқа физикавий параметрларнинг сон қийматлари бўйича аникланади, бу эса, юқорида таъкидлаганимиздек, эмпирик ҳарорат шкалаларини тўзишнинг асоси қилиб олингандир.

Иссиқлик - модданинг ҳарорати, массаси ва табиатига боғлиқ бўлган қатталиқ бўлиб, алоҳида заррачанинг кинетик энергиясини белгилайди. Системага иссиқлик берилганда, молекулаларнинг уртача кинетик энергияси ортиши ҳисобига, системанинг ҳарорати ортади. Демак иссиқлик энергия ўзатишнинг бир туридир. Системага берилган иссиқлик ҳар доим ҳам ҳароратни оширмайди. Масалан, мўз суюкланаётганда ёки сув қайнаётганда системага иссиқлик бериш ҳароратни ўзгартирмайди ва жараён доимий ҳароратда боради, бунда системадаги молекулаларнинг уртача кинетик энергияси ўзгармасдан фақат потенциал энергияси ортади. Ушбу иссиқлик мўзнинг кристалл панжарасини бўзишга ёки сувни буғлантириш жараёнига сарфланади (эски адабиётларда “яширин иссиқлик” деб аталган).

Иш - бир системадан иккинчи системага энергия ўзатишнинг яна бир тури бўлиб, бунда иш бажарилаётган системанинг ички энергияси камаяди, таъсир қилинаётган системанинг энергияси эса, бажарилган ишга мос равишда ортади. Иш ва иссиқлик ўзаро эквивалентдир. Иссиқликнинг улчов бирлиги калория ва ишнинг улчов бирлиги жоуль деб қабул қилинган. $1 \text{ кал.} = 4,1875 \text{ Ж}$ тенг бўлиб, иссиқликнинг механик эквиваленти дейилади.

Ички энергия - жисм барча заррачаларининг бир-бири билан ўзаро таъсирлашиш потенциал энергияси ва алоҳида заррачалар ҳаракатининг кинетик энергиялари й^ндисидан ташкил топган, яъни молекулаларнинг илгариланма ва айланма ҳаракати энергияси, молекулани ташкил қилган атом ва атом гуруҳларининг ичкимолекуляр тебранма ҳаракати энергияси, атомлардаги электронларнинг айланиш энергияси, атом ядроларидаги энергия, молекулалараро ўзаро таъсирлашиш энергияси ва микрозаррачаларга тегишли бўлган бошқа турдаги энергиялардан иборатдир. Ички энергия система энергиясининг умумий захираси бўлиб, унинг таркибига тулик, бир бутун системанинг кинетик энергияси ва уни ҳолатининг потенциал энергияси қирмайди. Жисм ички энергиясининг абсолют қиймати маълум эмас, уни тўғридан-тўғри улчаш ҳам мумкин эмас. Система энергиясини бир бутунлигича бевосита улчайдиган ҳеч 14

кандай усуллар мавжуд эмас. Аммо кимёвий термодинамикани кимёвий ходисаларни урганишга қўллашда система бир ҳолатдан иккинчисига утаётгандаги ички энергиянинг ўзгаришини билмок кифоядир. Иш ёки ҳар кандай куринишдаги энергия интенсивлик ва экстенсивлик факторларининг купайтмаси сифатида ифодаланади.

Иссиклик сигими - системанинг ҳароратини бир градусга кутариш учун талаб килинган иссиклик микдори бўлиб, у системага берилган иссикликнинг ҳарорат ўзгариши нисбатига тенг. Иссиклик сигими тушунчасининг киритилиши термодинамика тарихида энг катта ютуқлардан бири бўлган.

Босим - бирлик сирт юзасига таъсир килувчи куч бўлиб, турли бирликларда ифодаланади: *Паскаль*, n/m^2 , *бар* ва *мм сим.уст.* Бунда доимо система босимининг атмосфера босими билан фарқи эмас, балки абсолют босим курсатилади.

Термодинамик система кандайдир бошлангич ҳолатдан чикиб, катор ўзгаришларга учрагандан сунг яна аввалги ҳолатига кайтадиган жараён айланма ёки циклик жараён дейилади. Бундай жараёнда ҳар кандай ҳолат параметрларининг ўзгариши нолга тенгдир. Жараённинг бориши шароитларига караб изобарик, изотермик, изохорик, адиабатик жараёнлар бир-бири-дан фаркланади, уларда мос равишда босим, ҳарорат, ҳажм ёки энтропиялар ўзгармас бўлади. Адиабатик шароитда система ташки мухит билан иссиклик алмашмаслиги сабабли, термодинамиканинг иккинчи конунидан энтропия-нинг ўзгармас бўлиши келиб чиқади.

Атроф мухитда ҳеч кандай ўзгаришларсиз системанинг бошлангич ҳолатга кайтиш имкониятини берувчи жараён кайтар (мувозанат) жараён дейилади. Хоссалари (ҳарорат, босим, таркиб, электр потенциали) вақт утиши билан ўз-ўзидан ўзгармайдиган ва алоҳида фазаларнинг барча нукталарида бир хил кийматга эга бўлган системанинг ҳолатлари кайтар жараёнлар термодинамикасида куриб чикилади. Системанинг бундай ҳолатлари мувозанат ҳолатлар дейилади. Мувозанат жараёнда система мувозанат ҳолатларнинг ўзлуксиз каторидан утади ва квазистатик жараён деб ҳам аталади.

Ҳарорат, босим ва фазаларнинг ички таркиби тенг таксимланмаган ва вақт утиши билан ўзгарувчан бўлган ҳолатлар номувозанат ҳолатлар дейилади. Улар кайтмас (номувозанат) жараёнлар термодинамикасида куриб чикилади ва унга термодинамиканинг асосий конунларидан ташқари катор кушимча постулатлар киритилади. Жараённинг термодинамик жихатдан кайтар ёки кайтмаслигини кимёвий реакцияларнинг кайтарлиги ёки кайтмаслиги тушунчалари билан чалкаштирмаслик керак. Кимёда ушбу атамалар тўғри ва тесқари йўналишларда бориши мумкин бўлган ҳар кандай реакцияларга кулланиши мумкин бўлиб, бунда системанинг бошлангич ҳолатга кайтиб келишида атроф мухитдаги ўзгаришлар эътиборга олинмайди.

1.2. Тадқиқотларда замонавий физик кимёвий усуллар

Термодинамика физик, техник ва кимёвий термодинамикаларга бўлинади. Термодинамика иссиқлик билан ишни ўзаро утиш ходисаларини ифодалайдиган макроскопик назариядир. Термодинамикада қуриладиган макроскопик системаларнинг муҳим томони шундан иборатки, уларнинг энергиясини бевосита ўлчаб бўлмайди, фақат система алоҳида заррачалари (атом, молекула, ион) энергиясининг ўзгаришини улчаш имконияти бор. Макроскопик система энергиясининг ўзгариши иссиқлик ёки иш қуринишида аниқланади. Аввал иссиқлик ва иш бир-биридан мустақил равишда қуриб чиқилар эди. Фақат XIX асрнинг урталаридагина макроскопик системада ички энергиянинг қандайдир физик катталиқ сифатида мавжуд эканлигини урнатишга муваффақ бўлинди. Бунинг учун эса, аввал номаълум бўлган табиат қонуни - термодинамиканинг биринчи қонуни очиш талаб қилинди. Кейинчалик бошқа ўлчаб бўлмайдиган катталиқлардан (энтропия, кимёвий потенциал) фойдаланиш зарурати туғилди. Бундай ўлчаб бўлмайдиган катталиқларнинг термодинамиканинг математик аппаратида кенг қулланилиши термодинамика фанининг ўзига хос томони бўлиб, уни урганишни жуда ҳам қийинлаштиради. Аммо, ҳар бир ўлчаб бўлмайдиган катталиқ термодинамикада улчанадиган катталиқларнинг функциялари сифатида аниқ белгиланган ва термодинамиканинг барча ҳулосаларини тажрибада текшириш мумкин. Система хоссаларини ифодалаш учун махсус термодинамик ўзгарувчилардан ёки термодинамик параметрлардан фойдаланилади. Улар ёрдамида иссиқлик ва ишнинг ўзаро утишлари билан боғлиқ бўлган ходисалар физик катталиқлар орқали ифодаланади. Бўларнинг ҳаммаси макроскопик катталиқлар бўлиб, молекулалар катта гуруҳининг хоссаларини ифодалайди. Ушбу катталиқларнинг ҳаммасини бевосита ўлчаб бўлмайди.

Кимёвий термодинамиканинг вазифаси термодинамика қонунларини кимёвий ва физик-кимёвий ходисаларга қўллашдан иборат. Кимёвий термодинамика, ўз навбатида, классик (феноменологик) термодинамика, номувозанат жараёнларнинг термодинамикаси, статистик термодинамика бўлимларидан иборат. Термокимё ва кимёвий мувозанатлар ҳам кимёвий термодинамика таълимотининг асосий қисмларидир. Феноменологик термодинамикада термодинамиканинг назарий асослари баён қилинади ҳамда уларни физикавий муаммоларни ҳал қилишда қўллаш имкониятлари қуриб чиқилади. Статистик термодинамика ҳам аслида статистик физиканинг бир қисми бўлиб, спектрокимёвий маълумотлар ёрдамида турли моддаларнинг асосий термодинамик функцияларини ҳисоблаш усуллари ишлаб чиқилганлиги сабабли, кимёвий термодинамика учун аҳамиятлидир. У статистик механика қонунларига асосланган бўлиб, статистик усуллар ёрдамида ривожланади. Номувозанат жараёнларнинг термодинамикаси релятивистик термодинамикадан ҳам ёшроқ фан, лекин ҳозирдаёқ амалий аҳамият касб этмоқда. Қайтмас жараёнларнинг умумий термодинамикаси ҳозиргача яратилмаган, аммо айрим ташиш ходисалари учун барча саволларга жуда ҳам ишончли жавоблар олинганлиги қайтмас жараёнларнинг замонавий чизикли термодинамикасини ишлаб чиқиш имкониятини берди. Қайтмас чизикли 16 жараёнлар термодинамикаси классик термодинамика билан чизикли

конунларнинг умумлашувидир.

Термодинамика ўзининг барча жихатлари бўйича тула хаётий фандир. Термодинамиканинг ривожланишига фалсафа ва шишасозлик санъатидан тортиб назарий механика, иссиқлик техникаси, физика ва кимё каби фанларгача таъсир курсатган. Термодинамика табиатнинг иккита, назарий тарзда ишлаб чиқиш мумкин бўлмай, балки инсониятнинг куп асрлик тажрибасини умумлаштириш натижаси бўлган, умумий конунларини қўллашга асослангандир. Ушбу конунларнинг тўғрилиги табиатда уларни инкор этувчи жараёнларнинг йуклиги билан тасдиқланади. Термодинамикада бораётган жараёнларнинг механизмларини, уларни келтириб чиқараётган кучларнинг табиатини билиш шарт эмас. Бунда урганилаётган системанинг бир ҳолатдан бошқасига утиш йули эмас, балки бочыангич ва охириги ҳолатларигина ахамиятлидир. Шунинг учун классик термодинамикада жараёнларнинг тезликлари урганилмайди ва уни кимёвий кинетикага куллаб бўлмайди. Термодинамиканинг бундай чегараланганлиги, вақт утиши билан, албатта, йукотилади. Ҳозирги кунлардаёқ қайтмас жараёнлар термодинамикаси тезлик билан ривожланаётган соҳа бўлиб, кинетик масалаларни термодинамик нуқтаи назардан куриб чикмоқда.

Термодинамиканинг ривожланиш боскичларини билмасдан туриб, унинг ҳозирги замондаги ҳолатини ўзлаштириш жуда мураккабдир. Термодинамикани урганиш ҳарорат билан танишишдан бошланиши керак. Термометрлар ва термометрик шкалаларнинг яратилиш тарихини билиш ҳам термодинамикани тушунишда жуда муҳимдир.

Термодинамика фани ҳарорат, иссиқлик ва иссиқлик билан ишнинг бир-бирига айланиши ҳақидаги фандир: “термо” - иссиқлик, “динамис” - куч, иш. Кейинчалик “динамис” сўзида фақат “куч” тушунчаси сақланиб қолган ва шунинг учун термодинамика сўзи билан унинг мазмуни орасида қарама-қаршилиқ вужудга келган. “Термодинамика” атамасини биринчи бор 1854 йили Томсон таклиф қилган. “Динамика” сўзининг ишлатилиши номувозанат ҳолатларни кўз олдимизга келтиради, аммо бунда термодинамика билан бутунлай таниш бўлмаган одамгина қалғиши мумкин. Фанга “термодинамика”нинг урнига “термостатика” атамасини киритиш таклифлари ҳам бўлган, лекин ушбу таклифлар қабўл қилинмасдан қолиб кетди. Бу ерда “динамика” сўзи ҳаракатдаги системаларни урганишни билдирмайди, балки жараён натижасида система бир мувозанат ҳолатдан иккинчисига ўтганда уни термодинамик параметрларининг ўзгаришини, турли жараёнларда бажарилган иш, иссиқлик ва ички энергиянинг ўзгаришини, яъни системадаги энергия балансини курсатади. Бундан ташқари, термодинамика жараённинг йўналишини, бориш-бормаслигини ҳам курсатиб беради.

Ҳароратни тушуниш манбаи - иссиқликни “сезиш”дир. Иссиқликни “сезиш” орқали аниқлаш одамни алдаб қуйиши мумкин, деган фикрлар нотўғри эканлигини қуйидаги тажрибадан билишимиз мумкин. Бир қулимизни иссиқ сувли, иккинчисини совуқ сувли идишга тикайлик, сунгра иккала қулимизни иссиқ ва совуқ сувлар аралаштириб юборилган идишга тикайлик. Биринчи 17 қулимиз учун сув совуқ туюлса, иккинчиси учун иссиқ бўлиб туюлади. Ушбу тажриба ҳақида фикр юритган буюк А.Эйнштейн иссиқлик

туЙҒуларимизнинг ишончсизлиги ҳақидаги фикрни айтган. Аммо, тажрибанинг нотўғри куйилганлигини шундай катта олим ҳам назарга олмаган экан. Учта идишдаги сув билан утказилган тажрибада иккала кулимизда, албатта, турлича иссиқлик туйғулари бўлади. Лекин ҳароратни улчаш ёки у ҳақида фикр юритиш учун тажрибани бундай ўтказиш мутлақо нотўғридир. Мазкур тажрибанинг хатоси нимада? Ҳароратни термометр ёрдамида улчаганимизда ҳам термометрдаги суёқлик ҳаракатдан тухтагунча кутиб туришимиз шарт. Шунда иккала термометр ҳам учинчи идишдаги сувнинг ҳароратини бир хилда курсатади. Термометрда ҳароратни улчаётганимизда қўллашимиз зарур бўлган тартибни кулимиз орқали тажриба килаётганимизда ҳам татбиқ қилишимиз шартдир.

Биринчи термометрни италиялик олим Г. Галилей яратган бўлиб, уни термоскоп деб атаган ва унда термометрик модда сифатида ҳаво олинган. Термометрик шкала ҳали уйлаб топилмагани сабабли, бир ҳароратни иккинчисига солиштириш услубидан фойдаланилган. Кейинроқ Г. Галилей шогирдлари билан биргаликда ҳозирги термометрларга ухшаш термометрни яратди ва термометрик шкала тўзиш учун иккита доимий нуқталарни таклиф этди: куйи нуқта сифатида қорнинг ва юқори нуқта сифатида ҳайвонлар танасининг ҳароратларини. Фаренгейт томонидан киритилган термометрда (1714) куйи нуқта сифатида мўз, тўз ва новшадилларнинг аралашмаси олинган ва ушбу ҳарорат сунъий равишда эришиш мумкин бўлган энг куйи ҳарорат, деб ҳисобланган ва ноль сифатида кабул қилинган. Юқори доимий нуқта сифатида одам танасининг ҳарорати олинган бўлиб, уни Фаренгейт 12 деб белгилади. Иккита доимий нуқталар орқали 12 та тенг қисмларга бўлинган ва худди шундай тенг бўлимлар доимий нуқталарнинг икки тарафига ҳам белгиланган. Кейинчалик, ҳар бир градуснинг қийматини қулайроқ қилиш мақсадида, ушбу сонлар 8 га қупайтирилган. Шундан сунг, янги шкала бўйича сувнинг мўзлаш ҳарорати $32^{\circ}F$ га ($0^{\circ}C$), қайнаш ҳарорати эса, $212^{\circ}F$ га ($100^{\circ}C$) тенг бўлди: $1F = 5/9C$ ва Фаренгейтдан Цельсийга ўтиш $C = 5/9 (F - 32)$ муносабат орқали амалга оширилади.

Жуда муҳим хулосаларга келтирган тадқиқотларни 1817 йилда Дюлонг ва Пти амалга оширганлар. Улар термометрик модда сифатида ҳаво, симоб, темир, мис ва шишаларни қуллаб, термометрик модданинг ҳажми юздан бир қисмга ошишини [ушбу модда суёқланаётган мўз билан (ҳамма моддалар учун 0°) ва атмосфера босими остидаги қайнаётган сув билан (ҳамма моддалар учун 100°) термик мувозанатга келган шароитларда], термометрик шкаланинг бир градуси билан солиштирганлар. Турли термометрик моддалар солинган термометрлар қандайдир система билан термик мувозанат шароитида бир хил ҳолатнинг ўзида турли ҳароратларни курсатди. Демак, термометрик шкалани тўзишнинг принципи бир хил бўлган тақдирда ҳам ҳароратнинг сон қиймати термометрик моддага боғлиқ. Фақат газ термометрларининг курсатиши газнинг табиатига деярли боғлиқ эмас.

Ҳозирги термометрларнинг қупида термометрик суёқлик сифатида симоб ишлатилади. Шкала нормал босимдаги сувнинг мўзлаш ва қайнаш 18

хароратлари бўйича белгиланади. Фаренгейтнинг замонавий термометрларида одам танасининг ҳарорати (огизда улчанган) 96° ни эмас, балки $98,6^\circ$ ни ташкил қилади. Илмий тадқиқотларда ишлатилаётган замонавий термометр швед олими Цельсий (1742) томонидан яратилган. Унда доимий нукталар сифатида 1 атм босим остидаги сувнинг мўзлаш (0°) ва кайнаш (100°) ҳароратлари олинган. Шунинг учун эски халқаро шкала - Цельсий шкаласи юз градусли шкала дейилади. Хозирги кунда иккинчи ҳароратлар шкаласи ҳам амалиётда қулланилади: 1954 йилда таклиф қилинган ҳароратларнинг абсолют термодинамик шкаласи бўйича асосий репер (таянч) нукта сифатида сувнинг учламчи нуктаси олинган ва у аниқ $273,1600\text{K}$ га тенг деб белгиланган. Шундай қилиб, замонавий ҳарорат шкаласи битта доимий нуктага асосланган (иккинчи нукта абсолют нолдир). Биргина репер нуктага асосланган ҳарорат шкаласининг принципиал афзаллигини биринчи бўлиб Томсон (Кельвин) 1854 йилда айтган ва бу фикрнинг тўғрилиги фақат 100 йилдан кейингина тан олинган. Шу сабабли, ҳароратларнинг абсолют термодинамик шкаласи Кельвин шкаласи дейилади. Цельсий шкаласининг 0°C градуси Кельвин бўйича аниқ $273,15\text{K}$ га мос келади. Кельвин шкаласининг ҳар бир градуси абсолют нолдан сувнинг учламчи нуктасигача бўлган ҳароратлар интервалининг $1/273,15$ қисмини ташкил қилади. Энг янги тадқиқотларнинг курсатишича, ҳароратларнинг абсолют термодинамик шкаласи бўйича сувнинг нормал кайнаш ҳарорати $373,148\text{K}$ га, Цельсий шкаласининг ноль нуктаси билан сувнинг нормал кайнаш ҳарорати орасидаги интервал эса, аниқ 100K га эмас, балки $99,998\text{K}$ га тенг. Термодинамиканинг иккинчи қонуни асосида келтириб чиқарилган термодинамик шкала ва идеал газнинг ҳароратлар шкаласи бир-бири билан мос келишини курсатиб бериш мумкин. Демак, идеал газларнинг хоссаларига боғламаган ҳолда, улар асосидаги ҳарорат шкаласидан фойдаланиш мумкин.

Хозир қулланилаётган термометрларни сошлаш стандарт газ термометрлари ёрдамида амалга оширилади, чунки водород ва гелий газлари кенг ҳароратлар оралотида идеал газ қонунларига буйсинади. Бу иккита ҳароратлар шкаласи бир-биридан мураккаб равишда аниқланган бўлиб, 1 атм босим остидаги мўзнинг суюқланиш ва сувнинг кайнаш ҳароратлари оралисида Кельвин шкаласидаги $T\text{K}$ билан Цельсий шкаласидаги $t^\circ\text{C}$ орасидаги боғлиқлик $T = 273,15 + t$ тенглама орқали катта аниқликда ифодаланади. Ушбу тенглама Шарль ва Гей-Люссак қонунининг $V = V^\circ (1+at)$ тенгласига эквивалентдир (бу тенгламада $a=1/273$). Термометрик модда сифатида идеал газларни қуллаб, термометрик шкалани тўзиш имконияти бўлганлигининг аҳамияти жуда каттадир. Аслида идеал газларнинг қонунларидан абсолют ноль ҳароратнинг мавжудлиги хақидаги тушунча пайдо бўлган, бу эса абсолют ҳарорат хақидаги тушунчанинг киритилишига олиб келган. Гей-Люссак газларнинг термик кенгайиш қонунини очаётганда ҳароратни улчашда Цельсий шкаласи симоб термометридан фойдаланган. Юқори ҳароратларда симоб ва газ термометрларининг курсаткичлари орасидаги фарқ ортиб, Гей-Люссак қонуни тобора тахминий бўлиб боради.

Термометрнинг яратилиши термик мувозанат хақидаги қонуннинг кашф

килинишига олиб келди. Термик мувозанат хакидаги конун термодинамиканинг нолинчи конунидир. Ҳароратни термометрлар ёрдамида улчаш ушбу конуннинг кулланишига бир мисолдир.

Термометрик параметр сифатида ҳароратга боғлиқ бўлган ҳар қандай физикавий катталиқ олинмайди. Бунинг учун танланган функция ўзлуксиз, олинган натижалар қайта такрорланувчан ва улчаш учун қулай бўлиши керак. Бундай функциялар сифатида доимий босимдаги жисмнинг ҳажми, доимий ҳажмдаги жисмнинг босими, электр утказувчанлик, термоэлектр юритувчи куч каби параметрлар олинади. Доимий ҳароратнинг эталони, яъни репер нукталар сифатида фазавий утиш ҳароратларидан фойдаланилади. Ҳароратларнинг ҳар қандай эмпирик шкаласини тўзиш учун қуйидаги шартлардан фойдаланилади: градуснинг улчами иккита репер ҳарорат нукталари орасидаги фарқнинг киймати бўйича танланади; эмпирик шкалаларда ноль ҳароратнинг ҳолати ихтиёрийдир; ушбу ҳароратлар интервалида термометрик функция чизикли деб қабул қилинади. Аммо термометрик функцияларнинг қупчилиги чизикли эмас, шу сабабли назарий термодинамикада ҳароратларнинг эмпирик шкаласи кулланилмайди.

Назарий тарзда аниқланган (ёки абсолют) ҳар қандай термометрик фойдаланиб, объектив физикавий ҳарорат шкаласини тўзиш функциядан мумкин. Бундай мақсад учун термодинамикада идеал газ ҳолати тенгламаси кулланилади:

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

Агар p , V ва n тажрибадан маълум бўлса, ушбу шароитлар учун T ни ҳисоблаш осон. Лекин ҳеч бир реал газ ушбу тенглама орқали аниқ ифодаланмайди. Тенглама фақат босим нолга интилган чегаравий ҳолат учунгина бажарилади:

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

Бунда pV катталиқнинг ўзи ҳароратдан чизиксиз ва бир текис бўлмаган равишда боғланган бўлиши мумкин. Кичик босимларга экстраполяция қилиш эса, жуда оғир тажрибавий масаладир. Шунинг учун газ термометрининг шкаласи бўйича ҳароратни аниқлаш анча мураккаб иш бўлиб, бундай тажрибаларни эталон учун қабул қилинган фазавий утиш репер нукталарининг абсолют ҳароратларини урнатиш учунгина утказилади. Оралиқ ҳароратлар, одатда, эмпирик термометрик усулларда аниқланади.

1954 йилда қабул қилинган термодинамик шкала ҳозирги босқичда ҳароратларнинг абсолют шкаласига энг аниқ яқинлашишдир. (I.2) тенгламадан бошқа маълумотларни ишлатиш зарурияти $(pV)_{p \rightarrow 0}$ нинг чегаравий кийматини тажрибавий аниқлаш ҳатолиги билан боғлиқ. Бундай тажрибаларнинг аниқлиги ўзлуксиз ортиб бормокда, бу эса улчанаётган ҳароратларнинг кийматига доимо аниқлик киритиб боришни талаб қилади. Репер ҳароратлари сон кийматларининг бундай ўзгарувчанлигини олдини олиш учун репер нукталардан бирининг кийматини доимий деб қабул қилишга қарор қилинди. Бундай нукта сифатида сувнинг учламчи нуктаси ҳароратидан фойдаланилди. Газ термометри билан ишлаш аниқлиги ортиб боришига қараб бошқа барча репер нукталари ҳароратларининг сон кийматлари ўзлуксиз ўзгартирилмокда. 1968 йилда ҳароратларнинг эталон нукталари сифатида водороднинг учламчи нуктасидан бошлаб олтиннинг суюқланиш ҳароратигача бўлган ораликни ўз

ичига олувчи ун иккита бошка репер нукталаридан фойдаланиш тавсия килинган.

Ҳароратни физикавий катталиқ сифатида аниқлаш турли жараёнлар учун иссиқлик ва ишларни аниқлаш билан боғлиқ. Модданинг турли фазавий ҳолатлардаги индивидуал хоссаларини ҳолат тенгламаси деб аталувчи $p(V,T)$ функциянинг қуриниши белгилайди. Ҳозирги кунда жуда қуп, турли қуринишдаги ҳолат тенгламалари қулланилади. Газлар учун (I.1) тенглама бочыангичдир.

1.3. Квантоқимёвий тасаввурларни такомиллаштириш муаммолари.

Системанинг барча термодинамик параметрларини ўзаро боғлаб турувчи биргина умумий дифференциал тенгламадан келиб чиқадиган натижалар тахлили термодинамиканинг математик аппарати ёрдамида амалга оширилади. Бу тенглама Гиббснинг фундаментал тенгламаси деб аталади. Аммо, ушбу умумий тенгламани ёзиш учун, авваламбор, тажрибада ўлчаб бўлмайдиган иккита жуда ҳам муҳим катталиқ - энергия ва энтропия тушунчаларини қиритишимиз шарт. Буни термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонунлари ёрдамида амалга оширишимиз мумкин. Назарияни тўзиш учун термодинамиканинг қонунларидан ташқари, қушимча исботларсиз, априори равишда қабўл қилинадиган қатор фаразлардан фойдаланилади. Авваламбор системанинг термодинамик мувозанати ҳақидаги постулат қиритилади. Ушбу постулат бўйича системанинг ташқи параметрлари вақт утиши билан ўзгармаса, мувозанат ўз-ўзидан бўзилмайдиган ҳолатга келади. Ушбу ҳолатни стационар (вақтга боғлиқ бўлмаган, лекин номувозанат) дейилади. Классик термодинамика фақат мувозанат ҳолатидаги системаларни урганади. Стационар системаларнинг номувозанат (қайтмас) жараёнлар термодинамикаси усулларида ифодаланади. Иккинчи постулат ҳароратнинг мавжудлиги ёки термик мувозанат ҳақидаги постулат бўлиб, юқорида таъкидлаганимиздек, уни термодинамиканинг нолинчи қонуни ҳам дейилади. Термик мувозанатда бўлган системалар ўзаро иссиқлик алмашмайдилар ва системанинг умумлашган қучлари ўзаро тенг бўлади. Ушбу постулат бўйича ҳароратни иссиқлик алмашиниш жараёнлари учун умумлашган қуч сифатида қиритишимиз мумкин. Ниҳоят, урганилаётган системанинг барча хоссалари ташқи параметрлар, ҳарорат ва система тарқибининг бир қийматли функциясидир.

Системанинг асосий параметрлари бевосита тажрибада аниқланадиган параметрлардир. Бўлар босим (бирлик юзага таъсир қилувчи қуч), ҳарорат (системадаги молекулалар иссиқлик ҳаракати жадаллигининг улқови) ва моляр ҳажмлар ҳамда чин эритмаларда асосий параметрларга қонцентрация ҳам қиради. Қолган параметрлар асосий параметрларнинг функциялари ҳисобланади. Системанинг параметрлари ҳолат тенгламалари орқали ўзаро боғланган бўлиб, физикавий қимёнинг асосий вазифаларидан бири системанинг ҳолат тенгламаларини топишдан иборатдир. Ушбу муаммо ҳал бўлганда эди, ҳар қандай системи термодинамик ифодалаш масаласи ечилган бўларди. Системанинг ҳолат тенгламасини қелтириб чиқариш учун

уни ташкил қилган заррачалар орасидаги ўзаро таъсир кучларини билиш шартдир. Хозирча ҳолат тенгламасининг аниқ қуриниши фақат идеал газлар учун маълум (I.1). Агар ҳолат тенгламаси маълум бўлса, индивидуал модданинг хоссаларини ифодалаш учун иккита параметрнинг қийматларини билиш кифоя қилади, учинчисини ҳолат тенгламасидан ҳисобласа бўлади. Системанинг параметрлари система ушбу ҳолатга қандай йул билан келганига боғлиқ бўлмаганлиги сабабли, ушбу катталикларнинг чексиз кичик ўзгариши dz тулик дифференциалдир (қолган иккита параметрларнинг чексиз кичик ўзгаришлари бўйича). Ушбу хусусият термодинамикага тулик дифференциаллар хоссаларига асосланган математик аппаратни беради. Тулик дифференциалларнинг кейинги муҳокамаларда кенг ишлатиладиган айрим хоссаларини қуриб чиқамиз. Қуйидаги

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

функция тулик дифференциал бўлсин. Унда

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

бўлади. (I. 4) дан $A = (dz/dx)_y$ ва $B = (dz/dy)_x$ ёки $(dA/dy)_x = d^2z/dx dy$ ва $(dB/dx)_y = d^2z/dy dx$.

Ҳосиланинг қиймати дифференциаллаш тартибига боғлиқ бўлмаганлиги сабабли

$$(dA/dy)_x = (dB/dx)_y \quad (I.5)$$

Ушбу хосса термодинамикада кенг қулланилади. (I. 4) тенгламани қуриб чиқамиз. Агар $z = const$ бўлса, унда $dz = 0$ ва (I. 4) тенгламадан:

$$(dz/dx)_y(dx)_z + (dz/dy)_x(dy)_z = 0 \quad (I.6)$$

ёки dy га бўлиб юборсак

$$(dz/dx)_y (dx/dy)_z + (dz/dy)_x = 0, \text{ бундан } -(dz/dy)_x = (dz/dx)_y(dx/dy)_z$$

Юқоридагини $(dy/dz)_x$ га қупайтурсак

$$(dz/dx)_y(dy/dz)_x(dx/dy)_z = -1 \quad (I.7)$$

ни оламиз, яъни айлана бўйича олинган учта хусусий ҳосилаларнинг қупайтмаси доимо -1 га тенг. Тулик дифференциалларнинг бошқа хоссаларидан қуйидагилари

$$\int_1^2 dz = z_2 - z_1 = z(X_2, y_2) - z(x_1, y_1) \quad (I.8)$$

ҳам ишлатилади, яъни (I. 8) даги интеграл жараён бораётган йулга боғлиқ бўлмасдан, системанинг фақат бопоангич ва охириги ҳолатлари билан белгиланади. Бунинг аксини ҳам қурсатиш осон. Агар интегралнинг қиймати йулга боғлиқ бўлмаса, у ҳолда интеграл остидаги катталик тулик дифференциал бўлади. (I.8) тенгламадан $\int^{dz=0} dz = 0$ эканлиги келиб чиқади, яъни тулик дифференциалдан ёпик айлана бўйича олинган интеграл нолга тенгдир. Барча мана шу хоссалар термодинамик системаларнинг параметрларига тавсифли бўлиб, келгусида қулланилади.

Назорат саволлари:

1. Кимёвий термодинамиканинг асосий вазифалари нимадан иборат?
2. Термодинамиканинг қулланилиш чегаралари қандай ?
3. Термодинамикада қандай математик аппарат қулланилади?
4. Иссиклик билан ҳарорат тушунчалари орасида қандай фарқ бор ?

5. Ички энергия деганда нимани тушунасиз ?
6. Термодинамиканинг нолинчи конунини тушунтиринг.
7. Термодинамиканинг биринчи конуни нимани ургатади? Унинг кандай таърифлари бор?
8. Система холатининг чексиз кичик ўзгаришлари ва охирги ўзгариши учун термодинамика 1-конунининг ифодаларини келтиринг.
9. Изоляцияланган системада водороднинг ёниш реакцияси натижасида суюк сув ҳосил бўлсин. Системанинг ички энергияси ва энтальпияси кандай ўзгаради?
10. Термодинамиканинг 1-конунига биноан иссиқлик жараёнининг функцияси. Гесс конуни эса кимёвий реакциянинг иссиқлик эффекти жараёнининг йулига боғлиқ эмас, дейди. Ушбу карама-каршилиқни тушунтиринг.
11. Берилган термодинамик системанинг энтальпияси ва ички энергияси кандай муносабатда эканлигини курсатувчи формулани ёзинг. Кимёвий реакция учун бу муносабат кандай бўлади?
12. Индивидуал модданинг ички энергияси ёки энтальпияси ҳароратдан кандай боғланган? Ушбу боғланишларнинг математик ифодасини ёзинг.
13. Идеал газ учун C_p ва C_v орасидаги боғланиш кандай?
14. Х, олат тенгламалари деганда нимани тушунасиз?
15. Термик коэффициентларнинг маъноси нима?
16. Калорик коэффициентлар нимани тушунтиради?
17. Термик ва калорик коэффициентлар орасида кандай боғлиқлик бор?

2-МАВЗУ. КИМЁВИЙ ЖАРАЁНЛАРНИ НАЗАРИЙ ЖИХАТДАН БОШҚАРИШДА ЭРИШИЛГАН ЮТУҚЛАР

РЕЖА:

- 2.1. Кимёвий жараёнининг ўз-ўзича бориш имконияти ва йўналиши.
- 2.2. Кимёвий термодинамика.
- 2.1. Кимёвий жараёнининг ўз-ўзича бориш имконияти ва йўналиши

Табиатда ўз-ўзидан боровчи жараёнларнинг йўналиши конуниятларини термодинамиканинг иккинчи конуни курсатиб беради. Термодинамиканинг биринчи конуни системада турли энергияларнинг эквивалентлигини ҳамда система кабул қилаётган ёки бераётган иссиқлик, бажарилаётган иш ва ички энергиянинг ўзгариши орасидаги боғланишларни курсатиб, ҳар кандай жараёнларнинг энергетик балансини урнатсада, бу жараёнларнинг ўз-ўзидан бориши мумкинлиги ва йўналиши ҳақида ҳеч кандай маълумот бермайди. Термодинамиканинг биринчи конунига биноан иссиқликнинг иссиқ жисмдан совуқ жисмга ва аксинча утиш имконияти бир хилдир. Аммо табиатда ҳақиқатдан ҳам боровчи реал жараёнлар маълум йўналишга эга эканлиги бизларга аён. Масалан, иссиқлик иссиқ жисмдан совуқка ўз-ўзидан утади, суюқлик баландликдан қуйига оқади, газ юқорирок босимдан камроқка утади, системада доимо концентрацияларнинг тенглашиши (диффузия) кўзатилади ва

етарли даражадаги катта системаларда¹ борувчи реал жараёнларда ҳеч канон тескари жараён ўз-ўзидан бормайди. Барча реал жараёнлар номувозанат (кайтмас)дир. Улар юкори, айрим ҳолларда катта тезликларда боради, бунда номувозанат ҳолатдаги система ўзгариб бориб, мувозанатга якинлашади. Мувозанат ҳолатда жараён тухтайди. Хамма номувозанат жараёнлар мувозанатга эришиш йўналишида ўз-ўзича, яъни ташки кучлар таъсирисиз боради. Тескари йўналишдаги жараёнлар системани мувозанатдан ўзоклаштиради ва уларнинг ташки кучлар таъсирисиз бориши мумкин эмаслиги аниқ. Системани мувозанат ҳолатга якинлаштирадиган ва атроф муҳитнинг таъсирисиз борадиган жараёнлар ўз-ўзидан борувчи, табиий ёки мусбат жараёнлар дейилади. Ташки таъсирларсиз ўз-ўзидан бора олмайдиган жараёнлар, табиий бўлмаган ёки манфий жараёнлар дейилади. Изоляцияланган системаларда, ташки таъсирлар умуман кўзда тутилмаганлиги сабабли, факат ўз-ўзидан борувчи (мусбат) жараёнлар кўзатилади.

Жараёнлар кайтар ва кайтмас бўлиши мумкин. Агар жараённи тўғри томонгагина эмас, балки тескари томонга ҳам олиб бориш мумкин бўлса ва бунда система ҳам атроф муҳит ҳам ўзининг илгариги ҳолатига кайтиб келса, бундай жараён кайтар жараён дейилади. Жараён содир бўлгандан кейин системани ва атроф муҳитни бир вақтнинг ўзида аввалги ҳолатига кайтариш мумкин бўлмаган жараёнлар кайтмас дейилади. Кайтмас жараёнда системани аввалги ҳолатга кайтариш мумкин, лекин атроф муҳитда кандайдир ўзгаришлар қолади (масалан, атроф муҳитда жисмларнинг энергияси ўзгаради).

Жараённинг кайтар ёки кайтмаслиги ушбу жараённи ўтказиш шароитлари ва усуллари билан белгиланади. Масалан, идишнинг бир кисмига маълум миқдорда газ юборилган, иккинчи кисмида эса, юкори вакуум ҳосил қилинган бўлсин. Тусикни бир онда олиб ташласак, газ “бушликка” кенгаяди. Ушбу жараён кайтмас, чунки тескари жараённи ўтказиш учун (газни сиқиш учун) иш талаб қилинади, ишни эса атроф муҳит энергиясининг ўзгариши ҳисобига олиш мумкин.

Худди шу газнинг кенгайиш жараёнини кайтар олиб бориш мумкин: агар газни поршень тагига жойлаб, поршенга берилган босимни камайтириш йули билан газни кенгайтирсак ва бунда ҳар бир ондаги поршенга берилаётган ташки босим газнинг босимидан чексиз кичик миқдорга кичик бўлсин. Агар поршень инерцияга эга бўлмаса ва ишқаланишсиз ҳаракатланса, жараён кайтар бўлади. Поршень ҳаракатланаётганда кенгаётган газ маълум иш бажаради. Агар ушбу ишни йининса (масалан, пружина сиқилса), унда йининган энергия тескари жараёнга (газни сиқишга) аниқ етиши керак. Кайтар жараёнда бажарилаётган иш энг катта бўлади ва у максимал иш дейилади.

Шундай қилиб, кайтар жараённи тескари йўналишда боришга мажбур қилиш мумкин, бунда кандайдир мустақил ўзгарувчини (масалан, босимни) чексиз кичик кийматга ўзгартирилади. Кайтар жараёнлар реал жараёнларнинг идеаллаштирилишидир. Амалда унга якинлашиш мумкин, лекин етишиш

¹ Термодинамиканинг иккинчи қонунини кам сонли заррачалардан иборат системаларга қўллаш мумкин эмас, чунки у статистик хусусиятга эга.

мумкин эмас, чунки, масалан, вазнга эга бўлмаган ва ишқаланишсиз ишлайдиган поршенни яратиб бўлмайди. Максимал иш факат кайтар жараёнда ҳосил бўлади. Бунинг маъноси шуки, система канчалик мувозанатга якин бўлса, шунчалик катта иш олиш мумкин. Бунда ушбу ўзгариш канчалик кайтарликка якин бўлса, иш шунчалик секин ишлаб чиқилади, чунки кайтар кенгайиш чексиз секин боради, лекин максимал микдорда иш бажарилади.

Агар иссик ва совук жисмлар туташтирилса, унда иссиклик иссик жисмдан совукка утади. Ушбу жараён термик мувозанат урнатилгунча, яъни иккала жисм ҳароратлари тенглашгунча боради ва у кайтмасдир. Водород билан кислород орасидаги кимёвий реакция, уни оддий усулда, масалан, аралашмани учкун билан портлатиш йули билан утказилса, кайтмас бўлади. Аммо ушбу реакция кайтар ишлайдиган электрокимёвий элементда олиб борилса, кайтар бўлади.

Айрим жараёнлар ҳақиқий кайтмас бўлади. Уларни ҳеч қандай йул билан кайтар ўтказиш мумкин эмас. Бу шундай жараёнларки, уларнинг боришида бирдан-бир натижа ишнинг иссикликка айланишидир: каттик сиртларнинг механик ишқаланиши, суюклик ва газлардаги ички ишқаланиш, иссиклик

энергиянинг диссипацияси, яъни энергиянинг сочилиши дейилади.

утказувчанлик ва бошқалар.

Ҳар қандай кайтмас жараёнларда системадаги босим, ҳарорат, концентрация ва бошқа интенсив параметрларнинг тенглашуви содир бўлади, яъни энергия ва модда тенгрок тақсимланишга интилади. Бундай жараёнлар якинлаштириш йўналишида боради. Бундан ташқари, ушбу жараёнлар иссиклик ўзатилиши ёки молекулаларнинг тартибсиз ҳаракати билан боғлиқ. Мураккаб жараёнда битта босқич кайтмас бўлса, бутун жараён ҳам кайтмас

ўз -узидан боровчи кайтмас жараёнлар системани мувозанат ҳолатига бўлади. Реал жараёнларда бундай босқичлар ишқаланиш, иссиклик ўзатиш ёки масса ўзатиш (диффузия, конвекция) жараёнларидир. Уларнинг натижасида реал жараёнлар кайтмас бўлади.

2.2. Кимёвий термодинамика.

Жараёнларнинг йўналиши ва бориш чегараларини аниқлаш учун термодинамиканинг биринчи қонуни етарли эмаслиги ҳақидаги хулоса термодинамиканинг иккинчи қонунини урнатишга олиб келди.

Термодинамиканинг иккинчи қонуни табиатнинг умумий қонунидир ва у биринчи қонунга ухшаб постулат ҳисобланади. Термодинамиканинг иккинчи қонунини назарий келтириб чиқариб бўлмайди, у термодинамиканинг биринчи қонунидек, инсоният барча тажрибасининг умумлашувидан иборатдир. Термодинамика иккинчи қонунининг исботи бўлиб, ундан келиб чиқадиган барча хулосаларнинг ҳозиргача тажрибада тасдиқланиб келиши хизмат қилади. Термодинамиканинг иккинчи қонуни системада айна ҳарорат, босим ва концентрацияларда қайси жараён ўз-ўзидан кета олишини, унинг қанча иш

бажаришини, айна шароитда системанинг мувозанат ҳолати қандай эканлигини курсатади. Термодинамиканинг иккинчи қонунидан фойдаланиб, бирор 25 жараёни амалга ошириш учун қандай шароит яратиш лозимлигини аниқлаш мумкин. Агар термодинамиканинг биринчи қонуни ҳар қандай системаларга тадбиқ қилиниши мумкин бўлган абсолют қонун бўлиб, макро- ва микросистемалардаги ҳар қандай жараёнларга тегишли бўлса, иккинчи қонун - энергиянинг сочилиш қонуни - статистик табиатга эга ва қуп сонли заррачалардан иборат, яъни статистика қонунларига бўйсинувчи, системаларгагина тадбиқ қилиниши мумкин. Жуда қуп молекулалардан иборат термодинамик система учун термодинамиканинг иккинчи қонуни ишончлидир. Аммо у қам сонли заррачалардан иборат системаларга қулланганда ўзининг маъносини йукотади. Бундай системаларда термодинамиканинг иккинчи қонунига зид бўлган жараёнлар тажрибада қўзатилади. Ҳақиқатдан ҳам, молекулаларнинг иссиқлик таъсиридаги хаотик ҳаракати натижасида, уларнинг жуда кичик ҳажмдаги сони доимо ўзгариб туради. Бундай “тасодифий” ўзгаришлар натижасида системанинг зичлиги ўзгаради - флуктуациялар қўзатилади. Термодинамик системаларда (макросистемаларда) флуктуацияларнинг деярли таъсири йук ва улар ҳеч қандай роль уйнамайди. Термодинамиканинг иккинчи қонуни статистик термодинамикада туларок физикавий нуктаи назардан тушунтирилади. У статистик термодинамика постулотларидан келтириб чиқарилиши мумкин.

Термодинамика иккинчи қонунининг умумий таърифлари Карно ва Клаузиуснинг тадқиқотларида берилган. XIX асрнинг уртасида Клаузиус, Максвелл ва Кельвинлар ушбу қонуннинг оламшумул ахамиятини курсатдилар. Термодинамиканинг иккинчи қонунига яқин фикрларни биринчи бор М.В.Ломоносов айтиб утган. XIX асрнинг охирида Максвелл, Больцман ва Гиббслар термодинамика иккинчи қонунининг статистик хусусиятини урнатдилар ва статистик механикага асос солдилар. Термодинамиканинг иккинчи қонунини асослаш двигателларнинг сифатини яхшилашга қаратилган уринишлар билан ҳам боғлиқ. Абадий двигателни қуриш мумкин эмаслиги аниқ бўлгандан сунг, олимларнинг фикрини бошқа бир, яъни жисмнинг ички энергиясини ишга айлантириб берувчи, даврий равишда ишлайдиган машинани қуриш мумкинмикан, деган ғоя эгаллаб олди (масалан, океаннинг сувидан энергияни (иссиқликни) олиб ишлайдиган двигателли пароход қуриш фикри). Термодинамика биринчи қонуни, яъни энергетик баланс нуктаи назаридан бундай двигателни қуриш мумкин. Бу Ғоя амалга ошишининг ахамияти абадий двигатель яратиш билан баробар бўлар эди. Ҳақиқатдан ҳам, одамзот океан сувларида, атмосферада ва ер қобинида мужассамлашган иссиқлик энергиясининг чексиз захираларини ишга айлантириш имкониятига эга бўлганда эди, бу абадий двигатель қуриш билан тенг ахамиятли бўларди. Масалан, океанларнинг сувларини $0,01$ даражага совутиш хисобига Ер шаридаги саноат қорхоналарини 1500 йил давомида таъминлайдиган энергияга эга бўлар эдик. Шунинг учун ҳам бундай машинани иккинчи тур абадий двигатель деб аташди ва уни қуришга ҳаракат қилишди. Аммо бу уринишлар муваффақиятсизликка учради.

Табиатнинг кандайдир умумий қонуни борлиги ва у иккинчи тур абадий двигателни яратишга тускинлик килаётгани маълум бўлиб қолди. Ушбу хулосани термодинамика иккинчи қонунининг умумий таърифи деса бўлади:

-системада ҳеч қандай ўзгаришсиз, фақатгина иссиқлик резервуарининг иссиқлиги ҳисобига даврий равишда ишлайдиган машинани, яъни иккинчи тур абадий двигателни қуриб бўлмайди ёки иккинчи тур абадий двигатель, яъни ҳеч қандай қушимча энергия сарф қилмай туриб, фақат атрофдаги муҳитнинг иссиқлиги ҳисобига иш бажарувчи машинанинг бўлиши мумкин эмас (Оствальд таърифи).

Умумий таърифдан қуйидаги хулоса келиб чиқади:

-иссиқлик қамрок киздирилган жисмдан қупрок киздирилган жисмга ўз-ўзича ута олмайди ёки қандайдир микдордаги ишни иссиқликка айлантирмай туриб, иссиқликни совуқрок жисмдан иссиқрок жисмга ўтказиш учун циклик жараёндан фойдаланиб бўлмайди.

Ушбу таъриф 1850 йил Клаўзиус томонидан термодинамика иккинчи қонунининг асосий таърифи сифатида тақлиф қилинган. Томсон (Кельвин) томонидан эса қуйидаги таъриф тақлиф қилинган:

-иссиқликни ишга айлантириш учун жисмни совутишнинг ўзи қифоя эмас, ишнинг иссиқликка айланиши эса жараённинг бирдан-бир натижасидир.

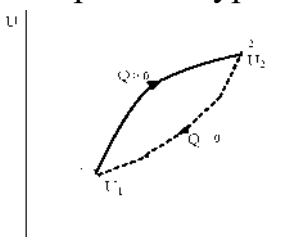
Термодинамика иккинчи қонунининг юқоридаги уччала таърифи эквивалентдир, улардан қатор хулосалар келиб чиқади. Масалан, изотермик циклнинг иши нолга тенгдир, акс ҳолда ушбу жисмнинг иссиқлигини ишга айлантириш, яъни иккинчи тур абадий двигатель қуриш мумкин бўлиб қолади. Термодинамиканинг биринчи қонуни икки хил маъноли таърифларга эга бўлса, яъни “ҳеч нарсадан иш пайдо бўла олмайди” ва “иш ҳеч қандай изсиз йуқолиб қетмайди”, термодинамика иккинчи қонунининг таърифлари биргина маънога эга: “резервуар иссиқлигини ишга тулик айлантириб бўлмайди”. Тесқари таъқидлаш нотўғри, чунки ишни тулик равишда иссиқликка айлантириб бўлади. Бу хулоса иссиқлик энергиясининг ўзига ҳослигидан келиб чиқади, яъни у заррачаларнинг хаотик ҳаракатининг маҳсулидир. Энергиянинг бошқа турлари эса (масалан, электр, ёруғлик) заррачаларнинг тартибли ҳаракати билан боғлиқ. Иссиқлик энергияси энергиянинг энг қам самарага эга қуриниши эканлиги табиийдир. Худди шунинг учун энергиянинг барча турлари туликлигича иссиқлик энергиясига айланиши мумкин (тартибли ҳаракатдан эҳтимоли юқорирок бўлган хаотик ҳаракатга). Иссиқлик эса энергиянинг самаралироқ турларига тулик ута олмайди, чунки бундай утиш хаотикдан тартибли ҳаракатга ўз-ўзидан утиш қаби эҳтимоли бўлмаган ҳолга, яъни системанинг эҳтимоли қупрок ҳолатдан эҳтимоли қамрок ҳолатга ўз-ўзидан утишига қос қелар эди. Умуман олганда, термодинамиканинг иккинчи қонуни айнан системанинг у ёки бу ҳолатининг эҳтимолиги билан боғлиқдир. Термодинамиканинг иккинчи қонунини, юқорида таъқидланганидек, турли қуринишдаги энергияларнинг иссиқлик энергиясига секин-аста утиши қўзатиловчи энергиянинг сочилиш қонуни, деб ҳам таърифлашимиз мумкин. Термодинамика иккинчи қонунининг ушбу таърифидан нотўғри хулосаларга қелиш ҳам мумкин, масалан, термодинамиканинг иккинчи қонунини қексиз 27

системаларга куллаганда. Бутун оламни ёки бирор сайёрани чегараланган термодинамик система деб кабул килиш ва унга термодинамиканинг иккинчи конунини қўллаш нотўғри бўлади, чунки энергиянинг иссиқликка тулик айланиши ва иссиқликнинг ўз-ўзидан ишга айлана олмаслиги сабабли, оламда ҳаракат тухтайди, ҳарорат ошиб кетиб иссиқлик калокатига олиб келади, деган нотўғри фикрлар туғилади.

Термодинамика иккинчи конунидан термодинамик системаларда янги қолат функциясининг мавжудлиги келиб чиқади. Термодинамик жараёнларнинг таклили уларни тулик ифодалаш учун термодинамиканинг биринчи конуни кифоя эмаслигини курсатди (биринчи конунга қура энергиянинг сакланиш конунига буйсинган жараёнларгина бориши мумкин). Аммо тажриба курситишича, биринчи конунга буйсунган ва $AU = Q - W$ тенгламага риоя қилган айрим жараёнлар амалда бормайди. Бу эса, системада қандайдир ноъмалум функция ёки қолат параметрининг мавжудлиги қакидаги ҳулосага олиб келди. Ушбу параметрнинг киймати биринчи конунга биноан амалга оширилиши мумкин бўлган турли жараёнлар учун бир хил эмас, бу эса жараёнларнинг тенг кийматга эга эмаслигини курсатади. Янги функция Клаўзиус томонидан энтропия S деб аталди.

Аслида термодинамиканинг иккинчи конуни иссиқлик машиналари учун таърифланган ва уларнинг ишида ушбу конун айниқса яққол қуринади. Шу сабабдан қозир қам термодинамика иккинчи конунини қараб чиқиш иссиқлик машиналарини таклил қилишдан бошланади (Карно цикли). Бу эса, иккинчи конун қамат иссиқлик машиналари ишини ифодақайдиган хусусий конуният деган фикр туғдиради. Аслида эса, бу табиатнинг умумий конуни бўлиб, энергиянинг сакланиш конунидан кейинги фундаментал конундир.

Каратеодори принципи ва энтропия. Термодинамиканинг иккинчи конунини иссиқлик машиналарини тахлил қилмасдан қам чиқариш мумкин. Термодинамик системада янги қолат функцияси борлигини Каратеодори принципи (айрим қолатларга адиабатик етиша олмаслик) яхши тушунтиради. Қуйидаги жараённи қуриб чиқамиз.



Жараён йўли

Система бир қолатдан иккинчига иссиқлик ютилиши билан утсин. Иккинчи қолатдан биринчига адиабатик жараёнда утиш мумкин, деб тасаввур қиламиз. Тўғри ва тесқари йуллар учун термодинамиканинг биринчи конуни бўйича,

1.1-расм. Каратеодори принципини келтириб чиқилиши.

$$Q = AU + W_1 \quad (I.125) \quad Q = -AU + W_2 \quad (I.126)$$

$$\text{Бўлардан айланма жараён учун: } Q = (W_1 + W_2) \quad (I.127)$$

Қуриқайётган жараёнда иссиқлик ютиқайётгани учун ($Q > 0$), циклик жараёндаги умумий иш қолдан қатта $(W_1 + W_2) > 0$ бўлади. (I.128)

Шундай килиб, циклик жараённинг натижаси: система бочоангич 1-холоатга кайтди ва система ютган иссикликнинг хаммаси тулик ишга айланди. Бу эса термодинамика иккинчи конунининг Томсон таърифига карама-каршидир (иссикликнинг хаммаси ишга айланиши мумкин эмас). Демак, термодинамик системанинг хохлаган холати якинида шундай бошка холатлар бўладики, уларга адиабатик йул билан, яъни иссиклик ўзатмасдан утиб бўлмайди.

Каратеодори принципидан факат янги холат функцияси борлиги эмас, балки бу функциянинг иссиклик билан боғликлиги хам келиб чиқади. Хакикатдан хам, агар система 1-холоатдан 2-холоатга иссиклик ютиш билан утган бўлса, нима учун бочоангич холатга иссиклик алмашмасдан кела олмайди? Иссиклик холат функцияси эмас, балки у энергия ўзатишнинг хилидир. Системага иссиклик куринишидаги маълум микдордаги энергия ўзатилган бўлса, унда системадан худди шу микдордаги энергияни иш куринишида олиш ва шу билан системани аввалги холатига келтириш мумкиндек туюлади. Аммо Каратеодори принципи бунинг мумкин эмаслигини, яъни Томсон таърифига зид жараённи содир бўла олмаслигини курсатади. Демак, иссикликнинг ўзи холат функцияси бўлмаса хам, системага берилган иссиклик холат функциясини, яъни энтропияни ўзгартиради. Энтропияни эса системага иссиклик ўзатмасдан туриб аввалги кийматига келтириб бўлмайди. Бундан энтропиянинг ўзгариши системага берилаётган иссикликнинг функцияси эканлиги $\Delta S = \int \frac{dQ}{T}$ келиб чиқади.

Карно цикли ва энтропия. Юкорида таъкидланганидек, термодинамик жараёнларни тулик тушунтириш учун энергиянинг сакланиш конуни кифоя килмайди. Тажриба курсатишича, термодинамиканинг 1-конунига буйсунган айрим жараёнларни амалга ошириб бўлмайди. Бунинг сабаби системада яна кандайдир холат параметрларининг мавжудлиги бўлиши мумкин. Клаўзиус бу янги функцияни S энтропия деб атади. Термодинамиканинг 2-конуни ва энтропия тушунчаси иссиклик машиналарининг ишини тахлил килишда яккол куринади, шунинг учун бу конун авваламбор иссиклик машиналарига тааллукли бўлган (Карно цикли). Лекин термодинамиканинг 2-конуни табиатнинг умумий конуни эканлигини яна бир бор таъкидлаб утамиз. Уни иссиклик машиналарининг тахлилидан холи равишда хам келтириб чиқариш мумкинлигини Каратеодори принципидан курдик. Аммо Карно циклининг тахлили бизга термодинамика 2-конунининг аналитик ифодасини беради ва энтропия тушунчасининг туб маъносини англашга олиб келади.

Термодинамика 2-конунининг урганилиши энг мураккаб бўлган конунларга киритилишининг катор сабаблари мавжуд. Улардан биринчиси шундан иборатки, термодинамиканинг 2-конунини аввал очиш ва кандайдир мулохаза юритиш, яъни иссиклик машиналарининг хоссалари хакидаги постулат куринишида таърифлаш ва ундан хулоса сифатида янги холат функцияси - S энтропиянинг мавжудлигини келтириб чиқариш керак эди. Бундай постулат сифатида юкорида келтирилган таърифлар хизмат килади. Аммо ушбу таърифларнинг хеч бирида энтропия хакида бирон сўз йук. Термодинамика иккинчи конуни туб маъносининг, яъни янги холат 29

функциясининг фанга киритилиши бочыангич постулатдан анча ўзун мулохазалар юритиш оркали амалга оширилади. Постулатнинг ўзидан эса янги x , олат функциясининг мавжудлиги хакида хулоса чиқариб бўлмайди. Бундан ташқари, биринчи қарашда бир-бирига умуман ухшамаган қатор таъкидлашлар борки, уларнинг ҳаммаси ўзаро эквивалент бўлиб, термодинамика иккинчи қонунининг таърифи бўла олади. Бундай ҳолат келиб чиқишинининг сабаби, хақиқатда ҳам бочыангич постулатларга нисбатан улардан келиб чиқадиган $\delta Q = TdS$

(I. 129)

хулосанинг ахамияти юқорирок эканлигидадир. Энтропияни бевосита ўлчаб бўлмаслик қушимча қийинчиликларни яратади. Термодинамикада энтропия хақидаги ахборотларнинг бирдан-бир манбаи (I. 129) тенгламадир. Энтропияни физик параметр сифатида қабул қилиш қийинчилигининг бошқа сабаби ҳам бор. Макроскопик система ички энергиясининг ўзгаришини, худди энтропия қаби, ўлчаб бўлмайди, уни фақат хисоблаб топиш мумкин. Шунга қарамадан, термодинамикада энергияни тушунтириш қийинчиликлар туғдирмайди, чунки энергия ҳар бир алоҳида заррача учун тааллуқлидир ва бутун бир системанинг энергиясини қандайдир йиғинди сифатида қабул қилиш осон. Энергиядан фарқли уларок, энтропия алоҳида заррачаларнинг хоссаларини эмас, балки молекулаларнинг статистик туплами хоссаларини намоён қилади. Алоҳида заррача энтропияга эга эмас. Мана шу сабабга қура, S энтропия назарий физиканинг энг мураккаб параметрларидан бири хисобланади.

Энтропиянинг янги термодинамик параметр сифатидаги математик хоссалари унинг иссиқлик алмашилиш ходисаларида ҳолат координатаси ролини уйнашидадир. Бу эса иссиқликни хоҳлаган турдаги умумлашган иш қуринишида ёзиш имқониятини беради ва бунинг натижасида иссиқлик ва ишнинг эквивалентлиги хақидаги фикрлар янада чуқурлашади. Иссиқлик ва иш нафақат бир-бирига ута олади, балки системанинг интензив ва экстензив параметрлари билан бир хил боғлангандир.

Энтропияни янги ҳолат функцияси сифатида белгиловчи термодинамиканинг асосий тенгламаси (I. 129), юқорида таъкидлаганимиздек, анча мураккаб усулда олинган. Энтропияни бевосита ўлчаб бўлмаганлиги сабабли, (I. 129) тенглама билан ифодаланувчи аввал номаълум бўлган табиат қонунининг мавжудлиги, ушбу қонундан келиб чиққан хулосалардан фойдаланиб, иссиқлик машиналари назариясида очилган. Математик нуқтаи назардан S ҳолат функцияси мавжудлигининг зарурий ва етарли шарти

қуйидагича:

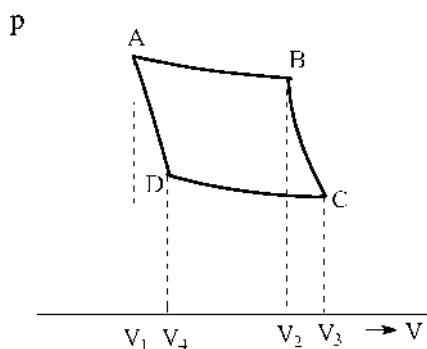
(I.130)

Бундай ёзув интеграл остидаги ифода қандайдир функциянинг дифференциали эканлигини билдиради. Бунда интегрални нолга тенг бўлмаган хоҳлаган қийматларни қабул қилиши мумкин. Интегралларни цикл бўйича қуриб чиқиш урганаётган системаларнинг хоссаларини тадқиқот қилаётганда энтропияни очик қуринишда киритмаслик имқониятини беради. Механик ва иссиқлик

эркинлик даражасига эга бўлган системалар учун интеграл ифодасига цикл бўйича ишлайдиган иссиқлик машинаси мос келади. Иш ва иссиқликни аниқ ҳисоблаш мумкин бўлган қайтар циклик жараёнларни куриб чиқамиз. Идеал газ, Ван-дер-Ваальс гази ва ҳолат тенгламалари маълум бўлган бошқа газлар учун тўғридан-тўғри ҳисоблашларнинг курсатишича, хоҳлаган цикл бўйича ушбу интеграл нолга тенг. 1864 йил Клаўзиус циклик жараёнда кулланилаётган модданинг табиатидан катъий назар ушбу натижани умумий қуринишда олиш мумкин эканлигини курсатиб берди. Аммо, олдинга утиб кетмасдан, авваламбор, Карнонинг 1824 йилдаги иссиқлик машинасининг фойдали иш коэффиенти хақидаги тадқиқотига ва ҳозир Карно цикли деб аталган махсус циклга мурожаат қиламиз. Ушбу цикл иссиқлик ва ишни ҳисоблашнинг соддалиги билан ажойиб бўлиб, доимо термодинамикада муҳокама қилинади, ваҳоланки, Карно цикли идеал бўлиб, ҳеч қандай реал иссиқлик машинаси бундай цикл бўйича ишламаслигини таъкидлашимиз зарур (техник термодинамикада поршенли бут машиналарида Рэнкин цикли ва ички ёниш двигателларида Дизель цикли куриб чиқилади).

Умуман, иссиқлик ишга айлана олади. Аммо, иситгичдан олинган иссиқликни ишга батамом айлантириб бўлмайди, чунки иссиқликнинг бир қисми совутгични иситиш учун сарф бўлади. Демак, иссиқлик ишга айланаётган пайтда иситгич совуши билан бирга, бирор совутгич, иссиқликнинг ишга айланмайдиган қисми ҳисобига исиши ҳам шарт. Буни Карно цикли таҳлилида яққол куриш мумкин.

Идеал иссиқлик машинаси бор деб фараз қилайлик, унда идеал газдан фойдаланайлик. Машина маълум бир иситгичдан олинаётган иссиқлик ҳисобига иш бажараётган бўлсин. Иш циклик бажарилсин ва ундаги ҳар бир жараён кетма-кет содир бўладиган қуйидаги 4 қисмдан иборат дейлик:



1. 2-расм. Карно цикли.

1. Газнинг изотермик кенгайиши: AB эгри.
2. Газнинг адиабатик кенгайиши: BC эгри.
3. Газнинг изотермик сикилиши: CD эгри.
4. Газнинг адиабатик сикилиши: DA эгри.

Жараёнда 1 моль идеал газ катнашяпти. Бопянгич ҳолатда (A) газнинг ҳарорати T_1 , босими p_1 ва ҳажми V_1 бўлсин. Ҳарорати

T_1 бўлган иситгичдан олинаётган иссиқлик ҳисобига газ V_1 дан V_2 гача изотермик кенгайсин. Кенгайиш изотермик бўлгани учун газнинг ички энергияси ўзгармайди, кенгайиш иши (W_i) эса иситгичдан олинаётган иссиқлик (Q_i) ҳисобига бажарилади:

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

Расмда бу иш AB $V_2 V_1$ юзага тенгдир. Ушбу жараён AB изотерма билан курсатилган. В нуктага келган газни иситгичдан ажратиб, адиабатик кенгайтирамыз. Адиабатик жараёнда газ исиклик ололмайди ва барча иш газ ички энергиясининг камайиши дисобига бажарилади. Ички энергиянинг камайиши окибатида газнинг дарорати T_2 га тушади, дажм эса V_3 бўлиб қолади. Ҳароратнинг камайиши унча катта бўлмагани учун бу интервалда исиклик сизими C_V ни ўзгармас деб олиш мумкин. У долда ички энергиянинг ўзгариши:

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

ва бажарилган иш: $W_2 = -AU = C_V(T_1 - T_2) \quad (W_2 > 0) \quad (I.133)$

бўлади. Иш BCV_3V_2 юзага тенгдир. Жараён BC адиабата билан ифодаланган.

Газга дарорати T_2 бўлган совутгични якинлаштирамыз ва уни шу дароратда CD бўйича изотермик сикамыз. Сикишни газнинг дажми V_4 га кадар камайгунча, яъни D нуктагача давом эттирамыз. Газ изотермик сикилгани учун унинг ички энергияси ўзгармай қолади. Газни сикиш учун сарф килинган W_3 иш тулик исикликка айланади ва совутгичга ютилади. Унинг микдори:

$$-Q_2 = RT_2 \ln V_1 = W_3 = -RT_2 \ln V_3 \quad (W_3 < 0) \quad (I.134)$$

бўлади. Расмда W_3 иш CDV_4V_3 юзага тенгдир. CD изотерма ушбу жараёни ифодалайди. D нуктада газдан совутгични ажратиб, газни адиабатик сикамыз. Натижада, газ дажми V_i , дарорати T , босими p_i бўлган боъянгич долатга келади.

Адиабатик сикиш вақтида бажарилган иш W_4 газнинг ички энергиясини оширишга кетади: $W_4 = AU = C_V(T_1 - T_2) \quad (W_4 < 0; AU > 0) \quad (I.135)$

W_4 иш расмда DA $V_i V_4$ юзага тенгдир, жараён DA адиабата билан ифодаланган.

Туртта жараёни умумлаштирадик, улар тулик айланма жараёни ташкил этади ва шунинг учун газнинг ички энергияси ўзгармайди. Иситгичдан олинган ва совутгичга берилган исикликлар айирмаси бажарилган умумий ишга тенгдир: $W = Q_1 - Q_2 = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 \quad (I.136)$

W_2 билан W_4 катталиқ жидатдан тенг, аммо ишора жидатидан карама-карши эканлигини дисобга олсак,

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

$$Q_1 - Q_2 = RT_1 \ln V_1 - RT_2 \ln V_2 \quad (I.138)$$

келиб чиқади. BC ва DA адиабатик жараёнларга Пуассон формулаларини татбиқ килсак, BC бўйича: $T_1 V_1^{\gamma} = T_2 V_2^{\gamma}$ (I.139)

$$DA \text{ бўйича: } T_1 V_1^{\gamma} = T_2 V_2^{\gamma} \quad (1.140)$$

бўлади, уларни бир-бирига бўлиб ва $y-i$ даражали илдизини олсак,

$$V_1 = V_2 \quad (I.141)$$

$V_1 V_4$ эканлиги исбот килинади.

Буни (I.138) га куйсак, $W = Q_1 - Q_2 = R(T_1 - T_2) \ln V_1 V_2$ - досил бўлади. Бу иш $ABCD$ юзага тенгдир. (I.142)

Бу ифоданинг чап томонини Q_1 га, унг томонини эса унга тенг бўлган га $RT \ln V^2$ бўлиб, куйидагини ҳосил киламиз:

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

$Q_1 - Q_2$ иситгичдан олинган иссикликнинг ишга айланган қисмини курсатади. Унинг Q_1 га бўлган нисбати фойдали иш коэффициентини ($\Phi ИК$) I дейилади. Бинобарин, (I.143) ифоданинг унг қисми ҳам фойдали иш коэффициентидир.

Шунинг учун $\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{W}{Q_1}$ (I.144) бўлади. $\Phi ИК$ 0 дан 1 гача ўзгаради: $T_1 = T_2$ да $\eta = 0$ ва $T_2 = 0$ да $\eta = 1$ бўлади. Аммо η ҳеч қачон 1 га тенг бўла олмайди, чунки совутгичнинг ҳарорати T_2 абсолют нолга эриша олмайди (термодинамиканинг 3-қонуни бўйича). Демак, идеал газ учун Карно циклида машинанинг фойдали иш коэффициентини фақатгина T_1 ва T_2 ҳароратларига боғлиқ экан (Карно леммаси).

Кейинчалик Клаўзиус (I.144) ифоданинг (I.130) га эквивалент эканлигини ва фойдали иш коэффициентини билан янги ҳолат функцияси бўлган энтропиянинг алоқадорлигини курсатиб берди. Энтропиянинг хоссаларини урганаётганда ёпик контур бўйича интегралдан (I.130) иссиклик машинасининг фойдали иш коэффициентига (I.144) утишимизнинг маъноси ҳам янги ҳолат функциясининг мавжудлигини тажрибада тасдиқлашдан иборат эди. Клаўзиус 1864 йили идеал газлар учун олинган муносабатлар иссиклик машиналарида қулланган бошқа моддалар учун ҳам адолатли эканлигини ўзининг теоремасида таъкидлади: қайтар ишлайдиган иссиклик машинасининг фойдали иш коэффициентини қулланилаётган модданинг табиатига боғлиқ бўлмасдан, фақат иситгич ва совутгичнинг ҳароратларига боғлиқ.

Олинган натижаларнинг универсал хусусиятга эга эканлигини тасдиқлаш учун эса термодинамиканинг иккинчи қонунини таърифлаш зарурияти туғилган. Иккинчи тур абадий двигателнинг мумкин эмаслигини Клаўзиус (1850) ўз-ўзидан маълум нарса деб уйлаган ва фақат 1864 йилдагина табиатнинг номаълум бўлган умумий қонуни ҳақида гап кетаётганлигини тушуниб етган. Клаўзиус термодинамиканинг иккинчи қонунини куйидагича таърифлади: қуйи ҳароратли жисмлардан ҳарорати юқорирок жисмларга компенсацияланмаган иссикликнинг утиши мумкин эмас. Хозирги кунда бошқа таърифлар ҳам қилди, лекин улардан энг соддаси Томсонга тегишли. У куйидагича: ҳарорати энг кичик бўлган жисмни совутишга асосланиб, даврий равишда ишлайдиган иссиклик машинасини қуриш мумкин эмас. Освальд уни янада қисқартирди: иккинчи тур абадий двигателнинг бўлиши мумкин эмас.

3-мавзу: Термодинамик потенциаллар ва характеристик функциялар ва улар ўртасидаги муносабатлар (2 соат)

РЕЖА:

3.1. Термодинамик потенциаллар ва характеристик функциялар, кимёвий потенциал.

3.2. Термодинамика конунларини турли физик-кимёвий жараёнларга қўллаш. Фазавий мувозанатлар.

Аввал таъкидлаганимиздек, изоляцияланган системаларда ўз-ўзидан боровчи жараёнларнинг йўналишини ва мувозанат шартларини термодинамиканинг иккинчи конуни асосида энтропиянинг максимал киймати бўйича аввалдан айтиш мумкин. Аммо амалиётда изоляцияланмаган системалардан купрок фойдаланилади. Бундай системалардаги мувозанатни хисоблаш учун термодинамикага катор янги ҳолат функциялари киритилган.

Кимёвий технологиядаги купгина жараёнлар очик аппаратларда олиб борилганда ўзгармас босим ва ҳароратда, агар ёпик аппаратларда олиб борилса (масалан, автоклавда), ўзгармас ҳажм ва ҳароратда содир бўлади. Бунда жараённинг йўналишини ва системада мувозанат ҳолатини $p=const$ ва $T=const$ да Гиббс энергияси оркали, $V=const$ ва $T=const$ да Гельмгольц энергияси бўйича белгиланади. Бунинг сабаби изоляцияланмаган системаларда энтропияни мувозанатнинг ва жараён йўналишининг мезони сифатида ишлатишнинг нокулайлигидир, чунки изоляцияланмаган системаларни куриб чиқиш катта кийинчиликларни туғдиради. Аммо, энтропия ёрдамида бошка функцияларни, яъни Гиббс ва Гельмгольц энергияларини хисоблаш мумкин, улар эса мувозанатнинг ва жараён йўналишининг мезонларидир. Куп адабиётларда Гиббс энергияси G ва Гельмгольц энергияси F ҳарфлари оркали белгиланади ва турлича номлар билан аталади: эркин энергия, озод энергия, ўзгармас босимдаги энергия ёки эркин энтальпия, изобар-изотермик потенциал $G=\varepsilon(p, T)$ ва ўзгармас ҳажмдаги энергия, эркин ички энергия, изохор-изотермик потенциал $F=\varepsilon(V, T)$ ёки термодинамик потенциаллар дейилади. Уларнинг ва бошка термодинамик потенциалларнинг маъносини таҳлил киламиз.

Барча куриб чиқилган термодинамик потенциаллар табиий шароитларда характеристик функциялар бўлади. Уларнинг бундай номланишига сабаб, функциянинг ўзи ёки унинг табиий параметрлар бўйича хосилалари оркали модданинг барча термодинамик хоссаларини очик ифодалаш мумкинлигидир. Лекин характеристик функцияларни танлашда унинг кулай бўлишига эътибор бериш керак. Масалан, $U=\varepsilon(V, S)$ ва $H=\varepsilon(p, S)$ бўлгани учун U ва H лардан характеристик функция сифатида фойдаланиш кийинчилик туғдиради, чунки энтропияни тўғридан-тўғри улчаш имкониятига эга эмасмиз. Худди шундай энтропиядан ҳам характеристик функция сифатида фойдаланиш нокулай, чунки $S=\varepsilon(V, U)$ бўлгани учун, ички энергияни бевосита аниқлаш имконияти йук. Шунинг учун характеристик функция сифатида купинча Гиббс ва Гельмгольц энергияларидан фойдаланилади, чунки улар аниқлаш осон бўлган табиий V, p, T катталикларнинг функцияларидир.

1.2. Термодинамика конунларини турли физик-кимёвий жараёнларга қўллаш. Фазавий мувозанатлар.

Х,ар кандай термодинамик системада бориши мумкин бўлган жараёнларнинг максимал фойдали иши нолга тенг бўлгандагина мувозанат қарор топади. Маълумки, жараённинг умумий иши SW фойдали ишдан SW' ва механик кенгайиш ишидан pdV иборатдир:

$$SW = SW' + pdV \quad (1)$$

Қдйтар жараёнда фойдали иш энг катта кийматга эга:

$$SW_{ax} = SW'_{Max} + pdV \quad (2)$$

Умумий ҳолда максимал фойдали иш жараённинг кандай утказилишига боғлиқ, у тулик дифференциал эмас. Айрим шароитларда қайтар жараённинг максимал фойдали иши йулга боғлиқ бўлмасдан, фақат системанинг бошла^ич ва охириги 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 қуриниши жараёнларни амалга ошириш шароитларига боғлиқ.

Термодинамиканинг биринчи ва иккинчи конунларидан:

$$SQ = TdS = dU + SW_{Max} = dU + SW'_{Max} + pdV \quad (3)$$

$$3W_{Mx} = TdS - dU - pdV \quad (4)$$

V ва $S = const$ да:

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

яъни ички энергия изохор-изоэнтропия термодинамик потенциалдир. Ушбу шароитларда

$$SW'_{Max} = >0; dU < 0 \quad (6)$$

бўлган жараёнлар ўз-ўзидан боради. Хдқикий мувозанат

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

да қарор топади.

p ва $S = const$ да (4) дан:

$$SW'_{Max} = -dU - d(pV) = -d(U + pV) = -dH \quad (8)$$

$$W'_{Max} = -AH \quad (9),$$

яъни энтальпия изобар-изоэнтропия термодинамик потенциалдир.

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

бўлган жараёнлар ўз-ўзидан боради. Мувозанат шарт:

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

Қуриб чиқилган U ва H функциялари кимёвий термодинамикада кам қулланилади, 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 утказилади.

$V = const$ ва $T = const$ да (4) тенглама қуйидаги қуринишни олади:

$$SW'_{Max} = -dU + d(TS) = -d(U - TS) = -dF \quad (12)$$

бу ерда
$$F=U-TS \quad (13)$$

х,олат функцияси, изохор-изотермик потенциал, системанинг эркин энергияси деб х,ам аталади. Ушбу ном ички энергияни $U=F+TS$ (13), куринишида хам ифодалаш мумкинлигидан киритилган: F -изотермик равишда тулих ишга айлантириш мумкин бўлган ички энергиянинг бир хисми; TS -боҒланган энергия, у ишга айлана олмайди. (12) дан:

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

ва термодинамика хонунларидан $dU=TdS-pdV$ бўлгани учун, ушбу хийматни (I.223) га хуйиб хисҳартиришларни амалга оширсак,

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

термодинамиканинг фундаментал тенгламаларидан бирини келтириб чихарамиз. (12) тенгламадан

$$AF = AU-TAS \quad (16)$$

ва $SW_{Mx} = -AF$ эканлиги келиб чихади. $dF < 0$ бўлганда жараён ўз-ўзидан боради ва $F = \min$ хийматга эришганда мувозанат ҳарор топади ва $dF = 0$, $d^2F > 0$ бўлади. $p = \text{const}$ ва $T = \text{const}$ да (14) тенглама хуйидаги куринишни олади: $SW_{Mx} = -dU + d(TS) - d(pV) = -d(U-TS+pV) = -dG$ (17)

бу ерда

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

холат функцияси, изобар-изотермик потенциал. (18)ни дифференциалласак, $dG =$

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

ва термодинамика хонунларидан $dU=TdS-pdV$ хийматни (I.228) хуйиб хисҳартиришларни амалга оширсак, $dG = -SdT + Vdp$ (20)

термодинамиканинг яна бир фундаментал тенгламасини келтириб чихарамиз. (28) тенгламада $H = U+pV$ (21)

деб белгиласак, изобар-изотермик потенциалнинг яна бир куринишини

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

ва уни ўзгариши учун

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

тенгламани оламиз. (17) тенгламадан $W^f_{Mox} = -AG$ эканлигини ва $dG < 0$ да жараён ўз-ўзидан боришини хулоса хилиш мумкин. Системанинг мувозанат шарт $G = \min$; $dG = 0$ ва $d^2G > 0$ га мос келади.

Фазавий мувозанатнинг асосий хонуни. Моддаларнинг бир фазадан иккинчисига ўзаро утиши хамда кимёвий реакциялар хам кўзатилиши мумкин бўлган гетероген системалар фазавий мувозанатнинг асосий хонуни орхали ифодаланади, бу эса термодинамика иккинчи хонунининг мухим хулланишларидан биридир. Ушбу хонун купинча Гиббснинг фазалар хоидаси деб аталади.

Фазалар хоидасини келтириб чихариш учун мувозанат холатидаги система компонентлари сонини k билан, фазалар сонини эса Φ билан белгилаймиз.

Мувозанатдаги гетероген системанинг барча фазаларида ҳарорат ва босим бир хил ва ҳар бир компонентларнинг кимёвий потенциаллари ўзаро тенг бўлади. Энг содда хол, яъни гетероген системанинг ҳар бир фазасига барча компонентлар ҳеч қандай истисносиз кирадиган хол учун ушбу мувозанат шартларини ифодаловчи тенгламаларни тузилади.

(V.1) каторлар айний каторлардир, чунки босим ва ҳарорат системанинг ҳолатини белгиловчи мустикал ўзгарувчилар ҳисобланади.

(V.2) каторлар эса айний каторларни ифодаламайди, чунки биттагина компонентнинг турли фазалардаги кимёвий потенциали концентрациялар, ҳарорат ва босимнинг турли функциялари билан ифодаланади (масалан, суюк фазадаги компонентнинг кимёвий потенциали активлик ёки концентрация билан ифодаланса, газ фазадаги компонентнинг кимёвий потенциали босим ёки фугитивлик билан ифодаланади). Ушбу каторлар асосида мустикал тенгламалар тўзиш мумкин.

Маълумки, кимёвий потенциал фақат ҳарорат ва босимнинг функцияси эмас, балки урганилаётган фазани ташкил килувчи барча моддалар концентрацияларининг ҳам функциясидир. Ушбу функциянинг хоссаси умумий ҳолда маълум эмас, аммо бир фазадан иккинчисига утаётганда бирор компонент кимёвий потенциалининг таркиб, ҳарорат ва босимга боғликлигини ифодаловчи функциянинг қуриниши ўзгаради деб таъкидлашимиз мумкин ва (V.2) даги $L_i = L_i$; $r_f = r_f$ ва бошқа тенгликларнинг ҳар бири мустикал тенгламалардир. Қуйида келтирилган ҳисоблар (V.2) тенгликлар асосида бундай тенгламаларни тўзиш учун принципиал имконият мавжудлигига асосланган. Бундай тенгламалар системасининг умумий хоссаларини ургана бориб, хоҳлаганча компонентлардан иборат бўлган мувозанат ҳолатидаги системалар буйсинадиган айрим умумий қонуниятларни топиш мумкин.

(V.2) тенгликлар каторига асосланиб тўзилган мустикал тенгламалар системасини ҳосил килувчи тенгламалар сонини ва ушбу тенгламалар камраб олувчи мустикал ўзгарувчиларнинг сонини ҳисоблаймиз.

(V.2) тенгликлар системасининг ҳар бир катори ($\Phi-1$) та мустикал тенгламалар тўзишга имкон беради. Ушбу каторга кирувчи иккита кимёвий потенциалнинг тенглигини ифодалайдиган ҳар қандай бошқа тенглама ($\Phi-1$) та тенгламаларнинг комбинациясидан олиниши мумкин, шунинг учун у мустикал тенглама бўла олмайди. Тенгликлар системасидаги каторлар сони k та, шунинг учун мустикал тенгламаларнинг умумий сони

$k(\Phi-1)$ (V.3) га тенг бўлади.

Ушбу тенгламалар системасига кирувчи мустикал ўзгарувчилар ҳарорат, босим ва компонентларнинг концентрацияларидир. Ҳар бир фазада k та компонент мавжуд, аммо ҳарорат ва босимнинг хоҳлаган қийматларини бериб биз истисносиз барча компонентларнинг концентрацияларини хоҳлаганча танлай оламиз, компонентлардан бирининг концентрацияси аниқ бир қийматни қабул қилиши керак. Ўзаро таъсирлашмайдиган бир неча газларнинг аралашмасини қуриб чиқамиз. Берилган ҳарорат ва берилган умумий босимда, битта газдан ташқари, барча газларнинг концентрацияларини хоҳлаганча танлаб олиш мумкин. Охирги газнинг концентрацияси умумий босим билан қолган барча парциал босимлар йисиндисини орасидаги айирмага тенг бўлган парциал босимга аниқ мос қилиши шарт.

Суюк системаларда ҳам худди шундай битта компонентдан ташқари барча компонентларнинг концентрацияларини хоҳлаганча танлаш мумкин, охирги компонентнинг концентрацияси эса аниқ қийматга эга бўлади.

Шундай килиб, ҳар бир фазадаги мустикал концентрацияларнинг сони ($k-1$) га тенг бўлади, барча Φ фазалардаги мустикал концентрацияларнинг умумий сони эса $\Phi(k-1)$ ни ташкил этади. Топилган концентрацияларнинг сонидан ташқари, босим ва ҳарорат ҳам мустикал ўзгарувчилардир. Шунинг учун (V.2) тенгликлардан олинган тенгламалар системаси камраб олган мустикал ўзгарувчиларнинг умумий сони

$$\Phi(k-1)+2 \quad (V.4)$$

га тенг бўлади.

Агар мустикал ўзгарувчилар сони уларни боғлаб турувчи тенгламалар сонига тенг бўлса куйидагини ёзишимиз мумкин

$$k(\Phi-1) = \Phi(k-1)+2$$

У ҳолда ҳар бир мустикал ўзгарувчи қандайдир катъий бир қийматни қабул қилади ва бутун система ҳарорат, босим ва компонентлар концентрацияларининг барча фазалардаги бирдан-бир мумкин бўлган қийматларида мавжуд бўла олади.

Агар тенгламалар сони мустикал ўзгарувчилар сонидан кичик бўлса, уларнинг фарқи F ушбу тенгламалар ёки фазалар сонига хоҳлаган қийматларни бериш мумкин бўлган ўзгарувчиларнинг сонини курсатади, чунки тенгламалар сонини фазалар сони белгилайди:

$$F = \Phi(k-1)+2-k(\Phi-1) \quad (V.5)$$

(V.5) тенглама ўзгартиришлардан сунг куйидаги

$$F+\Phi=k+2 \quad (V.6)$$

қурилишни олади. 1876 йилда Гиббс томонидан таклиф қилинган ушбу тенглама фазалар қонунини ифода қилади.

Агар системанинг мавжудлик шароитлари босим ва ҳароратлардан ташқари яна қандайдир ўзгарувчан интенсивлик факторлари билан белгиланса, масалан электр потенциали билан, у ҳолда мустикал ўзгарувчилар сони қупаяди. Агар, аксинча, системанинг ҳолат параметрларидан айримлари доимий килиб ушлаб турилса, унда мустикал ўзгарувчилар сони камаяди.

Шунинг учун умумий ҳолда ташки факторларнинг сонини n билан белгилаб, Гиббснинг фазалар коидасини куйидаги

$$F + \Phi = k + n \quad (V.7)$$

тенглама билан ифодаланади.

Клапейрон-Клаўзиус тенгламаси. Тоza модданинг иккита фазаси мувозанатда бўлса, ушбу T ва p да уларнинг кимёвий потенциаллари бир хил бўлади. Агар ўзгармас p да T ни ўзгартирилса ёки ўзгармас T да p ни ўзгартирилса фазалардан бири йуколади. Лекин, бир вақтнинг ўзида T ни ҳам p ни ҳам шундай ўзгартирсакки, бунда иккала фазанинг кимёвий потенциаллари бир хил бўлиб қолса, системада аввалгидек иккита фаза сақланиб қолади. Бундай dp/dT боғланиш учун тенгламани Клапейрон келтириб чиқарган. Клаўзиус эса, Клапейроннинг тенгламасини боғланиш ва сублиматланиш учун соддалаштириш йулини курсатди, бунда у боғ идеал газ қонунига буйсунади, деб тахмин қилди ва суюқликнинг моляр ҳажми $\chi'_{(суюқ)}$ боғниқидан $V_{буF}$ жуда кичик бўлганлиги сабабли уни ҳисобга олмаса бўлади, деган фикрдан келиб чикди.

Қайтар жараёнлар учун $dG = -SdT + Vdp$ ва $dG_{p,T} = (Zp_i dn_i)_{p,T}$ тенгламалардан 1 моль тоza модданинг ($n = 1$ да, $dG_i = dp_i$) 1- ва 2-фазалари учун Гиббс энергияси урнига кимёвий потенциални ёзишимиз мумкин:

$$dp^{(1)} = -S^{(1)} dT + V^{(1)} dp \quad dp^{(2)} = -S^{(2)} dT + V^{(2)} dp \quad (V.8)$$

Мувозанат ҳолатда фазалар орасида $dp^{(1)} = dp^{(2)}$ шарт бажарилади ва (V.8) тенгламаларнинг унғ томонлари ҳам ўзаро тенг бўлади. Маълум

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

ўзгартиришлардан сунғ мувозанатдаги фазалар учун куйидаги тенгламани оламиз, бу ерда $\Delta S = S^{(2)} - S^{(1)}$; $\Delta V = V^{(2)} - V^{(1)}$.

Қайтар изотермик жараёнлар учун термодинамиканинг 2-қонунидан $\Delta S = \Delta H_{ф.утиш}/T$, бу ерда $\Delta H_{ф.утиш}$ - фазавий утиш иссиқлиги, T - фазавий утиш

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{-T\Delta V} \quad (V.10)$$

харорати. ΔS нинг қийматини (V.9) га қуйсак,

ифодани оламиз. Бу тенглама Клапейрон тенгламаси дейилади ва фазалар орасидаги мувозанатни ифодаловчи тенгламанинг аниқ курилишини ифодалайди. Суюкликнинг моляр ҳажми буғникидан жуда кичик эканлигини (

$V_{\text{суюк}} \ll V_{\text{буғ}}$) ҳисобга олиб, (V.10) тенгламадаги $\Delta V = V_{\text{буғ}} - V_{\text{суюк}}$ урнига $\Delta V \approx V_{\text{буғ}}$ деб олсак ва $V_{\text{буғ}}$ урнига идеал газ ҳолат тенгламасидаги RT/p ни куйсак, куйидагиларни келтириб чиқарамиз:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф. утши}}}{RT^2} = \frac{\Delta H_{\text{буғл}}}{RT^2}$$

$$\frac{dp}{p} = d \ln p \quad \frac{AH_{буғл}}{RT} \quad (V.12) \text{ ёки} \quad \frac{d \ln p}{RT} = \frac{AH_{буғл}}{RT} \quad (V.13)$$

(V.13) тенглама Клапейрон тенгламасининг такрибий курилиши бўлиб, Клапейрон-Клаўзиус тенгламаси дейилади.

(V.13) тенгламани (V.12) дан келтириб чиқаришда буғни критик нуктадан, яъни газ ҳолатидан ўзқда деб олинган.

(V.13) тенгламадан буғланиш иссиқлиги учун қуйидаги ифодани келтириб чиқарамиз:

$$AH_{буғл} = RT^2 \frac{d \ln p}{dT} \quad (V.14)$$

(V.14) тенглама ҳам Клапейрон-Клаўзиус тенгламасининг такрибий курилишидир.

Буғланиш иссиқлигининг T га боғлиқлиги маълум бўлса, (V.12) ни интеграллаш мумкин (бунда $AH_{буғл}$ ни $const$ деб оламиз):

$$\int \frac{d \ln p}{RT^2} = \int \frac{AH_{буғл}}{RT^2} dT \quad (V.15)$$

(V.15) тенгламанинг унғ томонидаги интеграл остидаги ифода $\int \frac{dT}{T^2} = -\frac{1}{T} + c$ га

тенг бўлгани учун:

$$\ln p = -\frac{AH_{буғл}}{RT} + C \quad (V.16)$$

(V.16) тенгламадаги натурал логарифмни унли логарифм курилишига утқасак:

$$p = \frac{AH_{буғл}}{2,303RT} + C \quad (V.17)$$

бу ерда C ва C' интеграллаш доимийси.

$$(V.17) \text{ ни қуйидаги курилишда ёзсак бўлади: } \lg p = -A + B \quad (V.18)$$

бу ерда $A = \frac{AH_{буғл}}{2,303R}$ ва $B = C'$.

(V.18) тенглама тўғри қизик тенгламасидир, демак $\lg p$ нинг $1/T$ дан боғлиқлиги қизикли бўлади.

Ҳароратнинг кенг орадида қизикли боғланишдан четланишлар қўзатилади, чунки айрим тахминлар (тенгламани чиқараётганда қилинган) ўз қучини йукотади. $\lg p = \varphi(1/T)$ қизикли боғланишдаги бурчакнинг тангенси $tg \alpha = \frac{d \ln p}{dT} = \frac{AH_{буғл}}{2,303RT^2}$ га ва ордината уқи билан қесишган нукта C' га тенг бўлади. Бундан буғланиш иссиқлиги учун $AH_{буғл} = 2,303RT^2 \frac{d \ln p}{dT}$ тенгламани оламиз.

Қупинча p_1 дан p_2 гача ва T_1 дан T_2 гача интеграллаганда ҳосил бўлган тенгламадан фойдаланиш қулайдир. (V.12) ни интеграллаймиз:

$$\int_{p_1}^{p_2} d \ln p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{AH_{бузл}}{T^2} dT \quad (V.21)$$

$$= \frac{AH_{бузл}}{T_2} - \frac{AH_{бузл}}{T_1} \quad (V.22)$$

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

Ушбу тенглама бўйича буҒланиш ёки сублиматланиш иссиқлигини ҳисобласа бўлади. Моляр буҒланиш иссиқлигини топиш учун (V.22) ифодани модданинг

$$\frac{2,303R \cdot 1g p_2 / p_1 \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \quad (V.23)$$

молекуляр массасига бўлиб юборилади:

Клапейрон-Клаўзиус тенгламасини конденсирланган системалардаги фазавий утишларга ҳам қўллаш мумкин. Суюкланиш жараёни учун (V.i0) тенгламани куйидаги куринишда ёзиб оламиз:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T \Delta V}{AH_{суюкл.}} \quad (V.24)$$

бу ерда: dT/dp - босимнинг бир бирликка ўзгаришида суюкланиш ҳароратининг ўзгариши; T - суюкланиш ҳарорати, K ; $\Delta H_{ую\wedge}$ - суюкланиш иссиқлиги; $\Delta V = V_c - V$ — каттик ҳолатдан суюк ҳолатга утиш жараёнидаги ҳажм ўзгариши.

dT/dp ҳосиласининг ишораси суюкланиш жараёнида ҳажм ўзгаришининг ишорасига боҒлик бўлади. Агар $V > V_c$ ва $\Delta V > 0$ бўлса, $dT/dp > 0$ бўлади, яъни суюкланиш жараёнида суюк фазанинг ҳажми каттик фазаникидан катта бўлса босим ортиши билан суюкланиш ҳарорати ортади. Агар $\Delta V < 0$ бўлса босим ортиши билан суюкланиш ҳарорати пасаяди. Сув, висмут ва бошқа айрим моддаларгина бундай хоссаларни намоён қилади.

Конденсирланган фазалардаги ўзаро утиш ҳароратининг босимга нисбатан кучсиз боҒлиқлигини ҳисобга олиб куйидаги

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T \Delta V}{AH_{суюкл.}} \quad (V.25)$$

тенгламани ёзишимиз мумкин. Ушбу тенгламадан суюкланиш иссиқлиги аниқланади.

Назорат саволлари:

1. Ғқдйтмас жараён энтропиясининг ўзгариши билан иссиқлик орасидаги математик муносабатни ёзинг.

2. Ўз-ўзидан борувчи жараёнларда: ички энергия ва ҳажм ўзгармас бўлганда, энтропия қандай ўзгаради? Босим ва ҳарорат ўзгармас бўлганда, Ғиббс энергияси қандай ўзгаради?

3. Битта модданинг учта агрегат ҳолатлардаги моляр энтропиялари қандай муносабатда бўлади: газ, суюк, каттик. Қайси бири катта?

4. Берилган термодинамик системанинг Гиббс энергияси билан Гельмгольц энергияси орасида кандай муносабат бор? Унинг математик ифодасини ёзинг.

5. Қандай ҳолларда термодинамик функциялар термодинамик потенциалларнинг хоссаларига эга бўлади? Ўзгармас босим ва ҳароратда кимёвий реакциянинг максимал фойдали иши нима хисобига бажарилади?

6. Кимёвий реакция Гиббс энергиясининг ўзгариши ҳароратга кандай боғлиқ? Жавобингизни асослаб беринг.

7. Гиббс энергиясининг ўзгармас ҳароратда (фақат кенгайиш иши бажарилса) босимга боғликлигини ифодаловчи тенгламанинг дифференциал куралини ёзинг. Гельмгольц энергияси ўзгармас ҳароратда ҳажмга кандай боғлиқ (фақат кенгайиш иши бажарилса)?

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

9. Фаза, компонент, компонентлар сони, эркинлик даражаси, муस्ताкил параметрлар тушунчалари.

10. Фазалар қоидасини ёзинг ва уни турли системаларга тадбиқ қилинг.

11. Клапейрон-Клаўзиус тенгласини тушунтиринг.

12. Суюқликнинг туйинган буғи деб нимага айтилади?

13. Мувозанат ҳолатида суюқ ва каттик фазаларни тутган бир компонентли системанинг термодинамик эркинлик даражалари сони нечага тенг?

14. Бир компонентли системанинг ҳолат диаграммасидаги уchlamчи нукта нима?

15. $26,6-10^3 \text{ Па}$ босим остида циклогексан ва этилацетат бир хил ҳароратда қайнайди. Нима учун нормал босимда циклогексаннинг қайнаш ҳарорати этилацетатникидан $3,6^\circ\text{C}$ юқори?

16. Фазавий мувозанатнинг умумий термодинамик шарти кандай?

17. Каттик жисм устидаги туйинган буғ босими ҳароратга кандай боғланган?

18. Берилган ҳароратда суюқликнинг буғланиш иссиқлигини график ёрдамида ҳисоблаш керак. Графикни тўзинг ва ҳисоблаш формуласини ёзинг.

19. Бир компонентли системанинг уchlamчи нуктасида термодинамик эркинлик даражаларининг сони нечага тенг?

20. Ташқи босим ўзгартирилганда суюқликнинг қайнаш ҳарорати ўзгаради. Буғланиш иссиқлигининг қайнаш ҳароратига боғликлигини қайси тенглама билан ифодалаш мумкин ва нима учун?

21. Сувнинг оддий ва юқори босимлардаги ҳолат диаграммалари.

22. Биринчи ва иккинчи тур фазавий утишларни тушунтиринг.

23. Эренфест тенгламаларини тушунтиринг.

24. Олтингургурт ва фосфорнинг ҳолат диаграммалари.

25. Физик-кимёвий анализ ва термик анализ тушунчалари.
26. Совиш диаграммасини тушунтиринг.
27. Монотроп ва энантиотроп фазавий утишлар қандай бўлади?
28. Коннода чизини, кристалланиш йули тушунчалари.
29. Икки компонентли системаларнинг ҳолат диаграммаси.
30. Суюқ ҳолатда чексиз эрийдиган ва каттик эритма ҳосил қилмайдиган икки компонентли системанинг ҳолат диаграммаси.
31. Инконгруэнт суюқланувчи кимёвий бирикма тутган икки компонентли системаларнинг ҳолат диаграммаси.
32. Эвтектик, перитектик, сингуляр ва дистектик нуқталар.
33. Ликвидус ва солидус чизикларининг маъноси қандай?
34. Каттик ва суюқ ҳолатларда чексиз эрийдиган икки компонентли системалар.
35. Перитектик нуқта билан эвтектик нуқта орасида қандай фарқлар бор?
36. Уч компонентли системалар. Розебум ва Гиббс усуллари.
37. Эркинлик даражаси ва системанинг вариантлиги тушунчалари.
38. Каттик эритмалар. Чекли ва чексиз эрувчанликка эга бўлган каттик эритмали системалар.
39. Бир компонентли системаларда гетероген мувозанатларни ифода-ловчи тенгламани келтириб чиқаринг.
40. Клапейрон-Клаўзиус тенгламасининг аниқ, тақрибий ва интеграл қурилишларини ёзинг.
41. Конгруэнт равишда суюқланувчи кимёвий бирикма тутган икки компонентли системаларнинг ҳолат диаграммасини тушунтиринг.
42. Икки компонентли системаларда учрайдиган ҳолат диаграммаларининг турларини курсатинг.
43. Полиморф утишларни тушунтиринг.
44. Елка қоидасини тушунтиринг.
45. Эвтектик нуқтали ва эвтектик нуқтага эга бўлмаган икки компонентли системаларнинг ҳолат диаграммалари.

АМАЛИЙ МАШҒУЛОТЛАР МАЗМУНИ

1-АМАЛИЙ МАШҒУЛОТ. ЭРИТМАЛАР ТЕРМОДИНАМИКАСИ

РЕЖА:

6. Эритмаларни термодинамик нуктаи назардан таснифлаш;
7. Полимер эритмаларнинг ўзига хос эриш механизми;
8. Полимер эритмаларнинг назариялари;
9. Гесс ва Кирхгофф конунларидан фойдаланиб кимёвий реакцияларнинг иссиқлик эффектлари аниқлаш;
10. Кимёвий реакциялар ва физик-кимёвий жараёнларнинг иссиқлик эффектларини улчаш.

Топшириқлар:

- куйи ва юкори молекуляр моддалар эритмаларининг ўзига хос томонларини курсатиш;
- полимер эритмаларининг ҳосил бўлиш механизмини урганиш
- эритманинг иссиқлик сисимини аниқлаш;
- тўзнинг интеграл эриш иссиқлигини аниқлаш;
- сувсиз тўз ва сувдан кристаллогидратнинг ҳосил бўлиш иссиқлигини аниқлаш;
- кучли кислотанинг солиштирма ва тулик нейтралланиш иссиқлигини аниқлаш;
- тўзнинг сувда эриш иссиқликларининг изотермасини тўзиш;
- электролитнинг гидратланиш иссиқлигини аниқлаш;
- охириги эриш иссиқлигини аниқлаш;
- турли m концентрацияларда парциал моляр эриш иссиқликларини топиш;
- оралик иссиқликлар асосида интеграл эриш иссиқлигини аниқлаш;
- $C_p=f(m)$ чизмани тўзиш.

Ҳдсоблаш формулалари:

$$C_k = \sum C_{p,i} g_i \quad (1),$$

C_k - калориметрик системанинг иссиқлик сисими;

$C_{p,i}$ - калориметр қисмларининг солиштирма иссиқлик сотимлари; g_i - калориметр қисмларининг массалари.

$$A_{H_{\text{ериш}}} = C_k \Delta T / g \quad (2),$$

$A_{H_{\text{ериш}}}$ — модданинг интеграл эриш иссиқлиги;

ΔT - бошлаетич ва якуний даврлардаги Бекман термометри курсаткичларининг фарқи;

M - модданинг молекуляр массаси;

g - олинган модданинг массаси.

$$A_{H_{\text{гидр}}} - A_{H_{\text{сувсиз}}} - A_{H_{\text{крист.гидр}}} \quad (3),$$

$A_{H_{\text{гидр}}}$ - кристаллогидрат ҳосил бўлиш иссиқлиги;

А Н_{сувсиз} — курук тўзнинг эриш иссиқлиги;
 А Н_{крист.гидр} - кристаллогидратнинг эриш иссиқлиги.

$$A_{\text{ол}} = \frac{AH_{\text{кисл}}}{g_{\text{кисл}}} \quad (4),$$

А Н_{со-|} - кислотани ишқор билан нейтраллаш солиштирма иссиқлиги;
 А Н_к=С_к А Т - кислотанинг ишқор билан аралаштириш иссиқлик эффекти;
 А Н_{суюлт.} - кислотани сув билан суюлтириш иссиқлиги; g_{кисл.} - кислотанинг массаси.

$$A_{\text{НМ}} = A_{\text{НМ}} \cdot \frac{100}{P} \quad \text{ёки} \quad A_{\text{НМ}} = \frac{AH_{\text{к}}}{V_{\text{кисл.}} \cdot m_{\text{кисл.}}} \quad (5),$$

М_{кисл.} - кислотанинг моляр массаси;
 Р - кислотанинг процент концентрацияси;
 V_{гаи.} - кислотанинг кажми;
 Т_{кисл.} - кислотанинг моляр концентрацияси.

Ишнинг бажарилиши:

1. Калориметрик системанинг иссиқлик суғумуну аниқлаш

Калориметрик системанинг иссиқлик сигимини калориметрик суюқлик ва у билан туташган калориметрнинг барча қисмлари (стақан, аралаштиргич, термометр, модда) йигиндиси сифатида (1) тенгламадан қисобланади. Термометрнинг иссиқлик сигими унинг калориметрик суюқликка туширилган қисми эгаллаган қажми шиша ва симобнинг уртача қажмий иссиқлик сотимиға қупайтириш орқали қисобланади: 1,925 Ж/см³К. Термометрнинг суюқликка ботирилган қажмини улчов цилиндрида аниқлаб олинади. Қулланилаётган материалларнинг солиштирма иссиқлик сотимларини дарслиқдан қаранг.

2. Бекманнинг метастатик термометрида симоб сатқини урнатиш

Бекманнинг метастатик термометрининг оддий термометрдан фарқи шундаки, унинг капилляри юқори қисмидаги симоб учун мулжалланган қушимча резервуар билан уланган бўлади. Ушбу мослама термометрнинг пастки қисмидаги симобнинг микдорини ўзгартиришга ва капиллярда симобнинг бизга қерак бўлган сатқини урнатишга имқоният беради. Термометрнинг шкаласи одатда 5-6 градусга бўлинган ва қар бир қичик бўлакчалар 0,01 градусни ташқил қилади. Шунинг учун лупадан фойдаланиб улчашларни 0,002-0,003 градус аниқликда ўтқизиш мумқин. Бекман термометрини калориметрик суюқликка ботирилганда симобнинг сатқи шкаланинг урта қисмида бўлишини таъминлайдиган қилиб соланади. Агар у шкаланинг пастки қисмида ёқи шкаладан пастда тухтаб қолса, юқори резервуардан пастки асосий резервуарга қушимча симоб утқазилади.

3. А Т ни аниқлаш

Калориметр доимийси С_к ни аниқлагандан, Бекман термометрини созлагандан ва калориметрик қурилмани йотгандан кейин бевосита А Т ни аниқлашга утилади. Тажриба вақтида ташқи қобик билан иссиқлик алмашиниши, шунингдек аралаштириш натижасида исиши қисобига 48

калориметрик системанинг температураси ўзгаргани туфайли, А Т нинг хакикий киймати улчанган А Т дан фарк килади. Иссиклик алмашилишидаги ўзгаришларни $T=f(t)$ боғлиқликни урганиб тўзатма киритиш оркали ҳисобга олинади (расмга қаранг). Барча тажриба 3та даврга бўлинади: дастлабки (камида 5 минут), асосий (жараён тезлигига боғлиқ) ва якуний (камида 5 минут). $T=f(t)$ боғлиқликни тўзиш учун ҳар 30сек да термометрнинг курсаткичлари ёзиб борилади. График 1-2мм 0,01°C га мос келган масштабда чизилади (температуралар уқида ўзилиш қилиш мумкин). А Т ни график ёрдамида бундай аниқлаш иссиқлик алмашилишида йукотилган ва аралаштириш натижасида қабўл қилинган иссиқликнинг кийматини ҳисобга олишга имкон беради.

4. Тўзнинг сувда интеграл эриш иссиқлигини улчаш

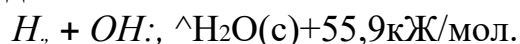
Стаканга 500мл дистилланган сув куйилади. Ампулага 5г майдаланган курук тўз солинади. Ампулани калориметрик суюқликнинг ичига ботириб маҳкамланади, 10-15мин термостатланади, сунгра температура курсаткичларини ёзиб борилади(дастлабки давр). Ун биринчи курсаткичда ампула синдирилади ва эритмадан олиб куйилади, шу сабабли (1) тенгламадан C_k ни ҳисоблаётганда унинг иссиқлик сизими ҳисобга олинмайди. Жараённинг А Т киймати аниқлангандан кейин интеграл эриш иссиқлиги (2) тенгламадан ҳисобланади. А Н_{ериш} иссиқлигини урта улчашнинг уртачаси сифатида олинади ва Ж/мол ларда ифодаланди.

5. Кристаллогидратларнинг ҳосил бўлиш иссиқлигини улчаш

Сувсиз тўзнинг ва кристаллогидратнинг интеграл эриш иссиқликлари улчанади ва Гесс қонуни бўйича (3) тенгламадан кристаллогидратнинг ҳосил бўлиш иссиқлиги ҳисобланади. Сувсиз тўз ва кристаллогидратлар ҳосил бўлаётган эритмаларнинг концентратсиялари бир хил бўлишини таъминлайдиган миқдорларда олинади. Сувсиз тўз солинган ампуланинг ОҒЗини тикин билан беркитиб куйиш керак (ҳавонинг намини ўзига ютмаслиги учун).

6. Нейтралланиш иссиқлигини улчаш

Ҳар қандай қучли бир асосли 1 мол кислотанинг қучли асослар билан нейтралланиш реакцияси суюлтирилган сувли эритмаларда деярли бир хил экзотермик эффект билан боради: 298 К да ~55,900 кЖ/мол. Ушбу иссиқлик эффекти гидратланган водород ва гидроксил ионларидан суюқ сув ҳосил бўлиш реакциясига мос келади:



Кислотанинг ишқор билан солиштирма А х_{сол} (1г эритмаси учун) ва моляр А Н_м (кислотанинг 1моли учун) нейтралланиш иссиқликлари (4) ва (5) тенгламалардан аниқланади.

Калориметрик стаканга №ОН нинг 0,2% ли (0,1Н ли) эритмасидан 500см³ куйилади. Буш ва тулдирилган стаканларни 0,1г аниқликда тортиб уларнинг фарқидан ишқор эритмасининг массаси аниқланади. Термостатлагандан ва бошқичта давридаги температуралар аниқлангандан сунг, ишқор эритмасига олдиндан тушириб куйилган 10см³ 10% ли (ёки 5,0Н ли) Н₂SO₄ нинг эритмаси солинган ампула синдирилади. Эритмани аралаштириб турган ҳолда асосий даврдаги температура ўзгаришлари ёзиб борилади. Температура ўзгаришлари тухтагандан кейин ҳам, якуний даврнинг нухталарини аниқлаш маҳсадида,

улчашлар давом эттирилади. Сунгра A_T нинг хиймати $T=f(m)$ графикдан аниҳланади (расмга ҳаранг) ва жараённинг иссиқлик эффекти A_{H_k} ҳисобланади.

Кислота эритмасини ишхор эритмасига хўйгандаги умумий иссиқликка нейтралланиш иссиқлигидан ташҳари кислотани ишхорда суюлтириш иссиқлиги ҳам киради (ишхор эритмасининг ҳажми катта бўлганлиги сабабли фахат кислотанинг суюлтириш иссиқлигини ҳисобга оламиз). Кислотанинг суюлтириш иссиқлиги $A_{H_{суюл.}}$ ни 10см^3 5,0 Н ли кислотани 500см^3 дистилланган сувга (ишхор эритмасига эмас!) хўшгандаги иссиқлик эффектини ўлчаб топамиз. Сульфат кислотанинг суюлтириш иссиқлиги ҳам экзотермик бўлганлиги сабабли, унинг хийматини умумий нейтралланиш иссиқлиги A_{H_k} дан айриб ташланади.

Олинган натижалар жадвалга туширилади.

1-жадвал

Калориметрик системанинг иссиқлик СУҒУМУНУ ҳисоблаш

Система цисмлари	Г, грамм	C _к	
		Солиштирма, Ж/Г*К	Умумий, Ж/К
Стакан..... Аралаштиригич Калориметрик суюхлик (сув ёки 0,1 Н ли ишхор) Модда миҳдори ёки 5 Н ли кислотанинг ҳажми . . Бекман термометрининг суюхликка ботган хисмининг ҳажми..... $C_k = \sum C_{p,i} g_i$			

2-жадвал

Ериш, кристаллогидрат ҳосил бўлиш ва нейтралланиш иссиқликларини улчаш натижалари

$$T^C = ; V_{\text{км. суюх.}} = 500\text{см}^3; m_{\text{NaOH}} = 0,1\text{ Н}; V_{\text{кисл.}} = 10\text{ см}^3; m_{\text{кисл.}} = 5,0\text{ Н}.$$

Модданинг номи	Модда миҳдори, г	М	АТ	А _H ериш	А _H сувс из	А _H кр	А _H гидр.х.б	А _H к	А _H суюлт.	А _H нейт	А _B сол., Ж/Г
				Ж/МОЛ							
K ₂ e(C [^]) ₆]	5,0	328,8	А _T ериш								
CuSO ₄	5,0	159,5	А _T ериш								
CuSO ₄ *5H ₂ O		249,5	А _T ериш								
NH ₄ OH	500 мл	40	А _T к= А _T суюлт								
H ₂ SO ₄	10 мл	96									
H ₂ O	500 мл	18									

2-АМАЛИЙ МАШҒУЛОТ: ЭРИТМАЛАРНИНГ КОЛЛИГАТИВ ХОССАЛАРИ

1. Эритмаларнинг буҒ босими, мўзлаш ва кайнаш температураларининг ўзгариши;
2. Электролит эритмалар учун изотоник коэффиценти ва диссоциланиш даражасини аниклаш;
3. Эритма мўзлаш температурасининг пасайишини аниклаш;
4. Клапейрон-Клаўзиус тенгламасидан сублиматланиш ва буҒланиш иссиқликларидан эритувчининг молекуляр суюқланиш иссиқлигини аниклаш;
5. Раул қонунидан мўзлаш температураси пасайиши билан эриган модданинг моляр қисми орасидаги боҒлиқликни аниклаш;
6. Криоскопик доимийни аниклаш;
7. Модданинг молекуляр массасини аниклаш.

Т опшириклар:

- моляр массаси маълум бўлган ноэлектролит эриган модданинг $DT_{mўз}$ орқали эритувчининг мўзлаш константасини аниклаш;
- эритувчининг мўзлаш константаси орқали номаълум ноэлектролит эриган модданинг моляр массасини аниклаш;
- эритма $DT_{mўз}$ орқали диссоциланиш қиймати унчалик кичик бўлмаган қучсиз электролитларнинг Вант-Г офф коэффиценти a ва диссоциланиш даражасини ҳисоблаш;
- эритма $DT_{mўз}$ орқали қучли электролит эритмасидаги осмотик коэффицентини ҳисоблаш;
- эритма $DT_{mўз}$ орқали ноэлектролит эриган модданинг моляр концентрациясини ҳисоблаш.

Ҳдсоблаш формулалари:

$$M = K_{mўз} g_2 - 1000 / g_1 - DT_{mўз} \quad (1);$$

$$K_{mўз} = DT_{mўз} / m \quad (2);$$

$$1 = DT_{mўз} / K_{mўз} \cdot m \text{ ёки } 1 = M_{наз.} / M_{амал.} \quad (3);$$

$$a = (i - 1) / (v - 1) \quad (4);$$

$$m = DT_{mўз} / K_{mўз} \quad (5);$$

$$\Phi = i / v = DT_{mўз} / K_{mўз} - m - v \quad (6),$$

бу эрда:

M-эриган модданинг молекуляр массаси;

m-моляр концентрация (температурага боҒлиқ эмас) ва $m = g_2 * 1000 / M * g_1$ га тенг, бу эрда g_1 ва g_2 -эритувчи ва эриган моддаларнинг массалари;

i-Вант-Гоффнинг изотоник коэффиценти бўлиб, диссоциланиш натижасида эритмада заррачаларнинг сони неча мартага ортганини курсатади ва қучли электролитлар учун $a = 1$ бўлганда $i = v$ бўлади;

a - диссоциланиш даражаси;

v - битта молекуладан ҳосил бўладиган ионларнинг сони;

ϕ - қучли электролит эритмасидаги осмотик коэффицент, у реал эритманинг идеалликдан четланиш улқови бўлиб хизмат қилади ва тулик диссоциланиш ва ионлараро таъсир қучлари бўлгандагина осмотик коэффицент i нинг хақиқий ва

чегаравий кийматларининг нисбатига тенг.

Эритма суюлтирилиши билан осмотик коэффициент c_9^1 га интилади;

$K_{мўз}$ — эритувчининг мўзлаш константаси.

Мўзлаш константаси $K_{мўз}$ (криоскопик доимий) ёки мўзлаш температурасининг молял пасайиши ушбу эритувчига хос катталиқ бўлиб, эриган модданинг табиатига боғлиқ эмас. Унинг физик маъносини (2) тенгламадан тушунтирса бўлади: $K_{мўз}$ 1000 г эритувчида 1 мол модда тутган эритма мўзлаш температурасининг пасайиши бўлиб, ушбу концентратсиядаги эритма идеал эритма хоссаларига эга бўлиши ва эриган модда диссоциланмаслиги ёки ассоциланмаслиги шарт. $K_{мўз}$ ни тажрибада аниқлаш учун суюлтирилган эритмаларнинг

натижалар 1 мол учун қайта ҳисобланади. Тоза эритувчининг мўзлаш температураси T_0 ни ва солиштирма суюқланиш иссиқлиги Ah (Ж/г) ни билган ҳолда $K_{мўз}$ ни назарий ҳисоблаш ҳам мумкин: $K_{мўз} = RT_0^2/1000 \cdot Ah$, бу эрда $R=8,314$ Ж/мол·К. Сув учун $K_{мўз} = 1,860$ га тенг.

Ишнинг бажарилиши:

1. Бекман термометрини созлаш

Ишни бошлашдан аввал Бекман термометри шундай созланган бўлиши керакки, тажриба температурасида капиллярдаги симобнинг сатҳи термометр шкаласи чегарасида бўлсин. Криоскопия усулида улчаниши керак бўлган энг баланд температура эритувчининг мўзлаш температурасидир. Шунинг учун термометрнинг пастки резервуаридаги симоб тажриба температурасида капиллярдаги симобнинг сатҳи шкаланинг юқори қисмида бўлишини таъминлайдиган микдорда бўлиши керак.

2. Эритувчининг ва урганилаётган модда суюлтирилган эритмасининг мўзлаш температурасини аниқлаш

Эритувчининг ва эритманинг мўзлаш температурасини аниқлаш учун криостат кулланилади. У эритувчи учун мулжалланган ён қисмидан эритилаётган моддани солиш учун мулжалланган найча чиқарилган кенг шиша пробиркадан иборат. Пробиркани пуқак билан беркитилади ва унинг тешиқларига Бекман термометри ва аралаштиргич жойлаштирилади. Пробиркани термометр ва аралаштиргич билан биргаликда янада кенгрок пробиркага жойлаштириб, ва криостатга туширилади. Криостат қалин чинни стакандан иборат бўлиб, совитувчи аралашма (мўз ва тўз) билан тулдирилган ва унга аралаштиргич ва термометр урнатилган бўлади.

Авалло куп маротаба эритувчининг мўзлаш температураси аниқланади. Бунинг учун пробиркага дистилланган сув қуйилади (20-25 см³). Пробирканинг тубига тегизилмаган ҳолда Бекман термометрининг қуйи резервуари сувга тула қумиладиган даражада термометр жойлаштирилади. Сунгра Бекман термометри ва аралаштиргич билан жихозланган пробиркани янада кенгрок пробиркага солиб, совитувчи аралашмага туширилади. Магнит аралаштиргичдан ҳам фойдаланса бўлади. Пробиркалар орасидаги ҳаво қатлами бир текис совитиш учун хизмат қилади. Совитувчи аралашманинг температурасини вақти-вақти билан мўз ёки тўз қушиб туриш ортали, улчанаётган мўзлаш температурасидан 2-3 градус пастроқда, доимий қилиб ушлаб турилади. Бир текис совитиш

максадида суюкликни аралаштиргич ёрдамида аста-секин аралаштириб (бунда аралаштиргич термометрнинг куйи резервуари деворларига тегиб ишкаланмаслиги лозим) турилади ва термометр капилляридаги симоб устунининг пастга тушишини кўзатиб борилади. Суюклик вақти-вақти билан аралаштириб турилмаса ута совиш кўзатилади ва термометрнинг курсаткичлари бундан далолат бериб туради. Тоза эритувчи учун ута совиш $0,5-1,0^{\circ}\text{C}$ гача рухсат этилади. Ута совитилган суюкликни аралаштириш кристалланишни келтириб чиқаради ва кристалланиш иссиқлиги чиқиши ҳисобига температура хақиқий мўзлаш температурасигача кутарилади ва бир канча вақт ўзгармай қолади. Ушбу температура сувнинг мўзлаш температурасидир, чунки тоза эритувчининг кристалланиш жараёни биринчи кристаллар пайдо бўлишидан бошлаб то суюкликнинг тула қотишигача доимий ва маълум бир температурада содир бўлади. Эритувчининг кристалланиш температураси аниқлангандан кейин пробиркани ташки пробиркадан чиқарилади ва пробиркани кул билан иситиб ҳосил бўлган кристаллар эритилади. Сунгра пробирка яна совитувчи аралашмада қолдирилган ташки пробиркага туширилади ва ута совиш-кристалланиш жараёни қайтарилади. Кристалланиш температурасини аниқлашлардаги фарқ бир-биридан $0,003^{\circ}\text{C}$ дан кам бўлмагунча тажрибалар бир неча маротаба қайта утказилади.

Жадвал

Криоскопик усулда эритманинг $A_{T_{m\ddot{u}z}}$, m , M ва $K_{m\ddot{u}z}$ амда электролит эритманинг i , a ва ϕ қийматларини аниқлаш

Тадқиқот объекти	g_1 , мл	g_2 , г	$T_{\text{крист.}}$		$A_{T_{m\ddot{u}z}}$	M		$K_{m\ddot{u}z}$		m		i	a	Φ
			$T_{\text{улч}}$	$T_{\text{р}}$		наз .	хис .	наз .	хис .	наз .	хис .			
Еритувчи			1.											
			2.											
			3.											
			4.											
Ериган модда:			1.											
			2.											
			3.											
			4.											

Криоскопик усул изоморф бўлмаган бинар системаларнинг қучли суюлтирилган эритмаларига қулланиши мумкин. Бундай эритма қотаётганда, аввало, тоза эритувчининг кристаллари ажралади ва эритманинг концентратсияси ортади, бунинг оқибатида кристалланиш температураси пасаяди. Шу сабабли эритманинг қотиш температураси аниқланаётганда кристалланишнинг бошланиш температурасини аниқлаш лозим. Бунинг учун пробирканинг ёнидаги найчадан урганилаётган модданинг аниқ микдори ($0,20,3\text{г}$) киритилади. Модданинг микдори унинг бюкс билан биргаликдаги ва тоза бюкс массаларининг фарқидан аниқланади. Сунгра пробирка ташки қобикдан

чикарилади, кул билан иситилади ва эритувчининг кристалларини суюлтириб, модданинг эриши таъминланади. Тажриба натижалари юкоридаги жадвалга ёзилади.

Шундан сунг эритмали пробирка ташки кобикга жойлаштирилади ва худди тоза эритувчи учун килинган амалларни бажариб, совитиш жараёни олиб борилади. Эритмани $0,2^{\circ}\text{C}$ дан купрокка ута совитиш мумкин эмаслигини эсда саклаш лозим, акс холда кристалланиш пастрок температурада бошланади ва $A_{T_{\text{мўз}}}$ ни улчашда хатоликни келтириб чикаради. Тажрибалар бир неча маротаба утказилиб, кристалланиш температурасини топишдаги аниклик $0,003^{\circ}\text{C}$ бўлишига эришилади.

Тоза эритувчи ва эритманинг кристалланиш температураларининг фаркидан эритма кристалланиш температурасининг эритувчига нисбатан пасайиши $A_{T_{\text{мўз}}}$ аникланади. Эритувчи ва эритманинг кристалланиш температураларини битта машғулот давомида аниклаш лозим, чунки Бекман термометри шкаласининг созланган киймати, яъни термометрнинг нол нуқтаси, бир хил бўлиши шарт.

Улчаш хатоликлари бахоланади. Энг катта хатолик, одатда температурани улчаш жараёнида бўлади. Модда микдорини ошириш нисбий хатоликни камайтиради, чунки $A_{T_{\text{мўз}}}$ нинг киймати ортади. Аммо криоскопик усул факат суюлтирилган эритмалар учун адолатлидир, шунинг учун концентратсияни жуда ошириб юбориш ($m=0,3$ дан юкори) тавсия этилмайди.

Жадвал

Криоскопик усулда эритманинг $A_{T_{\text{мўз}}}$, m , M ва $K_{\text{мўз}}$ хамда электролит эритманинг i , a ва ϕ кийматларини аниклаш

Тадқиқот объекти	g_1 , мл	g_2 , г	$T_{\text{крист.}}$		$A_{T_{\text{му}}}$ з	M		$K_{\text{мўз}}$		m		i	a	Φ
			$T_{\text{улч}}■$	$T_{\text{у}}р$		наз .	хис .	наз .	хис .	наз .	хис .			
Еритувчи			1.											
			2.											
			3.											
			4.											
Ериган модда:			1.											
			2.											
			3.											
			4.											

Криоскопик усул изоморф бўлмаган бинар системаларнинг кучли суюлтирилган эритмаларига кулланиши мумкин. Бундай эритма котаётганда, аввало, тоза эритувчининг кристаллари ажралади ва эритманинг концентратсияси ортади, бунинг оқибатида кристалланиш температураси пасаяди. Шу сабабли эритманинг котиш температураси аникланаётганда кристалланишнинг бошланиш температурасини аниклаш лозим. Бунинг учун пробирканинг ёнидаги найчадан урганилаётган модданинг аниқ микдори ($0,20,3\text{г}$) киритилади.

Модданинг микдори унинг бюкс билан биргаликдаги ва тоза бюкс массаларининг фаркидан аникланади. Сунгра пробирка ташки кобикдан чиқарилади, кул билан иситилади ва эритувчининг кристалларини суюлтириб, модданинг эриши таъминланади. Тажриба натижалари юкоридаги жадвалга ёзилади.

Шундан сунг эритмали пробирка ташки кобикга жойлаштирилади ва худди тоза эритувчи учун килинган амалларни бажариб, совитиш жараёни олиб борилади. Эритмани $0,2^{\circ}\text{C}$ дан купрокка ута совитиш мумкин эмаслигини эсда саклаш лозим, акс холда кристалланиш пастрок температурада бошланади ва $A_{T_{m\ddot{u}z}}$ ни улчашда хатоликни келтириб чиқаради. Тажрибалар бир неча маротаба утказилиб, кристалланиш температурасини топишдаги аниклик $0,003^{\circ}\text{C}$ бўлишига эришилади.

Тоза эритувчи ва эритманинг кристалланиш температураларининг фаркидан эритма кристалланиш температурасининг эритувчига нисбатан пасайиши $A_{T_{m\ddot{u}z}}$ аникланади. Эритувчи ва эритманинг кристалланиш температураларини битта машҒулот давомида аниклаш лозим, чунки Бекман термометри шкаласининг созланган киймати, яъни термометрнинг нол нуқтаси, бир хил бўлиши шарт.

Улчаш хатоликлари бахоланади. Энг катта хатолик, одатда температурани улчаш жараёнида бўлади. Модда микдорини ошириш нисбий хатоликни камайтиради, чунки $A_{T_{m\ddot{u}z}}$ нинг киймати ортади. Аммо криоскопик усул факат суюлтирилган эритмалар учун адолатлидир, шунинг учун концентратсияни жуда ошириб юбориш ($m=0,3$ дан юкори) тавсия этилмайди.

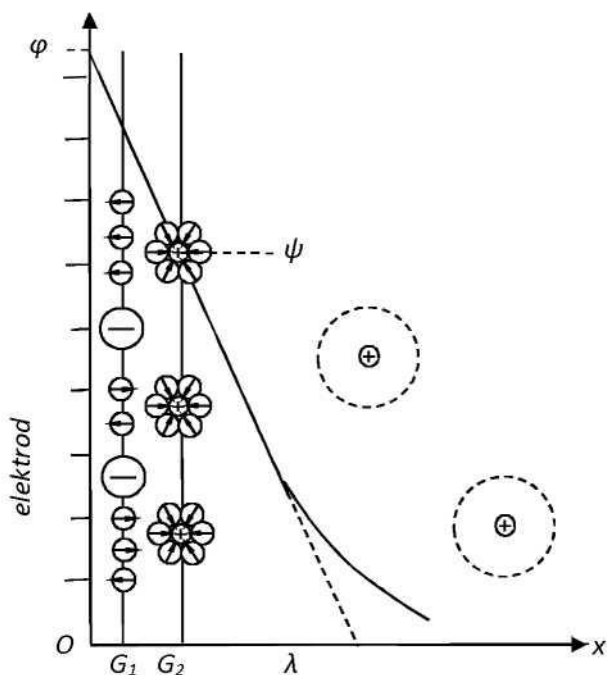
2-АМАЛИЙ МАШҒУЛОТ. ЭЛЕКТРОКИМЁВИЙ ЖАРАЁНЛАР ТЕРМОДИНАМИКАСИ

Amaliy mashg'ulotning maqsadi: Elektrokimyoviy ma'lumotlardan foydalanib kimyoviy o'zaro ta'sirlarni termodinamik ifodalash uslublari haqidagi tasavvurlarni faollashtirish.

Elektr yurituvchi kuch

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

Volta 1799 yilda elektr energiyaning birinchi kimyoviy manbaini yaratdi: turli metallar tutashgan chegarada potentsiallar farqi paydo bo'ladi, buni voltapotensial deyiladi (Voltaning kontakt nazariyasi fanda uzoq vaqt xukm surgan). 1889 yilda Nernst galvanik element elektr yurituvchi kuchi (EYuK) ning "osmotik" nazariyasini yaratgan. Nernst nazariyasi Voltaning kontakt nazariyasini butunlay inkor etib, elektrod-eritma chegarasida potentsiallar sakrashi (galvanik potentsial) paydo bo'lishining yagona sababi qo'sh elektr qavatining hosil bo'lishidir, deb tushuntirgan. Agar elektrod potentsialining paydo bo'lishiga faqatgina elektrod-elektrolit



chegasidagi qo'sh elektr qavat sababchi bo'lganda, ayrim metallarning standart solishtirish elektrodiga nisbatan o'lchangan "nol zaryadli poten-siali" nolga teng bo'lishi kerak edi ("metallarning nol nuqtasi" deb ham ataladi). Frumkinning XX asrning 30-yillardagi izlanishlariga ko'ra, nol zaryadga ega bo'lgan metallarning potentsiallari ham nolga teng emas ekan. Demak, elektrod bilan elektrolit chegarasida umuman qo'sh elektr qavat paydo bo'lmagan taqdirda ham elektrodning potentsiali noldan farq qilishi Nernst nazariyasining noto'g'ri ekanligini ko'rsatdi.

Metallar fizikasining rivojlanishi natijasida turli metallar tutashtirilganda

potentsiallar farqi paydo bo'lishi ko'rsatildi. Kvant nazariyasiga binoan, potentsiallar farqiga metallardagi ozod elektronlar energiyalarining Fermi sathlari turlicha bo'lganligi sabab bo'ladi va metallar tutashtirilganda Fermi sathlari tenglashguncha elektronlar bir metallardan ikkinchisiga oqib o'tadi.

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

Elektrod tushunchasi. Elektrod potentsialining paydo bo'lishi

Zaryadlangan zarrachalar tutgan eritmaga tushirilgan metallni elektrod deb ataymiz. Bunday sistemada metallardan eritmaga kationlar o'tishi mumkin. Olib o'tilayotgan zarrachalarning solvatlanishi (gidratlanishi) ionlarning o'tishiga ko'maklashadi. Kationlarning eritmaga o'tishi natijasida metall manfiy zaryadlanadi, lekin elektrod - eritma sistemasi elektroneytral bo'lib qoladi. Elektrod sirti atrofiga metall sirtidan $10^{-5} - 10^{-7} m$ gacha cho'zilgan qo'sh elektr qavat hosil bo'ladi (IX.5-rasm). Xuddi shunday qilib, eritmada kationlar ham metallga o'tishi mumkin, unda metall musbat zaryadlanadi, anionlar esa qo'sh qavatni hosil qiladi. Metallning sirtqi zaryadiga mos ravishda oriyentasiyalashgan suv molekulalari bevosita metall sirtiga tegib turadi (ushbu holatda metall sirti manfiy zaryadlangan). Metall sirtining bir qismini adsorbilangan va kam yoki butunlay gidratlanmagan anionlar egallaydi. Ularning adsorbilanishi maxsus (spesifik) deb ataladi, chunki u sirtning zaryadiga emas, balki kovalent bog'larning hosil bo'lishiga bog'liq bo'ladi; kontakt adsorbilanish deb ham ataladi, chunki degidratlangan anionlar metall sirtiga zich tegib turadi. 298 K haroratda simob sirtida Cl^- , Br^- , I^- va Cs^+ ionlarining adsorbilanishi, K^+ , Na^+ va F^- ionlarining adsorbilanmasligi aniqlangan.

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

G_1

masofada o'tkazilgan tekislik Gelmgolsning ichki tekisligi deb ataladi. Bu tekislikdan keyin gidratlangan kationlar-ning markazlaridan G_2 masofada o'tkazilgan Gelmgolsning tashqi tekisligi keladi. Gidratlangan ionlar- 10-rasm. **Qo'sh elektr qavatining tuzilishi.** Manfiy belgili aylanalar bilan spesifik adsorbilangan anionlar ko'rsatilgan; musbat belgi bilan-gidratlangan kationlar; shtrixlangan aylanalar bilan-diffuzion qavatdan tashqarida joylashgan gidrat qavat; o'qli aylanalar bilan-suvning dipollari; ϕ va Φ lar bilan esa, ichki va tashqi potentsiallar ko'rsatilgan.

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

Zich qavatdan tashqarida, ya'ni diffuzion qavatda, zarrachalarning issiqlik energiyasi ularni elektrod maydoni bilan tartiblashtirish energiyasiga solishtiradigan holatga keladi. Buning natijasida zarrachalar tartibsiz taqsimlanadi, ularning konsentrasiyasi esa eritma hajmidagi konsentrasiyaga yaqinlashadi. Shunga mos ravishda E ham E_{H_2O} ga yaqinlashadi.

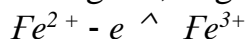
Diffuzion qavat eritmaning ichiga tomon ancha cho'zilgan, lekin uning 2 masofadagi G_2 tekisligidan samarali qismni ajratish mumkin. 2 ning uzunligi kuchli elektrolit eritmasidagi ion atmosferasi radiusining analogidir. Xuddi shu radius kabi, 2 ham konsentrasiya bo'yicha olingan kvadrat ildizga teskari proporsionaldir. Agar samarali diffuzion qavatdagi hamma zaryadlar 2 masofadagi yupqa qavatga yig'lsa, unda ular elektrod sirtidagi zaryadlarni neytrallaydi.

Maxsus adsorбилanish mavjud bo'lmaganda qo'sh qavatni yupqa kondensatorga o'xshatish mumkin. Bunda M metallning zaryadlangan sirti kondensatorning bitta qavati bo'lib xizmat qilsa, 2 masofadagi samarali chegara sirt ikkinchi qavat bo'ladi. Metall bilan eritma orasida potentsiallar sakrashi paydo bo'ladi. Har qanday potentsiallar sakrashi o'rnatilgan taqdirda ham elektrod va eritma orasida kationlar almashinishi kuzatiladi. Metalldan eritmaga qarab ionlarning oqimi ularning eritmada metallga qarab oqimiga teng va elektronlarning eritmada metallga va metalldan eritmaga bo'lgan oqimlariga teng kuchlidir. Elektrodning bir birlik sirti uchun olingan bu oqimning kuchini almashinish toki deyiladi. Eritmaning o'rtacha ion aktivligi birga teng bo'lgandagi almashinish toki standart j_0 hisoblanadi. Turli sistemalarda $j_0=10^3 10^{-9} A/m^2$ ga teng.

Elektrod potentsiali hosil bo'lishining keltirilgan mexanizmi umumiy emas. Ayrim metallar (oltin, platina) shunchalik mahkam kristall panjaraga egaki, ulardan kationlar ajralib chiqmaydi. Bu metallarda potentsiallar farqi paydo bo'lmaydi. Ammo bunday metallarning sirtiga oksidlanish yoki qaytarilish qobiliyatiga ega bo'lgan ko'pchilik moddalar adsorбилanishi mumkin. Shuning uchun bu metallar yordamida eritmalar bilan muvozanatda bo'lgan sistemalarni hosil qilish mumkin. Bu holda elektrodlar inert deyiladi, potentsial esa inert elektrodda adsorбилanadi va erigan modda orasidagi muvozanat bilan belgilanadi. Bunday elektrodda misol qilib eritmada vodород ionlari bilan muvozanatda bo'lgan va vodород adsorбилangan platalangan platinani olish mumkin. Bunda moddaning oksidlangan shakli eritmada, qaytarilgani esa, elektrodda bo'ladi.

Moddaning ikkala shakli ham eritmada bo'lishi mumkin, unda almashinish inert elektrod

va ionlar orasida sodir bo'ladi. Masalan, Fe^{3+} kationi platinadan bitta elektron tortib olishi va Fe^{2+} gacha qaytarilishi mumkin. Bunda platina musbat zaryadlanadi, eritmada esa ortiqcha anion hisobiga manfiy zaryad paydo bo'ladi (masalan, $FeCl_3$ dan Cl), shuningdek keyingi elektronlarni tortib olishi borgan sari qiyinlashib boradi va nihoyat, musbat zaryadlangan elektrod va anionlar qavati orasida muvozanat o'rnatiladi. Shunday qilib, $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$ kimyoviy reaksiyasi boradi. Shuningdek, unga qarama-qarshi reaksiya ham borishi mumkin:



Elementni ulaganda reaksiyaning u yoki bu yo'nalishi bitta elektrodning tabiatiga emas, balki galvanik elementning ikkala elektrodiga bog'liq. Elektrodni eritmada chiqarib olish eritmani boshlang'ich holatga qaytaradi. Qo'sh qavatdagi ionlarni, ko'pincha, potensial hosil qiluvchi ionlar deyiladi.

Standart potentsiallar. Nernst tenglamasi

Ikkita elektrodan iborat bo'lgan va elektrodlardan birining potentsiali aniqlanishi kerak bo'lgan, ikkinchi elektrodning potentsiali esa nolga teng deb olingan galvanik elementning *EYuK* si elektrodning standart potentsiali hisoblanadi. Potentsiali nolga teng deb olingan elektrod sifatida standart sharoitlardagi normal vodorod elektrodini xizmat qiladi. Elektrod potentsiallarining absolyut qiymatlari noma'lum. Vodorod elektrodining standart potentsiali har qanday haroratlarda nolga teng deb qabul qilingan. Elektrodlarning standart potentsiali vodorod elektrodini va aniqlanayotgan elektrodan tuzilgan galvanik elementning *EYuK* ga teng. Bunday galvanik element ulaganda o'rganilayotgan elektrodga oksidlanish yoki qaytarilish kuzatilishi mumkin. Shunga bog'liq ravishda elektrodning potentsiali musbat yoki manfiy bo'ladi. Standart potentsiallar yoki kuchlanishlar qatori shu yo'l bilan keltirib chiqarilgan. Bu qatorida vodorod elektrodini musbat va manfiy elektrodning orasida joylashgan.

Vant-Goffning izoterma tenglamasidan foydalanib, elektrodning potentsialini va galvanik elementning *EYuK* ni hisoblab topish mumkin:

$$A = -\Delta G = RT(\ln K_a - A \ln a^0) \quad (1)$$

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

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

$A = zFE$ ekanligini hisobga olsak:

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

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

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

(1) va (3) tenglamalardan

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

(4) tenglamada aktivliklarni o'nli logarifmlarda ifodalasak,

$$E = E^0 + \frac{2,303}{zF} RT \lg |a_-| \quad \text{V} \quad \text{dard} \quad J \quad (5)$$

$z=1$ da: $\frac{2,303}{1 \cdot 96500} \cdot 2,303 \cdot 8,314 \cdot 298 = 0,059$ va

$$E = E^0 + 0,0591 \lg \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}};$$

$a = 1$ bo'lganda $\lg 1 = 0$ va $\frac{2-303}{RT} \cdot \lg 1 = 0$ bo'lgani uchun $E = E^0$ yoki $\pi = \pi^0_{\text{red}}$, bu erda: π^0 - standart oksidlanish-qaytarilish potentsiali deyiladi.

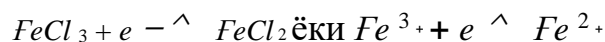
Bu tenglama Nernst tenglamasi bo'lib, *EYuK* (yoki potentsial) bilan eritmaning konsentratsiyasi (aktivligi) orasidagi bog'lanishni ko'rsatadi. Demak E_0 eritmada ionlarning aktivligi 1 ga teng bo'lgandagi standart *EYuK* va π_0 eritmada ionning aktivligi 1 ga teng bo'lgandagi standart potentsialdir.

Diffuzion potentsial

Ikki elektrolit eritmalarining chegarasida ionlarning turli harakatchanligi tufayli diffuzion potentsial hosil bo'ladi. Masalan, AgNO_3 ning bir-biri bilan tutashtirilgan $0,1 \text{ n}$ va 1 n eritmasini ko'zdan kechiramiz. Diffuziya qonuniga binoan, Ag^+ va NO_3^- ionlari yuqori konsentratsiyali eritmada kam konsentratsiyali eritma tomon harakatlanadi. NO_3^- anionlarning harakatchanligi Ag^+ kationiga nisbatan yuqori bo'lganligi sababli NO_3^- ionlarining konsentratsiyasi kam konsentratsiyali eritmada ortib ketadi. Natijada turli konsentratsiyali eritmalarining chegarasida manfiy va musbat zaryadlangan sohalar paydo bo'ladi. Ushbu elektr qavatining hosil bo'lishi eritmalarining chegarasida potentsiallar farqini vujudga keltiradi. Mana shu potentsiallar farqi diffuzion potentsial deb ataladi. Diffuzion potentsial faqat turli konsentratsiyali eritmalar chegarasidagina emas, balki har qanday ikki elektrolit eritmasi chegarasida ham hosil bo'ladi. Diffuzion potentsialning miqdori aktivliklarning yoki eritmalar konsentratsiyasining o'zaro nisbatiga va ionlarning tashish sonlari ayirmasiga proporsionaldir. Diffuzion potentsialning ishorasi tashish sonlarining miqdoriga bog'liq bo'ladi. Amaliyotda diffuzion potentsial aniq natijalar olishga xalaqit beradi. Shuning uchun diffuzion potentsialni yo'qotishga harakat qilinadi va diffuzion potentsiallar ayirmasini hosil qiluvchi eritmalar tuz ko'prigi orqali tutashtiriladi. Tuz ko'prigi sifatida ionlarning harakatchanligi bir xil bo'lgan tuzlardan foydalaniladi. Odatda, KCl , KNO_3 , NH_4NO_3 eritmaları ishlatiladi. Ikki eritma tuz ko'prigi orqali tutashtirilganda elektr tokini asosan shu tuz ko'prigining ionlari o'tkazadi.

Oksidlanish-qaytarilish potentsiali

Bir metallning har xil valentlikdagi tuzlari eritmasining aralashmasiga (masalan, FeCl_3 va FeCl_2) platina kabi betaraf metallar tushirilsa, oksidlanish-qaytarilish potentsiali (redoksi) hosil bo'ladi, bunday elektrodlar oksidlanish-qaytarilish elektrodleri deyiladi. Bir elektrod boshqa elektrod bilan tutashtirilsa, eritmada oksidlanish yoki qaytarilish jarayoni boradi:



Agar reaksiya chapdan o'ngga tomon ketsa, reaksiyaning borishi uchun elektron kerak bo'ladi, aksincha, reaksiya o'ngdan chapga ketsa, elektron ajralib chiqadi. Agar reaksiya borishi uchun elektron talab qilinsa, uni eritmaga tushirilgan platina yetkazib beradi. Natijada platinaning o'zi musbat zaryadlanadi. Musbat zaryadlangan platina eritmada manfiy ionlarni tortadi. Natijada, qo'sh elektr qavati hosil bo'lib, potentsiallar farqi vujudga keladi. Aksincha, elektrokimyoviy jarayonda elektron ajralib chiqsa, platina manfiy zaryadlanadi va eritmada musbat ionlarni tortib, qo'sh elektr qavatini hosil qiladi.

Demak oksidlanish-qaytarilish potentsiali elektrod bilan eritma chegarasida elektroddan oksidlovchiga (Fe^{3+}) yoki eritmadagi qaytaruvchidan (Fe^{2+}) elektroddga elektron o'tishi natijasida hosil bo'ladi. Bunda moddaning oksidlangan va qaytarilgan ko'rinishlari eritmada bo'ladi, elektrod esa faqat elektronlar manbai vazifasini bajaradi. Oksidlanish-qaytarilish elektrodlarining boshqa elektrodlardan farqi shundaki, bunda elektrod potentsial vujudga kelishi uchun tushirilgan metall ioni jarayonda bevosita ishtirok etmaydi. Oksidlanish-qaytarilish potentsialining qiymati elektroddan olingan yoki unga berilgan elektronlarning soniga bog'liq. Bu esa, o'z navbatida, oksidlovchi va qaytaruvchi moddalar aktivliklarining nisbatiga proporsionaldir. Bu potentsial, yuqorida ko'rsatib o'tilgandek, oksidlovchining oksidlanish qobiliyatini ko'rsatadi.

Elektrodlarning tasniflanishi

Elektrodlarni tasniflashda termodinamik nuqtai nazardan qarash qulaydir, bunda fazalar soni va qaytarlikning turi hisobga olinadi. Termodinamik jihatdan elektrodlar quyidagicha tasniflanadi:

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

Uchinchi tur - to'rt fazali, biologik va fizikaviy elektrodlar ham mavjud.

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

Vodorod elektrodi

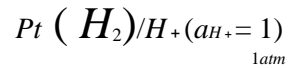
Elektrod potentsiali hosil bo'lishining sabablaridan biri aktivligi kam metall sirtiga ionlanish qobiliyatiga ega bo'lgan moddalarning adsorbilanishidir. Masalan, vodorod platina sirtiga adsorbilanadi va ionlanish natijasida elektrodda qo'sh elektr qavatini hosil qiladi. Ushbu usul bilan standart vodorod elektrodi olinadi. Tarkibida H^+ bo'lgan eritmaga sirti yuqori dispersli platina bilan qoplangan platina plastinkasi tushiriladi. Eritma orqali tozalangan vodorod gazi yuboriladi. Vodorod gazining juda ham toza bo'lishi muhimdir, chunki AsH_3 , H_2S va boshqalarning gaz tarkibida bo'lishi platinalangan platinaning sirtini "zaharlaydi" va elektrodning potentsialini sezilarli darajada o'zgartirib yuboradi. Shu sababli, soʻf vodorod gazi ishqorli eritmalarini elektroliz qilish yo'li bilan olinadi va tozalanadi. Eritma ichidan o'tkazilgan vodorod platina elektroddga adsorbilanib, uning sirtiga o'tirib qoladi. Pt ning sirtida quyidagi muvozanat o'rnatiladi:



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

Vodorod elektrodi potentsialini nazariy hisoblash xuddi Nernst tenglamasini

keltirib chiqarishda qo'llangan mulohazalarga asoslangan. Normal vodorod elektrodining zanjiri quyidagidek yoziladi:



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

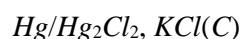
Vodorod elektrodining kamchiliklaridan biri uni potentsialining sekin o'rnatilishi bo'lsa, ikkinchisi, yuqorida aytganimizdek, vodorodni juda ham toza bo'lishi talab qilinishidir. Shuning uchun, amalda vodorod elektrodni ishlashga qulayroq bo'lgan boshqa elektrodlar bilan almashtiriladi. Vodorod elektrodni gaz elektrod turiga tegishli bo'lib, bunday elektrodlardan tashkil topgan zanjirlar gazli zanjirlar deyiladi. Bunday zanjirlarda qo'llanilayotgan metall o'tkazgich vazifasini bajaradi va ushbu metallning sirtida adsorbilangan gazlarning ionlanishi natijasida hosil bo'lgan elektronlarni olib o'tadi. Agar oddiy metallardan iborat elektrodlarda elektrokimyoviy jarayon elektrod materialining oksidlanishi yoki qaytarilishi bilan bog'liq bo'lsa, gazli elektrodlarda oksidlanish-qaytarilish jarayonida adsorbilangan gazlar qatnashadi, metall elektrodning o'zi esa, ushbu jarayonda bevosita ishtirok etmaydi.

Standart (solishtirish) elektrodlar

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

- ularning potentsiallari o'zgarmaydigan va vodorod elektrodiga nisbatan aniq o'lchangan bo'lishi kerak;
- standart elektrodning potentsialining harorat koeffitsiyenti kam bo'lishi kerak;
- ushbu elektrodning tayyorlanishi oson va arzon bo'lishi kerak;
- bunday elektrodni ishlatish qulay bo'lishi zarur.

Odatda, standart vodorod elektrodini kalomel elektrod bilan almashtiriladi. Kalomel elektrod ikkinchi tur elektrodga mansub bo'lib, u simobdan iborat bo'ladi va uning ustida Hg_2Cl_2 va Hg larning aralashmasi bilan qoplangan bo'ladi. Elektrolit sifatida KCl ning ma'lum konsentratsiyali ($0,1-1,0$ n li yoki to'yingan eritma) eritmasidan foydalaniladi. Simobning ichiga platina simi tushirib qo'yiladi, u faqat o'tkazgich vazifasini bajaradi. Kalomel elektrod zanjiri quyidagicha ifodalanadi:



Kalomel elektrod simob elektrod hisoblanadi, uning potentsiali simob ionlarining aktivligiga bog'liq. Ammo Hg_2Cl_2 eritmasi to'yingan bo'lganligi sababli, $a_{H^+} = const$ bo'ladi va elektrodning potentsiali faqat Cl^- ionlarining aktivligi bilan belgilanadi. Cl^- ionlarining konsentratsiyasi qanchalik yuqori bo'lsa, Hg_2^{2+} ionlarining aktivligi shunchalik kam va elektrodning potentsiali shunchalik manfiyroq bo'ladi. Normal kalomel elektrod ($C_{KCl} = 1$) uchun elektrodning potentsiali $0,283$ B ga teng,

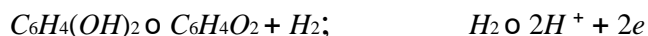
ya'ni kalomel elektrodi standart vodorod elektrodiga nisbatan 0,283 B ga musbatroqdir. Agar quyidagi



zanjirni tuzib uni EYuK ni o' lchasak, o'rganilayotgan eritmaning pH ni oson hisoblash mumkin.

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

Eritmaga o'tkazgich vazifasini bajaruvchi platina simi tushiriladi. Bunday elektrodni normal kalomel elektrodi bilan tutashtiriladi va zanjirning EYuK o' lchanadi. EYuK ni bilgan holda eritmaning pH ni hisoblash mumkin. Xingidron xinon bilan gidroksinonning ekvimolekulyar birikmasidir: $C_6H_4O_2 \rightleftharpoons C_6H_4(OH)_2$, u suvda yomon eriydi. Eritmada xinon bilan gidroksinon o'rtasida quyidagi oksidlanish-qaytarilish muvozanati o'rnatiladi:



yoki



Bu muvozanatda vodorod ionlari qatnashgani sababli, oksidlanish-qaytarilish potentsiali eritmaning vodorod ko'rsatkichi pH ga bog'liq bo'ladi. Xingidron elektrodini ishqoriy eritmalarda qo'llash mumkin emas, chunki gidroksinonning ishqoriy tuzlari hosil bo'lishi natijasida xinon bilan gidroksinonning nisbati ekvimolekulyar bo' lmay qoladi. Xinon bilan gidroksinonning nisbati kuchli elektrolit tuzlari ishtirokida ham o'zgarib qolishi mumkin. Xingidron elektrodi vodorod elektrodga nisbatan oksidlovchilarga chidamli bo'ladi. Kalomel va xingidron elektrodlaridan iborat bo'lgan galvanik elementda xingidron elektrodi musbat bo'ladi.

Shunday qilib, xingidron elektrodi o'zini vodorod elektrodi kabi tutadi, ammo unda standart vodorod elektrodiga o'xshab atmosfera bosimida emas, balki juda kichik parsial bosimda Pt vodorod bilan to'yinadi. Shu sababli, xingidron elektrodining potentsiali eritmadagi vodorod ionlarining bir xil aktivligida vodorod elektrodining potentsialidan 0,7 B ga musbatroqdir.

Hozirgi vaqtda eritmalarning pH ni o'lchash uchun shisha elektrodlardan (ionsektiv elektrodlar) keng foydalanilmoqda. Ushbu elektrodlar alohida tarkibli shishalardan tayyorlanadi va ularning tarkibiga ko'p miqdorda ishqoriy metallar kiradi, shuning uchun ular oddiy shishaga nisbatan kichik elektr qarshiligiga ega. Ushbu elektrodda kislotaning konsentrlangan eritmasi bilan ishlov berilgan juda yupqa shisha to'siq (membrana) mavjud bo'lib, bu membranadan eritmaga vodorod ionlari o'tadi va membrana manfiy zaryadlanadi (SiO_3^{2-} ionlari hisobiga). Hosil bo'ladigan potentsiallar farqi eritmadagi vodorod ionlarining aktivligiga bog'liq. Shisha elektrodining potentsiali tez o'rnatiladi va eritmadagi oksidlovchilar va platina elektrodini zaharlaydigan qator moddalarga bog'liq emas. Shisha elektrodining kamchiliklari ham bor, masalan, shisha membrananing yuqori omik qarshiligi EYuK

ni o' lchayotganda sezgir asbsoblardan foydalanishni talab qiladi (pH-metrlar). Bundan tashqari, shisha elektrodini pH ning 0-12 oralig'ida qo'llash mumkin.

Ionselektiv elektrodlar yuqorida aytilganlardan farq qiladi, ularda ikkala chegaralangan fazalar - membrana va eritma - ion o'tkazuvchanlikka ega bo'ladi. Jarayon membrana bilan eritma orasida ionlarning almashinishi bilan boradi. Fazalararo chegarani kesib o'tuvchi ionlarning zaryadi o'zgarmaydi, ammo zaryad boshqacha taqsimlanishi mumkin. Membrananing tarkibi va tuzilishi topilsa fazalararo chegaradagi potensial faqat birgina ko'rinishdagi ionning aktivligiga bog'liq bo'ladi. Bunday elektrodlar selektivlik xususiyatiga ega bo'ladi va alohida ionlarning aktivligini o'lchash imkoniyatini beradi.

Ionselektiv elektrodning membranalari qattiq va suyuq bo'lishi mumkin. Qattiq membranalar shisha, kristall va geterogen membranalar kiradi. Suyuq

elektrodlarga suv bilan aralashmaydigan dielektrik doimiysi kichik bo'lgan organik erituvchilar kiradi (xlorbenzol, toluol), ularda kerakli ionogenlar eritilgan bo'ladi (fosfat kislotaning diefirlari, alifatik kislotalar, aminlar, kraun-efirlar).

Elektrokimyoviy yacheykalar

Har qanday elektrokimyoviy yacheyka kamida ikkita elektrod va elektrolitdan iborat bo'ladi. Elektrod deganda elektron mexanizm bo'yicha zaryad tashib o'tilishi ionli mexanizmga aylanuvchi chegara sirt tushuniladi. Elektrolit deganda ionlarning yo'nalgan harakati tufayli zaryad tashib o'tilishi kuzatiladigan muhit tushuniladi. Elektrokimyoviy o'lchashlar o'tkazish uchun mo'ljallangan yacheykada doimo 3 ta funksiyani bajaruvchi elektrodlar bo'ladi (ayrim hollarda 1 ta elektrod 2 ta funksiyani bajaradi):

- ishchi (yoki indikator) elektrod. Ushbu elektrod inert materialdan yasaladi;
- solishtirish elektrodi. U doimiy potensialga ega bo'ladi. Unga nisbatan yacheykadagi boshqa elektrodlarning potentsiali o'lchanadi. Ushbu elektrodni inert materialdan qilinmaydi;
- yordamchi elektrod elektronlarning manbai bo'lib xizmat qiladi. Odatda uning toki va potentsiali o'lchanmaydi. Yordamchi elektrod, odatda, inert materialdan yasaladi.

Ishchi elektrodni boshqa elektrodlar bilan birlashtirib bo'lmaydi.

Har qanday elektr zanjiri impedans bilan tavsiflanadi. Impedans, yuqorida aytganimizdek, *omik qarshilik* (*zaol qarshilik*), *sig'im* va *induktiv qarshiliklarning yig'indisiga* teng. Omik qarshilik o'zgaruvchan va o'zgarmas toklar o'tayotganda ham bir xil kuzatiladi. Signallarning chastotasi ortgan sari sig'im qarshiligi kamayadi, induktiv qarshiligi, aksincha, ortadi.

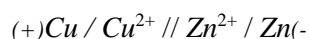
Galvanik elementlar.

Qaytar va qaytmas elektrokimyoviy zanjirlar.

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

Kimyoviy reaksiya energiyasini elektr energiyaga aylantirib beruvchi sistema elektrokimyoviy zanjir yoki galvanik element deyiladi. Amaliyotda ishlatib kelinayotgan elektrokimyoviy zanjirga misol qilib mis va rux qaytar elektrodlardan iborat Yakobi-Daniel elementini keltirish mumkin. Mis elektrodi mis tuzining eritmasiga, rux elektrodi rux tuzining eritmasiga tushiriladi. Bu eritmalar g'ovak 64

to'siq (membrana) yordamida yoki elektrolitik ko'prik yordamida ulanadi. Elektrolitik ko'prik sifatida ionlarning harakatchanligi yaqin bo'lgan KCl , KNO_3 , NH_4NO_3 larning to'yingan eritmaları ishlatiladi. Bunday zanjir elektrokimyoda quyidagicha ifodalanadi:



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

Mis va rux plastinkalari orasiga sulfat kislota shimdirilgan material joylashtirib tuzilgan Voltaning galvanik elementi qaytmasdir, unda quyidagi elektrod jarayonlari boradi: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e$; $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$ va yig'indi ravishda $\text{Zn} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$ reaksiyani tashkil qiladi.

Yakobi-Danielning elektrokimyoviy zanjiri ikkita qaytar elektrod-lardan tashkil topgan bo'lib, qaytar galvanik elementga misol bo'la oladi. Tashqi zanjir orqali ulanmagan galvanik elementda muvozanat holat bo'lmaydi, lekin shunday holat uzoq muddatgacha saqlanib turishi mumkin. Elektrodlar metall o'tkazgich yordamida ulangan ondayoq bunday tormozlangan holat buziladi. Tashqi zanjirda, ya'ni metall o'tkazgichda elektronlarning harakati kuzatiladi va bunday harakatlar bilan bir vaqtning o'zida elektrodning birida oksidlanish (manfiy qutb - katod) $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e$ ikkinchisida qaytarilish (musbat qutb - anod) $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}^0$ reaksiyalari boradi. Ikkala elektrod jarayonlarining natijaviy reaksiyasini quyidagicha yozish mumkin: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^0$. Bu reaksiyalar termodinamik nuqtai nazardan qaytmas bo'ladi va muvozanat holat vujudga kelishi bilan to'xtaydi.

Ushbu oksidlanish-qaytarilish jarayoni galvanik elementdan tashqarida ham borishi mumkin, unda reaksiyada issiqlik energiyasining chiqishi kuzatiladi. Galvanik elementda esa ruxning mis ionlari bilan oksidlanish reaksiyasi elektr energiyasining hosil bo'lishiga olib keladi. Shunday qilib, bunday galvanik elementlarda (kimyoviy zanjirlar deb ham ataladi) kimyoviy reaksiyaning energiyasi elektr energiyasiga aylanadi. Galvanik elementning elektr energiyasi hosil bo'lishida asosiy rol ni metall-eritma chegarasi o'ynashi ko'rinib turibdi. Bu fikr birinchi bor 1837 yili De Lya Riv tomonidan aytilgan, u galvanik elementning kimyoviy nazariyasini taklif qilgan. Ushbu nazariya Nernst va Ostvaldlar tomonidan XIX asrning oxirida asoslangan. Ammo bu nazariyada ikki metall chegarasida kontakt natijasida hosil bo'ladigan potentsiallar farqi hisobga olinmagan.

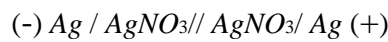
Yakobi-Daniel elementida Zn eritmaga nisbatan manfiy, Cu esa musbat zaryadlanadi. Agar elektrodni metall o'tkazgich bilan ulasak, elektronlar Zn dan Cu ga oqa boshlaydi, bunda metallarning eritmaga nisbatan zaryadi yo'qoladi va ionlarni elektrodlar yonida ushlab turgan kuchlar ham yo'qolib, ionlar issiqlik harakati natijasida eritmada tekis taqsimlanadi, ya'ni qo'sh elektr qavat buziladi. Buning natijasida Zn ning oksidlanishi (ionlar ko'rinishida eritmaga o'tishi) va Cu ning qaytarilishi (mis ionlarining eritmada metall sirtiga ajralib chiqishi) boshlanadi. Demak elementda tashqi zanjirdan doimiy elektr toki oqimini ta'minlab turuvchi jarayonlar boradi.

Elektrodlarni ulab turgan o'tkazgichning qarshiligi qanchalik katta bo'lsa, reaksiya shunchalik sekin boradi, ya'ni qaytar bo'ladi. Shuning uchun, elektrodni

cheksiz qarshilikka ega bo'lgan o'tkazgich bilan uladik deb faraz qilsak, reaksiya cheksiz sekin boradi va har bir daqiqada elektrodlar bilan eritmalar o'rtasida muvozanat mavjud desak bo'ladi. Bunday reaksiyalar kvaziqaytar reaksiyalardir. Termodinamik jihatdan qaytar bo'lgan jarayonlarda maksimal elektr ishi bajariladi. Bunday sharoitlarda o'lgangan ikki elektrod orasidagi potentsiallar farqi galvanik elementning elektr yurituvchi kuchi deyiladi $E_{\dots, m} m_1 - m/\lambda$.

Konsentrasiya zanjirlari

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



misolida ko'rib chiqamiz. Avvalambor, konsentration elementlarda ishlab chiqarilayotgan elektr energiyasining manbai bo'lib nima xizmat qilishini aniqlash kerak. Agar kimyoviy zanjirlarda elektr energiyasining manbai elementda borayotgan kimyoviy reaksiya bo'lsa, konsentration elementlarda kimyoviy jarayonlarning borishi mumkin emas, chunki elektrodlar bir xil metallardan iborat. Elektr energiyasini keltirib chiqaruvchi jarayonning tabiatini aniqlash uchun ishlab turgan konsentration elementdagi o'zgarishlarni kuzatamiz: konsentratsiyasi kamroq eritmaga tushirilgan elektrodning massasi kamayadi, eritmaning konsentratsiyasi esa sekin-asta ortib boradi. Konsentratsiyasi yuqoriroq eritmadagi elektrodda teskari jarayon boradi, natijada, eritmaning konsentratsiyasi kamayadi. Shunday qilib, bunday elementlarda elektr energiyasining manbai bo'lib eritmalar konsentratsiyalarining tenglashuv jarayoni xizmat qiladi. Shuning uchun ham ular konsentration elementlar deb ataladi. Nernst bo'yicha elektrodning potentsiallari

$E_1 = E_0 + \dots \ln a_1$; Konsentration elementlarning EYuK boshqa zanjirlardagi kabi elektrod potentsiallarining algebraik yig'indisiga teng:

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

yoki yetarli darajada suyultirilgan eritmalar uchun $(a \approx C)$

$$E = E_a - \frac{RT}{nF} \ln C_2 / C_1 \quad (8)$$

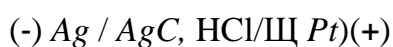
tenglamani yozishimiz mumkin.

Shuni ta'kidlab o'tishimiz kerakki, yuqorida keltirilgan (7) tenglama tajriba natijalari bilan to'la kelishmaydi, chunki uni keltirib chiqarayotganda turli konsentratsiyali eritmalar chegarasidagi potentsiallar sakrashi hisobga olinmagan, u esa elementning EYuK ga ta'sir ko'rsatadi. Diffuzion potentsial deb ataluvchi bu potentsial eritmalar chegarasi orqali ionlarning diffuziyalanishi oqibatida paydo bo'ladi, u nomuvozanat jarayondir. Diffuzion potentsial bir necha o'n millivoltlardan oshmaydi. Shunga qarmasdan turli hisoblashlarda uni e'tiborga olish kerak. Yuqorida aytganimizdek, diffuzion potentsial kimyoviy zanjirlarda ham paydo bo'ladi. Shuning uchun konsentration yoki kimyoviy zanjirlarning EYuK ni aniqlayotganda diffuzion

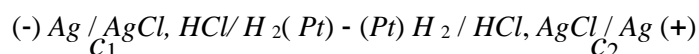
potensialni iloji boricha kamaytirish choralari ko'riladi. Diffuzion potensial paydo bo'luvchi galvanik elementlar ionlarni tashib o'tuvchi zanjirlar deb ataladi.

Ikkita o'zaro aralashmaydigan erituvchilardagi elektrolit eritmalari chegarasida suyuqlik potentsiali ham paydo bo'ladi. Diffuzion potensialdan farqli suyuqlik potentsiali muvozanatdir: agar eritmalarning konsentrasiyalari tenglashganda, diffuzion potensialning yo'qolishi kuzatilsa, elektrolit o'zaro aralashmaydigan erituvchilarda teng taqsimlangan holatda ham suyuqlik potentsiali yo'qolib ketmaydi.

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



Bu elementda vodorod elektrodi H_3O^+ kationiga nisbatan qaytar, kumush xlorid elektrodi esa, ikkinchi tur elektrodi bo'lgani uchun, Cl^- anioniga nisbatan qaytar. Ionlar tashib o'tilmaydigan konsentration element olish uchun turli konsentrasiyalik HCl tutgan ikkita shunday elementlar bir-biriga qarama-qarshi ishlaydigan holatda ulanadi:



Ushbu zanjirda birinchi va ikkinchi elementlarning Pt elektrodleri metall o'tkazgich yordamida ulanadi. Birinchi elementda Ag ning oksidlanish, ikkinchi elementda qaytarilish jarayonlari boradi. Bu jarayonlar natijasida HCl ning konsentrasiyasi o'zgaradi va yuqori konsentrasiyalik eritmada suyultirilgan eritmaga tashib o'tiladi (boshqa hech qanday o'zgarishlar kuzatilmaydi). Demak, ko'rib chiqilayotgan zanjir konsentration element bo'lib, unda HCl konsentrasiyalarining tenglashishi bilvosita yo'l bilan sodir bo'ladi.

Ionlarni tashib o'tilmaydigan konsentration zanjirlarda diffuzion potensial bo'lmaydi, chunki ularda turli konsentrasiyalik eritmalar orasida hech qanday kontakt yo'q (yuqorida aytganimizdek, ularda Pt elektrodleri metall o'tkazgich yordamida ulanadi).

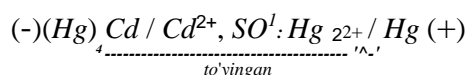
Ionlarni tashib o'tilmaydigan konsentration zanjirlarga amalgamali elementlarni ham misol qilishimiz mumkin. Ularning zanjirlari simobda eriydigan qator aktiv metallardan tuzilishi mumkin. Simob eritmada deyarli ionlanmagani sababli, ko'pgina metallarning amalgamalari o'zini mos metall elektrod kabi tutadi, bunda faqatgina standart potensialning qiymati metallning amalgamadagi konsentrasiyasiga qarab o'zgaradi.

Normal element

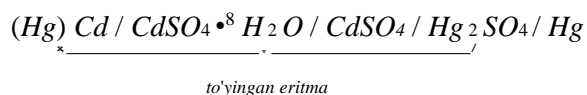
Galvanik elementning E_{YuK} ni oddiy voltmetr yordamida o'lchash mumkin emas, chunki voltmetr elementning E_{YuK} ni emas, balki voltmetrning qarshiligiga bog'liq bo'lgan potentsiallar farqini o'lchaydi. E_{YuK} galvanik elementda tok bo'lmaganda (yoki cheksiz kichik bo'lganda) o'lchanishi kerak. Bu sharoitda galvanik element bilan akkumulyatorning yoki yordamchi batareyaning (E_{YuK}

galvanik elementnikidan katta bo'lishi kerak) bir xil qutblari ulanadi va shu tufayli galvanik elementda hosil bo'layotgan elektr toki akkumulyatorning qarama-qarshi yo'nalgan toki bilan kompensasiyalanadi. Galvanik elementning *EYuK* ni kompensasiya usuli bilan aniqlashda Vestonning normal elementi qo'llaniladi. Bu elementning *EYuK* o'zgarmas qiymatga ega bo'lganligi sababli, xalqaro etalon sifatida qabul qilingan. Veston elementida katod vazifasini (manfiy qutb) kadmiyning to'yingan amalgamasi (tarkibida 12,5 % Cd tutgan), anod vazifasini (musbat qutb) sirtiga Hg_2SO_4 va Hg larning aralashmasidan iborat pasta bilan qoplangan toza simob 8

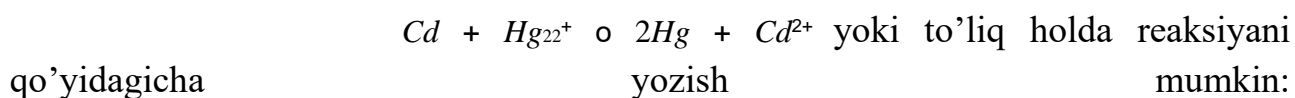
bajaradi. Elektrolit vazifasini $CdSO_4 \cdot 8H_2O$ ning ortiqcha miqdordagi kristallari bo'lgan $CdSO_4$ ning to'yingan eritmasi bajaradi (eritma Hg_2SO_4 ga nisbatan ham to'yingan bo'ladi). Kadmiyli elementning zanjiri quyidagicha yoziladi:

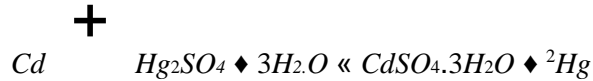


yoki to'liq ko'rinishda



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





Veston elementining $20^{\circ}S$ dagi $E_{YuK} Y_e = 1,0180 V$ ga teng.

Ushbu element E_{YuK} ning haroratga bog'liqligini $E_N = 1,0180 - 4,06 \cdot 10^{-5}(t - 20)$ tenglama orqali ifodalash mumkin, bu yerda $t - ^{\circ}C$ lardagi harorat. Veston elementi tashish sodir bo'lmaydigan elementga misol bo'ladi.

Akkumulyatorlar

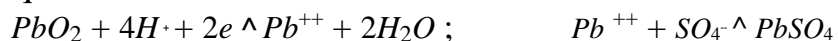
Agar elektrokimyoviy elementga elektr toki yuborilsa, uning ichida kimyoviy o'zgarish yuz berib, elektr energiyasi kimyoviy energiyaga aylanadi. So'ngra bu element elektrodleri sim bilan tutashtirilsa, yig'ilgan kimyoviy energiya hisobiga elektr energiyasi hosil bo'ladi, ya'ni kimyoviy energiya elektr energiyasiga aylanadi va element elektr toki beradi. Bunday elektrokimyoviy element akkumulyator deyiladi. Shunday qilib, akkumulyatorlar zaryadlanganda boradigan reaksiya bir-biriga qarama-qarshi kimyoviy reaksiyalardir.

Umuman, prinsip jihatdan olganda, hamma qaytar galvanik elementlar akkumulyator bo'la olishi mumkin. Lekin ba'zi sabablarga binoan, masalan, elektr sig'imi kichik bo'lishi, moddalar fizik holatining to'la qaytar bo'lmasligi, saqlab qo'yganda ba'zi kimyoviy va boshqa o'zgarishlar bo'lishi tufayli, qaytar galvanik elementlarning hammasi ham akkumulyator bo'la olmaydi.

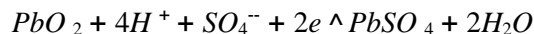
Hozir amalda ikki xil - kislotali (qo'rg'oshinli) va ishqorli akkumulyatorlar ko'p tarqalgan. Kislotali akkumulyator ikki qo'rg'oshin elektrodan iborat. Bu elektrodlarning biri qo'rg'oshin (IV)-oksid bilan qoplangan bo'ladi. Elektrolit sifatida sul'fat kislotaning 32 foizli eritmasi (zichligi taxminan 1,15) ishlatiladi. Sul'fat kislotaga tushirilgan qo'rg'oshin plastinkalar $PbSO_4$ bilan qoplanadi. Natijada, quyidagi elektrokimyoviy zanjir vujudga kelad:



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



Yoki umumiy ko'rinishda



Demak musbat elektrodda hosil bo'lgan potensial:

$$\begin{aligned} & RT a_{2+} \\ & = \pi_0 + RL \ln \end{aligned}$$

$$0 \quad 2F \quad a_{Pb^{++}} \quad \text{bo'ladi.}$$

Manfiy qutbda: $Pb \wedge Pb^{++} + 2e; Pb^{++} +$

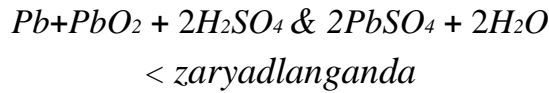
$SO_4^- \wedge PbSO_4$ jarayonlari boradi yoki umumiy ko'rinishda $Pb + SO_4^- \wedge PbSO_4 + 2e$. Demak manfiy elektrodda hosil bo'lgan potensial: $\pi_2 = \pi_0 + RT \ln a_2$. bo'ladi. Elektrodlardagi reaksiyalar bir-biriga $2F$

qo'shilsa, akkumulyator borgan umumiy reaksiya chiqadi.

Akkumulyator zaryadlanganda (undan elektr toki o'tkazilganda), bu

reaksiyaning aksi boradi. Shunday qilib:

zaryadsizlanganda ^

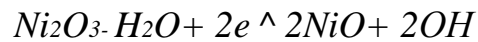


Kislotali akkumulyatorning elektr yurituvchi kuchi $E = n_1 + n_2 = 2,02B$ bo'ladi. Bu qiymatni yuqoridagi K_i va κ_2 ning tenglamalaridan hisoblab topish mumkin.

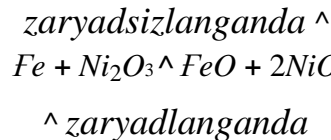
Ishqorli akkumulyator nikel oksid (musbat) va temir (manfiy) elektrodlardan iborat. Elektrolit sifatida o'yuvchi kaliyning to'yingan eritmasi ishlatiladi. Bu elementning zanjiri quyidagicha ifodalanadi:



Akkumulyator zaryadsizlanganda quyidagi jarayonlar boradi:



Demak, umumiy reaksiya:



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

TOPSHIRIQLAR

Yuqorida ta'kidlaganimizdek, termodinamik jihatdan qaytar bo'lgan jarayonlarda (kvaziqaytar reaksiyalarda) maksimal elektr ishi bajariladi. Bunday sharoitlarda o'lgangan ikki elektrod orasidagi potentsiallar farqi maksimal qiymatga ega bo'ladi va u galvanik elementning elektr yurituvchi kuchi (*EYuK*) deyiladi. Galvanik elementning bajargan elektr ishi *EYuK* ni tashib o'tilgan zaryad miqdoriga ko'paytmasiga teng:

$$A = zFE \tag{9}$$

Agar reaksiya vaqtida z mol bir zaryadli ionlarning qaytarilishi yoki oksidlanishi sodir bo'lsa, unda Faradey qonuni bo'yicha zF Kulon zaryadi tashib o'tiladi ($F=96493$ Kl). Faradey soni 1 g-ekv miqdordagi moddani elektrodda ajratib chiqish uchun talab qilingan elektr zaryadi.

Izobarik-izotermik qaytar jarayonda elektr ishi Gibbs energiyasining kamayishi hisobiga bajariladi

$$A = -AG \quad \text{va} \quad AG = -zFE \quad \text{yoki} \quad AG = -23063zE \text{ kal/g-ion} \tag{10} \quad \text{o'rniga} \tag{10}$$

$$\text{Gibbs-Gelmgols tenglamasidagi} \quad AG = AH + T d^AG. dT \quad \text{Gibbs energiyasining}$$

tenglamadagi qiymatni qo'ysak va

$$\frac{d(AG)}{dT} = -AS \quad \text{yoki} \quad zF \frac{dE}{dT} = AS = 23063(dE/dT)_p \text{ kal/gradg-ion} \tag{11}$$

ekanligini hisobga olsak:

$$-zFE = \Delta H - TzF \left(\frac{dE}{dT} - 1 \right)$$

$$\Delta H = -zF \left[E - T \frac{dE}{dT} \right] = 23063 [T(dE/dT)_p - E] \text{ kal/g-ion} \quad (12)$$

kelib chiqadi. dE/dT hosila EYuK ning harorat ko'effitsiyenti deyiladi. Galvanik elementning tabiatiga qarab dE/dT musbat yoki manfiy qiymatlarni qabul qilishi mumkin. (12) tenglama galvanik elementda borayotgan reaksiyaning issiqlik effektini hisoblash imkoniyatini beradi.

Talabalarga Kiselyevada keltirilgan (10-bob, "Ko'p variantli masalalar") 5-masala beriladi. Masalada qator elementlar elektr yurituvchi kuchining temperaturaga bog'liqligini ifodalovchi tenglamalar berilgan. Berilgan ma'lumotlardan foydalanib kimyoviy ta'sirlarning termodinamik xarakteristikalarini (Gibbs energiyasi, entropiya va entalpiyalarni) hisoblang. Ilovadagi jadvalda javoblar keltirilgan.

ELEKTROKIMYOVIY REAKSIYANING MUVOZANAT KONSTANTASI (2 coar)

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

NAZARIY QISM

Elektrod muvozanat eritmadagi ionlarning har qanday konsentratsiyasida (aktivligida) vujudga kelishi mumkin va bu muvozanat o'zining potensialiga ega bo'ladi. Ikkita o'z-o'zicha muvozanat holatidagi elektrodlardan galvanik element hosil qilinadi, ya'ni muvozanatda bo'lmagan sistema vujudga keladi. Buning sababi metallardagi elektronlarning zichligi turlicha bo'lishidir, shuning uchun elektronlar tashqi zanjir orqali bir metallardan ikkinchisiga o'tishga intiladi, ichki zanjirda esa ionlarning tashilishi kuzatiladi. Jarayon sistemada muvozanat qaror topguncha davom etadi. Galvanik elementdagi termodinamik muvozanat konstantasini $AG^0 = -RT \ln K_a$ va $AG^0 = -zFE^0$ tenglamalardan foydalanib topiladi, bu yerda E^0 -standart EYuK (hamma ionlarning o'rtacha aktivliklari 1 ga teng bo'lganda):

$$\ln K_a = zFE^0 / RT \quad \text{va} \quad \lg K_a = zFE^0 / 2,3RT \quad (1)$$

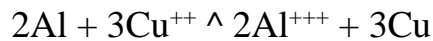
Yakobi-Daniel elementining EYuK 1,1 B ga teng. (1) tenglamaga binoan hisoblangan muvozanat konstantasi $K_a = 2 \cdot 10^{37}$ ga teng. Muvozanat konstantasining bunday katta qiymatni qabul qilishi jarayon kimyoviy qaytmas ekanligini ko'rsatadi: jarayon misning to'la qaytarilishigacha davom etadi; mis tuzi eritmasiga rux metalini tushirsak, eritmadagi barcha mis ionlari o'z-o'zidan metall holida ajralib chiqadi.

SEMINAR TOPSHIRIQLARI

Galvanik element tuzishga foydalanish mumkin bo'lgan, oksidlanish darajasi o'zgaruvchi ionlar ishtirokida boruvchi, ya'ni elektrokimyoviy reaksiyalarning muvozanat konstantalarini hisoblash ushbu seminar muhokama qilinadi.

Talabalar ishtirokida galvanik elementning EYuK bilan ushbu galvanik

elementda boruvchi kimyoviy reaksiyaning muvozanat konstantasi orasidagi bog'lanish haqida nazariy masalalar qisqacha ko'rib chiqiladi. Quyidagi reaksiya misolida muvozanat konstantasini tahlil qilamiz:



Muvozanat konstantasi: $K_a = a_{Al^{3+}}^2 / a_{Cu^{2+}}^3$

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

Muvozanat konstantasi: $K_a = a_1^{z_2} / a_2^{z_1}$

Muvozanat qaror topganda:

$$E = E_1^{\circ} - E_2^{\circ} = [E_1^{\circ} - (RT/z_1 F) \ln a_1] - [E_2^{\circ} - (RT/z_2 F) \ln a_2] = 0$$

bundan: $(E_1^{\circ} - E_2^{\circ}) = (RT/z_1 z_2 F)(z_2 \ln a_1 - z_1 \ln a_2) = (0,05916/z_1 z_2) \lg(a_1^{z_2} / a_2^{z_1})$

va $\lg(a_1^{z_2} / a_2^{z_1}) = \lg K_a = z_1 z_2 (E_1^{\circ} - E_2^{\circ}) / 0,05916$ (2)

metal ionlarining zaryadlari teng bo'lsa yuqoridagi ifoda soddalashadi:

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

So'ngra K_a ning son qiymati aniqlanadi.

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

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

Jadval

Ayrim elektrodning standart potentsiallari va zaryadlari

No	Metall	*Standart elektrod potensial	Zaryad
1	Al	1,660	3
2	Zn	0,763	2
3	Fe	0,440	2
4	Cd	0,403	2
5	Ni	0,250	2
6	Pb	0,126	2
7	H	0,000	1
8	Cu	-0,337	2
9	Cu	-0,521	1
10	Hg ₂	-0,854	2

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

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

Jadval

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

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

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

Yuqoridagi topshiriqni bajargan talabalar oksidlanish-qaytarilish muvozanatlarini hisoblashga o'tishlari mumkin. Buning uchun

$$E_{\text{redox}} = (RT/zF)\ln(a_{\text{red}}/a_{\text{ox}}) \quad (4)$$

ekanligini talabalar bilan birgalikda eslab olish kerak. Zarur ma'lumotlar fizik-kimyoviy kattaliklar keltirilgan qisqa ma'lumotnomada berilgan. Birinchi misollarni eng sodda oksidlanish-qaytarilish sistemalarining kombinasiyalarini hisoblashdan boshladh maqsadga muvofiqdir.

Faol talabalar uchun yana bir topshiriq - galvanik elementlarning sxemalarini tuzishdan iborat: Yakobi-Daniel, Veston elementlari, bufer eritmaning pH muhitini aniqlash zanjiri, alohida elektrodning potentsiallarini aniqlash uchun va konsentrasyon zanjirlarning sxemalari.

3-АМАЛИЙ МАШҒУЛОТ. КИМӒВИЙ КИНЕТИКА ВА КАТАЛИЗ МУАММОЛАРИ.

**АраПы mashg'ulotlarning maqsadi: Kimyoviy reaksiyaning tartibini aniqlash.
Arrenius tenglamasining gollanilishini o'zlashtirish.**

NAZARIY QISM

Kimyoviy reaksiyaning tezligi

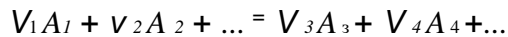
Kimyoviy reaksiyaning tezligi deb, o'zaro ta'sirlashayotgan moddalar konsentrasiyasining vaqt birligi ichida o'zgarishiga aytiladi. Reaksiya davomida dastlabki olingan moddalarning miqdori kamayib boradi, aksincha, hosil bo'layotgan moddalarning miqdori esa ko'payib boradi. Agarda reaksiya davomida ishtirok etayotgan moddalarning konsentrasiyalari vaqt birligi oralig'ida kichik miqdorga o'zgaradi desak, reaksiya tezligi quyidagicha ifodalanadi:

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

Bunda C va C' lar mos ravishda boshlang'ich moddalar va reaksiya mahsuloti konsentrasiyalari.

Yuqorida ta'kidlaganimizdek, bir tomonga yo'nalayotgan reaksiyani ikki turda tasniflash mumkin: birinchidan, borayotgan reaksiyaning tenglamasi bo'yicha reaksiya tezligi tenglamasi orqali olingan reaksiya tartibiga ko'ra; ikkinchidan, reaksiyaning molekulyarligi, ya'ni ayni reaksiyada ishtirok etayotgan zarrachalarning

soniga ko'ra. Reaksiyaning tartibi deb, yuqorida ta'kidlaganimizdek, reaksiyaning kinetik tenglamasidagi daraja ko'rsatkichlari yig'indisiga aytiladi. Masalan, quyidagicha reaksiya sodir bo'layapti desak:



bunda to'g'ri reaksiya tezligining $V = k C_{A_1}^{v_1} C_{A_2}^{v_2} \dots$ kinetik tenglamasi bo'yicha A_1, A_2 reaksiya tartibi ($v_1 + v_2 + \dots$) yig'indi orqali ifodalanadi.

Reaksiyaning tartibi va molekulyarligi ko'pchilik hollarda bir-biriga mos kelmaydi. Bu kattaliklar oddiy reaksiyalar uchun mos kelishi mumkin. Chunki jarayonning borishini ifoda etayotgan reaksiya tenglamasi amalda sodir bo'layotgan oraliq jarayonlarni to'liq qamrab olmaydi, natijada reaksiyaning mexanizmi yoritilmay qoladi.

Sodir bo'layotgan reaksiya bir bosqichdan iborat bo'lsa, reaksiyaning tezligi o'zaro ta'sirlashayotgan moddalar stexiometrik koeffitsiyentlariga mos ravishda ularning konsentrasiyalariga proporsional bo'lar edi, ya'ni yuqorida keltirilgan reaksiya tenglamasi uchun quyidagini yozish mumkin bo'lardi:

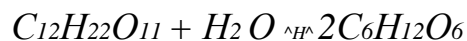
$$v = -\frac{dC}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dC_i}{dt} \quad (2)$$

bunda k - reaksiya tezligi doimiysi (reaksiyaga kirishayotgan moddalar konsentrasiyalari birga teng bo'lgandagi reaksiya tezligi). Uning o'lchov birligi $[k] = [c^2 \cdot t^{-2}]$.

Haqiqatdan ham, amalda ko'pchilik reaksiyalar tezliklari turlicha bo'lgan bir qator bosqichlardan iborat bo'lib, umumiy reaksiyaning tezligi ana shu bosqichlar ichida eng sekin boruvchi bosqichning tezligi bilan o'lchanadi. Shuning uchun ham, (2 i66) tenglamadagi dastlabki moddalar stexiometrik koeffitsiyentlaridan iborat daraja ko'rsatkichlari (v_1, v_2, \dots) butun sonlardan tashqari kasr sonlardan ham iborat bo'lishi mumkin.

Odatda oddiy reaksiyalar uchun reaksiya tartibi o'zaro reaksiyaga kirishayotgan moddalar stexiometrik koeffitsiyentlarining yig'indisidan iborat bo'ladi, ya'ni $n = \sum v_i$.

Reaksiya davomida bitta yoki bir necha moddalarning miqdorlari o'zgarmay qolsa, yuqorida ta'kidlaganimizdek, reaksiyaning "psevdo" yoki "kuzatilgan tartibi" degan ibora ishlatiladi. Misol uchun, shakarni inversiyalanish reaksiyasini olaylik:



Ayni reaksiyada shakardan tashqari erituvchi sifatida suvning ishtirokini va reaksiya kislotali muhitda borishini hisobga olgan holda, reaksiya tezligini quyidagicha ifodalash mumkin:

$$V = k [C_{12}H_{22}O_{11}] [H_2O] [H_3O^+]$$

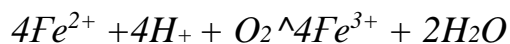
Tenglamadan ko'rinib turibdiki, ayni reaksiyani uchinchi tartibli reaksiya deyish mumkin edi. Aslida esa reaksiya aralashmadagi suvning miqdori erituvchi sifatida ortiqcha ekanligi va gidroksoniy ioni katalizator sifatida o'zgarmas miqdorga ega bo'lganligi sababli, reaksiya tezligini

$$V = k [C_{12}H_{22}O_{11}]$$

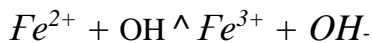
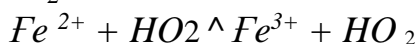
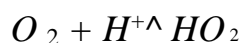
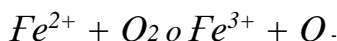
ko‘rinishda yozish kifoya qiladi. Natijada yuqoridagi reaksiya birinchi tartibli reaksiya ekanligini ko‘ramiz.

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

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



Tenglamadan ko‘rinib turibdiki, reaksiya sodir bo‘lishi uchun 4 ta temir ioni, 4 ta vodorod ioni va bitta kislorod molekulasini, ya‘ni 9 ta zarracha bir vaqtda o‘zaro to‘qnashishi kerak. Lekin amaliy jihatdan bu mumkin emas. Ikkinchi tomondan, ayni zarrachalarning sakkiztasi musbat zaryadlangan zarrachalar bo‘lib, ular o‘zaro itarilish kuchiga egadirlar. Shuning uchun ham, ushbu reaksiyaga quyidagi bosqichlardan iborat reaksiyalar majmuasi sifatida qarash mumkin:



Keltirilgan reaksiya tenglamalaridan ko‘rinib turibdiki, birorta ta‘sirlanishda ikkitadan ortiq zarrachalar ishtirok etmaydi va shu bilan birga, bir xil zaryadli zarrachalar ham o‘zaro to‘qnashmaydi. Xulosa qilib aytganda, reaksiya mexanizmi reaksiyani tashkil etuvchi bosqichlar majmuasidir.

Reaksiyaning molekulyarligi o‘zaro to‘qnashayotgan zarrachalarning soniga bog‘liq ravishda monomolekulyar, bimolekulyar va uchmolekulyar bo‘lishi mumkin. Lekin biz yuqorida qayd etganimizdek, uchta va undan ortiq zarrachalarning bir vaqtda o‘zaro to‘qnashish ehtimolligi juda kichikdir. Sxematik ravishda reaksiyaning molekulyarligini quyidagicha ifodalash mumkin:

1) $A \rightarrow L$ - monomolekulyar reaksiyalar

2) $A + B \rightarrow L$; $2A \rightarrow L$ - bimolekulyar reaksiyalar;

3) $A + B + C \rightarrow L$; $2A + B \rightarrow L$; $3A \rightarrow L$ - uchmolekulyar reaksiyalar.

Agarda reaksiya davomida bir dona o‘zaro ta‘sirlashish sodir bo‘layotgan bo‘lsa, reaksiya tartibi bilan molekulyarligi bir-biriga teng bo‘ladi. Murakkab reaksiyalarda esa reaksiya tartibi alohida reaksiya bosqichlarining molekulyarliklariga bog‘liq bo‘ladi.

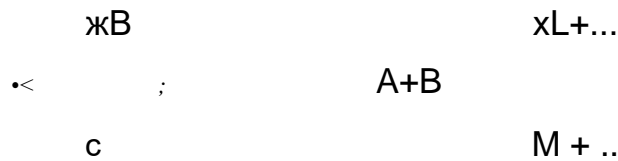
Sodir bo‘layotgan reaksiyalar moddalarning o‘zaro ta‘sirlashishiga ko‘ra, oddiy va murakkab reaksiyalarga bo‘linadi. Odatda, oddiy reaksiyalar bir tomonga yo‘nalgan bo‘lib, bitta kimyoviy bosqichdan iborat bo‘ladi. Murakkab

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

1. Qaytar reaksiyalar



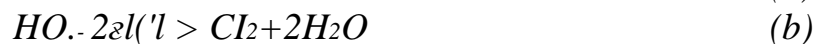
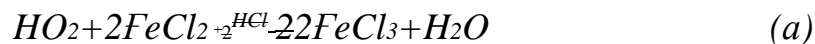
2. Yonma-yon (parallel) boruvchi reaksiyalar



3. Birgalikda boruvchi reaksiyalar



Bu turdagi reaksiyalar sodir bo'layotganda reaksiyalardan biri o'z-o'zicha boradi va uning mahsulotlaridan biri ikkinchi reaksiyaning sodir bo'lishiga sababchi bo'ladi. Masalan, bizning misolimizdagi (a) reaksiyada hosil bo'lgan L moddasi (b) reaksiyaning sodir bo'lishiga yordam beradi. Odatda, ikkala reaksiyada ham ishtirok etuvchi A modda aktor deb ataladi. A moddasi bilan oson reaksiyaga kirishib ikkinchi reaksiyani sodir bo'lishiga sababchi bo'luvchi B modda induktor deb ataladi. C moddasi akseptor deb ataladi. O'z-o'zicha sodir bo'luvchi birinchi reaksiyani birlamchi, uning ketidan boruvchi reaksiyani ikkilamchi reaksiya deb ataladi. Misol tariqasida Fe^{2+} ioni kuchli kislotali muhitda H_2O_2 bilan oksidlanish reaksiyasini ko'rishimiz mumkin:



Bunda H_2O_2 - aktor, Fe^{2+} - induktor, HCl - akseptor vazifasini bajaradi va (a) reaksiya birlamchi, (b) esa, ikkilamchi reaksiyadir.

4. Ketma-ket boruvchi reaksiyalar



Umuman, formal kinetikaning vazifasi reaksiyada ishtirok etayotgan moddalar konsentrasiyasining vaqt birligi ichida o'zgarishini o'rganish orqali har qanday sharoitda reaksiya doimiysini hisoblash imkonini beruvchi tenglamalarni ishlab chiqishga qaratilgan. Buning uchun o'rganilayotgan reaksiya tartibini aniqlash asosiy omillardan biri hisoblanadi.

Reaksiya tartibi

O'zgarmas haroratda reaksiyaning kinetik tenglamasini chiqarish uchun reaksiyada ishtirok etayotgan moddalardan birortasining konsentrasiyasi vaqtga

bog'liqligini o'rganish kerak. Buning uchun (2) tenglamasidan foydalanamiz. Agarda (2) tenglamani integrallasak konsentrasiya bilan vaqt o'rtasidagi o'zaro bog'liqlik kelib chiqadi. Olingan natijalarni amaliy yo'l bilan aniqlangan konsentrasiyaning (C_i) vaqtga bog'liqlik egrilari bilan taqqoslash orqali reaksiya tartibi aniqlanadi.

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

Sxematik ravishda quyidagi reaksiya tenglamasini olaylik: $A \longrightarrow L +$ (2) tenglamadagi moddalar konsentrasiyasi o'rniga ularning mollar sonidan foydalanaylik. Reaksiya boshlanmasdan avval V hajmda ($t=0$) A moddaning mollar soni a ga teng desak, t vaqt o'tgandan so'nggi mollar soni x ga teng. A moddaning t vaqtdagi miqdori $(a-x)$ molga teng bo'ladi, natijada,

$$C_0 = \frac{a}{V} \quad C = \frac{a-x}{V} \quad \text{va} \quad \frac{dC}{dt} = -\frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$$

bo'ladi, bunda a va C lar dastlabki moddaning boshlang'ich va t vaqtdagi konsentrasiyalari.

Olingan natijalarni (2) bilan taqqoslasak,

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

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

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

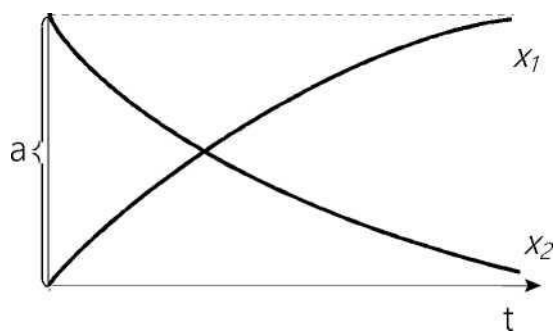
0 dan t oraliqlarida integrallasak

$$-a \ln(a-x) = -k_1 t \quad (5)$$

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

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

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



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

Sodir bo'layotgan reaksiyalarni o'rganishda reaksiyaning yarim yemirilish vaqti t_{y2} dan foydalaniladi. Bu vaqt reaksiya uchun olingan modda miqdorining yarmi sarflangan vaqt bilan o'lchanadi.

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

Shunga muvofiq, (5) tenglamadan $x = a; t = t_{y2}$ ekanligini hisobga olsak

$$-k_1 \quad k_1 \quad \frac{\ln 2 \cdot 0,693}{t} = \quad (6)$$

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

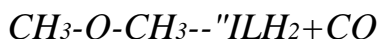
Birinchi tartibli reaksiyalarga quyidagilarni ko'rsatish mumkin:

1. Asetoxloranilinni paraxlorasetoanilidga izomerlanish reaksiyasi

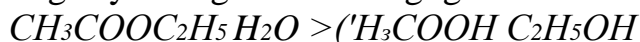
$$\text{NCICOCH}_3 \quad \text{NHCOCH}_3$$

Cl

2. Ikkimetil efirining parchalanishi

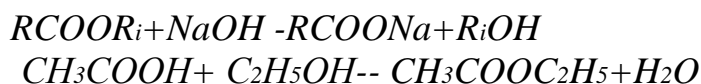


3. Murakkab efirning suyultirilgan eritmadagi gidrolizi

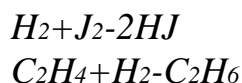


Bu reaksiyada suvning miqdori ko'p bo'lganligi sababli, uning konsentrasiyasi o'zgarmay qoladi deb hisoblanadi. Shuning uchun ham, bu kabi reaksiyalarni "pseudomonomolekulyar" reaksiyalar, deb ataladi.

Ikkinchi tartibli reaksiyalar. Ikkinchi tartibli reaksiyalarga turli fazalarda sodir bo'ladigan gomogen reaksiyalarni misol qilib olishimiz mumkin. Masalan, murakkab efirni sovunlanishi va eterifikasiya reaksiyalari:



Gaz fazada sodir bo'ladigan birikish reaksiyalari:



Agarda yuqoridagi reaksiya tenglamalarini umumiy $A + B \rightarrow L + M$ sxematik reaksiya tenglamasi orqali ifodalasak va dastlabki vaqtdagi ($t=0$) A va B

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

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

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

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

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

($a=b$), (8) quyidagicha yoziladi:

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

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

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

$$x = \frac{a^2 k_2 t}{1 + a k_2 t} \quad (11)$$

$$k_2 = \frac{1}{t a(a-x)} \quad (12)$$

(12) dan ko'rinib turibdiki, ikkinchi tartibli reaksiya tezligi doimiysining o'lchov birligi qo'llanilayotgan konsentrasiya birligiga bog'liq bo'lib $[k_2] = [c]^{-1}[t]^{-1}$, $\text{mol}^{-1}/\text{l s}^{-1}$ bilan ifodalanadi.

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

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

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

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

$$k_2 \frac{dx}{dt} = \frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x} \quad (13)$$

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

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

bunda $\ln b$ integrallash doimiysi.

(14) dan k_2 ni qiymati quydagiga teng bo'ladi:

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

Reaksiya uchun olingan moddalardan birining konsentratsiyasi ikkinchisidan ancha katta bo'lsa (masalan, $b \gg a$ va (15) hech vaqt $a > b$ bo'la olmasligini hisobga olsak), (14) ni quyidagicha yozish mumkin:

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

(4) va (16) lardan $k_1 t = k_2 t$ yoki $k_1 = k_2$ ekanligini ko'rish mumkin. Demak, bu turdagi reaksiyalarni birinchi tartibli reaksiyalarga taqqoslash mumkin ekan.

Uchinchi tartibli reaksiyalar. Uchinchi tartibli reaksiyalar uchun dastlabki moddalar konsentratsiyalari bir-biriga teng bo'lgan hol uchun kinetik tenglamalarni nisbatan sodda ko'rinishda ifodalash mumkin:

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

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

$$k_3 t = \frac{1}{2a^2} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right] \quad (18)$$

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

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

Reaksiya uchun olingan dastlabki moddalar miqdorlari turlicha bo'lsa, ya'ni $a \neq b \neq c$,

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

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

$$\frac{1}{(a-\theta)(c-a)} \ln \frac{a-x}{a-\theta} - \frac{1}{(\theta-c)(c-a)} \ln \frac{b-x}{\theta-c} + \frac{1}{(\theta-c)(c-a)} \ln \frac{c-x}{c-a} \quad (20)$$

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

Uchinchi tartibli reaksiyalarga quyidagilar misol bo'la oladi:



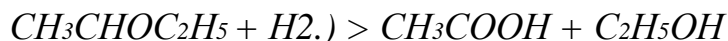
Umuman olganda, o'zaro ta'sirlashayotgan moddalar miqdorlari bir xil bo'lgan hol uchun n -tartibli reaksiyaning tezlik doimiysini yuqorida qilingan hisoblashlar asosida quyidagicha ifodalash mumkin:

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

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

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

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

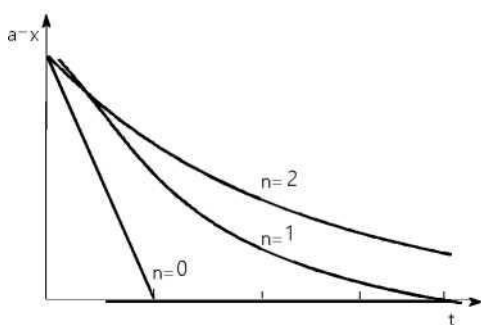


reaksiyasida efirning miqdori ortiqcha olinsa, reaksiya natijasida sarflanayotgan efir o'rni efir qatlamidan uzluksiz to'ldirilib borilganligi sababli, uning konsentrasiyasi doimiyligicha qoladi. Natijada reaksiya tezligi o'zgarmaydi va bu kabi reaksiya nolinch tartibga ega bo'ladi. Nolinch tartibli reaksiyalar ko'pchilik geterogen va fotokimyoviy jarayonlarda uchraydi. (21) tenglamaga $n=0$ ni qo'ysak va tegishli o'zgartirishlar kiritsak,

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

ekanligini ko'rish mumkin. Nolinch tartibli reaksiyaning o'lchov birligi $[k_0] = [c][t]^{-1}$ yoki $\text{moll}^{-1} \text{s}^{-1}$ bilan ifodalanadi. (22) ga $n = 0$ qo'ysak, nolinch tartibli reaksiyaning yarim o'zgarish vaqtini topamiz:

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



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

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

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

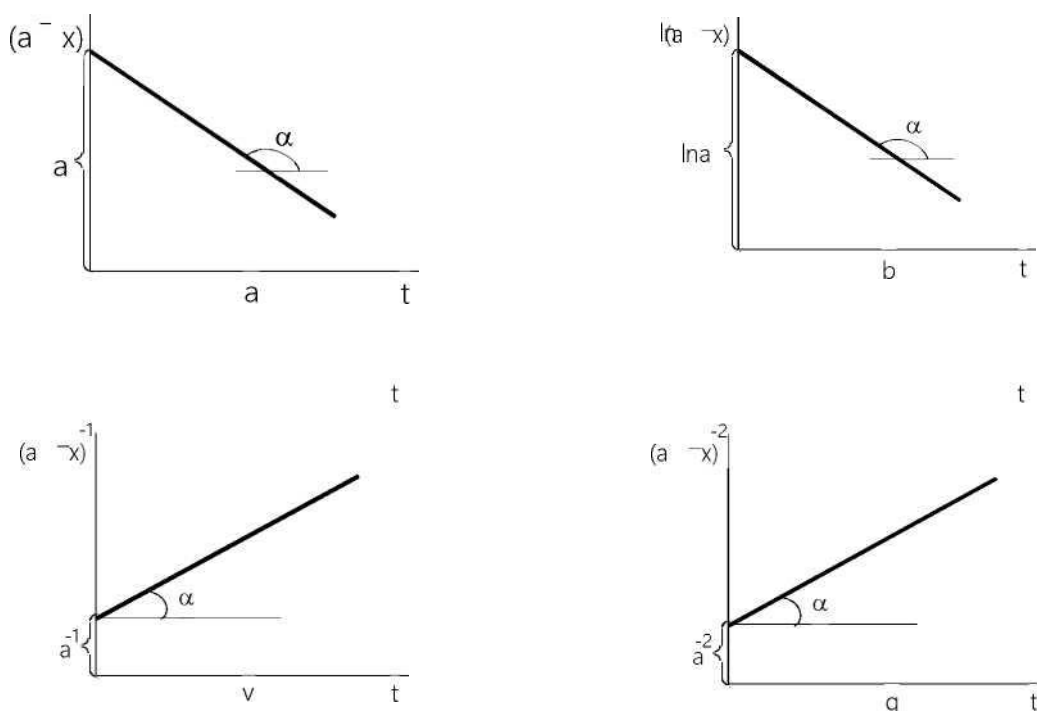
$n = 1$ va $n = 2$ bo'lganda bu bog'liqlik egri ko'rinishiga ega. Yuqorida keltirgan misolimizdan tashqari ko'pchilik radioaktiv parchalanish reaksiyalari ham nolinch tartibli reaksiyalarga kiradi.

Reaksiya tartibini aniqlash usullari

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

Kinetik tenglamalarga olingan natijalarni qo'yib, butun sonlar orqali ifodalangan 0 dan 3 gacha bo'lgan reaksiya tartibini aniqlash mumkin. Buning uchun dastlab 0 dan 3 gacha bo'lgan reaksiya tartibi uchun tezlik doimiysini turli vaqt uchun hisoblab ko'riladi. Agarda olingan natijalar, masalan, birinchi tartibli reaksiya tenglamasi bo'yicha muvozanat doimiysi vaqt o'tishi bilan doimo oshib yoki kamayib borsa, ayni kinetik tenglama o'rganilayotgan reaksiyaga mos kelmasligini ko'rsatadi. Natijada, hisob-lashlar boshqa kinetik tenglamalar orqali bajariladi. Agarda tezlik doimiysining qiymati turli vaqt uchun bir-biriga mos kelsa yoki amaliyotda yo'l qo'yiladigan ba'zi xatoliklarni hisobga olgan holda bir-biridan oz miqdorga farq qilsa, reaksiya tartibi shu kinetik tenglama orqali ifodalangan tartibga to'g'ri keladi. Agarda qilingan hisoblashlar hech qaysi tenglamada qoniqarli natija bermasa, o'rganilayotgan reaksiya mexanizmi murakkab ekanligi va reaksiya tartibi kasr sonlar orqali ifodalanishi yoki manfiy ishoriga ega bo'lishi mumkin ekanligini ko'rsatadi.

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



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

14-rasm. Reaksiya tartibini grafik usulida aniqlash

($a - n=0$; $b - n=1$; $v - n=2$ va $g - n=3$ uchun).

$(a-x)^{-2}$ kattaliklarni vaqtga bog'liqlik chizmalari tuziladi. 14-rasmda ko'rsatilganidek, bog'liqlik to'g'ri chiziqdan iborat bo'lsa, ayni reaksiya shu tartibga mos kelishini ko'rsatadi. a , b , v va g rasmlarning ordinata o'qidagi a , $\ln a$, a^{-1} va a^{-2}

kesmalar mos ravishda dastlabki modda miqdorlariga to'g'ri keladi. To'g'ri chiziqlarning og'ish burchaklaridan muvozanat doimiysini topish mumkin, ya'ni $n = 0$ va $n = 1$ bo'lganda $-tga = k_0$ va $-tga = k_1$ ga, $n = 2$ va $n = 3$ bo'lganda $tga = k_2$ va $tga = 2k_3$ ga teng bo'ladi.

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

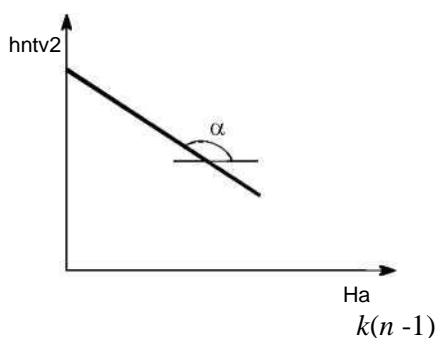
$$t_{1/2} a^{n-1} = \frac{2^{n-1} - 1}{k_n n - 1} \quad (25)$$

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

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

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

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



$(n-1) \ln a$ tenglamasidan foydalanishga asoslangan. $\ln t_{1/2}$ ni $\ln a$ ga bog'liqligi to'g'ri chiziqni bersa (15-rasm), uni og'ish burchagining tangensi $tga = 1-n$ ga teng bo'lib, bundan n ni topish mumkin. Reaksiya tartibini aniqlashning integral usulidan yana biri Ostvald-Noyes usuli bo'lib, u reaksiya uchun olingan moddaning miqdorini qandaydir $t_{1/x}$ vaqt oralig'ida o'lchashga asoslangan.

15-rasm. Yarim ajralish vaqtini moddaning boshlang'ich miqdoriga bog'liqligi.

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

$$t_{1/x} = \frac{1 - (x-1)^{-n}}{(n-1)k a^{n-1}} \quad (29)$$

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

Reaksiya tartibini aniqlashning differensial usuli. Bu usulning ham bir necha turi mavjud bo'lib, ulardan biri boshlang'ich tezlik usulidir. Agarda reaksiya $nA + mB \rightarrow C$ ko'rinishda sodir bo'layotgan bo'lsa, reaksiyaning boshlang'ich tezligi V_0 (1) va (2) larga asosan quyidagicha yoziladi:

$$V_o = k[A]^n [B]^m \quad (30)$$

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

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

$$V_o = k[A]^n \quad (31)$$

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

$$V_o = k [B]^m \quad (32)$$

(30) tenglamani logarifmlasak,

$$\ln V_o = \ln k + n \ln [A] + m \ln [B] \quad (33)$$

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

$$\ln V_o = n \ln [A] \quad (34)$$

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

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

logarifmlasak,

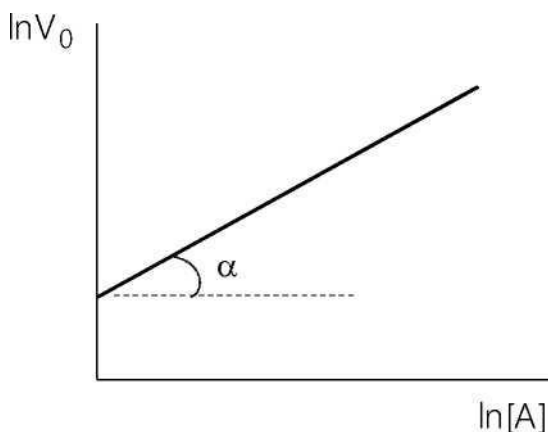
hosil bo'ladi.

(35) dan n ni topamiz:

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

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

$$m = \frac{\ln V_o^{(1)} - \ln V_o^{(2)}}{\ln [B^{(1)}] - \ln [B^{(2)}]} \quad (37)$$



A va B moddalari bo'yicha topilgan xususiy reaksiya tartiblarining yig'indisi umumiy reaksiya tartibini beradi ($n_g = n + m$). Agarda moddalar-dan biri bo'yicha olingan boshlang'ich reaksiya tezligini uning miqdoriga bog'liqlik $\ln V_0 = z(\ln[A])$ diagrammasi tuzilsa (16- rasm), to'g'ri chiziqning og'ish burchagidan reaksiya tartibini topish mumkin. Bunda $tga = n$ bo'ladi.

16-rasm. Vant-GOFF usuli bilan reaksiya tartibini aniqlash.

Reaksiya tezligining haroratga bog'liqligi

Vant-GOFF bo'yicha uncha yuqori bo'lmagan haroratlarda haroratni 10° ga oshirganda reaksiyaning tezligi 2-4 marta ortadi. Reaksiya tezligiga haroratning ta'siri tezlik konstantasining harorat koeffitsiyenti bilan o'lchanadi k_{t+10}/k . Yuqori haroratda Vant-GOFF qoidasi noto'g'ri natijalarni beradi. Shuning uchun bunday hollarda reaksiyaning tezlik konstantasiga haroratning ta'siri miqdoriy jihatdan Vant-GOFF-Arrhenius tenglamasi bilan ifodalanadi.

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

Tezlik konstantasining haroratga bog'liqligini o'rnatish uchun Vant-GOFF kimyoviy reaksiyaning izoxorik tenglamasidan foydalandi:

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

bu yerda $K_c = k_1/k_2$ bo'lgani uchun

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

Reaksiyaning issiqlik effekti ikkita kattalikning farqi $Q_v = E_2 - E_1$ ekanligini hisobga olsak, quyidagi tenglamalar kelib chiqadi: bu yerda B - doimiy son. Arrhenius $B=0$ ekanligini ko'rsatdi va bu holda yuqoridagi tenglam

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1 + B}{RT^2} \quad (40)$$

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2 + B}{RT^2} \quad (41)$$

(42)

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

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

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

$$k = e^{-E_A/RT - C} = e^{-E_A/RT} \cdot e^{-C} = 10^{0.4343-C} e^{-E_A/RT} \quad (44)$$

Shunday qilib, k haroratga bog'liq bo'lmagan xad bilan haroratga bog'liq bo'lgan xadning ko'paymasidan iborat ekan. Haroratga bog'liq bo'lmagan xad A bilan belgilanadi:

$$A = 10^{0.4343C} \quad (45)$$

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

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

$$\ln k = \ln A - E_A/RT \quad (47)$$

$$\ln k = -B/T + C \quad (48)$$

bu erda: $B = -E_A/R$; $C = \ln A$

Faollanish energiyasini topish uchun tajriba natijalaridan $\ln k = \varepsilon (1/T)$ grafigi chiziladi. Ushbu bog'lanish to'g'ri chiziqli bo'lsa, jarayon Arrenius tenglamasiga bo'ysunadi va uning burchagi tangensidan faollanish energiyasi aniqlanadi:

$$tga = E_A/2,303R \text{ ba } E_A = tga - 4,575 \quad (49)$$

(42) tenglamani T_1 dan T_2 gacha aniq integrallansa, ya'ni T_1 va T_2 lardagi k_1 va k_2 lar topilsa, quyidagi tenglamadan E_A ni hisoblash mumkin:

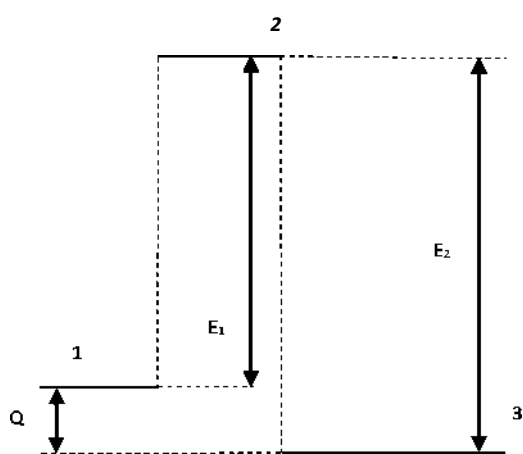
$$\ln k_2/k_1 = E_A/2,303R \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (50)$$

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

Faol to'qnashishlar nazariyasi. Kimyoviy kinetika nazariyalari kimyoviy reaksiyaning elementar akti sodir bo'lishining zarur sharti reaksiyada qatnashayotgan zarrachalarning o'zaro to'qnashishlari haqidagi tasavvurlarga asoslangan. Agar ushbu shart bajarilsa va yetarli bo'lsa, ya'ni har bir to'qnashish elementar akt keltirib

chiqarsa, u holda reaksiya tezligini gazlarning kinetik nazariyasidan hisoblab chiqarsa bo‘ladi. Ammo gazlarning kinetik nazariyasiga asoslanib hisoblangan reaksiyalarning tezligi tajribada topilganlaridan juda ko‘p tartiblarga ortiqdir. Bunday natija molekularning ayrim to‘qnashishlarigina samarali bo‘lib, faqat ular reaksiyaning elementar akti amalga oshishiga olib kelishidan dalolat beradi. Molekulalar barcha to‘qnashishlarining samarali ekanligi haqidagi taxminning noto‘g‘riligini reaksiya tezligining harorat ortishi bilan eksponensial ravishda ortishi, to‘qnashishlarning umumiy soni esa, sezilarsiz o‘zgarishi ham tasdiqlaydi.

Yuqorida ko‘rsatilgan qarama-qarshiliklarni yo‘qotish uchun Arrenius to‘qnashgan molekularning hammasi emas, balki faqat o‘rtacha energiyadan ko‘proq energiyaga ega bo‘lganlarigina reaksiyaga kirishadi, deb taxmin qildi. Bunday molekular faol molekular deb ataldi, ushbu qarashlarga asoslanib rivojlantirilgan nazariya esa, faol to‘qnashishlar nazariyasi deb ataldi. Ushbu nazariyaga asosan, to‘qnashayotgan molekularning og‘irlik markazlarini birlashtiruvchi to‘g‘ri chiziq bo‘yicha kinetik energiyaning tashkil qiluvchisi kritik kattalikdan ortiq bo‘lgan to‘qnashishlardagina samarali bo‘ladi. Samarali to‘qnashishlarning o‘rtacha energiyaga nisbatan ortiqcha bo‘lgan energiyasi jarayonning faollanish energiyasi deyiladi. Reaksiyaning elementar aktini amalga oshirish uchun boshlang‘ich moddalar molekularidagi bog‘larni uzish zarurligi va bunga ma‘lum energiya sarflash talab qilinishi bilan Arrenius tasavvurlarini oson asoslash mumkin. Shunday qilib, kimyoviy jarayonda ma‘lum energetik to‘siqni yengish talab qilinadi. Ushbu fikrlar 17-rasm^{da} tasvirlangan: ekzotermik reaksiyaning boshlang‘ich moddalari (1) va mahsulotlari (3) energiya sathlari hamda boshlang‘ich moddalar orasida reaksiyaning elementar akti boradigan minimal energiya sathi (2) sxematik ravishda keltirilgan. E_1 va E_2 kattaliklar to‘g‘ri va teskari reaksiyalarning faollanish energiyalarini tavsiflaydi: $Q = E_1 - E_2$.



17-rasm. Faollanish energiyasi tushunchasining sxematik ifodasi.

Reaksiyon aralashmada faol molekular issiqlik harakati natijasida paydo bo‘ladi va kimyoviy ta’sirlar sodir bo‘layotganda sarflanadi. Zarrachalarning to‘qnashishlar natijasida faollanish tezligi ularni reaksiyada sarflanish tezligidan ancha katta deb taxmin qilinadi. Demak, kimyoviy jarayon molekularning tezliklar bo‘yicha maksvellcha muvozanat taqsimlanishini deyarli buzmaydi. Bolsman statistikasi bo‘yicha faol to‘qnashishlar Z_{e2} , ya’ni faol molekularning to‘qnashishlari soni

$$Z_{e2} = Z_e E / RT \quad (51 \ 216)$$

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

$$\ln k = \frac{-JL}{RT} + \ln T + A \quad (52 \text{ 217})$$

bu erda A - doimiy kattalik. $\ln T$ ning qiymati haroratga deyarli bog'liq bo'lmagani sababli, ushbu tenglama bilan $k^* = A e^{-E_a/RT}$ tenglamasi bir-biriga mosdir. Demak faol to'qnashishlar nazariyasi tajribada o'rnatilgan reaksiya tezligining haroratga bog'liqligini sifat jihatdan to'g'ri ifodalaydi.

Tajribaviy natijalar asosida nazariyani miqdoriy tekshirish uchun $\ln k = \ln A - E_a/RT$ bog'liqligidan faollanish energiyasi aniqlanadi va uning qiymatlarini yuqoridagi tenglamaga qo'yib reaksiyaning tezlik konstantasi hisoblanadi, so'ngra uni tajribada olingan qiymatlar bilan solishtiriladi.

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

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

$$k = p k_0 e^{-E/RT} \quad (53)$$

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

Molekulalar faqat to'qnashishlar natijasidagina emas, balki nur energiyasini yutish, qattiq moddalarning sirtiga adsorbilanish va kimyoviy reaksiyaning elementar aktining o'zi sodir bo'layotganda ham faollanishi mumkin.

Faollashgan kompleks yoki o'tar holat nazariyasi. Faol to'qnashishlar nazariyasining asosiy kamchiligi shundan iboratki, unda kimyoviy reaksiyaning elementar akti bir zumda sodir bo'ladi, deb hisoblanadi. Aslida esa, u ma'lum vaqt oralig'ida amalga oshadi. Molekulalar to'qnashishga ulgurmasdan oldin valent kuchlar o'zini namoyon qila boshlaydi va to'qnashishdan so'ng ham ma'lum vaqtgacha ta'sir qilib turadi. Buni A atom va BD molekulaga orasidagi $A + BD \rightarrow AB + D$ reaksiya misolida tushuntiramiz. A atomi BD molekulaga B va D atomlarning yadrolarini birlashtirib turuvchi to'g'ri chiziq bo'yicha yaqinlashadi, chunki bunday yaqinlashish energetik jihatdan eng yutuqli bo'lib, minimal energiya talab qilinadi. Zarrachalar yaqinlashishi bilan B va D atomlari orasidagi bog' kuchsizlanib, A va B

atomlar orasida esa yangi bog' shakllanib boradi va shunga mos ravishda barcha sistemaning potensial energiyasi ham o'zgaradi. Natijada sistemaning alohida bir holati - o'tar holat vujudga keladi. O'tar holatda BD molekulasidagi bog'lar yetarli darajada kuchsizlangan va A va B atomlar orasida yangi bog' o'zini namoyon qilayotgan bo'ladi. Demak o'tar holatda uchchala atom ham o'zaro bog'langan bo'lib, faollashgan kompleks hosil qiladi. Ushbu kompleks juda ham beqaror bo'lib, malum energiya zaxirasiga hamda aniq konfiguratsiyaga ega bo'ladi. Faollashgan kompleksning mavjud bo'lish vaqti juda ham kichik ($\sim 10^{-12}-10^{-13}$ sek) bo'lib, so'ngra u reaksiya mahsulotiga aylanadi. Ushbu kompleksda energiya turlarining normal koordinatlarga bog'liqligi barqaror molekulalardagi kabi bo'lganligi sababligina u molekulaga o'xshash bo'ladi. Ammo, molekulalardan farqli o'laroq, mavjud bo'lish vaqti juda kam bo'lganligi sababli faollashgan kompleksda davriy tebranishlar amalga oshishga ulgurmaydi va shuning uchun uni spektroskopik usullarda o'rganib bo'lmaydi. Faollashgan kompleksning tebranma erkinlik darajalari soni barqaror molekulalarnikidan kichik, chunki unda reaksiya yo'li bo'yicha tebranma harakat kuzatilmaydi. Lekin faollashgan kompleksning ilgari erkinlik darajalari soni barqaror molekulalarga qaraganda ko'proq bo'ladi, chunki u reaksiya yo'li bo'yicha harakatlanadi.

Ushbu mulohazalar kvant-kimyoviy hisoblar bilan tasdiqlangan va reaksiyaning elementar aktini amalga oshirish uchun potensial to'siqni yengib o'tish kerakligini ko'rsatadi. Jarayonning faollanish energiyasini tavsiflovchi ushbu to'siqning balandligi faollashgan kompleks bilan boshlang'ich moddalar orasidagi energiyalarning farqiga tengdir.

TOPSHIRIQLAR

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

GOMOGEN VA GETEROGEN KATALIZ NAZARIYALARI

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

NAZARIY QISM

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

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

Katalizator qator reaksiyalarning muvozanat konstantasiga ta'sir qilmasligini termodinamik nuqtai nazardan ko'rsatish mumkin. Katalizator yangi reaksiyalarni keltirib chiqarmaydi, u faqat termodinamik jihatdan ruxsat etilgan reaksiyalarning tezligini oshiradi va sistemaning muvozanat holatiga yetish uchun talab qilingan vaqtni kamaytiradi. Katalizator ishtirokida reaksiyaning tezlik konstantasi ortadi, muvozanat konstantasi esa, o'zgarmaydi. Demak katalizator to'g'ri va teskari reaksiyalarni bir xil tezlashtiradi.

Katalizatorlarning yana bir o'ziga xosligi ularning tanlovchanligi bilan bog'liq. Universal katalizatorlar mavjud emas, har bir reaksiya uchun o'zining maxsus katalizatori talab qilinadi. Kataliz to'g'risidagi ta'limotning asoschilaridan biri Ostvald aytganidek, katalizator ta'sirlashayotgan moddalarga xuddi kalit qulfga tushgandek mos kelishi kerak. Hozirgi vaqtgacha u yoki bu jarayonda qanday moddani samarali katalizator sifatida ishlatish mumkinligini avvaldan aytish mumkin emas. Bu masala hozir ham empirik ravishda yechiladi va ma'lum bir reaksiya uchun optimal bo'lgan katalizatorni tanlash ko'p vaqtni talab qiladi. Masalan, ammiakni sintezi uchun katalizator qidirilganda 20 mingdan ko'proq moddalar sinab ko'rilgan va katalizator sifatida tanlangan temir eng samarali ekanligini hozir ham ta'kidlab bo'lmaydi. Aksincha, texnikada qo'llanilayotgan katalizatorlar mukammallikdan juda uzoqdir. Sintetik katalizatorlar bilan fermentlarning katalitik xossalari solishtirishning o'zigina shunday xulosaga olib keladi, chunki fermentlarning xossalari tabiatning uzoq vaqt evolyusiyasi jarayonida mukammalashgani uchun, ularning katalitik faolligi mineral katalizatorlarning faolligidan o'n ming martagacha ortiqdir.

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

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

Gomogen katalitik reaksiyalar gaz fazasida va eritmalarda borishi mumkin. Bunday reaksiyalarning o'ziga xosligi jarayon tezligining katalizator konsentrasiyasiga proporsionalligidir. Demak katalizator reaksiyada bevosita ishtirok etadi, deb taxmin qilish mumkin. Lekin boshqa tomondan, reaksiya tugagandan so'ng katalizator kimyoviy o'zgarmaydi. Ushbu dalillarning ikkalasi ham o'tar birikmalar nazariyasi orqali oson tushuntirilishi mumkin. Ushbu nazariyaga ko'ra, katalizator ta'sirlashayotgan moddalarning biri bilan beqaror oraliq birikma hosil qiladi, u esa boshqa reagentlar bilan ta'sirlashadi, bunda katalizator o'zgarmagan holda ajralib chiqadi. Oraliq birikmalar nazariyasi asosiy tajribaviy dalillarni tushuntiradi, ya'ni katalizatorning tanlab ta'sir qilishini hamda reaksiya tezligining katalizator konsentrasiyasiga proporsionalligini tasdiqlaydi. Ushbu nazariya katalizatorning ta'sirlashayotgan modda bilan hosil qilayotgan oraliq birikmani tajribada bevosita aniqlash mumkinligi bilan ham tasdiqlanadi.

Ammo gomogen kataliz mexanizmi doimo oraliq birikmalar hosil bo'lishi bilan bog'lanmagan. Masalan, zanjir reaksiyalarda katalizatorning roli zanjirning o'sish jarayoniga ta'sir qilish bilan bog'liq. Katalizator zanjir rivojlanishining yangi yo'nalishlarini va tarmoqlanishlarini hosil qilishi mumkin, bunda zanjirning uzunligi ortadi, bu esa jarayonning tezlashishiga olib keladi.

Eritmalardagi barcha gomogen katalitik reaksiyalarni kislota-asosli va oksidlanish-qaytarilish jarayonlariga ajratish mumkin. Kislota-asosli katalizga elektron juftlarning uzilishsiz (geterolitik) boruvchi jarayonlar kiritiladi. Eritmalarining sovunlanishi, eterifikasiya, polisaxaridlarning gidrolizi, izomerlanish, galloidlash, kondensasiyalanish reaksiyalari bunga misol bo'ladi. Bunday reaksiyalarda H_3O^+ va OH^- ionlari katalizator vazifasini bajaradi.

Oksidlanish-qaytarilish katalizga elektron juftlarning uzilishi va elektronlarning bir molekuladan boshqasiga o'tishi (gomolitik) kuzatiladigan jarayonlar kiritiladi. Bunday reaksiyalar eritmalarda ko'pincha turli ionlar bilan tezlashtiriladi. Ionlarning katalitik ta'siri ularning strukturasi bog'liq. Ionning tarkibi qanchalik murakkab bo'lsa, bir xil sharoitlarda uning katalitik ta'siri shunchalik yuqori bo'ladi. Murakkab zarrachalarda erkinlik darajalari soni katta bo'lganligi sababli, ular reaksiyaning elementar akti davomida ajralayotgan energiyani o'ziga yig'ib olishi mumkin. Ushbu energiya keyinchalik ta'sirlashayotgan moddalarni faollashtirish uchun ishlatiladi. Bunday jarayonni katalizator yordamida energiyani "rekuperasiya"lash deyiladi va u fermentativ katalizga tegishlidir. O'zining kimyoviy tuzilishi bo'yicha fermentlar (enzimlar), oqsillar yoki oqsillarning kichik molekulali birikmalar bilan komplekslaridir. Ko'p fermentlarda oqsillar tashuvchi vazifasini bajaradi, ular bilan bog'langan prostetik guruh esa katalitik faollikka ega bo'ladi.

Fermentlarning ta'sir mexanizmi ferment-substrat oraliq birikmaning hosil bo'lishi bilan bog'liq bo'lib, keyinchalik u mahsulotga aylanadi, ferment esa o'zgarmas ko'rinishda qoladi. Fermentlarda oqsildan iborat tashuvchining mavjudligi fermentativ katalizning qator o'ziga xosliklarini keltirib chiqaradi. Ulardan eng ahamiyatlisi fermentlarning katalitik ta'siri haroratning va muhit kislotaliligining 93

kichik oralig'idagina namoyon bo'lishidadir. Fermentlarning eng yuqori faolligi 40-50°C haroratlar oralig'ida yotadi. 40°C dan past haroratlarda fermentlarning faolligi keskin kamayadi, 0°C ga yaqin haroratlarda fermentativ jarayonlar deyarli to'xtaydi. Fermentlar faolligining xuddi shunday keskin kamayishi 50°C dan yuqori haroratlarda ham kuzatiladi, buning sababi harorat optimal sharoitlardan chetlashganda oqsildan iborat tashuvchi strukturasi o'zgarishidir. Har bir ferment eritma pHning ma'lum oralig'ida yuqori faollikni namoyon qiladi. Fermentlarning faolligi reaksiyon aralashmada begona qo'shimchalarning mavjudligidan ham bog'liq bo'ladi.

Kataliz jarayoni tabiatda, ya'ni biokimyoviy reaksiyalarda, texnologik jarayonlarda va kimyoviy izlanishlarda nihoyatda katta ahamiyatga ega. Masalan, oqsillar sintezi, biologik tizimlardagi modda almashuvi, neftni va neft mahsulotlarini qayta ishlash, ammiak olish va uni oksidlash, sulfat kislotasini olish, metanol olish va boshqalar. Bu kabi reaksiyalar tezliklarini oshiruvchi moddalar katalizatorlar deb ataladi. Katalizator ta'sirida borayotgan reaksiyada ishtirok etayotgan moddalar katalizator bilan oraliq mahsulotlar hosil qiladi, so'ngra reaksiya mahsuloti hosil bo'lib, katalizator qayta ajralib chiqadi. Katalizator ishtirokida hosil bo'lgan oraliq moddalar yetarli darajada turg'un moddalar bo'lib, ularni alohida ajratib olish mumkin. Ammo bu ko'p hollarda reaksiyani qanday fazada sodir bo'lishi bilan bog'liq.

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

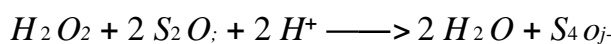


Shu reaksiya katalizator ishtirokida quyidagicha amalga oshadi:

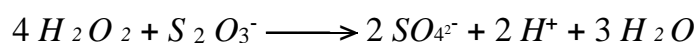


bunda K - katalizator. (b) va (v) reaksiyalarning tezligi (a) reaksiyasining tezligidan katta bo'ladi. Bu farq, asosan, ishtirok etayotgan katalizatorning faolligiga bog'liq.

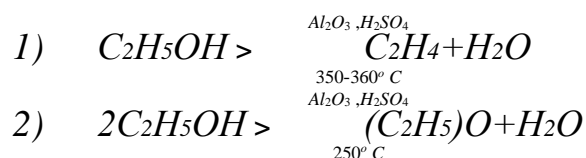
Katalizatorlarda tanlovchanlik (selektivlik) mavjud bo'lib, biror reaksiyani tezlatgan katalizator boshqa reaksiyaga ta'sir etmasligi mumkin yoki tezligi past bo'ladi. Agarda biror reaksiyaning tezligiga bir necha katalizator ta'sir eta olsa, bu ta'sirlanish turli usulda bo'lishi mumkin. Masalan, tiosulfatning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

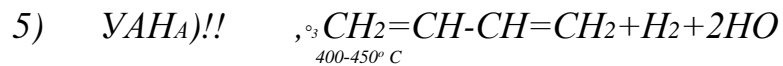
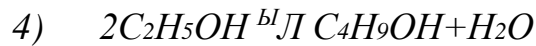
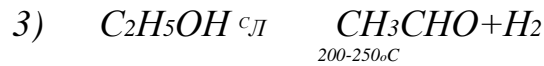


Agarda shu reaksiyani yod ionini o'rniga molibdat kislotasi ishtirokida olib borilsa, sulfat hosil bo'ladi:



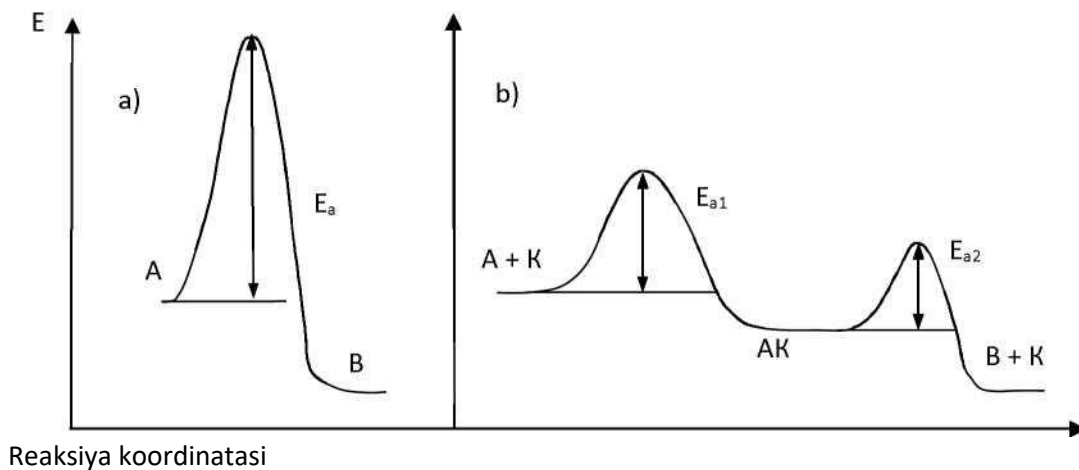
Reaksiya sharoiti va katalizator turini o'zgartirish orqali etil spirtidan turli mahsulotlar olish mumkin:





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

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



18-rasm. Kimyoviy reaksiyaning energetik diagrammasi:

a) katalizator ishtirokisiz; b) katalizator ishtirokida.

Rasmdan ko'rinib turibdiki, katalizatorsiz sodir bo'layotgan $A \rightarrow B$ reaksiyaning faollanish energiyasi E (a) katalizator ishtirokida borayotgan $A + K \rightarrow AK$ (K -katalizator) va $AK \rightarrow B + K$ reaksiyalarining faollanish energiyalari E_1 va E_2 (b) larning yig'indisidan katta ($E > E_1 + E_2$) bo'lganligi sababli, (a) reaksiyaga qaraganda (b) reaksiyaning tezligi yuqori bo'ladi. Agarda katalizator ishtirokidagi reaksiya uchun $E_1 = E_2$ deb qaralsa, $E = E_1 = E_2$ ekanligini ko'rish mumkin. (a)

reaksiya uchun reaksiyaning tezlik doimiysi

$$k = A e^{-E/RT} \quad (1)$$

tenglamasi orqali ifodalanishini hisobga olsak

$$k_i = k_2 = A e^{-E/RT} \quad (2)$$

tengligi hosil bo'ladi.

(a) va (b) reaksiyalari sodir bo'lganda, entropiya o'zgarishi katta bo'lmaganligi sababli, $A - A_i$ deb qarab, (1) va (2) lardan

$$k = e^{2 RT} \quad (3)$$

nisbatni olish mumkin. (3) tenglama katalizator ishtirokida reaksiya tezligi qanchaga oshayotganini ko'rsatadi. (3) dan ko'rinib turibdiki, katalizator ishtirokidagi reaksiya bosqichlari faollanish energiyalari yig'indisi katalizator ishtirokisiz faollanish energiyasidan katta bo'lgan holda ham, (b) reaksiyaning tezligi (a) reaksiyaning tezligidan katta bo'ladi.

Katalizatorlar ishtirokidagi reaksiyalar asosan uch turga bo'linadi: gomogen, geterogen va fermentativ katalizlar. Biz keyingi bo'limlarda gomogen va geterogen katalizlar ustida to'xtab o'tamiz.

Geterogen kataliz nazariyalari

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

Keyinchalik ta'sirlashayotgan moddalarning faqat faol adsorbilanishi kuzatilgandagina katalitik jarayonning borishi aniqlandi. Demak, reagentlarning sirt bilan kimyoviy ta'sirlashishi katalizning zaruriy sharti ekan. Bunday ta'kidlash oraliq birikmalar nazariyasining asosida yotadi. Avvaliga katalizator ta'sirlashayotgan moddalarning biri bilan fazaviy oraliq birikma hosil qiladi, u esa keyinchalik boshqa moddalar bilan ta'sirlashadi va bunda katalizator kimyoviy o'zgaragan holda ajralib chiqadi, deb taxmin qilingan. Keyinroq geterogen katalizda fazaviy birikmalar emas, balki o'zgaruvchan tarkibli sirt birikmalari hosil bo'lishi haqidagi taxminlar rivojlantirildi.

Oraliq birikmalar nazariyasidan kelib chiqadigan ayrim xulosalar ko'p marta tajribada tasdiqlangan. Ushbu nazariya katalitik jarayonlarning tajriba natijalari bilan mos keladigan kinetik tenglamalarini asoslab beradi. Moddalarning turli reaksiyalardagi katalitik xossalarni oldindan aytib berish imkoniyati borligi oraliq birikmalar nazariyasining amaliy jixatdan juda muhim tomonidir. Ushbu nazariya asosida qanday moddalar orasida ma'lum jarayon uchun faol bo'lgan katalizatorlarni qidirish kerak ekanligini aytib berish mumkin. Masalan, kislorod bilan beqaror birikmalar hosil qila oladigan, ya'ni oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida qatnasha oladigan moddalar oksidlanish reaksiyalarida faol katalizator bo'lishi kerakligi

ko'rinib turibdi. Bunday talablarga o'zgaruvchan valentli metall oksidlari javob beradi va ular oksidlanish jarayonlarida katalizator sifatida keng qo'llaniladi. Gidratlash reaksiyalarining katalizatorlarini beqaror gidritlar hosil qilishga qodir bo'lgan moddalar orasidan qidirish zarur (nikel, palladiy kabi metallarga o'xshash). Ammiak sintezi reaksiyasida azotning reaksiya qobiliyati eng kam bo'lganligi

sababli, ma'lum barqarorlikka ega bo'lgan nitridlarni hosil qiluvchi moddalar katalizatorlik vazifasini bajaradi. Shunday qilib, oraliq birikmalar nazariyasi ammiak sintezining katalizatorlarini metallar orasidan qidirish kerakligini ko'rsatib beradi. Lekin magniy va kalsiy kabi metallarni katalizator sifatida qo'llab bo'lmaydi, chunki ular juda ham barqaror nitridlarni hosil qiladi.

Qalay va vismut kabi metallar ham katalizator sifatida yaramaydi, chunki ular nitridlar hosil qilmaydi (past haroratlarda). Xuddi shunday, oraliq birikmalar nazariyasidan foydalanib, xlorldash jarayonlarining kataliztorlari bo'lib ayrim metallarning xlorldari ($AlCl_3$, $FeCl_3$ va boshqalar) xizmat qilishi mumkin.

Lekin oraliq birikmalar nazariyasi ko'pgina tajribaviy dalillarni tushuntira olmadi. Qator ishlarda umumiy katalitik jarayon taxmin qilinayotgan oraliq mahsulot hosil bo'lish tezligidan ancha tezroq borishi ko'rsatilgan. Oraliq birikmalar nazariyasi katalizator faolligi uning olinish usuliga bog'liq ekanligini, begona aralashmalar mavjudligining ta'sirini va boshqa ko'pgina dalillarni tushuntira olmaydi.

Katalizning multiplet nazariyasi. Birinchi bor Zelinskiy tomonidan aytilgan va Balandin tomonidan rivojlantirilgan qarashlarga binoan, faol markaz bo'lib kristall panjara tugunlariga joylashgan katalizator sirt qavatidagi bir nechta qo'shni atomlar xizmat qiladi. Ushbu atomlarning to'plami multiplet deyiladi. Ta'sirlashayotgan moddalarning molekulari bitta atomda emas, balki birdaniga multiplet tarkibiga kiruvchi bir nechta atomda adsorbilanadi. Bunda ta'sirlashayotgan moddalar molekularidagi valent bog'lar deformatsiyalanadi va ta'sirlashayotgan sirt bilan kimyoviy sorbilangan multiplet kompleks hosil bo'ladi. Uning parchalanishi reaksiya mahsulotlari hosil bo'lishiga olib keladi.

Multiplet adsorbilanish faqat katalizator kristall panjarasining qo'shni atomlari orasidagi masofa ta'sirlashayotgan moddalar molekulasining uzunligiga mos kelgandagina hosil bo'lishi mumkin (geometrik mos kelish prinsipi). Faqat shu holdagina molekula multipletdagi ikkita qo'shni atomlarga kimyoviy sorbilanishi va natijada undagi kimyoviy bog'ning deformatsiyalanishiga olib kelishi mumkin. Agar katalitik jarayonda murak-kab molekula qatnashsa, multipletda uning kimyoviy bog'larni tutgan (reaksiya natijasida uzilib va yangidan hosil bo'lib turgan) bir qismigina adsorbilanishi kerak. Molekulaning indeks guruhi deyiladigan ushbu qismi multipletdagi atomlarning shakliga va ular orasidagi masofaga geometrik jihatdan mos kelishi kerak.

Multipletning strukturasi bog'liq ravishda bitta molekulaning o'zi turlicha adsorbilanishi mumkin va shuning uchun reaksiya turli mahsulotlar hosil bo'lishi bilan boradi. Masalan, katalizatorga bog'liq ravishda spirtlar degidratlanishi mumkin. Multiplet nazariyaga binoan katalizatorning selektiv ta'sirlanishi shu bilan tushuntiriladi.

Katalitik reaksiya amalga oshishi uchun geometrik mos kelishdan tashqari, hosil bo'layotgan multiplet kompleksning ma'lum mustahkamligi ham zarur.

Multiplet nazariya organik birikmalar orasidagi ko'pgina reaksiyalarda o'zini oqlaydi. Ammo ushbu nazariya barcha hollar uchun umumiy emas, xususan, uni oksidlanish katalizi jarayonlariga qo'llab bo'lmaydi.

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

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

-inert tashuvchi blokli strukturaga ega, ya'ni ozod migrasiya sohalarining to'plamidan iborat bo'lib, ular bir-biridan geometrik yoki energetik to'siqlar bilan ajratilgan bo'ladi. Katalitik faol materialning atomlari ushbu sohalarning har birida ozod migrasiyalanadi va bunda turli tarkibli ansambllar hosil qiladi, lekin qo'shni sohalarga o'ta olmaydi.

Berilgan qoplanish darajasida ma'lum tarkibli ansambllar hosil bo'ladi. Inert tashuvchining sirtida ma'lum sonli atomlarni tutgan ansambllarning hosil bo'lish ehtimolligi maksimal bo'lgan holdagi qoplanish darajasida katalizatorning faolligi eng katta bo'ladi. Faol ansambllar nazariyasi tajribaviy ma'lumotlar asosida faol ansamblidagi atomlar sonini, migrasiyalanuvchi yacheykaning o'lchamlarini, sirt birligidagi faol ansambllar sonini va bitta faol ansamblning mahsuldorligini hisoblashga imkoniyat beradi. Ushbu nazariya asosida ko'pchilik adsorbilanuvchi katalizatorlar o'rganilgan. Oksidlanish reaksiyalarida bitta atomdan iborat ansambl, gidrogenlashda - ikkita va ammiak sintezida uchta atomdan iborat ansambllar faol bo'ladi. Ayrim hollarda ikki yoki uch xildagi ansambllar katalitik faol bo'ladi. Bunday hollarda turli miqdordagi atomlardan iborat ansambllar hosil bo'lish ehtimolligining inert tashuvchini qoplanish darajasiga bog'liqligida bir nechta ekstremal nuqtalar kuzatiladi.

Katalizning elektron nazariyalari. Moddaning katalitik xossalari uning elektron tuzilishiga bog'liqligini birinchi bor Pissarjevskiy asoslab bergan. U metallar va yarim o'tkazgichlar katalizatorlar ekanligiga va bunday moddalar ozod yoki kuchsiz bog'langan elektronlar tutishini va ular adsorbilanish qavatida boruvchi oksidlanish-qaytarilish jarayonlarida qatnashishi mumkinligiga e'tibor bergan. Misol uchun, vodorodning platinada katalitik oksidlanishini ko'rib chiqamiz. Gaz fazasida $2N_2 + O_2 = 2N_2O$ reaksiyasi sekin boradi, chunki ushbu reaksiyaning ketishi boshlang'ich moddalar molekulalaridagi bog'larning uzilishini, ya'ni ma'lum energetik to'siqni yengishni talab qiladi. Metallning sirtida adsorbilanganda 98

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

Keyinchalik Roginskiy, Volkenshteyn va boshqalar tomonidan rivojlantirilgan elektron nazariyalarda katalitik ta'sirni elektron-larning ta'sirlashayotgan sirtidan chiqish ishi hamda atomlarning bo'sh d -qobug'lari bilan bog'lashgan. Ko'p hollarda haqiqatan ham qotishmalarning katalitik faolligi bilan ulardagi d -qobug'larning to'lish darajasi orasida bog'liqlik o'rganilgan. Shunday qilib, sirtidagi faol markazda boruvchi ko'pchilik geterogen katalitik jarayonlardagi elementar aktning mexanizmi ta'sirlashayotgan moddalar va katalizator orasida sodir bo'luvchi elektron almashinuv bilan bog'liq ekan.

Katalizning zanjir nazariyalari. Geterogen katalitik reaksiya-larning zanjir mexanizmi haqidagi nazariyani Semenov va Voyevodskiylar taklif qilgan. Ularning fikricha, qattiq jismning sirti doimo moyil-likning erkin birliklariga ega va shuning uchun unga poliradikal kabi qarash mumkin. Radikallar, odatda, juda katta reaksiyon qobiliyatga ega va kimyoviy o'zgarishlarda regenerasiyalanishi mumkin. Geterogen katalitik jarayon sirt qavatda yassi zanjirlarning paydo bo'lishi orqali ketishi mumkin. Valent to'yingan molekula katalizator sirtidagi erkin valentlik bilan ta'sirlashib, radikalga aylanadi va u boshqa adsorbilangan molekula bilan ta'sirlashib, reaksiya mahsulotini hosil qiladi, bunda sirt qavatidagi moyillikning erkin birligi regenerasiyalanadi.

Geterogen katalitik jarayonlarda faqat radikal zanjirlar emas, balki energetik zanjirlar ham rivojlanishi mumkin. Gomogen sistemalarda molekulalarning harakatchanligi katta bo'lganligi sababli, energetik zanjirlar rivojlanishining ehtimolligi juda kam. Qattiq jism sirtida zarrachalarning harakatchanligi ancha kichik, shuning uchun faol markaz reaksiyaning elementar aktidagi energiyani yig'ishi mumkin, u esa adsorbilangan molekulalarni qo'shimcha faollantirishga ketadi. Shunday qilib, boshlang'ich katalitik akt keyingi aktning amalga oshishini osonlashtiradi. Energiyaning bunday rekuperasiyasi sirtida ortiqcha energiyaga ega bo'lgan nomuvozanat strukturalarning hosil bo'lishi bilan bog'liq. Yuqorida ta'kidlaganimizdek, bunday jarayon ko'proq fermentativ katalizga tegishlidir. Katalizatorning energiyani vaqtinchalik akkumulyasiya qilishi natijasida kimyoviy reaksiya davomida uning sirtida faol markazlar soni ortadi. Oraliq mahsulotning hosil bo'lishi va parchalanishi reaksiyalariga nisbatan summar katalitik reaksiyaning tezroq borishini xuddi shu jarayonlar bilan tushuntirish mumkin.

Nihoyat, geterogen katalitik zanjir reaksiyalar borishining yana bir mexanizmi Polyakov tomonidan ko'rsatilgan bo'lib, u katalizator sirtida ozod radikallarning paydo bo'lishi bilan bog'liq. Ozod radikallar reaksiyon hajm bo'yicha tarqalib, unda sekin-asta so'nib boruvchi gomogen zanjir reaksiyani keltirib chiqaradi. Geterogen-gomogen deb ataluvchi bunday reaksiyalarda katalizator faqat ozod radikallarni

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

MUHOKAMAGA QO'YILADIGAN MAVZULAR

Katalizator xossalari

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

Qattiq katalizatorlar haroratga, turli zaharlarga va suv bug'i ta'sirlariga chidamli hamda mexanik mustahkam bo'lishi kerak. Bundan tashqari, ularning yetarli g'ovaklikka va solishtirma sirtga ega bo'lishi talab qilinadi. Katalizator donachalarining ma'lum o'lchamga ega bo'lishi ham muhimdir, chunki reaksiyaga kirishuvchi moddalarning katalizatorga diffuziyanishi va katalizator qatlamidan o'tish jarayonlari uning o'lchamlariga bog'liqdir. Katalizatorlarning ayni keltirilgan xususiyatlarini qisqacha ko'rib chiqamiz.

Katalizator faolligi, "Kataliz" bobining kirish qismida keltirganimizdek, katalizator ishtirokida reaksiya tezligining nisbiy ortishi bo'lib, quyidagicha ifodalanadi:

$$\kappa = V_k/V \quad \text{va} \quad B_k = \frac{V_k}{k} \quad (4)$$

bunda: B_k - katalizator faolligi; V , V_k va k - mos ravishda katalizator ishtirokida va katalizatorsiz reaksiyalar tezligi va tezlik doimiylari.

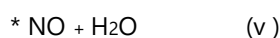
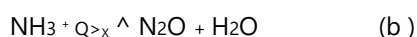
Katalizatorlarni o'zaro taqqoslashda ularning solishtirma faolli-gidan foydalaniladi. Gomogen katalizda sirt faolligi o'rniga katalizatorning konsentratsiya birligi orqali ifodalangan reaksiya tezligi qo'llanilsa, geterogen katalizda berilgan haroratda katalizator sirt birligiga mos keluvchi reaksiya tezligi qo'llaniladi.

Katalizatorsiz va katalizator ishtirokidagi reaksiyalar uchun Arrhenius tenglamalari $k = Ae^{-E/RT}$ va $k_k = Ae^{-E_k/RT}$ ko'rinishlarga ega bo'lishidan va (4) dan

$$B_k = e^{E/RT - E_k/RT} \quad (5)$$

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

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



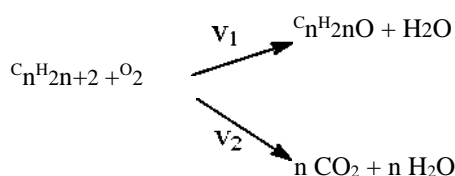
Agarda shu jarayon platina ishtirokida olib borilsa, faqat (v) reaksiya sodir bo'ladi. Qolgan reaksiyalar ayni sharoitda sodir bo'lmaydi.

Katalizatorning selektivligini ikki usulda aniqlash mumkin. Birinchi usul bo'yicha selektivlik reaksiyaning asosiy mahsuloti massasining hosil bo'lishi mumkin bo'lgan mahsulotlar (asosiy va qo'shimcha) massasiga nisbati bilan o'lchanadi:

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

bunda: m_i - asosiy mahsulot massasi; X_m - asosiy va qo'shimcha mahsulotlar massasi.

Selektivlikni aniqlashning ikkinchi usuli asosiy mahsulot hosil bo'layotgan reaksiya tezligini asosiy va qo'shimcha mahsulotlar hosil bo'lish reaksiya tezliklari yig'indisiga nisbati bilan o'lchanadi. Masalan, quyidagi sxematik reaksiyalarni

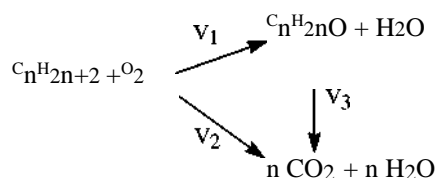


olaylik:

bunda: A - asosiy mahsulot, B - qo'shimcha mahsulot. Natijada selektivlik quyidagicha ifodalanadi:

(7)

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



aylansa, ya'ni:

bo'lsa, selektivlik quyidagicha ifodalanadi:

$$S_K = \quad (8)$$

Katalizator unumdorligi reaktorga joylangan 1 kg katalizatorning 1 soat ishlashi davomida hosil bo'ladigan mahsulot unumi (kg) bilan ifodalanadi. Agar reaktorga yuklangan (kg) yoki $V_K(\text{m}^3)$ katalizator 1 soat davomida $M_m(\text{kg})$ yoki $V_M(\text{m}^3)$ mahsulot hosil qilsa, katalizatorning unumdorligi quyidagiga ifodalanadi:

$$V_C = M_m / t \quad \text{yoki} \quad V_C = V_m / t V_K \quad (9)$$

bunda V_C - katalizatorning solishtirma hajmi.

Katalizatorning ingibirlanishi va regenerasiyasi

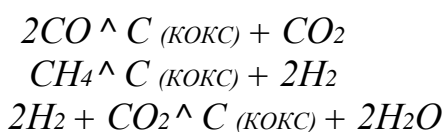
Geterogen katalizda qo'llaniladigan qattiq holdagi katalizator-larning ingibirlanishi ikki xil - fizikaviy va kimyoviy bo'lishi mumkin.

Fizikaviy ingibirlanishga katalizator g'ovaklarini berkilib qolishi, solishtirma

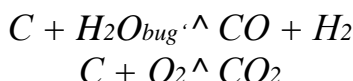
sirt yoki faza solishtirma faolligining kamayishi (masalan, katalizator sirtiga qoplangan modda miqdorining kamayishi va kuyishi) kiradi.

Kimyoviy ingibirlanishlardan biri xomashyo tarkibidagi katalitik zaharlarni katalizator sirtiga adsorbilanishidir. Bu ingibirlanish qaytar jarayon bo'lib, xomashyo tarkibidagi katalitik zaharlardan tozalash orqali uning oldini olish mumkin. Masalan, neftning hidini yo'qotish jarayonida nikel, platina, palladiy va boshqa metallarga 0,4-1,0 % atrofida alyuminiy oksidi, seolitlar va boshqa moddalar shimdirilgan holda ishlatiladi. Bu moddalar oltingugurtli organik moddalar ta'siriga sezgir bo'lib, ularning ta'sirida katalizatorning faolligi kamayadi.

Katalizatorning o'z-o'zidan zaharlanishiga katalizator sirtida va g'ovaklarida uglerodning yutilib qolishi sabab bo'ladi. Masalan, uglevodorodlarning oksidlanishi va krekingi, metanni suv bug'i bilan konversiyasi reaksiyalarida katalizator sirtida koks hosil bo'ladi:



Shu tariqa faolligi kamaygan katalizatorning sirtida hosil bo'lgan koksni yuvish yoki yoqish orqali qayta tiklanadi:



Ba'zi hollarda katalizatorlarning regenerasiyasida kislotalar, ishqor va turli erituvchilardan ham foydalaniladi. Zaharlangan qimmatbaho metallarni esa, suyuqlantirib tozalanadi.

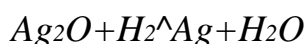
TOPSHIRIQLAR

Katalizatorlarni tayyorlash

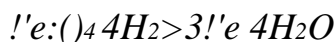
Gomogen katalizda ishlatiladigan katalizatorlar maxsus usullar bilan tayyorlanmaydi. Geterogen katalizda qo'llaniladigan katalizatorlar maxsus tayyorlanadi. Bunda ularning fizikaviy va kimyoviy xossalari, tannarxi va mahalliy xomashyoligi kabi omillar e'tiborga olinadi. Katalizatorlarning faolligi, selektivligi, chidamliligi, solishtirma sirt, mexanik mustahkamligi va boshqa xossalari ularni tayyorlash usullariga bog'liq. Katalizatorlarni tayyorlashning quyidagi usullari keng tarqalgan: cho'ktirish, aralashtirish va shimdirish.

Geterogen katalizda metall katalizatorlari ham keng qo'llaniladi. Metall katalizatorlari quyidagi usullarda olinadi:

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



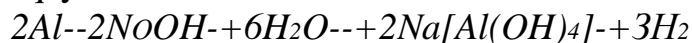
2. Ammiak sintezida ishlatiladigan temir katalizatorini olish uchun yuqori harorat va bosimda Fe_3O_4 dan tabletka tayyorlanadi va u qaytariladi:



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

2. Arzon metallning sirti galvanik usulda katalizator vazifasini bajaruvchi nodir metallning yupqa qatlami bilan qoplanadi.

3. Reney usuli (ishqor bilan ishlash): masalan, nikel bilan alyuminiyning ma'lum tarkibdagi qotishmasi kerakli shaklda tayyorlanadi, so'ngra u $NaOH$ ning 20% li suvli eritmasi bilan qayta ishlanadi:



Hosil bo'lgan tuz suvda yaxshi eriganligi sababli, oson yuviladi va natijada, qolgan Ni g'ovaksimon holda bo'ladi (Reney katalizatori).

Promotorlar. Katalizator xossasiga ega bo'lmagan birikmalarni boshlang'ich moddalarga qo'shish tayyorlanadigan katalizatorning faolligini, selektivligini va ishlash vaqtini ancha oshiradi. Bunday moddalar faollashtirgichlar yoki promotorlar deyiladi. Ular ikki guruhga bo'linadi:

1. Katalizatorning tuzilishini yaxshilaydiganlar.
2. Katalizatorning xossasini o'zgartiradiganlar.

1-tur promotorlar ko'proq miqdorda qo'shiladi. Masalan, fenolni gidrogenlab siklogeksanol olishda ishlatiladigan nikel katalizatori 20% li soda eritmasi bilan faollashtiriladi.

2-tur promotorlar esa, kam miqdorda ham yaxshi natija beradi. Masalan, vodorod peroksidni parchalanishining katalizatori 98% FeO or 2% Al_2O_3 dan iborat bo'lishi mumkin.

Har ikkala tur promotorlarning kritik konsentrasiyalari mavjud.

Umuman olganda, promotorlar ta'sirida katalizatorlar faolligining oshishi faollanish energiyasining kamayishi, solishtirma sirtning o'zgarishi va faol markazlar sonining ko'payishi bilan bog'liqdir.

Katalizator zaharlari. Katalizatorlar ba'zi moddalar ta'sirida o'z faolligini butunlay yo'qotadi yoki kamaytiradi, ya'ni zaharlanadi. Zaharlanish qaytar yoki qaytmas bo'lishi mumkin.

Qaytar zaharlanishda zahar molekulasi katalizatorning sirtiga qaytar adsorbsiyalanadi. Masalan, vodorodni oksidlashda qo'llaniladigan platina katalizatori CO yoki etilen ta'sirida zaharlanadi. Ular platina sirtidan desorbsiyalanganda esa, katalizator yana faol bo'lib qoladi. Ammiak sintezida qo'llaniladigan katalizatorlar CO , CO_2 , spirt va suv bug'laridan qaytar zaharlanadi.

Qaytmas zaharlanishda zahar molekullari barqaror sirt birikmalar hosil qiladi va natijada desorbilanmaydi. Bunda katalizator faolligini tiklash uchun sirtida hosil bo'lgan birikmalar parchalanishi kerak.

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

1. Reaksiyaning tartibi deb qanday kattaliklarga aytiladi va u qanday qiymatlarga ega bo'ladi?
2. Reaksiyaning molekulyarligi va ular qanday turdagi reaksiyalar uchun qo'llaniladi?
3. Reaksiya molekulyarligi qanday qiymatlarga ega bo'ladi?
4. Reaksiya tartibini aniqlashning qanday integral usullari bor?
5. Reaksiya tartibini aniqlashning differensial usullari qanday usullar?
6. $\lg K$ ning T^{-1} ga bog'liqlik chizmasi qanday ko'rinishga ega?
7. Tezlik doimiysining o'lchami qanday va u qanday kattaliklarga bog'liq?

8. Birinchi tartibli reaksiyaning tezlik doimiysi tenglamasini yozing.
9. Birinchi va ikkinchi tartibli reaksiyalar o'lchamlarini ko'rsating.
10. Kimyoviy reaksiyaning tezlik doimiysiga quyidagi omillarning qaysilari ta'sir etadi: reaksiyaning tabiati, moddalar konsentratsiyasi, katalizator ishtiroki, eritmaning tabiati, bosim va harorat.
11. Harorat 235 dan 305K gacha ko'tarilsa, reaksiya tezligi ikki marta ortadigan reaksiyaning faollanish energiyasini hisoblang.
12. Reaksiya tezligi logarifmining teskari harorat bilan bog'liqlik grafigi qanday ko'rinishga ega bo'ladi?
13. Reaksiyaning tajribaviy faollanish energiyasi nima?
14. Agar 293K da reaksiya 2 soat davom etsa, shu reaksiya 15 minutda tugashi uchun, Vant-Goff qoidasiga ko'ra, harorat nechaga teng bo'lishi kerak? Reaksiyaning harorat koeffitsiyenti 3 ga teng.
15. Birinchi reaksiyaning faollanish energiyasi ikkinchi reaksiya-nikidan katta. T_1 haroratda bu reaksiyalarning tezlik doimiylari teng. Agar $T_2 > T_1$ bo'lsa, T_2 haroratda reaksiyalarning tezlik doimiylari nisbati qanday bo'ladi?
16. Faollanish energiyasini hisoblash uchun qanday tajribaviy qiy-matlar kerak?
17. Zanjir reaksiyalar va ularning turlari.
18. Zanjir reaksiyalarning tezligi va tezlik tenglamasi.
19. Tarmoqlangan zanjir reaksiyalarda faol markazning hosil bo'lish miqdori nimaga bog'liq?
20. Tarmoqlangan zanjir reaksiyalari.
21. Fotokimyoviy reaksiyalarning turlarini ko'rsating.
22. Fotokimyoviy reaksiyalarda muhit qatlamiga tushayotgan nur jadalligining reaksiya unumiga bog'liqligi.
23. Fotokimyoviy reaksiyalarning sinflari.
24. Foto qayta guruhlanish reaksiyalari.
25. Fotosensibillanish reaksiyalari.
26. Parallel va konsekutiv reaksiyalar.
27. Faollashgan komplekslar nazariyasi.
28. Faol to'qnashuvlar nazariyasi.
29. O'tar holat nazariyasi.
30. Reaksiyalarning absolyut tezliklari nazariyasi.
31. Reaksiyalarning psevdomolekulyarligi va psevdotartibi tushunchalari.
32. Kimyoviy reaksiyalarning kinetik tenglamalari.
33. Reaksiya mexanizmini ifodalovchi kinetik egrilar.
34. Geterogen sistemalardagi reaksiyalar kinetikasining o'ziga hos to-monlari qanday?
35. Kimyoviy reaksiyaning limitlovchi bosqichi tushunchasi.
36. Geterogen jarayonlarning diffuzion mexanizmi.
37. Kinetik sohada boruvchi reaksiyalar.
38. Gomogen katalizatorlarning reaksiya tezligini oshirishdagi ta'sirining mohiyati nimada?

39. Gomogen katalitik reaksiya tezligi gomogen katalizatorning reaksiyadagi boshlang'ich konsentratsiyasiga bog'liqmi?
40. Gomogen katalitik reaksiyalarning qanday turlari mavjud?
41. Kislota-asosli gomogen katalitik reaksiyalarning sinflanishini keltiring.
42. Maxsus kislotali katalizda katalizator sifatida qanday moddalar qo'llaniladi?
43. Umumiy asosli katalizda katalizator sifatida qanday moddalar qo'llaniladi?
44. Oksidlanish-qaytarilish gomogen katalitik reaksiyalar mexanizmining mohiyati nimada?
45. Gomogen katalizning geterogen katalizdan asosiy farqi nimada?
46. Gomogen reaksiyada oraliq modda deganda nimani tushuniladi?
47. Geterogen kataliz deb qanday katalizga aytiladi?
48. Geterogen katalizning qanday turlari mavjud?
49. Geterogen katalizda kimyoviy sor bilanish roli qanday bo'ladi?
50. Geterogen katalizatorlarni tayyorlashning qanday usullari mavjud ?
51. Katalizatorlarning muhim xususiyatlari nimalardan iborat?
52. Katalizatorlarning solishtirma sirt yuzasi deganda nimani tushunasiz?
53. Fermentativ katalizda energiya rekuperatsiyasi.
54. Fermentativ katalizning mexanizmi.
55. Katalizator reaksiyaning muvozanat konstantasiga qanday ta'sir ko'rsatadi?
56. Katalizator reaksiyaning tezlik konstantasiga qanday ta'sir ko'rsatadi?
57. Gomogen katalitik reaksiyalarni oraliq birikmalar nazariyasi orqali tushuntiring.
58. Zanjir reaksiyalarida katalizatorning roli qanday?
59. Eritmalardagi gomogen-katalitik reaksiyalarning mexanizmlarini tushuntiring.
60. Geterogen kataliz qanday bosqichlardan iborat?
61. Geterogen katalizning qanday nazariyalari bor?
63. Katalizning multipliet nazariyasi.
64. Faol ansambllar nazariyasi.
65. Katalizning elektron nazariyasi.
66. Katalizning zanjir nazariyasi.
67. Katalizatorlarga qo'yiladigan talablar.
68. Katalizatorning ingibirlanishi va regeneratsiyasi.
69. Katalizatorlarni tayyorlash usullari.
70. Promotorlar. Katalizator zaharlari.
- 71.

4-АМАЛИЙ МАШҒУЛОТ. СТАТИСТИК ТЕРМОДИНАМИКА.

1. Энтропия ва система [^]олатининг тартибсизлиги

Термодинамиканинг иккинчи конуни системанинг кандайдир S хоссаси борлигини ва у иссиқлик алмашилиши ҳамда ушбу иссиқлик алмашилишидаги dQ ҳарорат билан боғлиқлигини таъкидлайди: $dS > —$ (Ш.1)

ёки иссиқлик алмашилиши бўлмаган ҳолда изоляцияланган системалар учун

$$dS > 0 \quad (\text{Ш.2})$$

Маълумки, S хоссаси Клаўзиус энтропия деб атади. Юкоридаги тенгламалар ҳам Клаўзиус томонидан таклиф килинган бўлиб, иккинчи конуннинг математик курунишидир. Ушбу тенгламалар кайтар мувозанат жараёнлар учун энтропиянинг ортиши келтирилган иссиқликка тенглигини ва номувозанат жараёнлар учун ундан катталигини ифодалайди.

Шундай қилиб, энтропия бир тарафдан иссиқлик алмашилиши билан, иккинчи тарафдан эса кайтмаслик билан боғлиқ бўлган хосса. Мана шунда энтропиянинг дуалистик табиати курунади, бу эса ушбу жуда муҳим термодинамик функциянинг физик маъносини тушинишни кийинлаштиради. Худди шу дуалистик табиат энтропияни тушинишга ҳам ёрдам беради, аммо Клаўзиуснинг классик нуқтаи назаридан эмас, балки кейин ривожлантирилган молекуляр-статистик нуқтаи назардан.

Энтропиянинг дуалистик табиатини материянинг атом-молекуляр тўзилиши ҳақидаги тасавурлардан фойдаланиб, системанинг ҳолатини уни ташкил қилган заррачаларнинг ҳаракати ёки ҳолатининг тартибсизлиги нуқтаи назаридан қараш орқали тушинса бўлади.

Идеал тартибланган молекуляр структурага тоза модда тўғри тўзилган кристаллининг (масалан, кандайдир металлнинг) абсолют ноль ҳароратдаги намунаси мисол бўла олади. Маълумки, бундай кристаллда атомлар (ёки молекулалар) кристалл панжаранинг тугунларида жойлашади ва улар атрофида “нолинчи энергия”да бир хил тебранма ҳаракатлар қилади. Планк бўйича (термодинамиканинг учинчи конуни) бундай кристаллнинг энтропияси нолга тенглигини муҳокама қилганмиз. Жисм иссиқлик ютиб кизиганда идеал тартиблилик бўзилади. Муътадил киздирилганда тартиблиликнинг бўзилиши турли энергияларда тебранаётган заррачаларнинг қупайишида ифодаланади. Аммо заррачаларнинг панжара тугунларидаги уртача ҳолати ҳамон сакланиб қолади. Жисмнинг киздирилиши билан боғлиқ бўлган тартиблиликнинг бўзилиши ёки тартибсизликнинг ортиши унинг энтропияси ортишига олиб

қилади:
$$\Delta S = \int_0^T C \, dT \quad (\text{Ш.3})$$

бу ерда C - иссиқлик сизими.

Қаттиқ жисм-сууюқлик ва сууюқлик-буғ фазавий утишлари кристалл структуранинг бўзилиши (сууюқланиш) ва буғланиш жараёнида кучсиз таъсирлашувчи хаотик ҳаракатланувчи заррачаларнинг ҳосил бўлиши билан боғлиқ бўлиб, бунда изотермик равишда иссиқлик ютилиши ва модда

Энтропиясининг кескин ортиши кузатилади:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_{\text{суюкл.}}}{dt} + \frac{dS_{\text{бул.}}}{dt} = \frac{dS_{\text{суюкл.}}}{dt} + \frac{dS_{\text{бул.}}}{dt} \quad (III.4)$$

dS нинг киймати энг тартибсиз хаотиклашган агрегат ҳолат бўлган булган ёки газ ҳолатида айникса катта бўлади.

Шундай килиб, система ютган иссиқлик, уни молекуляр ҳолати тартибсизлигининг купайиши ва энтропиянинг ортиши уртасида ўзвий боғлиқлик борлиги ҳақида тасаввур пайдо бўлади. Юкорида келтирилган барча жараёнлар мувозанат шароитида ҳам утказилиши мумкин, шу сабабли улар учун (III.1) муносабат тенглик белгиси билан кулланилиши мумкин.

Аммо (III.2) ифодага биноан система энтропиясининг ортиши номувозанат жараён боришида иссиқлик алмашилишсиз ҳам кузатилиши мумкин. Ҳар қандай номувозанат кайтмас жараёнда қандайдир тартибли энергия тури тартибсиз хаотик энергияга, молекулаларнинг иссиқлик ҳаракатига айланади (лекин ушбу тартибли энергия қайтар иш бажариб, энергиянинг бошқа тартибли курилишига ҳам утиши мумкин). Демак, кайтмас жараёнда молекуляр хаос, яъни система молекуляр ҳолатининг тартибсизлиги ортади.

Шундай килиб, система молекуляр ҳолати тартибсизлигининг ортиши билан (ушбу тартибсизлик иссиқлик ютилиши ёки тартибли энергиянинг иссиқликка айланиши билан боғлиқ бўлишидан катъий назар) параллел равишда системанинг энтропияси ҳам ортади. Демак, энтропияга система молекуляр ҳолати тартибсизлигининг сифат жиҳатдан улчови деб қарашимиз мумкин. Шундай килиб, молекуляр системанинг асосий термодинамик хоссаларидан бири бўлмиш энтропия системани ташкил қилган заррачаларнинг микроскопик тавсифлари билан боғлиқ экан.

2. Макро- ва микроҳолатлар ҳамда термодинамик эҳтимоллик. Фазавий фазо тушунчаси

Статистик термодинамика ёрдамида турли моддаларнинг асосий термодинамик функцияларини (иссиқлик сисими, U , S , G , F ва бошқалар) ҳисоблаш усуллари ишлаб чиқарилганлиги сабабли, кимёвий термодинамика учун статистик термодинамиканинг аҳамияти жуда каттадир. Аслида эса, статистик термодинамика умумий кимёвий термодинамиканинг бўлимларига кирмайди. У статистик физика (механика) қонунларига асосланган бўлиб, статистик усуллар ёрдамида ривожланади.

Термодинамиканинг биринчи қонуни қуп заррачалардан иборат системаларга ҳам, қам заррачалардан иборат системаларга ҳам тадбиқ этилади. Иккинчи қонун эса, статистик табиатга эга бўлиб, фақат қуп заррачалардан иборат системаларгагина тадбиқ қилиниши мумкин. Термодинамиканинг иккинчи қонунда статистик табиат борлигини XIX асрнинг охирида Больцман ва Гиббслар айтган. Термодинамиканинг асосий параметрлари бўлган ҳарорат билан босим статистик табиатга эга. Масалан, аввал таъкидлаганимиздек, ҳарорат газ молекулалари илгариланма ҳаракатининг уртача кинетик энергиясига боғлиқ. Ташқи шароитлар ўзгармас бўлганда ҳарорат доимий бўлиб қолади, бу эса молекулаларнинг тезликлар бўйича стационар тақсимланганлиги

билан боҒлик, аммо бунда айрим молекулалар турли тезликларга эга бўлади. Худди шундай, молекулаларнинг идиш деворларига урилиш эффектларининг йисиндиси газнинг босимини беради.

Газнинг ҳажми ва зичлиги статистик хусусиятга эга бўлган катталиклар, яъни ҳарорат ва босимга боҒлик. Энг асосий термодинамик функциялар - энтальпия, энтропия, Гиббс ва Гельмгольд энергиялари, ички энергия ва

бошкалар ҳам статистик катталиклар, яъни ҳарорат, босим ва ҳажмлар билан ўзвий боғланган.

Термодинамиканинг иккинчи қонунига биноан, барча ўз-ўзидан боровчи қайтмас жараёнлар изоляцияланган системаларда энтропиянинг ортиши билан содир бўлади. Буни Больцман яхши тушунтириб берган: термодинамиканинг иккинчи қонуни ҳар қандай изоляцияланган системанинг эҳтимоли кам ҳолатлардан эҳтимоли каттарок ҳолатларга табиий ҳолда утишининг натижасини курсатади ва макросистемалар учун каттарок аниқликка эга бўлган статистик қонундир. Катта сонли заррачалардан иборат системалар эҳтимоллик назарияси ёрдамида яхши ифодаланади.

Кам сонли заррачалардан иборат системаларга термодинамиканинг иккинчи қонунини қўллаб бўлмаслиқнинг сабаби, бундай системаларда иссиқлик ва иш тушунчалари орасидаги фарқ йўқолиб кетади. Шу билан бирга, термодинамиканинг иккинчи қонунига асосланиб, жараённинг маълум томонга йўналишини таъкидлаб бўлмай қолади ва йўналишлардан бирининг мутлақо мумкин эмаслиги ҳақидаги ҳулоса қарама-қарши йўналишларнинг нисбий эҳтимоллигини баҳолашга ўзгартирилади. Нихоят, молекулаларнинг сони жуда кам бўлган ҳолда жараённинг иккала йўналиши ҳам баробар имкониятга эга бўлиб қолади. Алоҳида молекулаларнинг механик ҳаракати қайтар бўлиб, маълум йўналишга эга эмас. Ушбу фикрларни қуйидаги тажрибада курсатиш мумкин.

Учта қутининг биринчисида 1 дан 40 гача рақамлар ёзилган тахтачалар, иккинчисида худди шундай рақамланган шарчалар солинган ва учинчи қути буш бўлсин. Биринчи қутидан тасодифий равишда қандайдир тахтача олинадилар, унинг рақами ёзилади ва тахтача қайтадан қутига солиб қўйилади. Сунгра иккинчи қутидан худди шундай рақамли шар олинадилар ва уни учинчи қутига солинадилар. Биринчи қутидан тахтачалар бирин-кетин олиниб рақами ёзиб борилади ва бир вақтнинг ўзида иккинчи қутидан учинчисига ушбу рақамли шарчалар утказилади. Агар шарчалар аввал иккинчи қутидан учинчига утиб қолган бўлса, орқага қайтарилади. Бундай тажриба ўзок вақт давомида утказилса, иккинчи ва учинчи қутилардаги шарчаларнинг сони ўзаро яқинлашиб боради ва маълум вақтдан сунг тенглашади.

Тажриба яна давом эттирилса, қутилардаги шарчалар сонининг айирмаси яна нолдан фарқли бўлиб қолади ва нолга яқин бўлган кичик қийматлар чегарасида ўзгариб туради. Ушбу фарқ ортишининг имконияти ҳам сақланиб қолади, аммо катта фарқ учун бундай эҳтимоллик кескин камайиб кетади.

Юқоридаги тажриба берилган ҳажмда система молекулаларининг тенг тақсимланиш ҳолатидан четланиши албатта содир бўлишини ҳам курсатади. Эгаллаб турган ҳажмнинг алоҳида қисмларида молекулаларнинг тенг тақсимланиши вақт бўйича уртача тарзда амалга ошади. Вақтнинг ҳар бир оқида, молекулаларнинг хаотик ҳаракати натижасида ҳажмнинг бир қисмларида концентрацияларнинг вақтинча ортиши, бошқа қисмларида эса, камайиши содир бўлади.

Маълум термодинамик параметрлар билан тавсифланувчи қўзатилаётган макроскопик ҳолат молекулаларнинг турли тақсимланишида мавжуд бўлиши

мумкин, яъни ушбу макроскопик ҳолат турли микроҳолатлар орқали амалга ошади. Демак, ҳар қандай системанинг ҳолатини икки хил ифодалаш мумкин:

- T , p , V ва бошқа тугридаи-тугри улчанадиган катталикларнинг кийматларини курсатган ҳолда модданинг макроҳолатини тавсифлаш;

-модданинг ҳар бир заррачаси хоссаларини, яъни унинг фазодаги урни, массаси, тезлиги ва ҳаракат йўналишини ифодаловчи микроҳолатини тавсифлаш.

T , p ва V термодинамик праметрлари берилган маълум микдордаги газда ташки шароитлар ўзгармас бўлганда макроҳолат ўзгармайди, аммо газнинг молекулалари доимий ҳаракатда бўлади ва уларнинг ҳолати ва тезлиги ўзлуксиз ўзгариб туради. Шунинг учун ушбу макроҳолатга куп сонли микроҳолатлар жавоб беради, буни термодинамик эҳтимоллик W дейилади. Ушбу макроҳолатнинг эҳтимоллик улчови W бўлиб, унинг киймати канчалик катта бўлса, системанинг ушбу ҳолатда бўлишининг термодинамик эҳтимоллиги шунчалик юкори бўлади. Демак, термодинамик эҳтимоллик ушбу макроҳолатга мос келувчи микроҳолатларнинг сонидир. Термодинамик эҳтимоллик бутун мусбат сон билан ифодаланади. Термодинамик эҳтимолликни математик

эҳтимоллик билан чалкаштириб юбориш керак эмас. Математик эҳтимоллик деганда ушбу ходисанинг бўлиши мумкин бўлган қулай ҳоллар сонини барча мумкин бўлган ҳолларнинг сонига нисбати тушунилади. Математик эҳтимоллик ноль билан бир оралигида ўзгаради ва у доимо 1 дан кичик бўлади. Аммо эҳтимолликларни кушиш ва купайтириш ҳақидаги теоремалар бу ерда: N - молекулаларнинг умумий сони; $N_1, N_2, \dots, N_n - 1, 2, \dots, n$ - ячейкалардаги молекулаларнинг сони. Масалан, идишнинг икки қисми уртасида туртта молекула куйидагича тақсимланиши мумкин: 4-0; 3-1 ва 2-2. (III.5) тенглама

термодинамик эҳтимоллик учун ҳам туғридир. Умумий ҳолда термодинамик эҳтимоллик, яъни ушбу макроҳолатга жавоб берувчи микроҳолатнинг сони куйидаги тенглама билан ифодаланади: $N!$

$$W = \frac{N!}{N_1!N_2!\dots N_n!} \quad (III.5)$$

бўйича эҳтимолликлар мос равишда 1; 4 ва 6 га тенг бўлади.

Шарчалар билан утказилган юкоридаги тажрибада, шарчалар иккита кутида тенг тақсимланганидан сунг, барча шарчаларнинг яна битта кутида тупланишининг математик эҳтимоллиги $2^{-40}=10^{-12}$ га тенг, яъни ушбу ходисани триллиондан бир марта кутиш мумкин. Худди шу ходисанинг термодинамик эҳтимоллиги 1 га тенг. Кутиларнинг бирида 19 та, иккинчисида 21 та шарча ёки ҳар бир кутида 20 тадан шарча бўлишининг термодинамик эҳтимоллиги $13,3 \cdot 10^{10}$ ва $14,0 \cdot 10^{10}$ га тенг. Шундай қилиб, “19-21” қуринишдаги тақсимланиш “20-20” тақсимланишга нисбатан $\eta = 0,95$ марта камроқ эҳтимолликка эга экан, яъни тенг тақсимланганлик ҳолати қаби куп қўзатилади.

Жуда куп сонли молекулалардан иборат моддий системалар учун утказилган худди шундай ҳисобларнинг курсатишича, ҳажмнинг катта қисмларида тенг тақсимланишдан хаттоки нисбатан кичик четланишлар

хамжуда кичик эхтимолликка эга экан. Масалан, 1 мм хажмдаги газнинг зичлиги 1 см хажмдаги ушбу газнинг уртача зичлигидан $0,01\%$ га фарк килишининг математик эхтимоллиги 10^{-60} га тенг, яъни жуда хам кичикдир. Лекин $0,2-10^{12} \text{ см}^3$ хажмда уртача зичликдан 1% га четланиш урта хисобда ҳар 10^{-9} сек да кўзатилади, яъни жуда тез такрорланади.

Модда хоссаларининг уртача катталиклардан бундай кичик статистик четланишлари доимо ва ҳар жойда кўзатилади. Масалан, ер атмосферасида Куёш нурларининг сочилиши ва осмоннинг хаво рангни олиши хаво зичлигининг худди шундай тебранишлари билан тушунтирилади. Айрим холларда четланишлар шунчалик каттаки, модданинг куп микдорида хам сезиларли бўлади. Модда зичлигининг критик сохадаги флуктуациялари бунга мисол бўлади (опалесценция ходисаси). Масалан, критик нукта якинида углерод икки оксиди зичлигининг уртача кийматдан уртача четланиши $1,6\%$ га тенг.

Демак аввалига тенг таксимланган ҳолатда бўлган газ зичлигининг уртача кийматдан ҳар қандай жуда кичик четланишлари хам ўз-ўзидан боровчи манфий жараёнлар бўлиб, уларни кўзатишининг имконияти бўлибгина қолмасдан, балки бундай жараёнлар ҳамма жойда амалга ошади. Катта системаларда уртача кийматлардан сезиларли четланишларнинг эхтимоллиги жуда хам кичик, аммо принципиал нуктаи назардан улар хам имкониятга эга.

Шундай қилиб, ўз-ўзидан бормайдиган (манфий) жараёнлар умумий жараённинг бирдан-бир натижаси бўла олмайди, деб таъкидлаш унчалик аниқ бўлмай қолмоқда. Макроскопик системаларда манфий жараёнларнинг бориши мутлақо мумкин эмас, деган фикр урнига, бундай жараёнларни кўзатилиш эхтимоллиги жуда хам кичик бўлган ходиса, деб қараш керак. Демак, термодинамиканинг иккинчи қонуни биринчи қонунга ухшаб табиатнинг абсолют қонуни эмас, балки статистик қонундир. Иккинчи қонун куп микдордаги молекулалар учун юқори даражадаги аниқликка эга ва системанинг улчамлари қанчалик кичик бўлса, унинг қулланиши шунчалик катта хатоликка олиб келади.

Макроҳолатга жавоб берувчи микроҳолатларнинг сонини топиш учун статистик термодинамикада фазавий фазо (Γ -фазо ёки Q фазо, ёки p фазо) тушунчаси киритилган. Микроскопик ҳолат системани ташкил қилувчи барча заррачалар учун вақтга боғлиқ бўлган барча умумлашган қучларнинг ушбу ондаги кийматлари билан тавсифланади. Масалан, эркинлик даражаси $n=3$ бўлган бир атомли молекуланинг ҳолати вақтга боғлиқ бўлган 6 та координатлар, яъни 3 та фазовий координатлар (x, y, z) ва 3 та импульс координатлари (p_x, p_y, p_z) билан белгиланади. Молекуланинг ушбу ондаги ҳолати 6 улчовли фазавий фазонинг нуктасига мос келади. Фазавий фазони ёки Γ -фазони фазавий ячейкаларга бўлиб, ҳар бир ячейкадаги молекулаларнинг сони ҳисобланади; турли ячейкалардаги молекулаларнинг сони N_1, N_2, \dots, N_k ушбу макроҳолатга мос келади.

Агар системада ҳар бири m та атомлардан иборат N та молекула бўлса, у ҳолда молекулаларнинг фазодаги жойлашиши ядроларнинг $3Nm$ координатлари билан аниқланади. Классик механикада молекулаларнинг ҳаракати

$3Nm$

тезлик

110

ва импульсларнинг координатлари билан ифодаланади. Динамик ўзгарувчиларнинг $6Nm$ мужассамлашган кийматлари вақтнинг ҳар бир ониди система микроҳолатини аниқ белгилайди ва фаза деб аталади. Ушбу кийматларга мос келувчи $3Nm$ импульс ва $3Nm$ координата уқ бўлиб хизмат қилувчи $6Nm$ улчамли фазони фазавий фазо ёки Γ -фазо дейилади.

Квант механикада худди шу системанинг ҳолати $3Nm$ квант сонлари ёрдамида ифодаланади, улар барча молекулаларнинг $3Nm$ эркинлик даражасини аниқ тавсифлайди. Квант сонларининг фазосини одатда \square -фазо орқали ифодаланади, у Γ -фазога нисбатан икки марта кам улчамларга эга, чунки заррачанинг импульси билан координатасини бир вақтнинг ўзиди аниқ топиб бўлмайди (Гейзенбергнинг ноаниклик муносабатларига асосан).

Квазиклассик яқинлашиш квант механикадаги мувофиқлик принципига жавоб беради. У классик Γ -фазо ва квант \square -фазоларни ўзаро мослаштиради. Бу эса илгариланма ва айланма ҳаракатларни ифодалашда классик механикани қўллаш ва статистик катталикларни классик ва квант-механик ҳисоблаш натижаларини осон келиштириш имкониятини беради.

Молекуляр тасвири аниқлаш зарурияти туғилганда p фаза ҳам қулланилади. p фаза деганда битта заррачанинг барча динамик ўзгарувчиларининг фазоси тушунилади. Демак, p -фазо алоҳида молекуланинг фазосидир. Идеал газ молекулаларини кураётганда Больцман статистикасидан, яъни классик статистик механикадан фойдаланилади:

- фазавий фазода молекулаларнинг барча жойлашишлари бир хил эҳтимоллика эга (эргоидлик гипотезаси);

- молекулаларнинг фазавий ячейкаларга тақсимланиши микроҳолатни ҳосил қилади;

- молекулаларнинг ячейка ичиди бир жойдан иккинчисига утиши янги микроҳолатни ҳосил қилмайди;

- иккита молекуланинг иккита ячейкада жой алмашиши янги микроҳолатга мос келади.

Микроҳолатлар сонини аниқлашни 3 та бир хил молекулалардан иборат оддий система мисолида тушунтирамиз. Улар хаёлан 3 та ҳажм бўйича тенг ячейкаларга бўлинган идишда бўлсин. 3 та молекулаларнинг ҳар бири хоҳлаган онда 3 та ячейкаларнинг бирида бўлиши мумкин, чунки молекулаларнинг ҳаракати хаотик ва барча жойлашишлар тенг эҳтимоллидир.

Молекулаларнинг ячейкаларга турлича тақсимланишининг термодинамик эҳтимоллигини, яъни ушбу макроҳолатга жавоб берувчи микроҳолатларнинг сонини аниқлаймиз. Агар барча молекулалар 1 та ячейкада жойлашган бўлса, у ҳолда термодинамик эҳтимоллик 1 га тенг ($W=1$), чунки ячейка ичиди жой алмашишлар ҳисобга олинмайди. Бундай макроҳолатлар 3 та: яъни 3 та молекула бир вақтнинг ўзиди ёки биринчи, ёки иккинчи, ёки учинчи ячейкада бўлиши мумкин.

Битта ячейкада 2 та молекула, иккинчисиди 1 та ва учинчисиди молекулалар йуқ бўлса, $W=3$ бўлади, чунки 1, 2, 3-ячейкалар орасиди молекулалар учун 3 та жой алмаштиришлар амалга оширилиши мумкин.

Бунда 6 та макрохолат бўлади: ҳар бир макрохолатга 3 та микрохолат мос келади (жами бўлиб 18 та микрохолат).

Молекулалар тенг тақсимланганда (ҳар бир ячейкада биттадан) эҳтимоллик $W=6$, чунки молекулалар учун 1, 2, 3-ячейкалар орасида 6 та турлича жойлашишлар, яъни 6 та микрохолатлар бўлиши мумкин.

Бу ҳолда 1 та макрохолатга мос келувчи 6 та микрохолат мавжуд.

Шундай ҳилиб, термодинамик эҳтимолликни аниқлаш учун жой 1-2-алмашишиларнинг умумий сонини $3=3!$ ҳар бир ячейкадаги жой алмашишилар сонига бўлиш керак:

Молекулаларнинг тенг тақсимланиш эҳтимоллиги энг каттадир.

$$W_1 = \frac{3!}{3!0!} = 1; \quad W_2 = \frac{3!}{2!1!0!} = 3; \quad W_3 = \frac{3!}{1!1!1!} = 6$$

бу ерда нолнинг факториали 1 га тенглигини эътибордан чиқармаслик керак.

Умумий ҳолда термодинамик эҳтимоллик юқорида келтирилган (III.5) тенглама билан ифодаланади.

N заррачаларнинг n та ячейкаларга тенг тақсимланганида максимал га тенг бўлади. Агар $N=15$, $n=3$ бўлса, $W_{max}=7,6 \cdot 10^5$ ва $N=20$, $n=4$ бўлганда

термодинамик эҳтимоллик (III. 6)

$$\max \left[\left(\frac{N}{n} \right)! \right]$$

$W_{max}=1,17310^{10}$ га тенг бўлади.

Молекулаларнинг сони ортиши N билан тенг тақсимланишнинг термодинамик эҳтимоллиги жуда ҳам тез ортиб кетади, шунинг учун оддий газ (1 моль да $6,022 \cdot 10^{23}$ та заррача) берилган ҳажмни бир текисда тулдиради. Газ мувозанат ҳолатида бўлади.

Статистик термодинамиканинг постулати бўйича ҳар бир ўз холига хўйилган изоляцияланган система эҳтимоли энг катта ҳолатга утишга интилади, бунда изоляцияланган системанинг термодинамик эҳтимоллиги максимумга яқинлашади. Демак, термодинамик эҳтимолликнинг максимумига системанинг мувозанат ҳолати мос келади.

Статистик термодинамиканинг постулатларидан термодинамиканинг иккинчи хонуни хулоса бўлиб чиғади. Статистик термодинамиканинг асосий

$$S = k \ln W$$

(III.7) тенгламаси термодинамика иккинчи конунининг асосий функцияси - энтропияни (5) статистик термодинамиканинг асосий катталиги -термодинамик эҳтимоллик (W) билан Больцман доимийси (k) оркали боғлаб туради.

Идеал кристалл модда учун $T = 0$ да термодинамик эҳтимоллик $W_0 = 1$, чунки абсолют нолда идеал кристалл молекулаларнинг факат биргина тақсимланиши оркали амалга оширилиши мумкин. Демак, статистик термодинамиканинг асосий тенгламаси абсолют нолда $S_0 = 0$ эканлигини курсатади.

3. Молекулаларнинг энергиялар бўйича тақсимланиши.

Больцман қонуни

Физикавий кимёнинг купгина кисмларида мувозанат ҳолатидаги молекуляр системада молекулаларнинг энергиялар бўйича таксимланишини ифодалайдиган конун ишлатилади. Купинча мувозанат ҳолатидан унчалик катта фарк қилмайдиган номувозанат системаларда ҳам ушбу конуннинг ишлатилиши фойдали бўлади. Масалан, кимёвий кинетика назариясида қатор ҳолларда охириги маҳсулотга нисбатан секинрок ўзгарувчи қандайдир оралик маҳсулот (ёки ҳолат) ҳосил бўлиши ҳақидаги тасаввурдан фойдаланилади. Шу сабабли, бундай оралик маҳсулотнинг концентрацияси мувозанат ҳолатидан унчалик фарқ қилмайди ва термодинамик усулларда тахминий ҳисобланиши мумкин. Умуман, худди шу йул билан кинетика ва термодинамика уртасида боғлиқлик пайдо бўлади. Шунинг учун алоҳида молекулаларнинг тавсифи асосида куп сонли молекулалардан иборат бўлган системанинг термодинамик функцияларини ҳисоблашга йул берувчи статистик термодинамика усуллари (спектроскопик, электронографик) фақат термодинамика соҳасидагина аҳамиятли эмас. Улар кимёвий кинетикада ҳам, авваламбор, реакция тезлигини статистик ҳисоблашда (абсолют тезликлар назарияси) катта аҳамиятга эга.

Ушбу усуллар асосида молекулаларнинг энергиялар бўйича таксимланиш конуни - Больцман конуни ётади. Больцман конунини келтириб чиқариш учун 1 моль идеал газ тутган изоляцияланган системани куриб чиқамиз. Газнинг $N_1, N_2, N_3, \dots, N_i$ молекулалари $s_1, s_2, s_3, \dots, s_n$ энергияларга эга бўлсин. Алоҳида молекулаларнинг энергиялари фақат дискрет $s = h\nu$ қийматларни қабул қилади, деб ҳисоблаймиз. Изоляцияланган системада молекулаларнинг умумий сони ва системанинг ички энергияси ўзгармас катталиқлардир:

$$N_A = \sum N_i = \text{const}; U = \sum E_i N_i = \text{const} \quad (\text{III } 8)$$

Термодинамик мувозанатда системанинг эҳтимоллиги энг юкори ҳолатда бўлади. Изоляцияланган система учун термодинамик эҳтимоллик W ва энтропия S максимал қийматга эга бўлади.

Система мувозанат ҳолатида идеал газ заррачаларининг энергиялар бўйича таксимланиш конунини келтириб чиқарамиз.

Тенгламага қуямиз $S = k \ln \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_i!}$ ёки $S = k \ln N_A! - \sum k \ln N_i!$ ва Стирлинг

$$S = k \ln W \quad \text{Термодинамик эҳтимоллик тенгламасидан } W \text{ нинг қийматини } S = k \ln W$$

$$S = (k N_A \ln N_A - N_A) - k \sum N_i \ln \frac{N_A}{N_i} \quad \text{ифодани ёзишимиз мумкин. Бу тенгламада } N_A \text{ тегламасини } \ln N! = N \ln N - N \text{ ҳисобга олиб, } N = N_A = \sum N_i \text{ да:}$$

$$S = k N_A \ln N_A - \sum k N_i \ln \frac{N_A}{N_i} \quad (\text{III } 9)$$

Тенгламани оламиз. (III.9) ни дифференциаллаймиз, бунда $N_A = \text{const}$ бўлганлиги сабабли тенгламанинг биринчи ҳади нолга айланиб кетади ва қуйидаги ифода (келиб чиқади: $dS = -k \sum N_i \ln N_i + \sum dN_i \ln N_i = -k \sum (\ln N_i + 1) dN_i$.

Максимумга мос келадиган энтропияни аниқлаш учун N_i ни ўзгарувчан катталиқ деб ҳисоблаб, (Ш.9) тенгламанинг дифференциалини нолга тенглаштирамиз:

$$d^S - k - (\ln N_i + 1) dN = 0 \quad (\text{Ш.10})$$

$\ln N_i$ ни катта сон деб олсак, (Ш.10) ни урнига $k d^S - \ln N dN = 0$ (Ш.11) деб ёзишимиз мумкин.

Изоляцияланган система учун (Ш.8) тенгламаларга биноан (s_i ларни ўзгармас катталиқ деб оламиз):

$$dN_A - dN = 0 \quad (\text{Ш.12})$$

$$dU - S dN = 0 \quad (\text{Ш.13})$$

S ни максимумга айлантурувчи N_i нинг қиймати (Ш.11-Ш.13) тенгламаларни биргаликда ечиб аниқланади. Лагранжнинг ихтиёрий купайтувчилар усулидан фойдаланиб, (Ш.12) ни 2 га ва (Ш.13) ν га купайтирамиз, сунгра уччала тенгламани кушамиз:

$$-(\ln N_i + 2 + \nu S_i) dN_i = 0 \quad (\text{Ш.14})$$

бу ерда 2 ва ν - ихтиёрий купайтувчилар. (Ш.14) тенглама фақат dN_i олдидаги коэффициентлар йисиндининг ҳар бир кушилувчиси учун нолга тенг бўлгандагина адолатлидир, чунки N_i заррачаларнинг сони ихтиёрий ўзгариши мумкин:

$$\ln N_i + 2 + \nu S_i = 0 \quad (\text{Ш.15})$$

Бундан $N_i = e^{-2 - \nu S_i}$ (Ш.16)

2 ва ν купайтувчиларни аниқлаш учун (Ш.16) ни (Ш.8) га қуйиб

$$e^{-2 - \nu S} = \frac{N_A}{Q} \quad (\text{Ш.17})$$

ни оламиз. (Ш.17) нинг махражидаги ифода Q ҳарфи билан белгиланади ва ҳолатлар бўйича йисинди дейилади:

$$Q = e^{\nu S_i} \quad (\text{Ш.18})$$

(Ш.17) ва (Ш.18) дан 2 учун қуйидагини оламиз: $e^{-2} = \frac{N_A}{Q}$

$$Q = N_A e^2 \quad (\text{Ш.19})$$

(Ш.19) ни (Ш.16) га қуйсак $N_i = N_A e^{-2 - \nu S_i}$

ёки $\ln N_i = \ln N_A - \ln Q - \nu S_i$ (Ш.20)

ифодалар келиб чиқади. (Ш.20) тенглама Больцман тақсимотини ёки Больцманнинг молекулаларни энергиялар бўйича тақсимланишини ифодаловчи тенгламадир.

Мувозанатдаги 1 моль идеал газ системасининг ички энергиясини ва унинг энтропиясини ҳолатлар бўйича йисинди орқали ифодалаймиз. (Ш.20) тенгламани ҳисобга олсак, (Ш.8) тенглама U учун қуйидаги қурилишни олади:

$$U = N_A \sum_i s_i e^{-\nu S_i} \quad (\text{Ш.21})$$

Энтропия учун эса, (III.9) тенгламадан куйидаги ифодани оламиз $kNA -vS - kNA$

$$S = kNA \ln \frac{NA - vS}{AA_Q A} + \frac{vS}{Q} \ln \frac{NA - vS}{Q} + \frac{vS}{Q} \ln \frac{NA - vS}{Q} + \frac{vS}{Q} \ln \frac{NA - vS}{Q} + \frac{vS}{Q} \ln \frac{NA - vS}{Q}$$

ва (III.18) тенгламани ҳисобга олсак ва катор кискартиришлар килсак,

$$S = kNA \ln Q + kvU \quad (III.22)$$

тенгламани оламиз.

V нинг термодинамик маъносини аниқлаш учун (III.22) ифодадан V

(III.23) ни соддалаштириш мақсадида (III.18) тенгламадан V буйича ҳосил (III.23)

оламиз:

$$\frac{dQ}{dv} = -TS \quad (III.24)$$

(III.21) ни ҳисобга олсак, (III.24) куйидаги курунишга келади: $dQ = Q U dv$ (III.25)

$dS = kN \ln \frac{dQ}{k} + dU = kU dv + kU dv + kU dv$ буйича ҳосил оламиз:

(III.25) ни (III.23) га куйсак, статистик термодинамикадан dS/dv учун куйидаги

$$dS = kU dv + kU dv + kU dv \quad (III.26)$$

ифодани оламиз.

Классик термодинамикадан ҳажм ўзгармас бўлганда $dS = dU/T$ (кайтар жараён учун) ифодадан кайтар жараён учун dv буйича ҳосил олсак:

$$\frac{dS}{dv} = \frac{dU}{dv} \quad (III.27)$$

келиб чиқади.

(III.26) ва (III.27) тенгламаларнинг унги томонларини тенглаштирак, $k^v = 1; v =$

$$W \quad (111.28)$$

$$dV = T dV$$

нинг кийматини топамиз:

(III.28) тенгламадан $\frac{1}{T} = kT$ бўлади, яъни v купайтувчининг тесқари киймати

абсолют ҳароратга пропорционал, бунда пропорционалик коэффициентини R

Больцман доимийси уйнайди kN .

(III.28) дан v нинг кийматини (III.18, III.19, III.20, III.21, III.22) тенгламаларга куйсак, ҳолатлар буйича йисиндиниш- ифодаси учун:

$$Q = T e^{-S_i / kT} \quad (III.29)$$

молекулаларнинг энергиялар буйича тақсимланишини ифодаловчи

Больцманнинг экспоненциал тенгламаси учун:

$$N = N_0 e^{-\frac{U}{kT}} \quad (Ш.30)$$

ички энергия учун:

$$S = kN \ln Q + U \quad (Ш.31)$$

энтропия учун:

$$S = kN \ln Q \quad (Ш.32)$$

S

$e^{-\frac{U}{kT}}$ катталикнинг айрим муҳим хоссаларини куриб чиқамиз. Бунинг учун Больцман тенгламасидан (Ш.30) фойдаланамиз. Уни куйидаги куринишга

келтирамиз:

$$N = A e^{-\frac{U}{kT}} \quad (Ш.33)$$

бу ерда $A = N_0/Q = const.$ (Ш.33) дан: $T \rightarrow 0$ да $e^{-\frac{U}{kT}} \rightarrow 0$ ва $N = 0$. Бу абсолют нольга яқинда кўзгалган (1, 2, 3, ...) пофоналарда молекулалар йуклигини курсатади, уларнинг ҳаммаси кўзгалмаган нолинчи пофонада бўлади. $T \rightarrow \infty$ да $e^{-\frac{U}{kT}} \rightarrow 1$

ва $N = A = const$, яъни юкори ҳароратларда молекулаларнинг кўзгалган энергетик пофоналарга таксимланиши бир текис бўлади: $N_1 = N_2 = \dots = N_i = const$. Куриб чиқилган Больцманнинг таксимланишини келтириб чиқаришнинг ячейкалар усули (Больцман усули) жуда ҳам аниқ эмас ва катор эътирозларни келтириб чиқаради: ячейкалараро айний заррачаларнинг алмашилиши янги микрохалатни келтириб чиқармайди; заррачаларни рақамлаб бўлмайди; Стирлинг тенгламасини қўллаш ҳам унчалик тўғри эмас, чунки баъзи ячейкаларда заррачаларнинг сони унчалик катта бўлмаслиги мумкин. Шунга қарамадан, Больцман таксимланиши идеал газнинг хоссаларини тўғри ифодалайди.

Бизнинг вазифаларимизга мос келувчи таксимланиш қонунининг курилишини олиш учун тажриба натижаларидан ҳамда квант назариясидан келиб чиқадиган молекулалар энергия сатхларининг айрим қушимча тавсифларини ҳисобга оламиз. Гап шундаки, маълум энергияли молекуланинг ҳолати бошқача белгилар ёки хоссалар билан тавсифланиши мумкин экан, масалан, магнит (Зееман эффекти) ёки электр (Штарк эффекти) майдонлари таъсирида бундай хоссалар намоён бўлади. Демак, молекула энергиясининг бир хил кийматида турли йулларда эришиш мумкин, яъни квант механика тили билан айтсак, молекуланинг биттагина энергиясига бир неча хусусий s_i ҳолатлар жавоб бериши мумкин экан.

Юкоридаги фикрлардан, молекулада биттагина энергияга эга бўлган бир неча энергия пофоналарининг мавжудлиги хақида гапиришимиз мумкин. Бундай кайтарилувчи энергетик пофоналарни айний пофоналар дейилади, айнийлик даражасини эса, энергетик пофонанинг статистик массаси ёки унинг

априор эхтимоллиги хам деб аталади:

$$N = \sum_{Ll} N_L = N_0 \sum_{Ll} g_i e^{-\epsilon_{il}/kT} \quad (\text{Ш.34})$$

бу ерда: N - системадаги молекулаларнинг сони; N - маълум энергияга эга бўлган молекулаларнинг сони; N_0 - куйи энергетик поФонадаги молекулаларнинг сони; ϵ_{il} - энергетик поФонанинг статистик массаси ёки унинг *a priori* эхтимоллиги.

(Ш.34) теглама барча энергетик поФоналардаги N молекулаларнинг S_i йигиндисидир, ундан

$$\sum_i g_i e^{-\epsilon_{il}/kT} = N = Q \quad (\text{Ш.35})$$

га тенг бўлиб, бу ерда Q - ҳолатлар бўйича молекуляр йисинди ёки статистик йигинди дейилади, у фақат ушбу модда молекулаларининг ϵ_{il} ва S_i хоссаларига ва ҳароратга боғлиқ бўлиб, модданинг массасига боғлиқ эмас.

Ҳолатлар бўйича молекуляр йисинди ҳар бир модда учун хос катталиқ бўлиб, система молекулаларининг энергетик ҳолатларини турли-туманлигини ва ушбу ҳолатларнинг нисбий эхтимоллигини (S_0 - энг куйи энергетик поФонага нисбатан) ифодалайди ва ҳарорат ортиши билан ортади. Q нинг улчов бирлиги йук, унинг киймати модданинг молекуляр массасига, ҳажм, ҳарорат ва молекулаларнинг ҳаракат тавсифига боғлиқ. Ноидеал системаларда Q молекулалараро масофа ва молекулалараро кучларга хам боғлиқ. Q алоҳида молекулаларнинг микроскопик хоссаларини (яъни энергиянинг дискрет поФоналарини, инерция моментларини, диполь моментларини) модданинг макроскопик хоссалари (ички энергия, энтропия, иссиқлик сизими) билан боғлайди. Охирги атамалар айний ҳолатларда ушбу энергияга эга бўлган сатхларнинг умумий сони купайиши билан ва ушбу энергияли молекулалар пайдо бўлишининг эхтимоллиги ортиши билан боғлиқдир. Ушбу мулоҳазалардан келиб чиккан ҳолда Больцманнинг таксимот конунини (Ш.30) ёки (Ш.33) тенгламалар урнига куйидаги куринишда ёзишимиз мумкин:

$$N_i = \frac{N N_A}{Q} g_i e^{-\epsilon_{il}/kT} \quad (\text{Ш.36}) \quad \text{ёки} \quad N_i = A g_i e^{-\epsilon_{il}/kT} \quad (\text{Ш.37})$$

Больцман конуни куйидагича таърифланади: мувозанатдаги молекуляр система учун ϵ_{il} энергияга эга бўлган молекулаларнинг сони Больцман купайтирувчиси

$e^{-\epsilon_{il}/kT}$ га пропорционалдир. Больцманнинг экспоненциал конуни жуда катта аҳамият қозониб, турли амалий масалаларни ҳал қилишда хам қулланилмоқда. У статистик термодинамикада ва кимёвий кинетика назариясида жуда хам аҳамиятлидир. Больцман тенгламасининг экспонентаси олдидаги купайтирувчи

$A = \frac{N_A}{Q}$ ҳароратга хамда системани ташкил қилувчи молекулаларнинг сони ва табиатига боғлиқ. Демак, A модданинг хоссаларига боғлиқ бўлса, k - универсал доимийдир.

$$Q = \sum_{i=1}^N g_i e^{-\epsilon_i / kT} \quad (Ш.38)$$

Агар (Ш.36) тенгламани куйидаги = курунишида ёзсак, холатлар буйича йотиндини молекулаларнинг тулик N_A сонига нисбати g_i марта купрок олинган Больцман купайтирувчисининг s_i энергияга эга бўлган молекулаларнинг N_i сонига нисбати каби бўлади. Шундай килиб, холатлар буйича йигиндига системадаги ушбу турдаги молекулаларнинг тулик сонини тавсифловчи Больцманнинг умумлаштирилган купайтирувчиси каби караш мумкин экан. Юкорида таъкидлаганимиздек, Q улчов бирлигига эга эмас, у системадаги молекулалар уртасида энергиянинг таксимланишини кулай математик курунишда ифодалашга ёрдам беради.

Яна бир бор (Ш.36) тенгламага кайтамыз. Умуман, холатлар буйича йигиндини системанинг термодинамик хоссалари билан боғлаш мумкин. Аммо, идеал газнинг термодинамик функцияларини холатлар буйича молекуляр йигинди оркали аниқласак коникарсиз натижаларга келамиз. Хакикатдан хам, ички энергия, исиклик сизими ва босим учун тўғри кийматлар келиб чикса, энтропия учун хакикий кийматлардан кичикрок кийматларни оламиз. Масалани диккат билан караб чиксак, энтропияни ва уни ўзида тутган катор бошка термодинамик функцияларни холатлар буйича молекуляр йигинди асосида хисоблашга хакли эмаслигимизни курамиз, чунки улар ўзининг маъноси буйича бутун системанинг хоссаларини ифодалайди. Юкоридагиларга асосан, системанинг холатлари буйича йигиндиси, деган кенгрок тушунчани киритишимиз шарт бўлади.

Системанинг бир бутун холатини уни ташкил килаётган заррачаларнинг (молекулаларнинг) функцияси сифатида куриб чикаётганда иккита холни бир-биридан фарклаш зарур. Биринчи холда системанинг хоссалари хусусан кайси бир алохида заррачалар у ёки бу тавсифларга эга эканлигига боғлиқ бўлади, яъни бу холда заррачалар бир-биридан фаркланади. Иккинчи холда эса, системанинг хоссалари юкорида айтилган тавсифларга эга белгиларга караб гурухларга таксимланган заррачаларнинг факат сонигагина боғлиқ бўлади. Заррачаларнинг ўзи эса бу холда бир-биридан фарк килмайди.

Биринчи хол учун системанинг холатлар буйича йотиндиси

$$Q = \sum_{i=1}^N g_i e^{-\epsilon_i / kT} \quad (Ш.39)$$

га тенг бўлади, бу ерда Q_i - системанинг i -холатдаги холатлар буйича йигиндиси; s_i - битта молекуланинг i -холатдаги энергияси; Q - холатлар буйича молекуляр йигинди. (Ш.39) тенгламани ёзаётганда алохида i -поғоналар буйича йигинди назарда тутилади. Бир неча поғоналарнинг бир хил энергияга эга бўлганлиги окибатида хосил бўлган айнийликни хисобга олганда, (Ш.39) тенгламани куйидаги

$$Q = \sum_{i=1}^N g_i e^{-\epsilon_i / kT} \quad (Ш.40)$$

курунишида ёзиш мумкин, бу ерда s_i нинг маъноси худди аввалгидек, бир хил

энергияли фаркланувчи поҒОналарнинг сони. Шундай қилиб, юқоридаги ифода N та фаркланувчи таъсирлашмаётган заррачалардан иборат Максвелл-Больцман системасининг ҳолатлар бўйича йисиндиси.

Иккинчи ҳолда Бозе-Эйнштейн ва Ферми-Дирак туридаги газлар қуриб чихилади. Ушбу газларнинг ҳолати, турли ҳолатларда бўлиши мумкин бўлган заррачаларнинг сонини курсатиш билангина белгиланади. Бунда Максвелл-Больцман статистикасидан фарqli у ёки бу ҳолатда хусусан хандай заррачалар борлиги фархсиздир. Бошхача айтганда, заррачалар фархсиз деб ҳисобланади, бунда системанинг айний ҳолатлари мавжуд бўлиши мумкинлиги хахида гапирилади. Аммо ушбу айнийликнинг маъноси аввал айтиб утилган айнийликдан фарх хилади ва бутун системага тааллухли бўлади. Ушбу турдаги айнийлик паст ҳароратлар ва юхори босимларда намоён бўлади ва заррачаларнинг массаси ханчалик кичик бўлса, шунчалик осон қўзатилади. N та бир хил молекулалардан иборат идеал газнинг ҳолатлар бўйича йисиндиси учун хуйидаги

$$Q_i = N! \left(\frac{1}{N} \right)^N = N! Q_N \quad (III-41)$$

ифодани ёзишимиз мумкин. (III.41) тенгламани (III.40) билан солиштирсак, заррачаларнинг фархланмаслик шартини системанинг ҳолатлар бўйича йисиндиси ифодасида хушимча -1- купайтирувчисининг пайдо бўлишига олиб келганини кураимиз.

(III.41) тенгламадаги Q ни логарифмлаб, Стирлинг тенгламасини хулласак ва N ни жуда катта сон деб олсак, хуйидаги ифодага келамиз:

$$\ln Q_i = N \ln N_e \quad (III.42)$$

Системанинг ҳолатлар бўйича йисиндисини ҳолатлар бўйича катта йигинди деб хам аташади.

5-АМАЛИЙ МАШҒУЛОТ. НОМУВОЗАНАТ ЖАРАЁНЛАР ТЕРМОДИНАМИКАСИ.

3. Номувозанат жараёнларнинг таснифланиши

Барча реал жараёнлар термодинамикада хайтар ва хайтмас жараёнларга ажратилади. Олдинги бобларда қуриб чихилган классик термодинамика фахат чексиз мувозанат ҳолатларидан утувчи хайтар жараёнларгагина хулланилиши мумкин. К,айтар жараёнларнинг тезлиги чексиз кичик ва системанинг барча параметрлари вахтга боҒлих эмасдир. Классик термодинамикада изоляцияланган системанинг мувозанат ҳолатини излаб топиш $dS=0$ бўлган ҳолатни топишдан иборат эканлигини курсатган эдик.

Классик термодинамика номувозанат жараёнлар учун фахат йўналишни курсатади ва мувозанат ҳолати хачон ҳарор топади, система хандай тезлик билан мувозанат ҳолатга хайтади, деган саволларга хеч хандай жавоб бера олмайди. Аввал қуриб чихилган термодинамиканинг хонунларидан келиб чиххан муносабатларни фахат мувозанат ҳолатидаги, яъни хайтар жараёнларга

қўллаш мумкин, чунки уларнинг хаммаси тенгликлар билан ифодаланган. Классик термодинамикани номувозанат жараёнларга кулласак, тенгсизликлар билан ифодаланган муносабатларни оламиз, шу сабабли, уни бундай жараёнларни хисоблашга куллаб бўлмайди. Бундай имкониятни номувозанат, яъни кайтмас жараёнларнинг термодинамикаси беради.

Кайтар жараёнлар илмий абстракция бўлиб, амалда кўзатиладиган барча реал жараёнлар номувозанат, яъни кайтмасдир. Шу сабабли номувозанат жараёнларнинг термодинамикасини яратиш зарурияти пайдо бўлган. Кайтмас жараёнларнинг термодинамикаси томонидан киритилган янгилик термодинамик системанинг ҳаракат тенгламаларидадир. Номувозанат жараёнлар маълум тезликда боради. Бундай реал жараёнларнинг тезликларини ифодалаш мақсадида термодинамика усулларини кенгайтириш мумкин эмасмикан, деган фикр туғилди. Бу эса, шиддат билан ривожланаётган термодинамиканинг янги йўналиши - номувозанат жараёнлар термодинамикасининг вазифаси бўлиб қолади. Номувозанат жараёнларнинг термодинамикаси релятивистик термодинамикадан ҳам ёшроқ фан, лекин ҳозирдаёқ амалий аҳамият касб этмокда. Классик термодинамикага қушимча постулатлар киритиш ва вақтни янги мустақил ўзгарувчи сифатида ишлатиш орқали номувозанат жараёнларнинг умумий термодинамикасини ишлаб чиқишга эришилмокда. Қуйидаги мисолда кайтмас жараёнлар термодинамикаси хақида тасаввур беришга интиламиз. Бирор эритма ёпик системани ташкил қилсин. Системага бир жойдан иссиқликнинг стационар оқими келади, бошқа жойдан кетади, дейлик. Бунинг оқибатида системада ҳароратларнинг стационар градиенти пайдо бўлади ва тажриба курсатишича, ҳароратнинг стационар градиенти таъсирида эритма таркибининг стационар градиенти қарор топади. Стационар ҳолатда ҳарорат градиенти билан концентрация градиенти орасида богаанишни урнатиш талаб қилинади. Қуйилган масала классик термодинамика усуллари билан ҳал қилинмайди: қурилаётган ҳолат фақатгина стационардир, лекин ҳеч ҳам мувозанат эмас. Номувозанат жараёнлар термодинамикасининг принциплари билан танишиш олдида уларнинг синфланишини қуриб чиқамиз.

Барча жараёнлар турт гуруҳга бўлинади, уларни жараёнларнинг мураккаблиги ортиб бориши тартибида қуйидагича жойлаштириш мумкин: квазистационар, стационар, оддий ва занжирли.

Квазистационар жараён кайтар жараёндир, у классик термодинамика нуқтаи назаридан қуриб чиқилади. Квазистационар жараён чексиз секин боради, система мувозанат ҳолатида деб хисобланади. Квазистационар жараён қарама-қарши йўналишларда боровчи иккита жараённинг суперпозициясидан иборат бўлади.

Кайтар жараёнларга энг яқин бўлган жараён стационар жараёндир. Маълум доимий тезликда бораётган стационар жараённинг, масалан, иссиқлик, электр тоқи ёки модданинг ташиб утилиши жараёнларининг мавжудлигидан катъий назар системанинг турли қисмларида турлича бўлган термодинамик параметрлар вақт утиши билан ўзгармас бўлиб қолади. Стационар номувозанат жараёнларнинг бундай хусусияти уларни термодинамик кайтар жараёнлар 120

билан умумлаштиради. Бундай кайтмас стационар жараёнлар табиатда кенг гаркал мн ва катта аҳамиятга эга. Стационар жараёнлар икки гуруҳга бўлинади: битта хоссанинг градиенти ҳисобига оким кўзатиладиган оддий стационар кайтмас жараёнлар ҳамда бир хоссанинг градиенти иккинчи хоссанинг градиентини келтириб чиқарувчи ва бунинг натижасида бир-бири билан таъсирлашувчи иккита оким пайдо бўладиган мураккаб стационар номувозанат жараёнлар.

Оддий стационар номувозанат жараёнга мисол тарикасида иссиқлик утказувчанлик ҳисобига иссиқликнинг ташиб утилишини келтириш мумкин. Агар ҳароратлари T_1 ва T_2 ($T_1 \Phi - T_2$) бўлган иккита катта ҳажмдаги иссиқлик резервуарлари уртасида кичик иссиқлик утказувчанликка эга бўлган тусик жойлаштирилган бўлса, у ҳолда тусик оркали иссиқрок резервуардан камрок киздирилган резервуарга стационар кайтмас равишда иссиқлик утиш жараёни кўзатилади, бунда резервуарларнинг ҳароратларини доимий деб ҳисоблаймиз. Тусикда ҳароратнинг вақт утиши билан ўзгармайдиган маълум градиенти ҳосил бўлади ва тусикнинг ҳар бир нуктасида барча хоссалар вақт утиши билан ўзгармайди (лекин турли нукталарда улар бир-биридан фарк килади). Мана шундай жараёнларга номувозанат жараёнларнинг термодинамикаси кулланилади. Улар системада модда, иссиқлик, электр окими ва бошка жараёнлар билан тавсифланади. Юкорида таъкидлаганимиздек, энг содда ҳолларда биргина оким бўлиши мумкин, масалан, ҳароратлар градиенти келтириб чиқарадиган иссиқлик окими. Бунда утаётган окимнинг стационар кийматини аниқлаш масаласи пайдо бўлади.

Мураккаброк стационар номувозанат жараёнларда модданинг окими бошка катталиқнинг, масалан, ҳароратнинг градиентини келтириб чиқариши мумкин. Унда системада икки ёки ундан купрок окимлар кўзатилади. Бундай ҳолларда номувозанат жараёнлар термодинамикасининг вазифаси системадаги асосий оким ҳосил килаётган градиентларнинг табиатини аниқлашдан ва системадаги барча окимларнинг стационар катталигини ҳисоблашдан иборат бўлади. Бундай жараёнларга диффўзион термоэффект (Дюфур эффекти), термодиффўзия ҳодисаси (Соре эффекти), термоэлектрик ҳодисалар (Зеебек ва Пельте эффектлари), диффўзион потенциал ва концентрацион кутбланишларнинг ҳосил бўлишини мисол қилиб келтиришимиз мумкин. Ушбу ҳодисаларнинг моҳиятини ва номувозанат термодинамика ёрдамида бундай ҳодисаларни ифодалашни куйида куриб чиқамиз.

Кайтмас жараёнларнинг кейинги тури оддий кайтмас жараёнлар бўлиб, уларга аксарият кимёвий ва физикавий жараёнларни киритиш мумкин, масалан, кимёвий реакцияларни. Оддий кайтмас жараёнлар термодинамикасида вақтни ҳисобга олиш керак. Бундай жараёнларда системанинг параметрлари вақт утиши билан ўзгариб боради. Уларда системани термодинамик хоссаларининг ифодасида вақт координатаси бевосита киритилади. Юкорида куриб чиқилган стационар жараёнларда эса, вақт системада бораётган оким тезлигининг ифодасидагина эътиборга олинади, аммо ушбу ифодага бевосита кирмайди, системанинг термодинамик хоссалари эса, унинг ҳар бир нуктасида вақт утиши билан ўзгармасдан қолади.

Кайт др жараёнлардан энг ўзок бўлгани занжирли (кучкисимон) жараёнлар бўлиб, улар автокаталитик равишда, яъни ўз-ўзидан тезланиш билан боровчи ва айрим холларда портлашга олиб келувчи жараёнлардир. Бундай жараёнларга замонавий номувозанат жараёнларнинг термодинамикасини куллаб бўлмайди.

4. Компенсацияланмаган исиклик тушунчаси

Номувозанат жараёнларнинг термодинамикасини Клаўзиусдан бошлаб

$$dS = \frac{\delta Q'}{T} \quad (IV.1)$$

(1850) хисобласа бўлади, чунки у ушбу сохадаги энг асосий тушунча - компенсацияланмаган исиклик тушунчасини фанга киритган: бу ерда $\delta Q'$ ни Клаўзиус компенсацияланмаган исиклик деб атаган. Томсон (Кельвин) 1854 йилда биринчи бўлиб термодинамик муносабатларни номувозанат жараёнларга куллаган. 1922 йилда Де Донди термодинамиканинг иккинчи конунидаги тенгсизликни айтиш билан кифояланмасдан, энтропия хосил бўлишини аник микдоран таърифлаш мумкин, деган Ғояни айтган ва Клаўзиуснинг компенсацияланмаган исиклигини кимёвий мойиллик билан боҒлаган.

(II.(1) тенглама асосида иккинчи конунни янада умумийроқ куринишда dS

ёзишимиз мумкин: $dS = \delta Q' + T dS_{ext}$ (II.2)

Мувозанат жараёнлар учун $dS = \delta Q'/T$ бўлгани учун $\delta Q' = 0$, номувозанат жараёнлар учун эса, $\delta Q' > 0$ (II.3) яъни $\delta Q'$ доимо мусбат ва системанинг ичида номувозанат жараёнлар натижасида пайдо бўлади ва системани кайтмас ўзгаришларга олиб келади.

Энтропиянинг тулик ўзгаришини $dS = d_e S + d_i S$ (II.4) куринишда ёзсак, компенсацияланмаган исикликнинг физик маъноси тушунарли бўлади. (II.4) да $d_e S$ - ташкаридан исикликнинг ютилиши билан боҒлик бўлган энтропиянинг ташки (*external*) ўзгариши; $d_i S$ - система ичида номувозанат жараёнлар натижасида келиб чикадиган энтропиянинг ички (*internal*) ўзгариши. (II.2) ва (II.4) ларни солиштирсак, куринишда ёзишимиз мумкин. (II.6) муносабат компенсацияланмаган исикликни системада номувозанат жараёнлар бориши натижасида энтропиянинг хосил бўлиши

$$d_i S = T dS_{ext} \quad (II.5) \quad dS = \delta Q'/T + d_i S \quad (II.6)$$

билан боҒлайди.

(II.(3) II.6) муносабатлар ҳар кандай номувозанат жараёнлар системанинг молекуляр холати тартибсизлигининг ортишини, уни янада хаотик холатга олиб келишини курсатади. Микдоран бу система холатининг термодинамик эхтимоллиги ортишида, демак, системанинг энтропияси ортишида ифодаланади.

Шундай килиб, компенсацияланмаган исиклик $\delta Q' = T d_i S$ (II.7) га тенг. Номувозанат жараёнлар маълум бир тезликда боради, шунинг учун уларни куриб чиқишда вақт киритилади. Бу эса, аслида кимёвий кинетиканинг

энтропиянинг \осил булиш тезлиги $c - \frac{dS}{dt} > 0$ (II.8)

122вазифасидир. Агар dt вақт мобайнида dS энтропия ҳосил бўлса, у ҳолда

Номувозанат термодинамиканинг вазифаси худди шу c нинг кийматини ҳисоблаб топишдан иборатдир.

Изоляцияланган системалар учун (U ва $V=const$) энтропиянинг тулик ўзгариши $dS_{uv} - d_i S > 0$ (II.9)

ички ўзгаришга тенглигини таъкидламоқ лозимдир.

5. Оким ва умумлашган кучлар. Энтропиянинг уосил бўлиш тезлиги

К,айтмас жараёнларнинг термодинамикаси, юкорида таъкидлаганимиздек, релятивистик термодинамикадан ҳам ёшроқ фан, лекин ҳозирдаёк амалий аҳамиятга эга бўлмоқда. К,айтмас чизикли жараёнлар термодинамикаси классик термодинамика билан чизикли конунларнинг умумлашувидир. Классик термодинамикада изоляцияланган системанинг мувозанат ҳолатини излаб топиш $dS=0$ бўлган ҳолатни топишдан иборатдир. Аммо классик термодинамика қачон мувозанат ҳолат қарор топади, система қандай тезлик билан мувозанат ҳолатга қайтапти, деган саволларга ҳеч қандай жавоб бера олмайди. К,айтмас жараёнларнинг термодинамикаси томонидан киритилган янгилик термодинамик системанинг ҳаракат тенгламаларидадир. К,айтар жараён - илмий абстракция, амалда барча жараёнлар қайтмас бўлади.

Термодинамик системанинг ҳаракатини ифодалаш учун оким (I) ва умумлашган кучлар (X) тушунчалари киритилган:

-маълум юзадан вақт бирлигида утаётган электр токи, иссиқлик, модданинг миқдори оким дейилади;

-жараённи ҳаракатлантирувчи кучи интенсивлик факторларининг градиентлари бўлиб, улар умумий ҳолда умумлашган кучлар дейилади.

Факат битта хоссанинг градиенти таъсирида борувчи оддий стационар жараёнларда окимнинг миқдори унга мос умумлашган кучга тўғри пропорционалдир: $I_i = L_i X_i$ (II.10)

Окимни ҳаракатлантирувчи кучлар интенсивлик факторлари (T, P, p) бўлиб $I_i = L_{ii}(-grad T)$ ёки $I_i = L_{ii}(-grad p)$ (II.11)

яъни иссиқлик окими учун $X_i = -grad T$, компонентнинг окими учун $X_i = -grad p$.

Агар системада турли тезликдаги оким мавжуд бўлса, бундай системага мувозанат тушунчасини қўллаб бўлмайди. Агар оким доимий тезликка эга бўлса, бундай системанинг ҳолати стационар бўлади ва номувозанат жараёнларнинг термодинамикаси уларни ифодалай олади. Номувозанат чизикли жараёнлар термодинамикаси классик термодинамика билан чизикли конунларнинг умумлашувидир. Стационар окимлар учун бир қанча феноменологик (чизикли) конунлар урнатилган, улар номувозанат чизикли термодинамика конунларини ифодалайди. Масалан, модданинг окими учун Фикнинг диффузия конунлари, электр окими учун Ом ва иссиқлик окими учун

Фурье конунлари мавжуд. Термодинамикага шундай фаразлар киритилиши лозимки, улардан юкорида курсатилган феноменологик конунлар келиб чиксин. Номувозанат жараёнлар термодинамикасини тўзишнинг бир неча эквивалент усуллари бор, улардан энг умумийси Онзагер томонидан ишлаб чикилган.

Бир хоссанинг градиенти иккинчи хоссанинг градиентини келтириб чиқарадиган мураккаб стационар жараёнлар учун (П. 10) тенглама урнига куйидаги тенгламаларни ёзишимиз мумкин:

$$I_i = L_{ii}X_i + L_{ik}X_k \quad (\text{П.12}) \quad I_k = L_{ki}X_i + L_{kk}X_k \quad (\text{П.13})$$

(П.12) ва (П.13) тенгламаларга термодиффузия, Дюфур эффекти, диффузион потенциалнинг ёки концентрацион кутбланишнинг ҳосил бўлиши мисол бўлади. (П.12) ва (П.13) тенгламаларнинг курсатишича, иккала оким ўзаро бир-бирига таъсир қилади, унинг оқибатида ҳарорат градиенти таркиб градиентини келтириб чиқаради.

Окимлар жараёнида системанинг энтропияси ортади. Окимлар ва

$$\text{бирлигида ортиши} \quad - = \int i_i X_i dt^{ii} \quad (\text{П.14})$$

умумлашган кучлар шундай танланиши мумкинки, унда энтропиянинг вақт тенглама билан ифодаланади. Агар (П.14) тенгламага риоя қилинса, (П.12) ва (П.13) тенгламаларнинг L феноменологик коэффициентлари жуда ҳам муҳим муносабатни қаноатлантиради. Бу муносабат Онзагернинг ўзаролик муносабатидир (1931) ёки кинетик коэффициентларнинг симметриклик принципи, деб аталади:

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (\text{П.15})$$

(П.15) га кура, I_i окимга I_k окимнинг X_k умумлашган кучи таъсир қилса, I_k окимга I_i окимнинг X_i умумлашган кучи таъсир қилади ва иккала ҳолда ҳам пропорционаллик коэффициентлари бир хилдир. Онзагернинг ўзаролик муносабати чизикли соҳада номувозанат жараёнлардаги боғланишларни урганишнинг асоси бўлди. Номувозанат термодинамиканинг кейинги ривожланиши ва унинг асосланиши Пригожин, Глансдорф, Казимир, Паттерсон, Флори ва бошқа олимларнинг номлари билан боғлиқдир. Масалан, Пригожиннинг ишларида номувозанат жараёнлар термодинамикасининг усуллари окимлар ва уларни келтириб чиқарувчи кучлар орасидаги боғланиш чизикли бўлмаган соҳага тадбиқ қилинган. Ушбу ишлари учун Илья Пригожин 1977 йили Нобель мукофотини олган.

6. Номувозанат жараёнлар термодинамикасининг постулатлари

Агар системани мувозанатдан чиқариб, ўз ҳолига қуйилса, у мувозанат ҳолатига келади. Ушбу жараён релаксация ва унга кетган вақт релаксация вақти дейилади. Система қанчалик катта бўлса, релаксация вақти шунчалик ўзок бўлади. Аммо системанинг шундай макроскопик алоҳида қисмлари бўладики, улар бутун системага қараганда олдинроқ мувозанатга эришади. Бунда локал мувозанатлар ҳақида гапириш мумкин ва улар термодинамик катталиклар билан тавсифланади. Лекин, локал мувозанатлар ҳақида гапирганда, куйидагиларни назарда тутиш керак:

-системанинг кичик бир қисмини олган бўлсак ҳам, улардаги заррачаларнинг сони кўпдир;

-мувозанат ҳолатидан четланиш жуда кичик бўлиши шарт.

Локал мувозанат ҳақидаги тахмин кайтмас жараёнлар термодинамикасининг 1-постулати ролини уйнайди.

Номувозанат жараёнлар термодинамикасини ишлаб чиқишда микроскопик кайтарлик принципи ишлатилган. Ушбу принцип бўйича мувозанат ҳолатида тўғри ва тескари жараёнларнинг тезликлари хоҳлаган йулда ўзаро тенгдир ва мувозанат макрожараёнда эмас, балки ҳар бир микрожараёнда кўзатилади. Микроскопик кайтарлик принципи номувозанат жараёнлар термодинамикасининг иккинчи постулатидир.

Ниҳоят, кинетик коэффицентларнинг симметриклик принципи ёки Онзагернинг ўзаролик принципи номувозанат жараёнлар термодинамикасининг учинчи постулатидир. Ушбу постулат оқим билан ҳароратлантирувчи куч уртасида чизикли муносабат борлигини курсатади. Онзагернинг ўзаролик муносабати чизикли соҳада номувозанат жараёнлардаги боғланишларни урганишнинг асосини ташкил қилади.

5. Онзагернинг ўзаролик муносабати

$$\text{Энтропиянинг ҳосил бўлиш тезли} \quad a = \frac{dS^i}{dt} \quad (\text{II.16})$$

$$\text{у доимо мусбат} \quad a_s > 0 \quad (\text{IV.17})$$

Энергиянинг минимал диссипациясининг маъносини аниқлаш учун Онзагер иккита функция киритди:

$$\text{-диссипатив потенциал} \quad \phi(X, X) = 12L_{ik}X_iX_k > 0 \quad (\text{II.18})$$

$$\text{-оқим функцияси} \quad \Phi(J, J) = 12L_{ik}J_iJ_k > 0 \quad (\text{II.19})$$

ϕ , Φ ва a лар оқим ва умумлашган кучларнинг функцияси

$$a(J, X) = 2 \sum_i J_i X_i > 0 \quad (\text{II.20})$$

ва кайтмасликнинг локал улчови ҳисобланади.

Онзагер вариацион усулда экстремумларнинг шартини аниқлади ва оқим I кучга X_k тўғри пропорционаллигини айтди:

$$I = 2 \sum_k L_{ik} X_k \quad (\text{II.21})$$

$$\text{Экстремумлик шarti:} \quad \delta(\Phi \sim \phi)_i = 0 \quad (\text{II.22})$$

Онзагер назарияси номувозанат жараёнлар термодинамикасининг назарий асосидир (Пригожин назарияси хусусий ҳол):

- ҳаракат термодинамик тенгламаларининг чизикли бўлиши;

- i -хосса оқимининг системага таъсир қилаётган барча кучларга боғликлиги;

-ўзаролик муносабати.

Ушбу муносабатларни олишда молекуляр хоссалар - микроскопик кайтарлик хоссаси асосий манба бўлган: мувозанат ҳолатда тўғри ва тескари жараёнларнинг тезликлари хоҳлаган йулда тенгдир.

Мураккаб жараёнлар учун Онзагер $L_{ik} = L_{ki}$ (II.23) эканлигини курсатди. Ушбу тенглама Онзагернинг машхур ўзаролик муносабатидир.

Ташиш ходисаларининг назариясида мураккаб ходисаларни - ташишнинг чоррахавий ходисаларини (термоэлектрик ходисалар; термодиф-фўзия, диффўзион термоэффект) ифодалашда янги натижаларга эришилган. Умумий холда чоррахавий ташиш ходисаларининг тезлиги куйидаги куринишдаги чизикли кинетик тенгламалар билан ифодаланади:

$$I_k = {}^2 L_{ik} g r^{ad} P_k \quad (\text{II.24})$$

бу ерда: $-grad P_k = X_k$, умумий холда хамма кучлар ва окимлар ўзаро боғлиқ эмас, балки бир хил тензор улчовига эга бўлганларигина боғлиқдир:

- термодиффўзияда масса ва иссиқлик окимлари ва унга жавоб берувчи X_k кучлар векторлардир;

- анизотроп системаларда диффўзия ва иссиқлик ўтказиш коэффициентлари 2-рангдаги тензорлардир;

- гомоген системалардаги кимёвий реакциялар тезликлари скаляр катталиқлардир.

Шу сабабли, (II.24) тенгламада турли тензор улчамларидаги окимлар учун барча L_{ik} лар нолга тенг. Масалан, компонентнинг диффўзион ташилиш тезлигининг кимёвий реакция тезлигига таъсири кутилмайди.

Демак, кайтмас жараёнлар чизикли термодинамикасининг усуллари куйидаги шартлар бажарилганда ташиш ходисаларини ифодалашга кулланиши мумкин:

- системада локал мувозанатлар урнатилиши;

- “йукотилган ишнинг” иссиқликка тулик утиши;

- оким ва кучларни боғловчи чизикли кинетик конунларнинг бажарилиши;

- Онзагернинг ўзаролик муносабатини ишлатиш мумкинлиги.

Кайтмас жараёнларнинг термодинамик анализиди Пригожин теоремаси муҳимдир, у номувозанат системанинг стационар холати билан ностационар холати орасидаги фаркни курсатади: агар система юкоридаги туртта талабга жавоб берса, барча L_{ik} коэффициентлар ўзгармас бўлса, P_k нинг доимий кийматларини стационар холатда ушлаб турганда энтропиянинг хосил бўлиши & минимал бўлади.

6. Компенсацияланмаган иссиқликнинг термодинамик функцияларнинг ўзгариши билан боғлиқлиги

Термодинамиканинг биринчи ва иккинчи конунлари ва $ds = \frac{Q}{T} +$

тенгламаларидан

$$\delta Q = dU + pdv = TdS - \delta Q \quad (\text{II.25})$$

$$(II.25) \text{ тенгламадан ички энергия } dU = TdS - pdV - SQ_I \quad (II.26)$$

$$\text{ва } V \text{ ва } S = \text{const} \text{ да } dU_{S,V} = -SQ_I < 0 \quad (II.27)$$

яъни компенсацияланмаган иссиклик ички энергиянинг камайишига тенг. (II.27) тенглама классик термодинамикада жараённинг ўз-ўзидан боришининг х, амда унинг номувозанатлигининг улчови хдмдир.

Энтальпиянинг $H = U + pV$ куринишини дифференциаллаб, dU урнига унинг (II.26) даги кийматини куйсак

$$dH = TdS + Vdp - SQ_I \quad (II.28)$$

$$dH_{S,P} = -SQ_I < 0 \quad (II.29),$$

яъни компенсацияланмаган иссиклик S ва $p = \text{const}$ да энтальпиянинг камайишига тенг.

Гиббс ва Гельмгольц энергиялари учун

$$dG_{T,P} = -SQ_I < 0 \quad (II.30)$$

$$dF_{T,V} = -SQ_I < 0 \quad (II.31)$$

(II.30) ва (II.31) тенгламалар кимёвий реакцияда компонентларнинг мойиллигини бахолашга имкон беради:

$$-W_{max} < AG; \quad -W_{max} < AF; \quad (II.32)$$

Максимал иш эса, кимёвий мойилликнинг улчовидир.

7. Кимёвий ўзгарувчи, кимёвий мойиллик ва термодинамиканинг биринчи қонуни

1922 йилда Де Донде кимёвий мойиллик (A) ни Клаўзиуснинг компенсацияланмаган иссиқлиги орқали куйидагича ифодалади:

$$SQ_I = Ad \xi > 0 \quad (II.33)$$

бу ерда: $d\xi = dn_i/v_i$ га тенг; ξ - кимёвий ўзгарувчи бўлиб, унинг ўзгариши $d\xi$ реакциянинг «тулик» боришини курсатади; dn_i - реакция давомида модда моллар сонининг ўзгариши; v_i - стехиометрик коэффициент. Агар $Ad = 1$ бўлса, “реакция битта югуриш қилди” дейилади. (II.33) муносабат Де Донде тенгсизлиги дейилади. Ушбу муносабат кимёвий мойилликнинг классик

таърифидан унчалик фарк қилмайди. Масалан, $dG_{T,p} = -SQ_I < 0$ ва $= P_i$

лардан:

$$= -S_{V-H} \quad (II.34)$$

Классик термодинамикада (Вант-Гофф, Гельмгольц) кимёвий мойилликнинг улчови сифатида максимал фойдали ишни ($T, P = \text{const}$) кабул қилинган, бу эса $A\% = 1$ га, яъни реакциянинг 1 та “югуришига” мос келади. Ушбу иш $-AG_{T,P}$ га тенг. Де Донде бўйича мойиллик классик мойилликдан худди х, акикий тезлик уртача тезликдан фарқ қилгани каби фаркланади: Де Донде бўйича мойиллик классикга караганда аниқроқдир.

8. Очик системалар учун термодинамиканинг биринчи конуни

Таш^и мухит билан энергия ва модда алмашиниши мумкин бўлган очик системаларни куриб чикамиз.

Термодинамиканинг биринчи конуни ёпик система учун $dU = \delta Q - pdV$ бўлса, очик системалар учун $dU = d\Phi - pdV$ (II.35) бўлади. $d\Phi$ - энергия оқими (энтальпия оқими). Очик система учун pdV реал ишга мос келмаслиги мумкин, чунки системанинг хажми конвекция ҳисобига ҳам ўзгариши мумкин.

Энтальпиянинг тулик ўзгариши учун (II.35) ни урнига

$$dH = d\Phi + Vdp \quad (\text{II.36})$$

деб ёзишимиз мумкин. $H = \varepsilon(T, p, n_i)$ деб, dH нинг тулик дифференциалини

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad dn_i \quad (\text{II.37})$$

T, p, n_j

ёзамиз ва термодинамиканинг биринчи конуни куйидаги куринишни олади:

$$d\Phi = \quad dT +$$

(П.37) тенгламанинг унг тарафидаги охирги хад система энтальпиясининг моддалар микдорининг ўзгариши билан боғликлигини курсатади. i -модда парциал моляр энтальпия учун (П.38)

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

белгисини киритамиз ва dn_i ни 2 қисмга бўламиз: $d_{int}n_i$ ва $d_{ext}n_i$. Энергиянинг тулик оқими $d\Phi$ ни термо оқим ва конвекцион-диффузион (к.д.) оқимга

$$d\Phi_{термо} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right) dT + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} d_{int}n_i + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} d_{ext}n_i \quad (П.39)$$

бўламиз:

$$d\Phi_{к.д.} = \sum_i h_i d_{ext}n_i \quad (П.40)$$

(П.40) муносабат модда билан ташқаридан келтирилган энтальпияни ифодалайди.

Номувозанат жараёнлар термодинамикаси бобини ўзлаштирилганлик даражасини текшириш учун саволлар

1. Номувозанат жараёнлар қандай синфларга бўлинади?
2. Компенсацияланмаган иссиқлик деганда нимани тушунаси?
3. Номувозанат жараёнлар термодинамикаси қандай постулатларга асосланган?
4. Энтропиянинг ҳосил бўлиш тезлиги тушунчасининг маъноси қандай?
5. Оқим деганда нимани тушунаси?
6. Умумлашган кучларнинг маъноси қандай?
7. Онзагернинг ўзаролик муносабатини тушунтиринг.
8. Компенсацияланмаган иссиқлик термодинамик функциялар билан қандай боғланган?
9. Кимёвий ўзгарувчи деганда нимани тушунаси?
10. Номувозанат термодинамикада кимёвий мойиллик нима?
11. Оқим системалар учун термодинамиканинг биринчи қонунини ёзинг.
12. Кинетик коэффициентларнинг симметриклик принципини тушунтиринг.
13. Оқимнинг ҳаракатлантирувчи кучи нима?
14. Оқим билан умумлашган куч орасида қандай боғлиқлик бор?
15. Онзагер назариясининг асосий тушунчалари қандай?
16. Локал мувозанатлар деганда нимани тушунаси?
17. Энергия оқими, термо ва конвекцион-диффузион оқимлар тушунчаларини изохлаб беринг.
18. Энергия диссипацияси, диссипатив потенциал ва оқим функцияси

тушунчалари.

19. Микроскопик кайтарлик принципини изохлаб беринг.
20. Кдйтмасликнинг локал улчовлари кандай?
21. Чорраховий ходисалар ва мураккаб жараёнлар учун Онзагернинг ўзаролик муносабати.
22. Кимёвий мойиллик билан компенсацияланмаган иссиқлик орасида кандай боғлиқлик бор?

VI. ГЛОССАРИЙ

Термин	Ўзбек тилидаги шаруи	Инглиз тилидаги шаруи
Абсолют ҳарорат	Бу, цельсий шкаласи бўйича нульдан 273.160 паст бўлган ва абсолют ноль деб аталувчи градусдан бошлаб ҳисобланадиган ҳароратдир.	This is a temperature below 273.160 degrees Celsius, which is calculated from the zero zero, and the absolute zero.
Адсорбция	модда заррачаларининг (молекула, атом, ионларнинг) иккинчи модда юзасига шимилиш жараёни.	The process of absorbing particles (molecules, atoms, ions) into the surface of the second substance.
Агрегат ҳолат	моддалар одатда газ, суюқ ва каттик ҳолатда бўлади, бўларни моддаларнинг агрегат ҳолати дейилади.	Substances are usually gas, liquid, and solid, which is called aggregate state of matter.
Агрегация	юкори дисперс заррачаларни ўзаро бирикиб, кйирик заррачалар ҳосил қилишига айтилади.	highly dispersed particles that are bonded together to form
Аддитив хоссалар	Бирор система, модда ёки эритманинг баъзи хоссаларига уларнинг таркибий хоссаларининг йиғиидисидаи иборат бўлиши.	The presence of a particular system, substance, or solution with some of its constituent properties.
Гомоген система	бир фазадан иборат системаларга айтилади.	single phase systems.
Гетероген система	турли физик ва кимёвий хоссаларга эга турли фазалардан иборат система.	system of different phases with different physical and chemical properties.
Гидратлар	қупгина моддалар эриганда уларнинг молекулалари эритувчи молекулалари билан бирикади, бу ҳосил бўлган бирикмалар сольватлар дейилади, агарда эритувчи сув бўлса гидратлар дейилади. Баъзи гидратлар етарли даражада барқарор бўлиб улар эритмадан ташқарида ҳосил бўладилар, бўларни	When most substances are dissolved, their molecules are combined with solvent molecules, the compounds that are formed are called solvates, and if solvent water is called hydrates. Some hydrates are stable enough to form outside the solution, which are called crystalloglycites, such as $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

	кристаллогидроитлар деб аталади, масалан, $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
Гидратланиш иссиқлиги	сув молекулаларини эриган модда молекулалари билан ўзаро боғланиши жараёнида ажралиб чиқадиган иссиқликка айтилади	the heat released by the interaction of water molecules with dissolved molecules
Ёниш иссиқлиги	бир грамм (ёки 1 грамм молекула) тула ёнганда ажралиб чиқадиган иссиқлик.	one gram (or 1 gram of molecule) of heat that is completely dissolved in the combustion.
Диффузион потенциал	икки эритмани ажратиб турадиган юза орқали ионлар диффузияси натижасида ҳосил бўладиган потенциал.	potential due to ion diffusion through the surface separating the two solutions.
Ярим емирилиши даври	радиоактив элементинг бошда олинган микдорининг яримиси емирилгунча кетган вақти, масалан ининг ярим емирилиши даври $4.6 \cdot 10^9$ йил.	the half-life of the radioactive element at the beginning of its decay, for example, the half-life of y is $4.6 \cdot 10^9$ years.
Изоморфизм	Кимёвий табиатлари жихатидан бир-бирларига яқин бўлган моддаларни бир хил шакилдаги кристаллар ҳосил қилишига айтилади.	It is said that they have the same form of crystals as substances that are close to each other in their chemical properties.
Изотерма	жараёни ўзгармас ҳароратда қандай қонуният билан боришини курсатувчи математик ва геометрик ифодаси.	mathematical and geometric expression of how the process proceeds at constant temperature.
Ички энергия —	моддани ташкил қилган атом ва молекулалар ҳаракатининг энергия захираси.	energy reserve of movement of atoms and molecules that comprise matter.
Ионлар ҳаракатчан- лиги	ионларни эритмадаги ҳаракат тезлигини курсатади.	indicates the velocity of the ions dissolved in the
Иссиқлик сигим	а) солиштирма иссиқлик сигим, бу 1 г модда	а) Specific heat capacity, which is the heat used to raise the

	ҳароратини 10C га кутариш учун сарфланадиган иссиқлик; б) моляр иссиқлик ситим, бу 1 моль мода ҳароратини 10C га кутариш учун сарфланадиган иссиқлик	temperature of 1 g of the substance to 10 C; b) Molar heat capacity, which is the heat used to raise the fashion temperature of 1 mole to 10 C
Катализ	Кимёвий реакция тезлигини баъзи моддалар яъни катализаторлар иштирокида ўзгартириш жараёни.	The process of changing the rate of a chemical reaction with the presence of certain substances, catalysts.
Криоскопик доимий	1000 г эритувчида 1 моль мода эриган эритманинг тоза эритувчининг мўзлаш (қотиш) ҳароратига нисбатан пасайишини курсатувчи катталиқ. Бу катталиқ турли эритувчилар учун турлича бўлади.	Size, indicating a decrease in the dissolved solvent per 1000 g of solvent freezing (freezing) temperature. This size varies for different solvents.
Иш	бир системадан иккинчи системага энергия ўзатишнинг яна бир тури бўлиб, бунда иш бажарилаётган системанинг ички энергияси камаяди, таъсир қилинаётган системанинг энергияси эса, бажарилган ишга мос равишда ортади. Иш ва иссиқлик ўзаро эквивалентдир. Иссиқликнинг улчов бирлиги калория ва ишнинг улчов бирлиги жоуль деб қабул қилинган	is another type of energy transfer from one system to another, where the internal energy of the system in which it operates is reduced, and the energy of the affected system increases accordingly. Work and heat are mutually equivalent. The unit of measure of heat is the calorie and the unit of measure is considered to be joule
Босим	бирлик сирт юзасига таъсир қилувчи куч бўлиб, турли бирликларда ифодаланади: <i>Паскаль, н/м², бар</i> ва <i>мм с.м.уст.</i> Бунда доимо система босимининг атмосфера босими билан фарқи эмас, балки абсолют босим курсатилади.	unit is the force acting on the surface and expressed in various units: Pascal, n / m ² , bar and mm sim.ust. It always shows absolute pressure, not the difference of system pressure with atmospheric pressure.

VII. АДАБИЁТЛАР РУЙХАТИ

АДАБИЁТЛАР РУЙХАТИ

I. Ўзбекистон Республикаси Президентининг асарлари

1. Мирзиёев Ш.М. Буюк келажакимизни мард ва олижаноб халкимиз билан бирга курашимиз. - Т.: “Ўзбекистан”, 2017. - 488 б.
2. Мирзиёев Ш.М. Миллий тараккиёт йулимизни катъият билан давом эттириб, янги боскичга кутарамиз. 1-жилд. - Т.: “Ўзбекистан”, 2017. - 592 б.
3. Мирзиёев Ш.М. Халкимизнинг розилиги бизнинг фаолиятимизга берилган энг олий бауодир. 2-жилд. Т.: “Ўзбекистан”, 2018. - 507 б.
4. Мирзиёев Ш.М. Нияти улуғ халқнинг иши уам улуг, уаёти ёруғ ва келажакимиз фаровон бўлади. 3-жилд.- Т.: “Ўзбекистан”, 2019. - 400 б.
5. Мирзиёев Ш.М. Миллий тикланишдан - миллий юксалиш сари. 4-жилд.- Т.: “Ўзбекистан”, 2020. - 400 б.

II. Норматив-уукукий уужжатлар

6. Ўзбекистан Республикасининг Конституцияси. - Т.: Ўзбекистан, 2018.
7. Ўзбекистан Республикасининг 2020 йил 23 сентябрда қабул қилинган “Таълим тўғрисида”ги УРК-637-сонли Қонуни.
8. Ўзбекистан Республикаси Президентининг 2015 йил 12 июнь “Олий таълим муассасаларининг раубар ва педагог кадрларини қайта тайёрлаш ва малакасини ошириш тизимини янада такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги ПФ-4732-сонли Фармони.
9. Ўзбекистан Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февраль “Ўзбекистан Республикасини янада ривожлантириш бўйича Хдракатлар стратегияси тўғрисида”ги 4947-сонли Фармони.
10. Ўзбекистан Республикаси Президентининг 2017 йил 20 апрель “Олий таълим тизимини янада ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги ПК— 2909-сонли Қарори.
11. Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2018 йил 21 сентябрь “2019-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини инновацион ривожлантириш стратегиясини тасдиқлаш тўғрисида”ги ПФ-5544-сонли Фармони.
12. Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2019 йил 27 май “Ўзбекистон Республикасида коррупцияга қарши курашиш тизимини янада такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги ПФ-5729-сон Фармони.
13. Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2019 йил 17 июнь “2019-2023 йилларда Мирзо Улуғбек номидаги Ўзбекистон Миллий университетиде талаб юкори бўлган малакали кадрлар тайёрлаш тизимини тубдан такомиллаштириш ва илмий салоуиятини ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги ПК-4358-сонли Қарори.
14. Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2019 йил 27 август

“Олий таълим муассасалари раҳбар ва педагог кадрларининг ўзлуксиз малакасини ошириш тизимини жорий этиш тўғрисида”ги ПФ-5789-сонли Фармони.

15. Ўзбекистан Республикаси Президентининг 2019 йил 8 октябрь “Ўзбекистан Республикаси олий таълим тизимини 2030 йилгача ривожлантириш концепциясини тасдиқлаш тўғрисида”ги ПФ-5847-сонли Фармони.

16. Ўзбекистан Республикаси Президентининг 2020 йил 12 август “Кимё ва биология йўналишларида ўзлуксиз таълим сифатини ва илм-фан натижадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги ПК,-4805-сонли Карори.

17. Ўзбекистан Республикаси Президенти Шавкат Мирзиёевнинг 2020 йил 25 январдаги Олий Мажлисга Мурожаатномаси.

18. Ўзбекистан Республикаси Вазирлар Маҳкамасининг 2019 йил 23 сентябрь “Олий таълим муассасалари раҳбар ва педагог кадрларининг малакасини ошириш тизимини янада такомиллаштириш бўйича қушимча чора-тадбирлар тўғрисида”ги 797-сонли Карори.

19. Ўзбекистан Республикаси Президентининг 2020 йил 12 августдаги “Кимё ва биологияни йўналишларида ўзлуксиз таълим сифатини ва илм-фан натижадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги ПК-4805-сонли Карори.

Ш. Махсус адабиётлар

20. Акбаров Х.И., Тиллаев Р.С., Саъдуллаев Б.У. Физикавий кимё. “Университет”, 2014, 436 б.

21. Акбаров Х.И., Саъдуллаев Б.У., Холиков А.Ж. Физикавий кимё. “Университет”, 2019, 540 б.

22. Акбаров Х.И. Физикавий кимё курсидан семинарлар. Тошкент. 2018, 80 б.

23. Акбаров Х.И. Физикавий кимё фанидан лаборатория машғулоти. Тошкент, 2019, 96б .

24. Асекретов О.К., Борисов Б.А., Бугакова Н.Ю. и др. Современные образовательные технологии: педагогика и психология: монография. - Новосибирск: Издательство ЦРНС, 2015. - 318 с.
<http://science.vvsu.ru/files/5040BC65-273B-44BB-98C4-CB5092BE4460.pdf>

25. Белогуров А.Ю. Модернизация процесса подготовки педагога в контексте инновационного развития общества: Монография. - М.: МАКС Пресс, 2016. - 116 с. ISBN 978-5-317-05412-0.

26. Гулобод Кудратуллох кизи, Р.Ишмухамедов, М.Нормухаммедова. Анъанавий ва ноанъанавий таълим. - Самарканд: “Имом Бухорий халқаро илмий-тадқиқот маркази” нашриёти, 2019. 312 б.

27. Муслимов Н.А ва бошкалар. Инновацион таълим технологиялари. Ўқув-методик кулланма. - Т.: “Sano-standart”, 2015. - 208 б.
28. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: «Высшая школа». 2019.
29. Олий таълим тизимини ракамли авлодга мослаштириш концепцияси. Европа Иттифоки Эрасмус+ дастурининг кумагида. <https://hiedtec.ecs.uni-ruse.bg/pimages/34/3.UZBEKISTAN-CONCEPT-UZ.pdf>
30. Томина Е.В. Модульная технология обучения химии в современном образовательном процессе: Учебно-методическое пособие 2018. <http://bookzz.org/>
31. Тожимухаммедов Х.С. Замонавий органик кимё. Малака ошириш курси тингловчилари учун ўқув кулланма. Тошкент, “Мумтоз сўз”, 2019 й.
32. Тожимухаммедов Х., С. Органик барикмаларнинг тўзилиши ва реакцияга киришиш қобилияти. Тошкент, “Мумтоз сўз”, 2019 й.
33. Тожимухаммедов Х., С. Нитрозофенолларнинг синтези ва хоссалари. Монография. Тошкент, “Мумтоз сўз”, 2020 й.
34. Турабов Н.Т., Сманова З.А., Кутлимуратова Н.Х. Аналитик кимё. // Тошкент 2019 й. 247 б.
35. Усмонов Б.Ш., Хабибуллаев Р.А. Олий ўқув юртларида ўқув жараёнини кредит-модуль тизимида ташкил қилиш. Ўқув кулланма. Т.: “Тағаккур” нашриёти, 2020 й. 120 бет.
36. Ибраймов А.Е. Масофавий ўқитишнинг дидактик тизими. Методик кулланма/ тўзувчи. А.Е. Ибраймов. - Тошкент: “Lesson press”, 2020. 112 бет.
37. Ишмукамедов Р.Ж., Уқув жараёнида инновацион М.Мирсолиева. таълим технологиялари. - Т.: «Fan va texnologiya», 2014. 60 б.
38. Игнатов Н. Ю. Образование в цифровую эпоху: монография. М-во образования и науки РФ. - Нижний Тагил: НТИ (филиал) УрФУ, 2017. - 128 с. http://elar.urfu.ru/bitstream/10995/54216/1/978-5-9544-0083-0_2017.pdf
39. Золотов Ю.А. Аналитическая химия. Учебник для вузов. Кн. 1,2. - М.: Высшая школа. 2018. 615 с.
40. Шохидоят Х.М., Хужаниёзов Х. У., Тожимухаммедов Х.С. Органик кимё. Университетлар учун дарслик. Тошкент, “Фан ва технология”. 2014 йил
41. Advances in Physical Organic Chemistry. Explore book series content. Latest volumes: Volume 53, pp. 2-104 (2019); Volume 52, pp. 2-143 (2018); Volume 51, pp. 2-219 (2017)
42. Steve Taylor “Destination” Vocabulary and grammar”, Macmillan 2010.
43. David Spencer “Gateway”, Students book, Macmillan 2012.

44. Ckoog D.M. West. Fundamentals of Analytical Chemistry Brouks/Cole/Cengage learning USA, 2014.
45. Mitchell H.Q., Marileni Malkogianni “PIONEER”, B1, B2, MM Publications. 2015. 191.
46. Mitchell H.Q. “Traveller” B1, B2, MM Publications. 2015. 183.
47. Lindsay Clandfield and Kate Pickering “Global”, B2, Macmillan. 2013. 175.
48. English for Specific Purposes. All Oxford editions. 2010, 204.
49. Wolfgang Scharte. Basic Physical chemistry. Germany, 2014.
50. Christian G.D., Analytical chemistry University of Washington, USA, 2009.

IV. Интернет сайтлар

51. <http://edu.uz> - Ўзбекистан Республикаси Олий ва урта махсус таълим вазирлиги
52. <http://lex.uz> - Ўзбекистан Республикаси Қонун ҳужжатлари маълумотлари миллий базаси
53. <http://bimm.uz> - Олий таълим тизими педагог ва раҳбар кадрларини қайта тайёрлаш ва уларнинг малакасини оширишни ташкил этиш бош илмий-методик маркази
54. <http://ziyonet.uz> - Таълим портали Ziyonet
55. <http://natlib.uz> - Алишер Навоий номидаги Ўзбекистан Миллий кутубхонаси
56. www.chemnet.ru - химическая информационная сеть (Россия).
57. www.anchem.ru - Аналитическая химия и химический анализ. Портал химиков-аналитиков.
58. <http://www.chemspider.com/> - Химических соединений и смесей, принадлежащая королевскому химическому обществу Великобритании.
59. <http://www.natlib.uz> - Алишер Навоий номидаги Ўзбекистон Миллий кутубхонаси