

БУХОРО ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ ПЕДАГОГ
КАДРЛАРНИ ҚАЙТА ТАЙЁРЛАШ ВА УЛАРНИНГ
МАЛАКАСИНИ ОШИРИШ МИНТАҚАВИЙ МАРКАЗИ

ФИЗИКАВИЙ КИМЁНИНГ ЗАМОНАВИЙ МУАММОЛАРИ

2021

Амонов М.Р. техника фанлари доктори,
профессор



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

**БУХОРО ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ ПЕДАГОГ
КАДРЛАРНИ ҚАЙТА ТАЙЁРЛАШ ВА УЛАРНИНГ МАЛАКАСИНИ
ОШИРИШ МИНТАҚАВИЙ МАРКАЗИ**

**“ФИЗИКАВИЙ КИМЁНИНГ ЗАМОНАВИЙ
МУАММОЛАРИ”**

МОДУЛИ БЎЙИЧА

ЎҚУВ-УСЛУБИЙ МАЖМУА

Кимё

Модулнинг ўқув-услубий мажмуаси Олий ва ўрта махсус таълим вазирлигининг 2020 йил 7 декабрдаги 648-сонли буйруғи билан тасдиқланган ўқув дастури ва ўқув режасига мувофиқ ишлаб чиқилган.

Тузувчи: **М.Р.Амонов** техника фанлари доктори, профессор.

Такризчи: **С.Ф.Фозилов** кимё фанлари доктори, профессор.

Н.Т.Авезов кимё фанлари номзоди, доцент.

**Ўқув -услубий мажмуа Бухоро давлат университети Илмий
Кенгашининг қарори билан нашрга тавсия қилинган
(2020 йил “30” декабрдаги 9-сонли баённома)**

I. ИШЧИ ДАСТУР

Кириш

Дастур Ўзбекистон Республикасининг 2020 йил 23 сентябрда тасдиқланган “Таълим тўғрисида”ги Қонуни, Ўзбекистон 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 узлуксиз 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 узлуксиз таълим сифатини ва илм-фан натижадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги ПҚ-4805-сонли ҳамда Ўзбекистон 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 тузилган 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 модул 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 ҳақидаги билимларини такомиллаштириш, назарий таҳлил ва физикавий тадқиқот услубларини амалда қўллаш, шунингдек, уларда физикавий, коллоид ва полимерлар кимёси тўғрисида кўникма ва малакаларини таркиб топтириш.

Модулнинг 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 лойиҳалар 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 **кўникмаларига эга бўлиши керак;**

Тингловчи:

- талабаларни ўзига жалб қилган ҳолда 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 аҳамиятини 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 сўровлари, ақлий ҳужум, кичик гуруҳлар билан ишлаш, лаборатория асбоб-усканалари билан ишлаш ва бошқа интерактив таълим усуллари қўллаш назарда тутилади.

Модулни ўқув режадаги бошқа модулар билан боғлиқлиги ва узвийлиги

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

Модулнинг олий таълимдаги ўрни

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

Модул бўйича соатлар тақсимоги

№	Модуль мавзулари	Аудитория уқув юкламаси			
		Жами	жумладан		
			Назарий	Амаий машғулот	Кўчма машғулот
1.	Физик кимёнинг замонавий тушунчалари ва асосий қонунлари.	2	2		
2.	Кимёвий жараёнларни назарий жиҳатдан бошқаришда эришилган ютуқлар.	2	2		
3.	Термодинамик потенциаллар, характеристик функциялар ва улар ўртасидаги муносабатлар	2	2		
4.	Эритмалар термодинамикаси.	4		4	
5.	Электрокимёвий жараёнлар термодинамикаси.	4		4	
6.	Кимёвий кинетика ва катализ муаммолари.	2		2	
7.	Статистик термодинамика.	2		2	
8.	Номувозанат жараёнлар термодинамикаси.	2		2	
	Жами:	20	6	14	

НАЗАРИЙ МАШҒУЛОТЛАР МАЗМУНИ

1-мавзу. Физик кимёнинг замонавий тушунчалари ва асосий қонунлари (2 соат).

1.1. Физик кимёнинг замонавий тушунчалари.

- 1.2. Тадқиқотларда замонавий физик кимёвий усуллар.
- 1.3. Квантокимёвий тасаввурларни такомиллаштириш муаммолари.

2-мавзу. Кимёвий жараёнларни назарий жиҳатдан бошқаришда эришилган ютуқлар (2 соат).

- 2.1. *Кимёвий жараённинг ўз-ўзича бориши имконияти ва йўналиши*
- 2.2. Кимёвий термодинамика.

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

- 3.1. Термодинамик потенциаллар ва характеристик функциялар, кимёвий потенциал.
- 3.2. Термодинамика қонунларини турли физик-кимёвий жараёнларга қўллаш. Фазавий мувозанатлар

АМАЛИЙ МАШҒУЛОТЛАР МАЗМУНИ

- 1-амалий машғулот. Эритмалар термодинамикаси (4 соат).**
- 2-амалий машғулот. Электрокимёвий жараёнлар термодинамикаси (4 соат).**
- 3-амалий машғулот. Кимёвий кинетика ва катализ муаммолари (2 соат).**
- 4-амалий машғулот. Статистик термодинамика (2 соат).**
- 5-амалий машғулот. Номувозанат жараёнлар термодинамикаси (2 соат).**

ЎҚИТИШ ШАКЛЛАРИ

Мазкур модул бўйича қуйидаги ўқитиш шаклларидан фойдаланилади:

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

II. МОДУЛНИ ЎҚИТИШДА ФОЙДАЛАНИЛАДИГАН ИНТЕРФАОЛ ТАЪЛИМ МЕТОДЛАРИ

Хулосалаш (Резюме, Веер) методи

Методнинг мақсади: Бу метод мураккаб, кўптармоқли, мумкин қадар, муаммоли характеридаги мавзуларни ўрганишга қаратилган. Методнинг моҳияти шундан иборатки, бунда мавзунинг турли тармоқлари бўйича бир хил ахборот берилади ва айни пайтда, уларнинг ҳар бири алоҳида аспектларда муҳокама этилади. Масалан, муаммо ижобий ва салбий томонлари, афзаллик, фазилат ва камчиликлари, фойда ва зарарлари бўйича ўрганилади. Бу интерфаол метод танқидий, таҳлилий, аниқ мантикий фикрлашни муваффақиятли ривожлантиришга ҳамда ўқувчиларнинг мустақил фикрлари, 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 тарқатма материалларни тарқатади;



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



навбатдаги босқичда барча гуруҳлар ўз тақдимотларини ўтказадилар. Шундан сўнг, тренер томонидан таҳлиллар умумлаштирилади, зарурий ахборотлар билан тўлдирилади ва мавзу яқунланади.

Намуна:

Таҳлил турларининг қиёсий таҳлили					
Тизимли таҳлил		Сюжетли таҳлил		Вазиятли таҳлил	
Афзаллиги	камчилиги	афзаллиги	камчилиги	афзаллиги	камчилиги
Муммони келиб чиқиш сабабли ва кечиш жараёнини алоқадорлиги жиҳатидан ўрганиш имкониятига эга	Алоҳида тайёргарликка эга бўлишни, кўп вақт ажратишни талаб этади	Ўз вақтида муносабат билдириш имкониятини беради	Муносабат бошқа бир сюжетга нисбатан қўлланишга яроқсиз	Вазият иштирокчиларининг (объект ва субъект) вазифаларини белгилаб олиш имконини беради	Динамик хусусиятни белгилаб олиш учун қўллаб бўлмайди
<p>Хулоса: Таҳлилнинг барча турлари ҳам ўзининг афзаллиги ва камчилиги билан бир биридан фарқланади. Лекин, улар қаторидан педагогик фаолият доирасида қарор қабул қилиш учун тизимли таҳлилдан фойдаланиш жорий камчиликларни бартараф этишга, мавжуд ресурслардан мақсадли фойдаланишда афзалликларга эгаллиги билан ажралиб туради.</p>					

“ФСМУ” методи

Технологиянинг мақсади: Мазкур технология иштирокчилардаги умумий фикрлардан хусусий хулосалар чиқариш, таққослаш, қиёслаш орқали ахборотни ўзлаштириш, хулосалаш, шунингдек, мустақил ижодий фикрлаш кўникмаларини шакллантиришга хизмат қилади. Мазкур технологиядан маъруза машғулотларида, мустақамлашда, ўтилган мавзунини сўрашда, уйга вазифа беришда ҳамда амалий машғулот натижаларини таҳлил этишда фойдаланиш тавсия этилади.

Технологияни амалга ошириш тартиби:

- қатнашчиларга мавзуга оид бўлган якуний 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 муҳитдан ажралган, у билан яхлит таъсирлашувчи, бир-бири билан ўзаро боғланган элементлар мажмуаси бўлиб, тадқиқотлар объекти саналади”.*

Топшириқ: Мазкур фикрга нисбатан муносабатингизни ФСМУ орқали таҳлил қилинг.

“Ассесмент” методи

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

Методни амалга ошириш тартиби:

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

Намуна. Ҳар бир катакдаги тўғри жавобни баҳолаш мумкин.



Тест

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



Қиёсий таҳлил

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



Тушунча таҳлили

- Механик тизим тушунчасини изоҳланг



Амалий кўникма

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 ҚОНУНЛАРИ

РЕЖА:

- 1.1. Физик кимёнинг замонавий тушунчалари.
- 1.2. Тадқиқотларда замонавий физик кимёвий усуллар.
- 1.3. Квантокимёвий тасаввурларни такомиллаштириш муаммолари.

1.1. Физик кимёнинг замонавий тушунчалари

Термодинамик система моддий борлиқнинг ҳақиқий ёки ҳаёлий чегара сирт билан ажратилган макроскопик қисмидир. Термодинамика жуда кўп заррачалардан иборат бўлган системаларни ўрганади. Алоҳида молекулалар, атомлар ёки элементар заррачаларга нисбатан термодинамикани қўллаб бўлмайди. Агар системанинг ташқи муҳит билан ҳеч қандай ўзаро таъсирланиши бўлмаса, бундай система изоляцияланган (ташқи муҳитдан ажратилган) дейилади. Агар чегарадан модда алмашилиши кузатилса, унда система очик бўлади, акс ҳолда, яъни ҳеч қандай модда чегара орқали ўтмаса, унда ёпиқ система дейилади. Изоляцияланган системадан фарқли равишда ёпиқ система ташқи муҳит билан энергия алмашилиши мумкин.

Агар система барча нуқталарда бир жинсли бўлса, уни гомоген дейилади, акс ҳолда фазалар ҳақида сўз юритилади. Бир неча фазалардан тузилган система гетероген дейилади. Системанинг бошқа қисмларидан сирт чегараси билан ажратилган гомоген системанинг бир жинсли гомоген материал қисмларнинг тўпламига фаза дейилади.

Системани тавсифловчи физикавий ва кимёвий хоссаларнинг тўплами системанинг ҳолатидир. Термодинамик система ҳолатнинг термодинамик параметрлари (T, P, V, S, U, S ва бошқалар) билан тавсифланади. Термодинамиканинг асосий қонунларини тушуниш ва талқин қилишни таъминлайдиган умумий белгиларига қараб термодинамик параметрлар синфларга бирлаштирилган. Сон қийматлари жиҳатдан доимий кимёвий таркибли системанинг 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 жиҳатидан системанинг массасига боғлиқ бўлмаган параметрлар интенсив параметрлар дейилади. Интенсив параметрларга босим, ҳарорат, электр зарядининг потенциали, солиштирма экстенсив катталиклар (модданинг бирлик миқдори учун олинган) ҳамда барча умумлашган кучлар киради. 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 ҳаттоки биттасининг ўзгариши билан боғлиқ бўлган системадаги ҳар қандай ўзгариш термодинамик жараён дейилади. Агар параметрнинг ўзгариши фақат бошланғич ва охириги ҳолатларгагина боғлиқ бўлиб, жараённинг йўлига боғлиқ бўлмаса, бундай параметр ҳолат функцияси дейилади.

Ҳарорат – термометрияда аниқланадиган объект, уни бевосита ўлчаб бўлмайди, фақат иссиқроқ ёки совуқроқ жисм ҳақида тушунча ҳосил қилиш мумкин. Ҳарорат система заррачаларининг ўртача кинетик энергияси бўлиб, жисм қанчалик иситилганлигининг ўлчовидир. Уни ҳароратга боғлиқ бўлган бошқа физикавий параметрларнинг сон қийматлари бўйича аниқланади, бу эса, юқорида таъкидлаганимиздек, эмпирик ҳарорат шкалаларини тузишнинг асоси қилиб олингандир.

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

Иш – бир системадан иккинчи системага энергия узатишнинг 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 ўлчов бирлиги калория ва ишнинг ўлчов 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 йиғиндисидан 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 микроразрачаларга тегишли бўлган бошқа турдаги энергиялардан иборатдир. Ички энергия система энергиясининг умумий захираси бўлиб, унинг таркибига тўлиқ, бир бутун системанинг кинетик энергияси ва уни ҳолатининг потенциал энергияси кирмайди. Жисм ички энергиясининг абсолют қиймати маълум эмас, уни тўғридан-тўғри ўлчаш ҳам мумкин эмас. Система энергиясини бир бутунлигича бевосита ўлчайдиган ҳеч

қандай усуллар мавжуд эмас. Аммо кимёвий термодинамикани кимёвий ходисаларни ўрганишга қўллашда система бир ҳолатдан иккинчисига ўтаётгандаги ички энергиянинг ўзгаришини билмоқ кифоядир. Иш ёки ҳар қандай кўринишдаги энергия интенсивлик ва экстенсивлик факторларининг кўпайтмаси сифатида ифодаланади.

Иссиқлик сифими – системанинг ҳароратини бир градусга кўтариш учун талаб қилинган иссиқлик миқдори бўлиб, у системага берилган иссиқликнинг ҳарорат ўзгариши нисбатига тенг. Иссиқлик сифими тушунчасининг киритилиши термодинамика тарихида энг катта ютуқлардан бири бўлган.

Босим – бирлик сирт юзасига таъсир қилувчи куч бўлиб, турли бирликларда ифодаланади: *Паскаль, н/м², бар ва мм с.м.уст.* Бунда доимо система босимининг атмосфера босими билан фарқи эмас, балки абсолют босим кўрсатилади.

Термодинамик система қандайдир бошланғич ҳолатдан чиқиб, қатор ўзгаришларга учрагандан сўнг яна аввалги ҳолатига қайтадиган жараён айланма ёки циклик жараён дейилади. Бундай жараёнда ҳар қандай ҳолат параметрларининг ўзгариши нолга тенгдир. Жараённинг бориши шароитларига қараб изобарик, изотермик, изохорик, адиабатик жараёнлар бири-бири-дан фарқланади, уларда мос равишда босим, ҳарорат, ҳажм ёки энтропиялар ўзгармас бўлади. Адиабатик шароитда система ташқи муҳит билан иссиқлик алмашмаслиги сабабли, термодинамиканинг иккинчи қонунидан энтропия-нинг ўзгармас бўлиши келиб чиқади.

Атроф муҳитда ҳеч қандай ўзгаришларсиз системанинг бошланғич ҳолатга қайтиш имкониятини берувчи жараён қайтар (мувозанат) жараён дейилади. Хоссалари (ҳарорат, босим, таркиб, электр потенциали) вақт ўтиши билан ўз-ўзидан ўзгармайдиган ва алоҳида фазаларнинг барча нуқталарида бир хил қийматга эга бўлган системанинг ҳолатлари қайтар жараёнлар термодинамикасида кўриб чиқилади. Системанинг бундай ҳолатлари мувозанат ҳолатлар дейилади. Мувозанат жараёнда система мувозанат ҳолатларнинг узлуксиз қаторидан ўтади ва квазистатик жараён деб ҳам аталади.

Ҳарорат, босим ва фазаларнинг ички таркиби тенг тақсимланмаган ва вақт ўтиши билан ўзгарувчан бўлган ҳолатлар номувозанат ҳолатлар дейилади. Улар қайтмас (номувозанат) жараёнлар термодинамикасида кўриб чиқилади ва унга термодинамиканинг асосий қонунларидан ташқари қатор қўшимча постулатлар киритилади. Жараённинг термодинамик жиҳатдан қайтар ёки қайтмаслигини кимёвий реакцияларнинг қайтарлиги ёки қайтмаслиги тушунчалари билан чалкаштирмаслик керак. Кимёда ушбу атамалар тўғри ва тесқари йўналишларда бориши мумкин бўлган ҳар қандай реакцияларга қўлланиши мумкин бўлиб, бунда системанинг бошланғич ҳолатга қайтиб келишида атроф муҳитдаги ўзгаришлар эътиборга олинмайди.

1.2. Тадқиқотларда замонавий физик кимёвий усуллар

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

Кимёвий термодинамиканинг вазифаси термодинамика қонунларини кимёвий ва физик-кимёвий ҳодисаларга 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 кўриб 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 ҳодисалари учун барча саволларга жуда ҳам ишончли жавоблар олинганлиги қайтмас жараёнларнинг замонавий чизикли термодинамикасини ишлаб чиқиш имкониятини берди. Қайтмас чизикли

жараёнлар термодинамикаси классик термодинамика билан чизиқли қонунларнинг умумлашувидир.

Термодинамика ўзининг барча жиҳатлари бўйича тўла ҳаётий фандир. Термодинамиканинг ривожланишига фалсафа ва шишасозлик санъатидан тортиб назарий механика, иссиқлик техникаси, физика ва кимё каби фанларгача таъсир кўрсатган. Термодинамика табиатнинг иккита, назарий тарзда ишлаб чиқиш мумкин бўлмай, балки инсониятнинг кўп асрлик тажрибасини умумлаштириш натижаси бўлган, умумий қонунларини қўллашга асослангандир. Ушбу қонунларнинг тўғрилиги табиатда уларни инкор этувчи жараёнларнинг йўқлиги билан тасдиқланади. Термодинамикада бораётган жараёнларнинг механизмларини, уларни келтириб чиқараётган кучларнинг табиатини билиш шарт эмас. Бунда ўрганилаётган системанинг бир ҳолатдан бошқасига ўтиш йўли эмас, балки бошланғич ва охириги ҳолатларигина аҳамиятлидир. Шунинг учун классик термодинамикада жараёнларнинг тезликлари ўрганилмайди ва уни кимёвий кинетикага қўллаб бўлмайди. Термодинамиканинг бундай чегараланганлиги, вақт ўтиши билан, албатта, йўқотилади. Ҳозирги кунлардаёқ қайтмас жараёнлар термодинамикаси тезлик билан ривожланаётган соҳа бўлиб, кинетик масалаларни термодинамик нуқтаи назардан кўриб чиқмоқда.

Термодинамиканинг ривожланиш босқичларини билмасдан туриб, унинг ҳозирги замондаги ҳолатини ўзлаштириш жуда мураккабдир. Термодинамикани ўрганиш 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 чалғиши мумкин. Фанга “термодинамика”нинг ўрнига “термостатика” атамасини киритиш таклифлари ҳам бўлган, лекин ушбу таклифлар қабул қилинмасдан қолиб кетди. Бу ерда “динамика” сўзи ҳаракатдаги системаларни ўрганишни 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 кўрсатади. Бундан ташқари, термодинамика жараённинг йўналишини, бориш-бормаслигини ҳам кўрсатиб беради.

Ҳароратни тушуниш манбаи – иссиқликни “сезиш”дир. Иссиқликни “сезиш” орқали аниқлаш одамни алдаб қўйиши мумкин, деган фикрлар нотўғри эканлигини қуйидаги тажрибадан билишимиз мумкин. Бир қўлимизни иссиқ сувли, иккинчисини совуқ сувли идишга тикайлик, сўнгра иккала қўлимизни иссиқ ва совуқ сувлар аралаштириб юборилган идишга тикайлик. Биринчи

қўлимиз 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 қўйилганлигини шундай катта олим ҳам назарга олмаган экан. Учта идишдаги сув билан ўтказилган тажрибада иккала қўлимизда, албатта, турлича иссиқлик туйғулари бўлади. Лекин ҳароратни ўлчаш ёки у ҳақида фикр юритиш учун тажрибани бундай ўтказиш мутлақо нотўғридир. Мазкур тажрибанинг хатоси нимада? Ҳароратни термометр ёрдамида ўлчаганимизда ҳам термометрдаги суюқлик ҳаракатдан тўхтагунча кутиб туришимиз шарт. Шунда иккала термометр ҳам учинчи идишдаги сувнинг ҳароратини бир хилда кўрсатади. Термометрда ҳароратни ўлчаётганимизда қўллашимиз зарур бўлган тартибни қўлимиз орқали тажриба қилаётганимизда 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 ўйлаб топилмагани сабабли, бир ҳароратни иккинчисига солиштириш услубидан фойдаланилган. Кейинроқ Г. Галилей шогирдлари билан биргаликда ҳозирги термометрларга ўхшаш термометрни яратди ва термометрик шкала тузиш учун иккита доимий нуқталарни таклиф этди: қуйи нуқта сифатида қорнинг ва юқори нуқта сифатида хайвонлар танасининг ҳароратларини. Фаренгейт томонидан киритилган термометрда (1714) қуйи нуқта сифатида муз, туз ва новшадилларнинг аралашмаси олинган ва ушбу ҳарорат сунъий равишда эришиш мумкин бўлган энг қуйи ҳарорат, деб ҳисобланган ва ноль сифатида қабул қилинган. Юқори доимий нуқта сифатида одам танасининг ҳарорати олинган бўлиб, уни Фаренгейт 12 деб белгилади. Иккита доимий нуқталар оралиғи 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 кўпайтирилган. Шундан сўнг, янги шкала бўйича сувнинг музлаш 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 қўллаб, термометрик модданинг ҳажми юздан бир қисмга ошишини [ушбу модда суюқланаётган муз 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 кўрсатди. Демак, термометрик шкалани тузишнинг принципи бир хил бўлган тақдирда ҳам ҳароратнинг сон қиймати термометрик моддага боғлиқ. Фақат газ термометрларининг кўрсатиши газнинг табиатига деярли боғлиқ эмас.

Ҳозирги термометрларнинг кўпида термометрик суюқлик сифатида симоб ишлатилади. Шкала нормал босимдаги сувнинг музлаш ва қайнаш

хароратлари бўйича белгиланади. Фаренгейтнинг замонавий термометрларида одам танасининг ҳарорати (оғизда ўлчанган) 96° ни эмас, балки $98,6^{\circ}$ ни ташкил қилади. Илмий тадқиқотларда ишлатилаётган замонавий термометр швед олими Цельсий (1742) томонидан яратилган. Унда доимий нуқталар сифатида 1 атм босим остидаги сувнинг музлаш (0°) ва қайнаш (100°) ҳароратлари олинган. Шунинг учун эски халқаро шкала – Цельсий шкаласи юз градусли шкала дейилади. Ҳозирги кунда иккинчи ҳароратлар шкаласи ҳам амалиётда қўлланилади: 1954 йилда таклиф қилинган ҳароратларнинг абсолют термодинамик шкаласи бўйича асосий репер (таянч) нуқта сифатида сувнинг учламчи нуқтаси олинган ва у аниқ $273,1600\text{K}$ га тенг деб белгиланган. Шундай қилиб, замонавий ҳарорат шкаласи битта доимий нуқтага асосланган (иккинчи нуқта абсолют нолдир). Биргина репер нуқтага 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 нуқтасигача бўлган ҳароратлар интервалининг $1/273,15$ қисмини ташкил қилади. Энг янги тадқиқотларнинг кўрсатишича, ҳароратларнинг абсолют термодинамик шкаласи бўйича сувнинг нормал қайнаш ҳарорати $373,148\text{K}$ га, Цельсий шкаласининг ноль нуқтаси билан сувнинг нормал қайнаш 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 бири-бири билан мос келишини кўрсатиб бериш мумкин. Демак, идеал газларнинг ҳоссаларига боғламаган ҳолда, улар асосидаги ҳарорат шкаласидан фойдаланиш мумкин.

Ҳозир қўлланилаётган термометрларни сошлаш стандарт газ термометрлари ёрдамида амалга оширилади, чунки водород ва гелий газлари кенг ҳароратлар оралиғида идеал газ қонунларига бўйсинади. Бу иккита ҳароратлар шкаласи бир-биридан мустақил равишда аниқланган бўлиб, 1 атм босим остидаги музнинг суюқланиш ва сувнинг қайнаш ҳароратлари оралиғида Кельвин шкаласидаги TK 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 $V = V_0 (1 + \alpha t)$ тенгламасига эквивалентдир (бу тенгламада $\alpha = 1/273$). Термометрик модда сифатида идеал газларни қўллаб, термометрик шкалани тузиш имконияти бўлганлигининг аҳамияти жуда каттадир. Аслида идеал газларнинг қонунларидан абсолют ноль ҳароратнинг мавжудлиги ҳақидаги тушунча пайдо бўлган, бу эса абсолют ҳарорат ҳақидаги тушунчанинг киритилишига олиб келган. Гей-Люссак газларнинг термик кенгайиш қонунини очаётганда ҳароратни ўлчашда Цельсий шкалани симоб термометридан фойдаланган. Юқори ҳароратларда симоб ва газ термометрларининг кўрсаткичлари орасидаги фарқ ортиб, Гей-Люссак қонуни тобора тахминий бўлиб боради.

Термометрнинг яратилиши термик мувозанат ҳақидаги қонуннинг кашф қилинишига олиб келди. Термик мувозанат ҳақидаги қонун термодинамиканинг нолинчи қонунидир. Ҳароратни термометрлар ёрдамида ўлчаш ушбу қонуннинг қўлланишига бир мисолдир.

Термометрик параметр сифатида ҳароратга боғлиқ бўлган ҳар қандай физикавий катталиқ олинмайди. Бунинг учун танланган функция узлуксиз, олинган натижалар қайта такрорланувчан ва ўлчаш учун қулай бўлиши керак. Бундай функциялар сифатида доимий босимдаги жисмнинг ҳажми, доимий ҳажмдаги жисмнинг босими, электр ўтказувчанлик, термоэлектр юритувчи куч каби параметрлар олинади. Доимий ҳароратнинг эталони, яъни репер нуқталар сифатида фазавий ўтиш ҳароратларидан фойдаланилади. Ҳароратларнинг ҳар қандай эмпирик шкаласини тузиш учун қуйидаги шартлардан фойдаланилади: градуснинг ўлчами иккита репер ҳарорат нуқталари орасидаги фарқнинг қиймати бўйича танланади; эмпирик шкалаларда ноль ҳароратнинг ҳолати ихтиёрийдир; ушбу ҳароратлар интервалида термометрик функция чизиқли деб қабул қилинади. Аммо термометрик функцияларнинг кўпчилиги чизиқли эмас, шу сабабли назарий термодинамикада ҳароратларнинг эмпирик шкаласи қўлланилмайди.

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

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

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 чизиқсиз 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 ўтиш репер нуқталарининг абсолют ҳароратларини ўрнатиш учунгина ўтказилади. 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 қийматини тажрибавий аниқлаш хатолиги билан боғлиқ. Бундай тажрибаларнинг аниқлиги узлуксиз ортиб бормоқда, бу эса ўлчанаётган ҳароратларнинг қийматига доимо аниқлик киритиб боришни талаб қилади. Репер ҳароратлари сон қийматларининг бундай ўзгарувчанлигини олдини олиш учун репер нуқталардан бирининг қийматини доимий деб қабул қилишга қарор қилинди. Бундай нуқта сифатида сувнинг учламчи нуқтаси ҳароратидан фойдаланилди. Газ термометри билан ишлаш аниқлиги ортиб боришига қараб бошқа барча репер нуқталари ҳароратларининг сон қийматлари узлуксиз ўзгартирилмоқда. 1968 йилда ҳароратларнинг эталон нуқталари сифатида водороднинг учламчи

нуқтасидан бошлаб олтиннинг суёқланиш ҳароратигача бўлган ораликни ўз ичига олувчи ўн иккита бошқа репер нуқталаридан фойдаланиш тавсия қилинган.

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 кўриниши белгилайди. Ҳозирги кунда жуда кўп, турли кўринишдаги ҳолат тенгламалари қўлланилади. Газлар учун (I.1) тенглама бошланғичдир.

1.3. Квантокимёвий тасаввурларни такомиллаштириш муаммолари.

Системанинг барча термодинамик параметрларини ўзаро боғлаб турувчи биргина умумий дифференциал тенгламадан келиб чиқадиган натижалар таҳлили 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 киритишимиз шарт. Буни термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонунлари ёрдамида амалга оширишимиз мумкин. Назарияни тузиш учун термодинамиканинг қонунларидан ташқари, кўшимча исботларсиз, априори равишда қабул қилинадиган қатор фаразлардан фойдаланилади. Авваламбор системанинг термодинамик мувозанати ҳақидаги постулат киритилади. Ушбу постулат бўйича системанинг ташқи параметрлари вақт ўтиши билан ўзгармаса, мувозанат ўз-ўзидан бузилмайдиган ҳолатга келади. Ушбу ҳолатни стационар (вақтга боғлиқ бўлмаган, лекин номувозанат) дейилади. Классик термодинамика фақат мувозанат ҳолатидаги системаларни ўрганади. 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 кучлари ўзаро тенг бўлади. Ушбу постулат бўйича ҳароратни иссиқлик алмашилиш жараёнлари учун умумлашган куч сифатида киритишимиз мумкин. Ниҳоят, ўрганилаётган системанинг барча хоссалари ташқи параметрлар, ҳарорат ва система таркибининг бир қийматли функциясидир.

Системанинг асосий параметрлари бевосита тажрибада аниқланадиган параметрлардир. Булар босим (бирлик юзага таъсир қилувчи куч), ҳарорат (системадаги молекулалар иссиқлик ҳаракати жадаллигининг ўлчови) ва моляр ҳажмлар ҳамда чин эритмаларда асосий параметрларга концентрация ҳам киради. Қолган параметрлар асосий параметрларнинг функциялари ҳисобланади. Системанинг параметрлари ҳолат тенгламалари орқали ўзаро боғланган бўлиб, физикавий кимёнинг асосий вазифаларидан бири системанинг ҳолат тенгламаларини топишдан иборатдир. Ушбу муаммо ҳал бўлганда эди, ҳар қандай системани термодинамик ифодалаш масаласи ечилган бўларди. Системанинг ҳолат тенгламасини келтириб чиқариш учун уни ташкил қилган

заррачалар орасидаги ўзаро таъсир кучларини билиш шартдир. Ҳозирча ҳолат тенгламасининг аниқ кўриниши 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 йўл билан келганига боғлиқ бўлмаганлиги сабабли, ушбу катталикларнинг чексиз кичик ўзгариши dz тўлиқ дифференциалдир (қолган иккита параметрларнинг чексиз кичик ўзгаришлари бўйича). Ушбу хусусият термодинамикага тўлиқ дифференциаллар хоссаларига асосланган математик аппаратни беради. Тўлиқ дифференциалларнинг кейинги муҳокамаларда кенг ишлатиладиган айрим хос-саларини кўриб чиқамиз. Қуйидаги

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

функция тўлиқ дифференциал бўлсин. Унда

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

бўлади. (I.4) дан $A = (\partial z / \partial x)_y$ ва $B = (\partial z / \partial y)_x$ ёки $(\partial A / \partial y)_x = \partial^2 z / \partial x \partial y$ ва $(\partial B / \partial x)_y = \partial^2 z / \partial y \partial x$.

Ҳосиланинг қиймати дифференциаллаш тартибига боғлиқ бўлмаганлиги сабабли

$$(\partial A / \partial y)_x = (\partial B / \partial x)_y \quad (I.5)$$

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

$$(\partial z / \partial x)_y (dx)_z + (\partial z / \partial y)_x (dy)_z = 0 \quad (I.6)$$

ёки dy га бўлиб юборсак

$$(\partial z / \partial x)_y (\partial x / \partial y)_z + (\partial z / \partial y)_x = 0, \quad \text{бундан} \quad -(\partial z / \partial y)_x = (\partial z / \partial x)_y (\partial x / \partial y)_z$$

Юқоридагини $(\partial y / \partial z)_x$ га кўпайтирсак

$$(\partial z / \partial x)_y (\partial y / \partial z)_x (\partial x / \partial y)_z = -1 \quad (I.7)$$

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

$$\int_1^2 dz = z_2 - z_1 = f(x_2, y_2) - f(x_1, y_1) \quad (I.8)$$

ҳам ишлатилади, яъни (I.8) даги интеграл жараён бораётган йўлга боғлиқ бўлмасдан, системанинг фақат бошланғич ва охириги ҳолатлари билан белгиланади. Бунинг аксини ҳам кўрсатиш осон. Агар интегралнинг қиймати йўлга боғлиқ бўлмаса, у ҳолда интеграл остидаги катталик тўлиқ дифференциал бўлади. (I.8) тенгламадан $\oint dz = 0$ эканлиги келиб чиқади, яъни тўлиқ дифференциалдан ёпиқ айлана бўйича олинган интеграл нолга тенгдир. Барча мана шу хоссалар термодинамик системаларнинг параметрларига тавсифли бўлиб, келгусида қўлланилади.

Назорат саволлари:

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

5. Ички энергия деганда нимани тушунаси ?
6. Термодинамиканинг нолинчи қонуни тушунтиринг.
7. Термодинамиканинг биринчи қонуни нимани ўргатади? Унинг қандай таърифлари бор?
8. Система ҳолатининг чексиз кичик ўзгаришлари ва охириги ўзгариши учун термодинамика 1-қонунининг ифодаларини келтиринг.
9. Изоляцияланган системада водороднинг ёниш реакцияси натижасида суюқ сув ҳосил бўлсин. Системанинг ички энергияси ва энтальпияси қандай ўзгаради?
10. Термодинамиканинг 1-қонунига биноан иссиқлик жараённинг функцияси. Гесс қонуни эса кимёвий реакциянинг иссиқлик эффекти жараённинг йўлига боғлиқ эмас, дейди. Ушбу қарама-қаршиликни тушунтиринг.
11. Берилган термодинамик системанинг энтальпияси ва ички энергияси қандай муносабатда эканлигини кўрсатувчи формулани ёзинг. Кимёвий реакция учун бу муносабат қандай бўлади?
12. Индивидуал модданинг ички энергияси ёки энтальпияси ҳароратдан қандай боғланган? Ушбу боғланишларнинг математик ифодасини ёзинг.
13. Идеал газ учун C_p ва C_v орасидаги боғланиш қандай?
14. Ҳолат тенгламалари деганда нимани тушунаси ?
15. Термик коэффициентларнинг маъноси нима?
16. Калорик коэффициентлар нимани тушунтиради?
17. Термик ва калорик коэффициентлар орасида қандай боғлиқлик бор?

2-МАВЗУ. КИМЁВИЙ ЖАРАЁНЛАРНИ НАЗАРИЙ ЖИҲАТДАН БОШҚАРИШДА ЭРИШИЛГАН ЮТУҚЛАР

РЕЖА:

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

Табиатда ўз-ўзидан боровчи жараёнларнинг йўналиши қонуниятларини термодинамиканинг иккинчи қонуни кўрсатиб беради. Термодинамиканинг биринчи қонуни системада турли энергияларнинг эквивалентлигини ҳамда система қабул қилаётган ёки бераётган иссиқлик, бажарилаётган иш ва ички энергиянинг ўзгариши орасидаги боғланишларни кўрсатиб, ҳар қандай жараёнларнинг энергетик балансини ўрнатсада, бу жараёнларнинг ўз-ўзидан бориши мумкинлиги ва йўналиши ҳақида ҳеч қандай маълумот бермайди. Термодинамиканинг биринчи қонунига биноан иссиқликнинг иссиқ жисмдан совуқ жисмга ва аксинча ўтиш имконияти бир хилдир. Аммо табиатда ҳақиқатдан ҳам боровчи реал жараёнлар маълум йўналишга эга эканлиги бизларга аён. Масалан, иссиқлик иссиқ жисмдан совуққа ўз-ўзидан ўтади, суюқлик баландликдан қуйига оқади, газ юқорироқ босимдан камроққа ўтади, системада доимо концентрацияларнинг тенглашиши (диффузия) кузатилади ва

етарли даражадаги катта системаларда¹ борувчи реал жараёнларда ҳеч қачон тескари жараён ўз-ўзидан бормайди. Барча реал жараёнлар номувозанат (қайтмас)дир. Улар юқори, айрим ҳолларда катта тезликларда боради, бунда номувозанат ҳолатдаги система ўзгариб бориб, мувозанатга яқинлашади. Мувозанат ҳолатда жараён тўхтади. Ҳамма номувозанат жараёнлар мувозанатга эришиш йўналишида ўз-ўзича, яъни ташқи кучлар таъсирисиз боради. Тескари йўналишдаги жараёнлар системани мувозанатдан узоклаштиради ва уларнинг ташқи кучлар таъсирисиз бориши мумкин эмаслиги аниқ. Системани мувозанат ҳолатга яқинлаштирадиган ва атроф муҳитнинг таъсирисиз борадиган жараёнлар ўз-ўзидан борувчи, табиий ёки мусбат жараёнлар дейилади. Ташқи таъсирларсиз ўз-ўзидан бора олмайдиган жараёнлар, табиий бўлмаган ёки манфий жараёнлар дейилади. Изоляцияланган системаларда, ташқи таъсирлар умуман кўзда тутилмаганлиги сабабли, фақат ўз-ўзидан борувчи (мусбат) жараёнлар кузатилади.

Жараёнлар қайтар ва қайтмас 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 қайтиб келса, бундай жараён қайтар жараён дейилади. Жараён содир бўлгандан кейин системани ва атроф муҳитни бир вақтнинг ўзида аввалги ҳолатига қайтариш мумкин бўлмаган жараёнлар қайтмас дейилади. Қайтмас жараёнда системани аввалги ҳолатга қайтариш мумкин, лекин атроф муҳитда қандайдир ўзгаришлар қолади (масалан, атроф муҳитда жисмларнинг энергияси ўзгаради).

Жараённинг қайтар ёки қайтмаслиги ушбу жараённи ўтказиш шароитлари ва усуллари билан белгиланади. Масалан, идишнинг бир қисмига маълум миқдорда газ юборилган, иккинчи қисмида эса, юқори вакуум ҳосил қилинган бўлсин. Тўсиқни бир онда олиб ташласак, газ “бўшлиққа” кенгаяди. Ушбу жараён қайтмас, 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 қайтар олиб бориш мумкин: агар газни поршень тагига жойлаб, поршенга берилган босимни камайтириш йўли билан газни кенгайтирсак ва бунда ҳар бир ондаги поршенга берилаётган ташқи босим газнинг босимидан чексиз кичик миқдорга кичик бўлсин. Агар поршень инерцияга эга бўлмаса ва ишқаланишсиз ҳаракатланса, жараён қайтар бўлади. Поршень ҳаракатланаётганда кенгаётган газ маълум иш бажаради. Агар ушбу ишни йиғилса (масалан, пружина сиқилса), унда йиғилган энергия тескари жараёнга (газни сиқишга) аниқ етиши керак. Қайтар жараёнда бажарилаётган иш энг катта бўлади ва у максимал иш дейилади.

Шундай қилиб, қайтар жараённи тескари йўналишда боришга мажбур қилиш мумкин, бунда қандайдир мустақил ўзгарувчини (масалан, босимни) чексиз кичик қийматга ўзгартирилади. Қайтар жараёнлар реал жараёнларнинг идеаллаштирилишидир. Амалда унга яқинлашиш 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 фақат қайтар жараёнда ҳосил бўлади. Бунинг маъноси шуки, система қанчалик мувозанатга яқин бўлса, шунчалик катта иш олиш мумкин. Бунда ушбу ўзгариш қанчалик қайтарликка яқин бўлса, иш шунчалик секин ишлаб чиқилади, чунки қайтар кенгайиш чексиз секин боради, лекин максимал миқдорда иш бажарилади.

Агар иссиқ ва совуқ жисмлар туташтирилса, унда иссиқлик иссиқ жисмдан совуққа ўтади. Ушбу жараён термик мувозанат ўрнатилгунча, яъни иккала жисм ҳароратлари тенглашгунча боради ва у қайтмасдир. Водород билан кислород орасидаги кимёвий реакция, уни оддий усулда, масалан, аралашмани учқун билан портлатиш йўли билан ўтказилса, қайтмас бўлади. Аммо ушбу реакция қайтар ишлайдиган электрокимёвий элементда олиб борилса, қайтар бўлади.

Айрим жараёнлар ҳақиқий қайтмас бўлади. Уларни ҳеч қандай йўл билан қайтар ўтказиш мумкин эмас. Бу шундай жараёнларки, уларнинг боришида бирдан-бир натижа ишнинг иссиқликка айланишидир: каттиқ сиртларнинг механик ишқаланиши, суюқлик ва газлардаги ички ишқаланиш, иссиқлик ўтказувчанлик ва бошқалар.

Ҳар қандай қайтмас жараёнларда системадаги босим, ҳарорат, концентрация ва бошқа интенсив параметрларнинг тенглашуви содир бўлади, яъни энергия ва модда тенгроқ тақсимланишга интилади. Бундай жараёнлар энергиянинг диссипацияси, яъни энергиянинг сочилиши дейилади.

Ўз-ўзидан борувчи қайтмас жараёнлар системани мувозанат ҳолатига яқинлаштириш йўналишида боради. Бундан ташқари, ушбу жараёнлар иссиқлик узатилиши ёки молекулаларнинг тартибсиз ҳаракати билан боғлиқ. Мураккаб жараёнда битта босқич қайтмас бўлса, бутун жараён ҳам қайтмас бўлади. Реал жараёнларда бундай босқичлар ишқаланиш, иссиқлик узатиш ёки масса узатиш (диффузия, конвекция) жараёнларидир. Уларнинг натижасида реал жараёнлар қайтмас бўлади.

2.2. Кимёвий термодинамика.

Жараёнларнинг йўналиши ва бориш чегараларини аниқлаш учун термодинамиканинг биринчи қонуни етарли эмаслиги ҳақидаги хулоса термодинамиканинг иккинчи қонунини ўрнатишга олиб келди. Термодинамиканинг иккинчи қонуни табиатнинг умумий қонунидир ва у биринчи қонунга ўхшаб 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 кўрсатади. Термодинамиканинг иккинчи қонунидан фойдаланиб, бирор

жараённи 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 кўп сонли заррачалардан иборат, яъни статистика қонунларига бўйсинувчи, системаларгагина тадбиқ қилиниши мумкин. Жуда кўп молекулалардан иборат термодинамик система учун термодинамиканинг иккинчи қонуни ишончлидир. Аммо у кам сонли заррачалардан иборат системаларга қўлланганда ўзининг маъносини йўқотади. Бундай системаларда термодинамиканинг иккинчи қонунига зид бўлган жараёнлар тажрибада кузатилади. Ҳақиқатдан ҳам, молекулаларнинг иссиқлик таъсиридаги хаотик ҳаракати натижасида, уларнинг жуда кичик ҳажмдаги сони доимо ўзгариб туради. Бундай “тасодифий” ўзгаришлар натижасида системанинг зичлиги ўзгаради – флуктуациялар кузатилади. Термодинамик системаларда (макросистемаларда) флуктуацияларнинг деярли таъсири йўқ ва улар ҳеч қандай роль ўйнамайди. Термодинамиканинг иккинчи қонуни статистик термодинамикада тўлароқ физикавий нуқтаи назардан тушунтирилади. У статистик термодинамика постулотларидан келтириб чиқарилиши мумкин.

Термодинамика иккинчи қонунининг умумий таърифлари Карно ва Клаузиуснинг тадқиқотларида берилган. XIX асрнинг ўртасида Клаузиус, Максвелл ва Кельвинлар ушбу қонуннинг оламшумул аҳамиятини кўрсатдилар. Термодинамиканинг иккинчи қонунига яқин фикрларни биринчи бор М.В.Ломоносов айтиб ўтган. XIX асрнинг охирида Максвелл, Больцман ва Гиббслар термодинамика иккинчи қонунининг статистик хусусиятини ўрнатдилар ва статистик механикага асос солдилар. Термодинамиканинг иккинчи қонунини асослаш двигателларнинг сифатини яхшилашга қаратилган уринишлар билан ҳам боғлиқ. Абадий двигателни қуриш мумкин эмаслиги аниқ бўлгандан сўнг, 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 нуқтаи назаридан бундай двигателни қуриш мумкин. Бу ғоя амалга ошишининг аҳамияти абадий двигатель яратиш билан баробар бўлар эди. Ҳақиқатдан ҳам, одамзот океан сувларида, атмосферада ва ер қобиғида мужассамлашган иссиқлик энергиясининг чексиз захираларини ишга айлантириш имкониятига эга бўлганда эди, бу абадий двигатель қуриш билан тенг аҳамиятли бўларди. Масалан, океанларнинг сувларини $0,01$ даражага совутиш ҳисобига Ер шаригаги саноат корхоналарини 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 қандайдир умумий қонуни борлиги ва у иккинчи тур абадий двигателни яратишга тўсқинлик қилаётгани 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 қўшимча энергия сарф қилмай туриб, фақат атрофдаги муҳитнинг иссиқлиги ҳисобига иш бажарувчи машинанинг бўлиши мумкин эмас (Оствальд таърифи).

Умумий таърифдан қуйидаги хулоса келиб чиқади:

–иссиқлик камроқ қиздирилган жисмдан кўпроқ қиздирилган жисмга ўз-ўзича ўта олмайди ёки қандайдир миқдордаги ишни иссиқликка айлантirmай туриб, иссиқликни совуқроқ жисмдан иссиқроқ жисмга ўтказиш учун циклик жараёндан фойдаланиб бўлмайди.

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

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

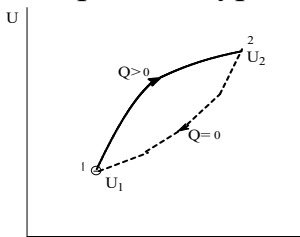
Термодинамика иккинчи қонунининг юқоридаги уччала таърифи эквивалентдир, улардан қатор хулосалар келиб чиқади. Масалан, изотермик циклнинг иши нолга тенгдир, акс ҳолда ушбу жисмнинг иссиқлигини ишга айлантirmай туриб, яъни иккинчи тур абадий двигатель қуриш мумкин бўлиб қолади. Термодинамиканинг биринчи қонуни икки хил маъноли таърифларга эга бўлса, яъни “ҳеч нарсадан иш пайдо бўла олмайди” ва “иш ҳеч қандай изсиз йўқолиб кетмайди”, термодинамика иккинчи қонунининг таърифлари биргина маънога эга: “резервуар иссиқлигини ишга тўлиқ айлантirmай бўлмайди”. Тескари таъкидлаш нотўғри, чунки ишни тўлиқ равишда иссиқликка айлантirmай бўлади. Бу хулоса иссиқлик энергиясининг ўзига хослигидан келиб чиқади, яъни у заррачаларнинг хаотик ҳаракатининг маҳсулидир. Энергиянинг бошқа турлари эса (масалан, электр, ёруғлик) заррачаларнинг тартибли ҳаракати билан боғлиқ. Иссиқлик энергияси энергиянинг энг кам самарага эга кўриниши эканлиги табиийдир. Худди шунинг учун энергиянинг барча турлари тўлиқлигича иссиқлик энергиясига айланиши мумкин (тартибли ҳаракатдан эҳтимоли юқорироқ бўлган хаотик ҳаракатга). Иссиқлик эса энергиянинг самаралироқ турларига тўлиқ ўта олмайди, чунки бундай ўтиш хаотикдан тартибли ҳаракатга ўз-ўзидан ўтиш каби эҳтимоли бўлмаган ҳолга, яъни системанинг эҳтимоли кўпроқ ҳолатдан эҳтимоли камроқ ҳолатга ўз-ўзидан ўтишига мос келар эди. Умуман олганда, термодинамиканинг иккинчи қонуни айнан системанинг у ёки бу ҳолатининг эҳтимоллиги билан боғлиқдир. Термодинамиканинг иккинчи қонунини, юқорида таъкидланганидек, турли кўринишдаги энергияларнинг иссиқлик энергиясига секин-аста ўтиши кузатиловчи энергиянинг сочилиш қонуни, деб ҳам таърифлашимиз мумкин. Термодинамика иккинчи қонунининг ушбу таърифидан нотўғри хулосаларга келиш ҳам мумкин, масалан, термодинамиканинг иккинчи қонунини чексиз

системаларга қўллаганда. Бутун оламни ёки бирор сайёрани чегараланган термодинамик система деб қабул қилиш ва унга термодинамиканинг иккинчи қонунини қўллаш нотўғри бўлади, чунки энергиянинг иссиқликка тўлиқ айланиши ва иссиқликнинг ўз-ўзидан ишга айлана олмагани сабабли, оламда ҳаракат тўхтайдди, ҳарорат ошиб кетиб иссиқлик ҳалокатига олиб келади, деган нотўғри фикрлар туғилади.

Термодинамика иккинчи қонунидан термодинамик системаларда янги ҳолат функциясининг мавжудлиги келиб чиқади. Термодинамик жараёнларнинг таҳлили уларни тўлиқ ифодалаш учун термодинамиканинг биринчи қонуни кифоя эмаслигини кўрсатди (биринчи қонунга кўра энергиянинг сақланиш қонунига бўйсинган жараёнларгина бориши мумкин). Аммо тажриба кўрситишича, биринчи қонунга бўйсунган ва $\Delta U = Q - W$ тенгламага риоя қилган айрим жараёнлар амалда бормайди. Бу эса, системада қандайдир ноъмалум функция ёки ҳолат параметрининг мавжудлиги ҳақидаги хулосага олиб келди. Ушбу параметрнинг қиймати биринчи қонунга биноан амалга оширилиши мумкин бўлган турли жараёнлар учун бир хил эмас, бу эса жараёнларнинг тенг қийматга эга эмаслигини кўрсатади. Янги функция Клаузиус томонидан энтропия S деб аталди.

Аслида термодинамиканинг иккинчи қонуни иссиқлик машиналари учун таърифланган ва уларнинг ишида ушбу қонун айниқса яққол кўринади. Шу сабабдан ҳозир ҳам термодинамика иккинчи қонунини қараб чиқиш иссиқлик машиналарини таҳлил қилишдан бошланади (Карно цикли). Бу эса, иккинчи қонун фақат иссиқлик машиналари ишини ифодалайдиган хусусий қонуният деган фикр туғдиради. Аслида эса, бу табиатнинг умумий қонуни бўлиб, энергиянинг сақланиш қонунидан кейинги фундаментал қонундир.

Каратеодори принципи ва энтропия. Термодинамиканинг иккинчи қонунини иссиқлик машиналарини таҳлил қилмасдан ҳам чиқариш мумкин. Термодинамик системада янги ҳолат функцияси борлигини Каратеодори принципи (айрим ҳолатларга адиабатик етиша олмаслик) яхши тушунтиради. Қуйидаги жараённи кўриб чиқамиз.



Жараён йўли

1.1-расм. Каратеодори принципини келтириб чиқариш.

$$Q = \Delta U + W_1 \quad (I.125) \quad O = -\Delta U + W_2 \quad (I.126)$$

Булардан айланма жараён учун: $Q = (W_1 + W_2)$ (I.127)

Кўрилаётган жараёнда иссиқлик ютилаётгани учун ($Q > 0$), циклик жараёндаги умумий иш нолдан катта $(W_1 + W_2) > 0$ (I.128) бўлади.

Шундай қилиб, циклик жараённинг натижаси: система бошланғич 1-ҳолатга қайтди ва система ютган иссиқликнинг ҳаммаси тўлиқ ишга айланди. Бу эса термодинамика иккинчи қонунининг Томсон таърифига қарама-қаршидир (иссиқликнинг ҳаммаси ишга айланиши мумкин эмас). Демак, термодинамик системанинг хоҳлаган ҳолати яқинида шундай бошқа ҳолатлар бўладики, уларга адиабатик йўл билан, яъни иссиқлик узатмасдан ўтиб бўлмайди.

Каратеодори принциpidан фақат янги ҳолат функцияси борлиги эмас, балки бу функциянинг иссиқлик билан боғлиқлиги ҳам келиб чиқади. Ҳақиқатдан ҳам, агар система 1-ҳолатдан 2-ҳолатга иссиқлик ютиш билан ўтган бўлса, нима учун бошланғич ҳолатга иссиқлик алмашмасдан кела олмайди? Иссиқлик ҳолат функцияси эмас, балки у энергия узатишнинг хилидир. Системага иссиқлик кўринишидаги маълум миқдордаги энергия узатилган бўлса, унда системадан худди шу миқдордаги энергияни иш кўринишида олиш ва шу билан системани аввалги ҳолатига келтириш мумкиндек туюлади. Аммо Каратеодори принципи бунинг мумкин эмаслигини, яъни Томсон таърифига зид жараённи содир бўла олмаслигини кўрсатади. Демак, иссиқликнинг ўзи ҳолат функцияси бўлмаса ҳам, системага берилган иссиқлик ҳолат функциясини, яъни энтропияни ўзгартиради. Энтропияни эса системага иссиқлик узатмасдан туриб аввалги қийматига келтириб бўлмайди. Бундан энтропиянинг ўзгариши системага берилаётган иссиқликнинг функцияси эканлиги $\Delta S = f(Q)$ келиб чиқади.

Карно цикли ва энтропия. Юқорида таъкидланганидек, термодинамик жараёнларни тўлиқ тушунтириш учун энергиянинг сақланиш қонуни кифоя қилмайди. Тажриба кўрсатишича, термодинамиканинг 1-қонунига бўйсунган айрим жараёнларни амалга ошириб бўлмайди. Бунинг сабаби системада яна қандайдир ҳолат параметрларининг мавжудлиги бўлиши мумкин. Клаузиус бу янги функцияни S энтропия деб атади. Термодинамиканинг 2-қонуни ва энтропия тушунчаси иссиқлик машиналарининг ишини таҳлил қилишда яққол кўринади, шунинг учун бу қонун авваламбор иссиқлик машиналарига тааллуқли бўлган (Карно цикли). Лекин термодинамиканинг 2-қонуни табиатнинг умумий қонуни эканлигини яна бир бор таъкидлаб ўтамиз. Уни иссиқлик машиналарининг таҳлилидан холи равишда ҳам келтириб чиқариш мумкинлигини Каратеодори принциpidа кўрдик. Аммо Карно циклининг таҳлили бизга термодинамика 2-қонунининг аналитик ифодасини беради ва энтропия тушунчасининг туб маъносини англашга олиб келади.

Термодинамика 2-қонунининг ўрганилиши энг мураккаб бўлган қонунларга киритилишининг қатор сабаблари мавжуд. Улардан биринчиси шундан иборатки, термодинамиканинг 2-қонунини аввал очиш ва қандайдир мулоҳаза юритиш, яъни иссиқлик машиналарининг хоссалари ҳақидаги постулат кўринишида таърифлаш ва ундан хулоса сифатида янги ҳолат функцияси – S энтропиянинг мавжудлигини келтириб чиқариш керак эди. Бундай постулат сифатида юқорида келтирилган таърифлар хизмат қилади. Аммо ушбу таърифларнинг ҳеч бирида энтропия ҳақида бирон сўз йўқ. Термодинамика иккинчи қонуни туб маъносининг, яъни янги ҳолат

функциясининг фанга киритилиши бошланғич постулатдан анча узун мулоҳазалар юритиш орқали амалга оширилади. Постулатнинг ўзидан эса янги ҳолат функциясининг мавжудлиги ҳақида хулоса чиқариб бўлмайди. Бундан ташқари, биринчи қарашда бир-бирига умуман ўхшамаган қатор таъкидлашлар борки, уларнинг ҳаммаси ўзаро эквивалент бўлиб, термодинамика иккинчи қонунининг таърифи бўла олади. Бундай ҳолат келиб чиқишинининг сабаби, ҳақиқатда ҳам бошланғич постулатларга нисбатан улардан келиб чиқадиган

$$\delta Q = TdS \quad (I. 129)$$

хулосанинг аҳамияти юқорироқ эканлигидадир. Энтропияни бевосита ўлчаб бўлмаслик қўшимча қийинчиликларни яратади. Термодинамикада энтропия ҳақидаги 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 каби, ўлчаб бўлмайди, уни фақат ҳисоблаб топиш мумкин. Шунга қарамасдан, 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 ўларок, энтропия алоҳида заррачаларнинг хоссаларини эмас, балки молекулаларнинг статистик тўплами хоссаларини намоён қилади. Алоҳида заррача энтропияга эга эмас. Мана шу сабабга кўра, S энтропия назарий физиканинг энг мураккаб параметрларидан бири ҳисобланади.

Энтропиянинг янги термодинамик параметр сифатидаги математик хоссалари унинг иссиқлик алмашилиш ходисаларида ҳолат координатаси ролини ўйнашидир. Бу эса иссиқликни хоҳлаган турдаги умумлашган иш кўринишида ёзиш имкониятини беради ва бунинг натижасида иссиқлик ва ишнинг эквивалентлиги ҳақидаги фикрлар янада чуқурлашади. Иссиқлик ва иш нафақат бир-бирига ўта олади, балки системанинг интенсив ва экстенсив параметрлари билан бир хил боғлангандир.

Энтропияни янги ҳолат функцияси сифатида белгиловчи термодинамиканинг асосий тенгласи (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:

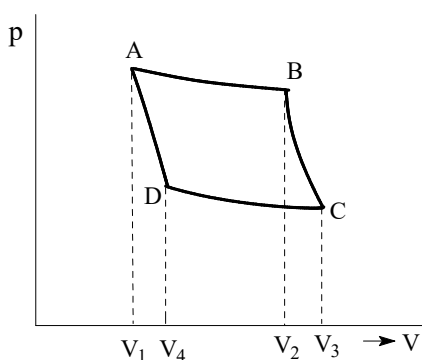
$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (I.130)$$

Бундай ёзув интеграл остидаги ифода қандайдир функциянинг дифференциали эканлигини билдиради. Бунда $\oint \delta Q$ интеграли нолга тенг бўлмаган хоҳлаган қийматларни қабул қилиши мумкин. Интегралларни цикл бўйича кўриб чиқиш ўрганаётган системаларнинг хоссаларини тадқиқот қилаётганда энтропияни очик кўринишда киритмаслик имкониятини беради. Механик ва иссиқлик

эркинлик даражасига эга бўлган системалар учун \oint интеграл ифодасига цикл бўйича ишлайдиган иссиқлик машинаси мос келади. Иш ва иссиқликни аниқ ҳисоблаш мумкин бўлган қайтар циклик жараёнларни кўриб чиқамиз. Идеал газ, Ван-дер-Ваальс гази ва ҳолат тенгламалари маълум бўлган бошқа газлар учун тўғридан-тўғри ҳисоблашларнинг кўрсатишича, хоҳлаган цикл бўйича ушбу интеграл нолга тенг. 1864 йил Клаузиус циклик жараёнда қўлланилаётган модданинг табиатидан қатъий назар ушбу натижани умумий кўринишда олиш мумкин эканлигини кўрсатиб берди. Аммо, олдинга ўтиб кетмасдан, авваламбор, Карнонинг 1824 йилдаги иссиқлик машинасининг фойдали иш коэффициенти ҳақидаги 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 буғ машиналарида Рэнкин цикли ва ички ёниш двигателларида Дизель цикли кўриб 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 иситиши ҳам шарт. Буни Карно цикли таҳлилида яққол кўриш 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. Газнинг изотермик кенгайиши: AB эгри.
2. Газнинг адиабатик кенгайиши: BC эгри.
3. Газнинг изотермик сиқилиши: CD эгри.
4. Газнинг адиабатик сиқилиши: DA эгри.

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

1. 2-расм. Карно цикли.

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_1) эса иситгичдан олинаётган иссиқлик (Q_1) ҳисобига бажарилади:

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

Расмда бу иш $AB V_2 V_1$ юзага тенгдир. Ушбу жараён AB изотерма билан кўрсатилган. В нуктага келган газни иситгичдан ажратиб, адиабатик кенгайтирамыз. Адиабатик жараёнда газ иссиқлик ололмайди ва барча иш газ ички энергиясининг камайиши ҳисобига бажарилади. Ички энергиянинг камайиши оқибатида газнинг ҳарорати T_2 га тушади, ҳажм эса V_3 бўлиб қолади. Ҳароратнинг камайиши унча катта бўлмагани учун бу интервалда иссиқлик сиғими C_V ни ўзгармас деб олиш мумкин. У ҳолда ички энергиянинг ўзгариши:

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

$$\text{ва бажарилган иш: } W_2 = -\Delta U = C_V(T_1 - T_2) \quad (W_2 > 0) \quad (I.133)$$

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

Газга ҳарорати T_2 бўлган совутгични яқинлаштирамыз ва уни шу ҳароратда CD бўйича изотермик сиқамиз. Сиқишни газнинг ҳажми V_4 га қадар камайгунча, яъни D нуктагача давом эттирамыз. Газ изотермик сиқилгани учун унинг ички энергияси ўзгармай қолади. Газни сиқиш учун сарф қилинган W_3 иш тўлиқ иссиқликка айланади ва совутгичга ютилади. Унинг миқдори:

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

бўлади. Расмда W_3 иш CDV_4V_3 юзага тенгдир. CD изотерма ушбу жараёни ифодалайди. D нуктада газдан совутгични ажратиб, газни адиабатик сиқамиз. Натижада, газ ҳажми V_1 , ҳарорати T_1 , босими p_1 бўлган бошланғич ҳолатга келади.

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

W_4 иш расмда DAV_1V_4 юзага тенгдир, жараён DA адиабата билан ифодаланган.

Тўртта жараёни умумлаштирсак, улар тўлиқ айланма жараёни ташкил этади ва шунинг учун газнинг ички энергияси ўзгармайди. Иситгичдан олинган ва совутгичга берилган иссиқликлар 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 жиҳатдан тенг, аммо ишора жиҳатидан қарама-қарши эканлигини ҳисобга олсак,

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

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

келиб чиқади. BC ва DA адиабатик жараёнларга Пуассон формулаларини татбиқ қилсак, BC бўйича: $T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \quad (I.139)$

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

бўлади, уларни бир-бирига бўлиб ва $\gamma-1$ даражали илдизини олсак,

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

эканлиги исбот қилинади. Буни (I.138) га қўйсак,

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

ҳосил бўлади. Бу иш $ABCD$ юзага тенгдир.

Бу ифоданинг чап томонини Q_1 га, ўнг томонини эса унга тенг бўлган $RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$ га бўлиб, қуйидагини ҳосил қиламиз:

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

$Q_1 - Q_2$ иситгичдан олинган иссиқликнинг ишга айланган қисмини кўрсатади. Унинг Q_1 га бўлган нисбати фойдали иш коэффиценти (*ФИК*) η дейилади. Бинобарин, (I.143) ифоданинг ўнг қисми ҳам фойдали иш коэффиценти дир.

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

бўлади. *ФИК* 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 коэффиценти фақатгина T_1 ва T_2 ҳароратларгагина боғлиқ экан (Карно леммаси).

Кейинчалик Клаузиус (I.144) ифоданинг (I.130) га эквивалент эканлигини ва фойдали иш коэффиценти билан янги ҳолат функцияси бўлган энтропиянинг алоқадорлигини кўрсатиб берди. Энтропиянинг хоссаларини ўрганаётганда ёпиқ контур бўйича интегралдан (I.130) иссиқлик машинасининг фойдали иш коэффиценти (I.144) ўтишимизнинг маъноси ҳам янги ҳолат функциясининг мавжудлигини тажрибада тасдиқлашдан иборат эди. Клаузиус 1864 йили идеал газлар учун олинган муносабатлар иссиқлик машиналарида қўлланган бошқа моддалар учун ҳам адолатли эканлигини ўзининг теоремасида таъкидлади: қайтар ишлайдиган иссиқлик машинасининг фойдали иш коэффиценти қўлланилаётган модданинг табиатига боғлиқ бўлмасдан, фақат иситгич ва совутгичнинг ҳароратларигагина боғлиқ.

Олинган натижаларнинг универсал хусусиятга эга эканлигини тасдиқлаш учун эса термодинамиканинг иккинчи қонунини таърифлаш зарурияти туғилган. Иккинчи тур абадий двигателнинг мумкин эмаслигини Клаузиус (1850) ўз-ўзидан маълум нарса деб ўйлаган ва фақат 1864 йилдагина табиатнинг номаълум бўлган умумий қонуни ҳақида гап кетаётганлигини тушуниб етган. Клаузиус термодинамиканинг иккинчи қонунини қуйидагича таърифлади: қуйи ҳароратли жисмлардан ҳарорати юқорироқ жисмларга компенсацияланмаган иссиқликнинг ўтиши мумкин эмас. Ҳозирги кунда бошқа таърифлар ҳам кўп, лекин улардан энг соддаси Томсонга тегишли. У қуйидагича: ҳарорати энг кичик бўлган жисмни совутишга асосланиб, даврий равишда ишлайдиган иссиқлик машинасини куриш 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 қонунларини турли физик-кимёвий жараёнларга қўллаш. Фазавий мувозанатлар.

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

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

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

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

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

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

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

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (26) \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \quad (27)$$

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

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

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

Гиббс ва Гельмгольц энергиялари ва характеристик функциялар

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

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp \quad (1) \quad dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \quad (2)$$

Термодинамика биринчи ва иккинчи қонунларининг тенгламаларидан қайтар жараёнлар учун (системада фақат ташқи босим кучларига қарши иш бажарилаётган энг содда ҳолни кўриб чиқамиз) юқорида келтирилган $\Delta H_{13} - \Delta H_{23} = \Delta H_{12}$ ва $Q_V = -\Delta U_V = -(U_2 - U_1)$ тенгламаларни (1) ва (2) тенгламалар билан солиштирсак:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \quad (3)$$

ифодаларни оламиз. (3) тенгламалардаги функциялар характеристик функциялар бўлиб, улар системанинг термодинамик хоссаларини очик ифодалайди:

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

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

Худди шундай (3) тенгламалардан Гельмгольц энергиясининг ўзгармас ҳажмда ҳароратга ёки ўзгармас ҳароратда ҳажмга боғлиқ равишда камайиши энтропия ва босимлар орқали очик ифодаланади. (3) тенгламалардан энтропиянинг ҳажм ва босим бўйича ҳосилаларини осон топиш мумкин. Бунинг

учун ҳосилаларни қарама-қарши тенглаб, (3) тенгламалардан $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ ва

$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ ҳосилаларни топамиз, яъни энтропиянинг турли жараёнларда

ўзгаришини кўриб чиқаётганда келтириб чиқарилган тенгламаларни бошқа йўл билан олдик. Термодинамик функцияларни боғловчи бундай тенгламалар жуда кўп. Уларнинг кўпчилиги Н.П.Суворов томонидан жадвалга йиғилган, ундан

хоҳлаган $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z$ кўринишдаги ҳосилани ($Z=const$) топиш мумкин. Бунинг учун

$Z=const$ га тўғри келувчи устундан ∂x га тўғри келадиган ифодани қатордан топиб, бошқа қатордан топилган ∂y га тўғри келган қийматга бўлинади.

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

ва ундаги ифодани, яъни $-S$ ни, қасрнинг суратига ва ∂T ни $p=const$ билан кесишган катагини олиб, ундаги ифодани, яъни 1 ни, қасрнинг махражига

ёзамиз: $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \frac{-S}{1} = -S$. Худди шундай $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = \frac{-V}{-1} = V$ натижани ҳам

келтириб чиқариш мумкин.

(1) ва (2) тенгламалардан идеал газ учун G ва F функцияларнинг $T=const$ даги ифодаларини топиш мумкин:

$$dG = Vdp = RT \frac{dp}{p}; \quad G = G_o + RT \ln p; \quad \Delta G = G_2 - G_1 = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (4)$$

$$dF = -pdV = -\frac{RT}{V} dV; \quad F = F_o - RT \ln V; \quad \Delta F = F_2 - F_1 = RT \ln \frac{V_1}{V_2} \quad (5)$$

(1) ва (2) тенгламалар кимёвий термодинамиканинг қатор муҳим тенгламаларини келтириб чиқаришга имконият беради. Гиббс ёки Гельмгольц энергияларининг ўзгаришини $\Delta G = \Delta H - T\Delta$ ва $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ тенгликлар билан ифодаланишини кўрсатган эдик. У ҳолда (1) ва (2) тенгламалардан

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S \quad (46) \quad \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V = -\Delta S \quad (47)$$

эканлиги келиб чиқади. (6) ва (7) тенгламалардаги қийматларни мос равишда $\Delta H^0_{реакция} = \sum \nu_{maxc} \Delta H_f^{maxc} - \sum \nu_{b..m} \Delta H_f^{b..m}$ ва $Q_p = -\Delta H_p = -(H_2 - H_1)$ тенгламаларга кўйсак,

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p \quad (8) \quad \Delta F = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V \quad (9)$$

Гиббс-Гельмгольц тенгламаларини келтириб чиқарамиз. ΔG ва ΔF лар кимёвий реакциянинг максимал иши маъносини беради ва реакция изотермик ва қайтар

олиб борилиши кераклигини кўрсатади. (8) ва (9) тенгламаларнинг ўнг тарафидаги иккинчи қўшилувчилар қайтар жараённинг

$$Q_{\text{қайтар}} = T\Delta S \quad (10)$$

иссиқлиги маъносини англатади.

1 - ж а д в а л.

Термодинамик функцияларнинг ҳосилаларини ҳисоблаш

Функция- нинг ўсиши	$z=const$			
	p	T	V	S
(∂p)	-	-1	$-\alpha V$	$-\frac{C_p}{T}$
(∂T)	1	-	$-\beta V$	$-\alpha V$
(∂V)	αV	βV	-	$C_v \beta \cdot \frac{V}{T}$
(∂S)	$\frac{C_p}{T}$	αV	$-C_v \beta \cdot \frac{V}{T}$	-
(∂q)	C_p	αTV	$-C_v \beta V$	0
(∂W)	αpV	βpV	0	$C_v \beta \cdot \frac{pV}{T}$
(∂U)	$C_p - \alpha pV$	$(\alpha T - \beta p)V$	$-C_v \beta V$	$-C_v \beta \cdot \frac{pV}{T}$
(∂H)	C_p	$(\alpha T - 1)V$	$-(C_v \beta v + \alpha)V$	$-C_p \cdot \frac{V}{T}$
(∂F)	$-(S + \alpha pV)$	$-\beta pV$	βSV	$(\alpha TS - C_v \beta p) \frac{V}{T}$
(∂G)	-S	-V	$(\beta S - \alpha V)V$	$(\alpha TS - C_p) \frac{V}{T}$

1 – ж а д в а л (давоми)

Функция- нинг ўсиши	$z=const$			
	U	H	F	G
(∂p)	$\alpha pV - C_p$	$-C_p$	$S + \alpha pV$	S
(∂T)	$(\beta p - \alpha T)V$	$(1 - \alpha T)V$	βpV	V
(∂V)	$C_v \beta V$	$(C_v \beta + \alpha V)V$	$-\beta SV$	$(\alpha V - \beta S)V$
(∂S)	$C_v \beta \cdot \frac{pV}{T}$	$C_p \cdot \frac{V}{T}$	$(C_v \beta p - \alpha TS) \cdot \frac{V}{T}$	$(C_p - \alpha TS) \cdot \frac{V}{T}$
(∂q)	$C_v \beta pV$	$C_p V$	$(C_v \beta p - \alpha TS)V$	$(C_p - \alpha TS)V$
(∂W)	$C_v \beta pV$	$(C_v \beta - \alpha V)pV$	$-\beta SpV$	$(\alpha V - \beta S)pV$
(∂U)	-	$(C_p - \alpha pV) \cdot V - C_v \beta pV$	$(\beta Sp - \alpha TS + C_v \beta pV)$	$V(C_p - \alpha pV) - (\alpha TV - \beta pV)S$
(∂H)	$C_v \beta pV - (C_p - \alpha pV)V$	-	$(S + \alpha pV) \cdot (V - \alpha TV) + C_p \beta pV$	$(C_p + S - \alpha TS)V$
(∂F)	$(-C_v \beta p + \alpha TS - \beta Sp)V$	$(S + \alpha pV) \cdot (\alpha TV - V) - C_p \beta pV$	-	$SV (\beta p - 1) - \alpha pV^2$
(∂G)	$V(\alpha pV - C_p) + (\alpha TV - \beta pV)S$	$(\alpha TS - C_p - S)V$	$Sv(1 - \beta p) + \alpha pV^2$	-

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

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

$$\delta W = \delta W' + pdV \quad (1)$$

Қайтар жараёнда фойдали иш энг катта қийматга эга:

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

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

Термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонунларидан:

$$\delta Q = TdS = dU + \delta W_{max} = dU + \delta W'_{max} + pdV \quad (3)$$

$$\delta W'_{max} = TdS - dU - pdV \quad (4)$$

V ва $S = const$ да:

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

яъни ички энергия изоход-изоэнтропия термодинамик потенциалдир. Ушбу шароитларда

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

бўлган жараёнлар ўз-ўзидан боради. Ҳақиқий мувозанат

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

да қарор топади.

p ва $S = const$ да (4) дан:

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

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

яъни энтальпия изобар-изоэнтропия термодинамик потенциалдир.

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

бўлган жараёнлар ўз-ўзидан боради. Мувозанат шарт:

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

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

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

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

бу ерда

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

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

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

ва термодинамика қонунларидан $dU=TdS-pdV$ бўлгани учун, ушбу қийматни (I.223) га қўйиб қисқартиришларни амалга оширсак,

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

термодинамиканинг фундаментал тенгламаларидан бирини келтириб чиқарамиз. (12) тенгламадан

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

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

$p = const$ ва $T = const$ да (14) тенглама қуйидаги кўринишни олади:

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

бу ерда

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

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

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

ва термодинамика қонунларидан $dU=TdS-pdV$ қийматни (I.228) қўйиб қисқартиришларни амалга оширсак, $dG = -SdT + Vdp$ (20)

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

деб белгиласак, изобар-изотермик потенциалнинг яна бир кўринишини

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

ва уни ўзгариши учун

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (23)$$

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

Фазавий мувозанатнинг асосий қонуни. Моддаларнинг бир фазадан иккинчисига ўзаро ўтиши ҳамда кимёвий реакциялар ҳам кузатилиши мумкин бўлган гетероген системалар фазавий мувозанатнинг асосий қонуни орқали ифодаланади, бу эса термодинамика иккинчи қонунининг муҳим қўлланишларидан биридир. Ушбу қонун кўпинча Гиббснинг фазалар қонидаси деб аталади.

Фазалар қонидасини келтириб чиқариш учун мувозанат ҳолатидаги 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 ҳол, яъни гетероген системанинг ҳар бир фазасига барча

компонентлар ҳеч қандай истисносиз кирадиган ҳол учун ушбу мувозанат шартларини ифодаловчи тенгламаларни тузамиз.

Система компонентларини пастдаги индекслар билан ва фазаларни юқоридаги индекслар билан белгилаб, k та компонент ва Φ та фаза тутган системадаги мувозанат учун қуйидаги тенгламаларни ёзишимиз мумкин:

$$\left. \begin{aligned} T^I &= T^{II} = T^{III} = \dots = T^{\Phi} \\ p^I &= p^{II} = p^{III} = \dots = p^{\Phi} \end{aligned} \right\} \quad (V.1)$$

ва

$$\left. \begin{aligned} \mu_1^I &= \mu_1^{II} = \mu_1^{III} = \dots = \mu_1^{\Phi} \\ \mu_2^I &= \mu_2^{II} = \mu_2^{III} = \dots = \mu_2^{\Phi} \\ \dots & \\ \mu_k^I &= \mu_k^{II} = \mu_k^{III} = \dots = \mu_k^{\Phi} \end{aligned} \right\} \quad (V.2)$$

(V.1) қаторлар айний қаторлардир, чунки босим ва ҳарорат системанинг ҳолатини белгиловчи мустақил ўзгарувчилар ҳисобланади.

(V.2) қаторлар эса айний қаторларни ифодаламайди, чунки биттагина компонентнинг турли фазалардаги кимёвий потенциали концентрациялар, ҳарорат ва босимнинг турли функциялари билан ифодаланади (масалан, суюқ фазадаги компонентнинг кимёвий потенциали активлик ёки концентрация билан ифодаланса, газ фазадаги компонентнинг кимёвий потенциали босим ёки фугитивлик билан ифодаланади). Ушбу қаторлар асосида мустақил тенгламалар тузиш мумкин.

Маълумки, кимёвий потенциал фақат ҳарорат ва босимнинг функцияси эмас, балки ўрганилаётган фазани ташкил қилувчи барча моддалар концентрацияларининг ҳам функциясидир. Ушбу функциянинг хоссаси умумий ҳолда маълум эмас, аммо бир фазадан иккинчисига ўтаётганда бирор компонент кимёвий потенциалининг таркиб, ҳарорат ва босимга боғлиқлигини ифодаловчи функциянинг кўриниши ўзгаради деб таъкидлашимиз мумкин ва (V.2) даги $\mu_1^I = \mu_1^{II}$; $\mu_1^{II} = \mu_1^{III}$ ва бошқа тенгликларнинг ҳар бири мустақил тенгламалардир. Қуйида келтирилган ҳисоблар (V.2) тенгликлар асосида бундай тенгламаларни тузиш учун принципиал имконият мавжудлигига асосланган. Бундай тенгламалар системасининг умумий хоссаларини ўргана бориб, хоҳлаганча компонентлардан иборат бўлган мувозанат ҳолатидаги системалар бўйсинадиган айрим умумий қонуниятларни топиш мумкин.

(V.2) тенгликлар қаторига асосланиб тузилган мустақил тенгламалар системасини ҳосил қилувчи тенгламалар сонини ва ушбу тенгламалар қамраб олувчи мустақил ўзгарувчиларнинг сонини ҳисоблаймиз.

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

$$k(\Phi-1) \quad (V.3)$$

га тенг бўлади.

Ушбу тенгламалар системасига кирувчи мустақил 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 кўриб 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 йиғиндисини орасидаги айирмага тенг бўлган парциал босимга аниқ мос келиши шарт.

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

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

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

га тенг бўлади.

Агар мустақил ўзгарувчилар сони уларни боғлаб турувчи тенгламалар сонига тенг бўлса қуйидагини ёзишимиз мумкин

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

У ҳолда ҳар бир мустақил ўзгарувчи қандайдир қатъий 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 мустақил ўзгарувчилар сонидан кичик бўлса, уларнинг фарқи F ушбу тенгламалар ёки фазалар сонидан хоҳлаган қийматларни бериш мумкин бўлган ўзгарувчиларнинг сонини кўрсатади, чунки тенгламалар сонини фазалар сони белгилайди:

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

(V.5) тенглама ўзгартиришлардан сўнг қуйидаги

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

кўринишни олади. 1876 йилда Гиббс томонидан таклиф қилинган ушбу тенглама фазалар қоидасини ифодалайди.

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

Шунинг учун умумий ҳолда ташқи факторларнинг сонини n билан белгилаб, Гиббснинг фазалар қондасини куйидаги

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

тенглама билан ифодаланади.

Клапейрон-Клаузиус 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 йўқолади. 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. Клаузиус эса, Клапейроннинг тенгламасини буғланиш ва сублиматланиш учун соддалаштириш йўлини кўрсатди, бунда у буғ идеал газ қонунига бўйсунди, деб тахмин қилди ва суюқликнинг моляр ҳажми $V_{\text{суюқ}}$ буғникидан $V_{\text{буғ}}$ жуда кичик бўлганлиги сабабли уни ҳисобга олмаса бўлади, деган фикрдан келиб чиқди.

Қайтар жараёнлар учун $dG = -SdT + Vdp$ ва $dG_{p,T} = (\sum \mu_i dn_i)_{p,T}$ тенгламалардан 1 моль тоza модданинг ($n_i = 1$ да, $dG_i = d\mu_i$) 1- ва 2-фазалари учун Гиббс энергияси ўрнига кимёвий потенциални ёзишимиз мумкин:

$$\left. \begin{aligned} d\mu^{(1)} &= -S^{(1)}dT + V^{(1)}dp \\ d\mu^{(2)} &= -S^{(2)}dT + V^{(2)}dp \end{aligned} \right\} \quad (V.8)$$

Мувозанат ҳолатда фазалар орасида $d\mu^{(1)} = d\mu^{(2)}$ шарт бажарилади ва (V.8) тенгламаларнинг ўнг томонлари ҳам ўзаро тенг бўлади. Маълум ўзгартиришлардан сўнг мувозанатдаги фазалар учун куйидаги

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

тенгламани оламиз, бу ерда $\Delta S = S^{(2)} - S^{(1)}$; $\Delta V = V^{(2)} - V^{(1)}$.

Қайтар изотермик жараёнлар учун термодинамиканинг 2-қонунидан $\Delta S = \Delta H_{\text{ф.ўтиш}}/T$, бу ерда $\Delta H_{\text{ф.ўтиш}}$ – фазавий ўтиш иссиқлиги, T – фазавий ўтиш ҳарорати. ΔS нинг кийматини (V.9) га қўйсақ,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.ўтиш}}}{T \cdot \Delta V} \quad (V.10)$$

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

$V_{\text{суюқ}} \ll V_{\text{буғ}}$) ҳисобга олиб, (V.10) тенгламадаги $\Delta V = V_{\text{буғ}} - V_{\text{суюқ}}$ ўрнига $\Delta V \approx V_{\text{буғ}}$

деб олсак ва $V_{\text{буғ}}$ ўрнига идеал газ ҳолат тенгламасидаги RT/p ни қўйсақ, куйидагиларни келтириб чиқарамиз:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.ўтиш}}}{TV_{\text{буғ}}} = \frac{\Delta H_{\text{буғл}} \cdot p}{RT^2} \quad (V.11)$$

$$\frac{dp}{p} = d \ln p = \frac{\Delta H_{\text{бузл}}}{RT^2} dT \quad (\text{V.12}) \quad \text{ёки} \quad \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{бузл}}}{RT^2} \quad (\text{V.13})$$

(V.13) тенглама Клапейрон тенгламасининг тақрибий кўриниши бўлиб, Клапейрон-Клаузиус тенгламаси дейилади.

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

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

$$\Delta H_{\text{бузл}} = RT^2 \frac{d \ln p}{dT} \quad (\text{V.14})$$

(V.14) тенглама ҳам Клапейрон-Клаузиус тенгламасининг тақрибий кўринишидир.

Буғланиш иссиқлигининг T га боғлиқлиги маълум бўлса, (V.12) ни интеграллаш мумкин (бунда $\Delta H_{\text{бузл}}$ ни *const* деб оламиз):

$$\int d \ln p = \frac{\Delta H_{\text{бузл}}}{R} \int T^{-2} dT \quad (\text{V.15})$$

(V.15) тенгламанинг ўнг томонидаги интеграл остидаги ифода $\int T^{-2} dT = -\frac{1}{T} + C$ га тенг бўлгани учун:

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{\text{бузл}}}{RT} + C \quad (\text{V.16})$$

(V.16) тенгламадаги натурал логарифмни ўнли логарифм кўринишига ўтказсак:

$$\lg p = \frac{-\Delta H_{\text{бузл}}}{2,303RT} + C' \quad (\text{V.17})$$

бу ерда C ва C' интеграллаш доимийси.

(V.17) ни қуйидаги кўринишда ёзсак бўлади:

$$\lg p = -\frac{A}{T} + B \quad (\text{V.18})$$

бу ерда $A = \frac{\Delta H_{\text{бузл}}}{2,303R}$ ва $B = C'$.

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

Ҳароратнинг кенг оралиғида чизикли боғланишдан четланишлар кузатилади, чунки айрим тахминлар (тенгламани чиқараётганда қилинган) ўз кучини йўқотади. $\lg p = f(1/T)$ чизикли боғланишдаги бурчакнинг тангенци $tg \alpha = \Delta H_{\text{бузл}}/2,303R$ га ва ордината ўқи билан кесишган нуқта C' га тенг бўлади. Бундан буғланиш иссиқлиги учун $\Delta H_{\text{бузл}} = tg \alpha \cdot 2,303R$ тенгламани оламиз.

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

$$\int_{p_1}^{p_2} d \ln p = \frac{\Delta H_{\text{бузл}}}{R} \int_{T_1}^{T_2} T^{-2} dT \quad (\text{V.19}) \quad \ln p_2 - \ln p_1 = \frac{\Delta H_{\text{бузл}}}{R} \left[-\frac{1}{T_2} - \left(-\frac{1}{T_1}\right) \right] \quad (\text{V.20})$$

$$\lg \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{буғл.}}(T_2 - T_1)}{2,303RT_1 \cdot T_2} \quad (\text{V.21}) \quad \Delta H_{\text{буғл.}} = \frac{2,303R \cdot \lg p_2 / p_1 \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \quad (\text{V.22})$$

Ушбу тенглама бўйича буғланиш ёки сублиматланиш иссиқлигини ҳисобласа бўлади. Моляр буғланиш иссиқлигини топиш учун (V.22) ифодани модданинг молекуляр массасига бўлиб юборилади:

$$\lambda_{\text{буғл.}} = \frac{2,303R \lg p_2 / p_1 \cdot T_1 \cdot T_2}{(T_2 - T_1) \cdot M} \quad (\text{V.23})$$

Клапейрон-Клаузиус тенгламасини конденсирланган системалардаги фазавий ўтишларга ҳам қўллаш мумкин. Суюқланиш жараёни учун (V.10) тенгламани қуйидаги кўринишда ёзиб оламиз:

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

бу ерда: dT/dp – босимнинг бир бирликка ўзгаришида суюқланиш ҳароратининг ўзгариши; T – суюқланиш ҳарорати, K ; $\Delta H_{\text{суюқл.}}$ – суюқланиш иссиқлиги; $\Delta V = V_c - V_k$ – қаттиқ ҳолатдан суюқ ҳолатга ўтиш жараёнидаги ҳажм ўзгариши.

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

Конденсирланган фазалардаги ўзаро ўтиш ҳароратининг босимга нисбатан кучсиз боғлиқлигини ҳисобга олиб қуйидаги

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

тенгламани ёзишимиз мумкин. Ушбу тенгламадан суюқланиш иссиқлиги аниқланади.

Назорат саволлари:

1. Қайтмас 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, Гиббс энергияси қандай ўзгаради?
3. Битта модданинг учта агрегат ҳолатлардаги моляр энтропиялари қандай муносабатда бўлади: газ, суюқ, қаттиқ. Қайси бири катта?
4. Берилган термодинамик системанинг Гиббс энергияси билан Гельмгольц энергияси орасида қандай 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 ҳисобига бажарилади?

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

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

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

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

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

11. Клапейрон-Клаузиус тенгламасини тушунтиринг.

12. Суюқликнинг тўйинган буғи деб нимага айтилади?

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

14. Бир компонентли системанинг ҳолат диаграммасидаги учламчи нуқта нима?

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

16. Фазавий мувозанатнинг умумий термодинамик шарти қандай?

17. Қаттиқ жисм устидаги тўйинган буғ босими ҳароратга қандай боғланган?

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

19. Бир компонентли системанинг учламчи нуқтасида термодинамик эркинлик даражаларининг сони нечага тенг?

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

21. Сувнинг оддий ва юқори босимлардаги ҳолат диаграммалари.

22. Биринчи ва иккинчи тур фазавий ўтишларни 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 ўтишлар қандай бўлади?

28. Коннода чизиғи, кристалланиш йўли тушунчалари.

29. Икки компонентли системаларнинг ҳолат диаграммаси.

30. Суюқ ҳолатда чексиз эрийдиган ва қаттиқ 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 чизиқларининг маъноси қандай?
34. Қаттиқ 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. Қаттиқ эритмалар. Чекли ва чексиз эрувчанликка эга бўлган қаттиқ эритмали системалар.
39. Бир компонентли системаларда гетероген мувозанатларни ифодаловчи тенгламани келтириб чиқаринг.
40. Клапейрон-Клаузиус тенгламасининг аниқ, тақрибий ва интеграл кўринишларини ёзинг.
41. Конгруэнт равишда суюқланувчи кимёвий бирикма тутган икки компонентли системаларнинг ҳолат диаграммасини тушунтиринг.
42. Икки компонентли системаларда учрайдиган ҳолат диаграммаларининг турларини кўрсатинг.
43. Полиморф ўтишларни 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:

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 эффектлари аниқлаш;
5. Кимёвий реакциялар ва физик-кимёвий жараёнларнинг иссиқлик эффектларини ўлчаш.

Топшириқлар:

- қўйи ва юқори молекуляр моддалар эритмаларининг ўзига хос томонларини кўрсатиш;
- полимер эритмаларининг ҳосил бўлиш механизмини ўрганиш
- эритманинг иссиқлик сифимини аниқлаш;
- тузнинг интеграл эриш иссиқлигини аниқлаш;
- сувсиз туз ва сувдан кристаллогидратнинг ҳосил бўлиш иссиқлигини аниқлаш;
- кучли кислотанинг солиштирма ва тўлиқ нейтралланиш иссиқлигини аниқлаш;
- тузнинг сувда эриш иссиқликларининг изотермасини тузиш;
- электролитнинг гидратланиш иссиқлигини аниқлаш;
- охирги эриш иссиқлигини аниқлаш;
- турли m концентрацияларда парциал моляр эриш иссиқликларини топиш;
- оралиқ иссиқликлар асосида интеграл эриш иссиқлигини аниқлаш;
- $C_p=f(m)$ чизмани тузиш.

Ҳисоблаш формулалари:

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

C_k – калориметрик системанинг иссиқлик сифими;

$C_{p,i}$ – калориметр қисмларининг солиштирма иссиқлик сифимлари;

g_i – калориметр қисмларининг массалари.

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

$\Delta H_{\text{ериш}}$ – модданинг интеграл эриш иссиқлиги;

ΔT – бошланғич ва якуний даврлардаги Бекман термометри кўрсаткичларининг фарқи;

M – модданинг молекуляр массаси;

g – олинган модданинг массаси.

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

$\Delta H_{\text{гидр}}$ – кристаллогидрат ҳосил бўлиш иссиқлиги;

$\Delta H_{\text{субвиз}}$ – қурук тузнинг эриш иссиқлиги;
 $\Delta H_{\text{крист.гидр}}$ – кристаллогидратнинг эриш иссиқлиги.

$$\Delta h_{\text{сол}} = \frac{\Delta H_k - \Delta H_{\text{сукул.}}}{g_{\text{kisl.}}} \quad (4),$$

$\Delta h_{\text{сол}}$ – кислотани ишқор билан нейтраллаш солиштирма иссиқлиги;
 $\Delta H_k = C_k \Delta T$ – кислотанинг ишқор билан аралаштириш иссиқлик эффекти;
 $\Delta H_{\text{сукул.}}$ – кислотани сув билан сукултириш иссиқлиги;
 $g_{\text{kisl.}}$ – кислотанинг массаси.

$$\Delta H_M = \Delta h_{\text{сол}} \cdot \frac{100 \cdot M_{\text{kisl.}}}{P} \quad \text{ёки} \quad \Delta H_M = \frac{\Delta H_k - \Delta H_{\text{сукул.}}}{V_{\text{kisl.}} \cdot m_{\text{kisl.}}} \quad (5),$$

$M_{\text{кисл.}}$ – кислотанинг моляр массаси;
 P – кислотанинг процент концентрацияси;
 $V_{\text{кисл.}}$ – кислотанинг ҳажми;
 $m_{\text{кисл.}}$ – кислотанинг моляр концентрацияси.

Ишнинг бажарилиши:

1. Калориметрик системанинг иссиқлик сиғимини аниқлаш

Калориметрик системанинг иссиқлик сиғимини калориметрик суюқлик ва у билан туташган калориметрнинг барча қисмлари (стакан, аралаштиргич, термометр, модда) йиғиндиси сифатида (1) тенгламадан ҳисобланади. Термометрнинг иссиқлик сиғими унинг калориметрик суюқликка туширилган қисми эгаллаган ҳажми шиша ва симобнинг ўртача ҳажмий иссиқлик сиғимига кўпайтириш орқали ҳисобланади: 1,925 Ж/см³·К. Термометрнинг суюқликка ботирилган ҳажмини ўлчов цилиндрида аниқлаб олинади. Қўлланилаётган материалларнинг солиштирма иссиқлик сиғимларини дарсликдан қаранг.

2. Бекманнинг метастатик термометрида симоб сатҳини ўрнатиш

Бекманнинг метастатик термометрининг оддий термометрдан фарқи шундаки, унинг капилляри юқори қисмидаги симоб учун мўлжалланган кўшимча резервуар билан уланган бўлади. Ушбу мослама термометрнинг пастки қисмидаги симобнинг миқдорини ўзгартиришга ва капиллярда симобнинг бизга керак бўлган сатҳини ўрнатишга имконият беради. Термометрнинг шкаласи одатда 5-6 градусга бўлинган ва ҳар бир кичик бўлакчалар 0,01 градусни ташкил қилади. Шунинг учун лупадан фойдаланиб ўлчашларни 0,002-0,003 градус аниқликда ўтказиш мумкин. Бекман термометрини калориметрик суюқликка ботирилганда симобнинг сатҳи шкаланинг ўрта қисмида бўлишини таъминлайдиган қилиб соланади. Агар у шкаланинг пастки қисмида ёки шкаладан пастда тўхтаб қолса, юқори резервуардан пастки асосий резервуарга кўшимча симоб ўтказилади.

3. ΔT ни аниқлаш

Калориметр доимийси C_k ни аниқлагандан, Бекман термометрини созлагандан ва калориметрик қурилмани йиғгандан кейин бевосита ΔT ни аниқлашга ўтилади. Тажриба вақтида ташқи қобик билан иссиқлик алмашилиши, шунингдек аралаштириш натижасида исиши ҳисобига

калориметрик системанинг температураси ўзгаргани туфайли, ΔT нинг ҳақиқий қиймати ўлчанган ΔT дан фарқ қилади. Иссиқлик алмашинишидаги ўзгаришларни $T=f(\tau)$ боғлиқликни ўрганиб тузатма киритиш орқали ҳисобга олинади (расмга қаранг). Барча тажриба 3та даврга бўлинади: дастлабки (камида 5 минут), асосий (жараён тезлигига боғлиқ) ва якуний (камида 5 минут). $T=f(\tau)$ боғлиқликни тузиш учун ҳар 30сек да термометрнинг кўрсаткичлари ёзиб борилади. График 1-2мм 0,01⁰С га мос келган масштабда чизилади (температуралар ўқида узилиш қилиш мумкин). ΔT ни график ёрдамида бундай аниқлаш иссиқлик алмашинишида йўқотилган ва аралаштириш натижасида қабул қилинган иссиқликнинг қийматини ҳисобга олишга имкон беради.

4. Тузнинг сувда интеграл эриш иссиқлигини ўлчаш

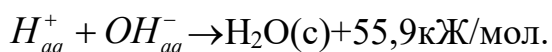
Стаканга 500мл дистилланган сув қуйилади. Ампулага 5г майдаланган курук туз солинади. Ампулани калориметрик суюқликнинг ичига ботириб маҳкамланади, 10-15мин термостатланади, сўнгра температура кўрсаткичларини ёзиб борилади(дастлабки давр). Ўн биринчи кўрсаткичда ампула синдирилади ва эритмадан олиб қўйилади, шу сабабли (1) тенгламадан C_k ни ҳисоблаётганда унинг иссиқлик сифими ҳисобга олинмайди. Жараённинг ΔT қиймати аниқлангандан кейин интеграл эриш иссиқлиги (2) тенгламадан ҳисобланади. $\Delta H_{\text{эриш}}$ иссиқлигини урта ўлчашнинг ўртачаси сифатида олинади ва Ж/мол ларда ифодаланди.

5. Кристаллогидратларнинг ҳосил бўлиш иссиқлигини ўлчаш

Сувсиз тузнинг ва кристаллогидратнинг интеграл эриш иссиқликлари ўлчанади ва Гесс қонуни бўйича (3) тенгламадан кристаллогидратнинг ҳосил бўлиш иссиқлиги ҳисобланади. Сувсиз туз ва кристаллогидратлар ҳосил бўлаётган эритмаларнинг концентратсиялари бир хил бўлишини таъминлайдиган миқдорларда олинади. Сувсиз туз солинган ампуланинг оғзини тикин билан беркитиб қўйиш керак (ҳавонинг намини ўзига ютмаслиги учун).

6. Нейтралланиш иссиқлигини ўлчаш

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



Кислотанинг ишқор билан солиштирма $\Delta H_{\text{сол}}$ (1г эритмаси учун) ва моляр ΔH_m (кислотанинг 1моли учун) нейтралланиш иссиқликлари (4) ва (5) тенгламалардан аниқланади.

Калориметрик стаканга NaOH нинг 0,2% ли (0,1Н ли) эритмасидан 500см³ қуйилади. Бўш ва тўлдирилган стаканларни 0,1г аниқликда тортиб уларнинг фарқидан ишқор эритмасининг массаси аниқланади. Термостатлагандан ва бошланғич давридаги температуралар аниқлангандан сўнг, ишқор эритмасига олдиндан тушириб қўйилган 10см³ 10% ли (ёки 5,0Н ли) H₂SO₄ нинг эритмаси солинган ампула синдирилади. Эритмани

аралаштириб турган ҳолда асосий даврдаги температура ўзгаришлари ёзиб борилади. Температура ўзгаришлари тўхтагандан кейин ҳам, якуний даврнинг нуқталарини аниқлаш мақсадида, ўлчашлар давом эттирилади. Сўнгра ΔT нинг қиймати $T=f(\tau)$ графикдан аниқланади (расмга қаранг) ва жараённинг иссиқлик эффекти ΔH_k ҳисобланади.

Кислота эритмасини ишқор эритмасига қуйгандаги умумий иссиқликка нейтралланиш иссиқлигидан ташқари кислотани ишқорда суюлтириш иссиқлиги ҳам киради (ишқор эритмасининг ҳажми катта бўлганлиги сабабли фақат кислотанинг суюлтириш иссиқлигини ҳисобга оламиз). Кислотанинг суюлтириш иссиқлиги $\Delta H_{\text{суюл.}}$ ни 10см^3 5,0 Н ли кислотани 500 см^3 дистилланган сувга (ишқор эритмасига эмас!) қўшгандаги иссиқлик эффектини ўлчаб топамиз. Сульфат кислотанинг суюлтириш иссиқлиги ҳам экзотермик бўлганлиги сабабли, унинг қийматини умумий нейтралланиш иссиқлиги ΔH_k дан айириб ташланади.

Олинган натижалар жадвалга туширилади.

1-жадвал

Калориметрик системанинг иссиқлик сиғимини ҳисоблаш

Система қисмлари	г, грамм	C_k	
		Солиштирма, Ж/г*К	Умумий, Ж/К
Стакан.			
Аралаштиригич.			
Калориметрик суюқлик (сув ёки 0,1 Н ли ишқор).....			
Модда миқдори ёки 5 Н ли кислотанинг ҳажми			
Бекман термометрининг суюқликка ботган қисмининг ҳажми			
$C_k = \sum C_{p,i} g_i$			

2-жадвал

Ериш, кристаллогидрат ҳосил бўлиш ва нейтралланиш иссиқликларини ўлчаш натижалари

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

Модданинг номи	Модда миқдори, г	М	ΔT	$\Delta H_{\text{ериш}}$	$\Delta H_{\text{суюв. из}}$	$\Delta H_{\text{кр}}$	$\Delta H_{\text{гидр.х.б}}$	ΔH_k	$\Delta H_{\text{суюлт.}}$	$\Delta H_{\text{нейт}}$	$\Delta h_{\text{сол.}}$, Ж/г
				Ж/мол							
$K_3[Fe(CN)_6]$	5,0	328,8	$\Delta T_{\text{ериш}} =$								
$CuSO_4$	5,0	159,5	$\Delta T_{\text{ериш}} =$								
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$		249,5	$\Delta T_{\text{ериш}} =$								
NaOH	500 мл	40	$\Delta T_k =$ $\Delta T_{\text{суюлт.}} =$								
H_2SO_4	10 мл	96									
H_2O	500 мл	18									

2-АМАЛИЙ МАШҒУЛОТ: ЭРИТМАЛАРНИНГ КОЛЛИГАТИВ ХОССАЛАРИ

1. Эритмаларнинг буғ босими, музлаш ва қайнаш температураларининг ўзгариши;
2. Электродит эритмалар учун изотоник коэффиценти ва диссоциаланиш даражасини аниқлаш;
3. Эритма музлаш температурасининг пасайишини аниқлаш;
4. Клапейрон-Клаузиус тенгламасидан сублиматланиш ва буғланиш иссиқликларидан эритувчининг молекуляр суюқланиш иссиқлигини аниқлаш;
5. Раул қонунидан музлаш температураси пасайиши билан эриган модданинг моляр қисми орасидаги боғлиқликни аниқлаш;
6. Криоскопик доимийни аниқлаш;
7. Модданинг молекуляр массасини аниқлаш.

Топшириқлар:

-моляр массаси маълум бўлган ноэлектродит эриган модданинг $\Delta T_{\text{муз}}$ орқали эритувчининг музлаш константасини аниқлаш;

-эритувчининг музлаш константаси орқали номаълум ноэлектродит эриган модданинг моляр массасини аниқлаш;

-эритма $\Delta T_{\text{муз}}$ орқали диссоциаланиш қиймати унчалик кичик бўлмаган кучсиз электродитларнинг Вант-Гофф коэффиценти i ва диссоциаланиш даражасини ҳисоблаш;

- эритма $\Delta T_{\text{муз}}$ орқали кучли электродит эритмасидаги осмотик коэффицентини ҳисоблаш;

- эритма $\Delta T_{\text{муз}}$ орқали ноэлектродит эриган модданинг моляр концентрациясини ҳисоблаш.

Ҳисоблаш формулалари:

$$M = K_{\text{муз}} g_2 \cdot 1000 / g_1 \cdot \Delta T_{\text{муз}} \quad (1);$$

$$K_{\text{муз}} = \Delta T_{\text{муз}} / m \quad (2);$$

$$i = \Delta T_{\text{муз}} / K_{\text{муз}} \cdot M \quad \text{ёки} \quad i = M_{\text{наз.}} / M_{\text{амал.}} \quad (3);$$

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

$$m = \Delta T_{\text{муз}} / K_{\text{муз}} \quad (5);$$

$$\varphi = i / v = \Delta T_{\text{муз}} / K_{\text{муз}} \cdot m \cdot v \quad (6);$$

бу эрда:

M-эриган модданинг молекуляр массаси;

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

i-Вант-Гоффнинг изотоник коэффиценти бўлиб, диссоциаланиш натижасида эритмада заррачаларнинг сони неча мартага ортганини кўрсатади ва кучли электродитлар учун $\alpha = 1$ бўлганда $i = v$ бўлади;

α - диссоциаланиш даражаси;

v - битта молекуладан ҳосил бўладиган ионларнинг сони;

φ - кучли электродит эритмасидаги осмотик коэффицент, у реал эритманинг идеалликдан четланиш ўлчови бўлиб хизмат қилади ва тўлиқ диссоциаланиш ва

ионлараро таъсир кучлари бўлгандагина осмотик коэффициент i нинг ҳақиқий ва чегаравий қийматларининг нисбатига тенг.

Эритма суюлтирилиши билан осмотик коэффициент $\varphi \rightarrow 1$ га интилади;

$K_{\text{муз}}$ – эритувчининг музлаш константаси.

Музлаш константаси $K_{\text{муз}}$ (криоскопик доимий) ёки музлаш температурасининг молял пасайиши ушбу эритувчига хос катталиқ бўлиб, эриган модданинг табиатига боғлиқ эмас. Унинг физик маъносини (2) тенгламадан тушунтирса бўлади: $K_{\text{муз}}$ 1000 г эритувчида 1 мол модда тутган эритма музлаш температурасининг пасайиши бўлиб, ушбу концентратсиядаги эритма идеал эритма хоссаларига эга бўлиши ва эриган модда диссоциланмаслиги ёки ассоциланмаслиги шарт. $K_{\text{муз}}$ ни тажрибада аниқлаш учун суюлтирилган эритмаларнинг $\Delta T_{\text{муз}}$ қийматлари ўлчанади, сўнгра натижалар 1 мол учун қайта ҳисобланади. Тоза эритувчининг музлаш температураси T_0 ни ва солиштирма суюқланиш иссиқлиги Δh (Ж/г) ни билган ҳолда $K_{\text{муз}}$ ни назарий ҳисоблаш ҳам мумкин: $K_{\text{муз}} = RT_0^2 / 1000 \cdot \Delta h$, бу эрда $R = 8,314$ Ж/мол·К. Сув учун $K_{\text{муз}} = 1,86^0$ га тенг.

Ишнинг бажарилиши:

1. Бекман термометри созлаш

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

2. Эритувчининг ва ўрганилаётган модда суюлтирилган эритмасининг музлаш температурасини аниқлаш

Эритувчининг ва эритманинг музлаш температурасини аниқлаш учун криостат қўлланилади. У эритувчи учун мўлжалланган ён қисмидан эритилаётган моддани солиш учун мўлжалланган найча чиқарилган кенг шиша пробиркадан иборат. Пробиркани пўкак билан беркитилади ва унинг тешиклариغا Бекман термометри ва аралаштиргич жойлаштирилади. Пробиркани термометр ва аралаштиргич билан биргаликда янада кенгроқ пробиркага жойлаштириб, ва криостатга туширилади. Криостат қалин чинни стакандан иборат бўлиб, совитувчи аралашма (муз ва туз) билан тўлдирилган ва унга аралаштиргич ва термометр ўрнатилган бўлади.

Авалло кўп мартаба эритувчининг музлаш температураси аниқланади. Бунинг учун пробиркага дистилланган сув қуйилади (20-25 см³). Пробирканинг тубига тегизилмаган ҳолда Бекман термометрининг қуйи резервуари сувга тўла кўмиладиган даражада термометр жойлаштирилади. Сўнгра Бекман термометри ва аралаштиргич билан жиҳозланган пробиркани янада кенгроқ пробиркага солиб, совитувчи аралашмага туширилади. Магнит аралаштиргичдан ҳам фойдаланса бўлади. Пробиркалар орасидаги хаво қатлами бир текис совитиш учун хизмат қилади. Совитувчи аралашманинг

температурасини вақти-вақти билан муз ёки туз қўшиб туриш орқали, ўлчанаётган музлаш температурасидан 2-3 градус пастроқда, доимий қилиб ушлаб турилади. Бир текис совиштиш мақсадида суюқликни аралаштиргич ёрдамида аста-секин аралаштириб (бунда аралаштиргич термометрнинг қуйи резервуари деворларига тегиб ишқаланмаслиги лозим) турилади ва термометр капилляридаги симоб устунининг пастга тушишини кузатиб борилади. Суюқлик вақти-вақти билан аралаштириб турилмаса ўта совиш кузатилади ва термометрнинг кўрсаткичлари бундан далолат бериб туради. Тоза эритувчи учун ўта совиш $0,5-1,0^{\circ}\text{C}$ гача рухсат этилади. Ўта совирилган суюқликни аралаштириш кристалланишни келтириб чиқаради ва кристалланиш иссиқлиги чиқиши ҳисобига температура ҳақиқий музлаш температурасигача кўтарилади ва бир қанча вақт ўзгармай қолади. Ушбу температура сувнинг музлаш температурасидир, чунки тоза эритувчининг кристалланиш жараёни биринчи кристаллар пайдо бўлишидан бошлаб то суюқликнинг тўла қотишигача доимий ва маълум бир температурада содир бўлади. Эритувчининг кристалланиш температураси аниқлангандан кейин пробиркани ташқи пробиркадан чиқарилади ва пробиркани қўл билан иситиб ҳосил бўлган кристаллар эритилади. Сўнгра пробирка яна совиувчи аралашмада қолдирилган ташқи пробиркага туширилади ва ўта совиш-кристалланиш жараёни қайтарилади. Кристалланиш температурасини аниқлашлардаги фарқ бир-биридан $0,003^{\circ}\text{C}$ дан кам бўлмагунча тажрибалар бир неча маротаба қайта ўтказилади.

Жадвал

Криоскопик усулда эритманинг $\Delta T_{\text{муз}}$, m , M ва $K_{\text{муз}}$ ҳамда электролит эритманинг i, α ва φ қийматларини аниқлаш

Тадқиқот объекти	g_1 , мл	g_2 , г	$T_{\text{крист.}}$		$\Delta T_{\text{муз}}$ з	M		$K_{\text{муз}}$		m		i	α	φ
			$T_{\text{ўлч}}$.	$T_{\text{ў}}$ р		наз	ҳис	наз	ҳис	наз	ҳис			
Эритувчи :			1. 2. 3. 4.											
Эриган модда:			1. 2. 3. 4.											

Криоскопик усул изоморф бўлмаган бинар системаларнинг кучли суюлтирилган эритмаларига қўлланиши 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 ўрганилаётган модданинг аниқ миқдори (0,2-0,3г) киритилади. Модданинг миқдори унинг бюкс билан биргаликдаги ва тоза бюкс массаларининг фарқидан аниқланади. Сўнгра пробирка ташқи қобикдан чиқарилади, қўл билан иситилади ва эритувчининг кристалларини суюлтириб, модданинг эриши таъминланади. Тажириба натижалари юқоридаги жадвалга ёзилади.

Шундан сўнг эритмали пробирка ташқи қобикга жойлаштирилади ва худди тоза эритувчи учун қилинган амалларни бажариб, совитиш жараёни олиб борилади. Эритмани 0,2⁰С дан кўпроққа ўта совитиш мумкин эмаслигини эсда сақлаш лозим, акс ҳолда кристалланиш пастроқ температурада бошланади ва $\Delta T_{муз}$ ни ўлчашда хатоликни келтириб чиқаради. Тажирибалар бир неча маротаба ўтказилиб, кристалланиш температурасини топишдаги аниқлик 0,003⁰С бўлишига эришилади.

Тоза эритувчи ва эритманинг кристалланиш температураларининг фарқидан эритма кристалланиш температурасининг эритувчига нисбатан пасайиши $\Delta T_{муз}$ аниқланади. Эритувчи ва эритманинг кристалланиш температураларини битта машғулот давомида аниқлаш лозим, чунки Бекман термометри шкаласининг созланган қиймати, яъни термометрнинг нол нуқтаси, бир хил бўлиши шарт.

Ўлчаш хатоликлари баҳоланади. Энг катта хатолик, одатда температурани ўлчаш жараёнида бўлади. Модда миқдорини ошириш нисбий хатоликни камайтиради, чунки $\Delta T_{муз}$ нинг қиймати ортади. Аммо криоскопик усул фақат суюлтирилган эритмалар учун адолатлидир, шунинг учун концентратсияни жуда ошириб юбориш ($m=0,3$ дан юқори) тавсия этилмайди.

Жадвал

Криоскопик усулда эритманинг $\Delta T_{муз}$, m , M ва $K_{муз}$ ҳамда электролит эритманинг i, α ва φ қийматларини аниқлаш

Тадқиқот объекти	g_1 , мл	g_2 , г	$T_{крист.}$		$\Delta T_{муз}$ з	M		$K_{муз}$		m		i	α	φ
			$T_{ўлч}$.	$T_{ў}$ р		наз	ҳис	наз	ҳис	наз	ҳис			
Эритувчи :			1. 2. 3. 4.											
Эриган модда:			1. 2. 3. 4.											

Криоскопик усул изоморф бўлмаган бинар системаларнинг кучли суюлтирилган эритмаларига қўлланиши 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 ўрганилаётган модданинг аниқ миқдори (0,2-0,3г) киритилади. Модданинг миқдори унинг бюкс билан биргаликдаги ва тоза бюкс массаларининг фарқидан аниқланади. Сўнгра пробирка ташқи қобикдан чиқарилади, қўл билан иситилади ва эритувчининг кристалларини суюлтириб, модданинг эриши таъминланади. Тажриба натижалари юқоридаги жадвалга ёзилади.

Шундан сўнг эритмали пробирка ташқи қобикга жойлаштирилади ва худди тоза эритувчи учун қилинган амалларни бажариб, совитиш жараёни олиб борилади. Эритмани $0,2^{\circ}\text{C}$ дан кўпроққа ўта совитиш мумкин эмаслигини эсда сақлаш лозим, акс ҳолда кристалланиш пастроқ температурада бошланади ва $\Delta T_{\text{муз}}$ ни ўлчашда хатоликни келтириб чиқаради. Тажрибалар бир неча маротаба ўтказилиб, кристалланиш температурасини топишдаги аниқлик $0,003^{\circ}\text{C}$ бўлишига эришилади.

Тоза эритувчи ва эритманинг кристалланиш температураларининг фарқидан эритма кристалланиш температурасининг эритувчига нисбатан пасайиши $\Delta T_{\text{муз}}$ аниқланади. Эритувчи ва эритманинг кристалланиш температураларини битта машғулот давомида аниқлаш лозим, чунки Бекман термометри шкаласининг созланган қиймати, яъни термометрнинг нол нуқтаси, бир хил бўлиши шарт.

Ўлчаш хатоликлари баҳоланади. Энг катта хатолик, одатда температурани ўлчаш жараёнида бўлади. Модда миқдорини ошириш нисбий хатоликни камайтиради, чунки $\Delta T_{\text{муз}}$ нинг қиймати ортади. Аммо криоскопик усул фақат суюлтирилган эритмалар учун адолатлидир, шунинг учун концентратсияни жуда ошириб юбориш ($m=0,3$ дан юқори) 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, elektrofiziologiya 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 hukm surgan). 1889 yilda

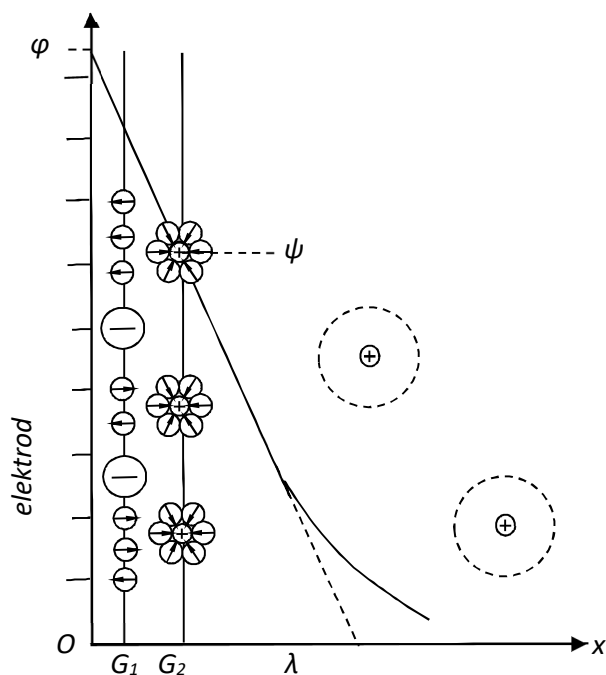
Nernst galvanik element elektr yurituvchi kuchi (*EYuK*) ning “osmotik” nazariyasini yaratgan. Nernst nazariyasi Voltaning kontakt nazariyasini butunlay inkor etib, elektrod-eritma chegarasida potentsiallar sakrashi (galvanik potentsial) paydo bo'lishining yagona sababi qo'sh elektr qavatining hosil bo'lishidir, deb tushuntirgan. Agar elektrod potentsialining paydo bo'lishiga faqatgina elektrod-elektrolit chegarasidagi qo'sh elektr qavat sababchi bo'lganda, ayrim metallarning standart solishtirish elektrodiga nisbatan o'lchangan “nol zaryadli potentsiali” 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-potentsial 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 atrofida 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 molekullari 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^- , J^- 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 ioni 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 kationlarning 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 ψ 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 molekullari 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 ϵ individual suvnikidan kichik bo'ladi.

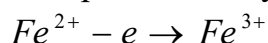
Zich qavatdan tashqarida, ya'ni diffuzion qavatda, zarrachalarning issiqlik energiyasi ularni elektrod maydoni bilan tartiblashtirish energiyasiga solishtiradigan holatga keladi. Buning natijasida zarrachalar tartibsiz taqsimlanadi, ularning konsentratsiyasi esa eritma hajmidagi konsentratsiyaga yaqinlashadi.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

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

Maxsus adsorbilanish mavjud bo'lganda qo'sh qavatni yupqa kondensatorga o'xshatish mumkin. Bunda M metallning zaryadlangan sirti kondensatorning bitta qavati bo'lib xizmat qilsa, λ 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 eritmadan metallga qarab oqimiga teng va elektronlarning eritmadan 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 chiqib olmaydi. Bu metallarda potentsiallar farqi paydo bo'lmaydi. Ammo bunday metallarning sirtiga oksidlanish yoki qaytarilish qobiliyatiga ega bo'lgan ko'pchilik moddalar adsorbilanishi mumkin. Shuning uchun bu metallar yordamida eritmalar bilan muvozanatda bo'lgan sistemalarni hosil qilish mumkin. Bu holda elektrodlar inert deyiladi, potentsial esa inert elektrodda adsorbilanadi va erigan modda orasidagi muvozanat bilan belgilanadi. Bunday elektrodda misol qilib eritmadagi vodorod ionlari bilan muvozanatda bo'lgan va vodorod adsorbilangan platinalangan platinani olish mumkin. Bunda moddaning oksidlangan shakli eritmada, qaytarilgani esa, elektrodda bo'ladi.

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



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

Standart potentsiallar. Nernst tenglamasi

Ikkita elektroddan iborat bo'lgan va elektrodlardan birining potentsiali aniqlanishi kerak bo'lgan, ikkinchi elektrodning potentsiali esa nolga teng deb olingan galvanik elementning E_{YUK} si elektrodning standart potentsiali hisoblanadi. Potentsiali nolga teng deb olingan elektrod sifatida standart sharoitlardagi normal vodorod elektrodi xizmat qiladi. Elektrod potentsiallarining absolyut qiymatlari noma'lum. Vodorod elektrodining standart potentsiali har qanday haroratlarda nolga teng deb qabul qilingan. Elektrodning standart potentsiali vodorod elektrodi va aniqlanayotgan elektroddan tuzilgan galvanik elementning E_{YUK} ga teng. Bunday

galvanik element ulanganda o'rganilayotgan elektrodda oksidlanish yoki qaytarilish kuzatilishi mumkin. Shunga bog'liq ravishda elektrodning potentsiali musbat yoki manfiy bo'ladi. Standart potentsiallar yoki kuchlanishlar qatori shu yo'l bilan keltirib chiqarilgan. Bu qatorda vodorod elektrodi musbat va manfiy elektrodning orasida joylashgan.

Vant-Goffning izoterma tenlamasidan foydalanib, elektrodning potentsialini va galvanik elementning E_{YuK} ni hisoblab topish mumkin:

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

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

$A = zFE$ ekanligini hisobga olsak:

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

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

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

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

(1) va (3) tenglamalardan

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

(4) tenglamada aktivliklarni o'nli logarifmlarda ifodalasak,

$$E = E^0 + \frac{2,303RT}{zF} \lg \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) \quad (5)$$

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

$$E = E^0 + 0,059 \lg \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) \quad a_{ox} = 1;$$

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

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

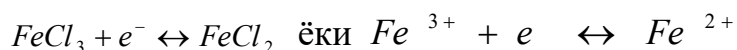
Diffuzion potentsial

Ikki elektrolit eritmalarining chegara sirtida ionlarning turli harakatchanligi tufayli diffuzion potentsial hosil bo'ladi. Masalan, $AgNO_3$ ning bir-biri bilan tutashtirilgan $0,1n$ va $1n$ 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 konsentrasiyasi kam konsentrasiyali eritmada ortib ketadi. Natijada turli konsentrasiyali eritmalarning chegarasida manfiy va musbat zaryadlangan sohalar paydo bo'ladi. Ushbu elektr qavatining hosil bo'lishi eritmalarning chegarasida potentsiallar farqini vujudga keltiradi. Mana shu potentsiallar farqi diffuzion potentsial deb ataladi. Diffuzion potentsial faqat turli konsentrasiyali eritmalar chegarasidagina emas, balki har qanday ikki elektrolit eritmasi chegarasida ham hosil bo'ladi. Diffuzion potentsialning miqdori aktivliklarning yoki eritmalar konsentrasiyasining 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 eritmadan musbat ionlarni tortib, qo'sh elektr qavatini hosil qiladi.

Demak oksidlanish-qaytarilish potentsiali elektrod bilan eritma chegarasida elektrodan oksidlovchiga (Fe^{3+}) yoki eritmada qaytaruvchidan (Fe^{2+}) elektrodga elektron o'tishi natijasida hosil bo'ladi. Bunda moddaning oksidlangan va qaytarilgan ko'rinishlari eritmada bo'ladi, elektrod esa faqat elektronlar manbai vazifasini bajaradi. Oksidlanish-qaytarilish elektrodlerining boshqa elektrodlerden farqi shundaki, bunda elektrod potentsial vujudga kelishi uchun tushirilgan metall ioni jarayonda bevosita ishtirok etmaydi. Oksidlanish-qaytarilish potentsialining qiymati elektrodan 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:

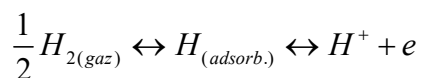
- a.) Birinchi tur: ikki fazali, kation yoki anionga nisbatan qaytar;
- b.) Birinchi tur: uch fazali, gaz elektrodlar;
- v.) Ikkinchi tur: uch fazali, kationga hamda anionga nisbatan qaytar;
- g.) Redoks: oksidlangan va qaytarilgan ko'rinishlar bitta – suyuq fazada bo'lgan elektrodlar;
- d.) Ion almashinuvchi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

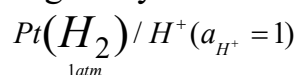
Vodorod elektrodi

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, sof vodorod gazi ishqorli eritmalarini elektroliz qilish yo'li bilan olinadi va tozalanadi. Eritma ichidan o'tkazilgan vodorod platina elektrodiga adsorbilanib, uning sirtiga o'tirib qoladi. *Pt* ning sirtida quyidagi muvozanat o'rnatiladi:



Shuning uchun, elektrodning potentsiali eritmadaagi 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 elektrodlarning 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 elektrodi ishlashga qulayroq bo'lgan boshqa elektrodlar bilan almashtiriladi. Vodorod elektrodi gaz elektrod turi 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 elektrod-larda elektrokimyoviy jarayon elektrod materialining oksidlanishi yoki qaytarilishi bilan bog'liq bo'lsa, gazli elektrodlarda oksidlanish-qaytarilish jarayonida adsorbilangan gazlar qatnashadi, metall elektrodi-ning o'zi esa, ushbu jarayonda bevosita ishtirok etmaydi.

Standart (solishtirish) elektrodlar

Turli zanjirlarning *EYuK* 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:

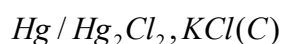
–ularning potentsiallari o'zgarmaydigan va vodorod elektrodiga nisbatan aniq o'lchangan bo'lishi kerak;

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



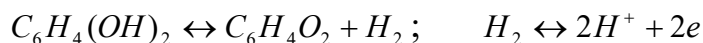
Kalomel elektrodi simob elektrodi hisoblanadi, uning potentsiali simob ionlarining aktivligiga bog'liq. Ammo Hg_2Cl_2 eritmasi to'yingan bo'lganligi sababli, $a_{Hg_2^{2+}} = const$ bo'ladi va elektrodning potentsiali faqat Cl^- ionlarining aktivligi bilan belgilanadi. Cl^- ionlarining konsentratsiyasi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



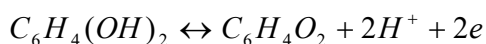
zanjirni tuzib uni *EYuK* ni o'lchasak, o'rganilayotgan eritmaning *pH* ni oson hisoblash mumkin.

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



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 gidroxinonning ishqoriy tuzlari hosil bo'lishi natijasida xinon bilan gidroxinonning nisbati ekvimolekulyar bo'lmay qoladi. Xinon bilan gidroxinonning 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 eritmalarining *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.

Ionsektiv 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 potentsial 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.

Ionsektiv 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 elektrodning potentsiali o'lchanadi. Ushbu elektrodni inert materialdan qilinmaydi;

–yordamchi elektrod elektronlarning manbai bo'lib xizmat qiladi. Odatda uning toki va potentsiali o'lchanmaydi. Yordamchi elektrod, odatda, inert materialdan yasaladi.

Ishchi elektrodni boshqa elektrodlar bilan birlashtirib bo'lmaydi.

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

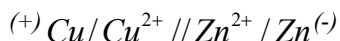
Galvanik elementlar.

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 elektrodleri deyiladi. Metall bilan bir xil ionli elektrolit eritmasiga ega bo'lgan elektrodning amaliy ahamiyati kattadir. Bunday elektrodlar qayta takrorlanuvchi potentsiallar farqini beradi. Ularni qaytar metall elektrodleri 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

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



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

Mis va rux plastinkalari orasiga sulfat kislota shimdirilgan material joylashtirib tuzilgan Voltaning galvanik elementi qaytmasdir, unda quyidagi elektrod jarayonlari boradi: $Zn^0 \rightarrow Zn^{2+} + 2e$; $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ va yig'indi ravishda $Zn^0 + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$ reaksiyani tashkil qiladi.

Yakobi-Danielning elektrokimyoviy zanjiri ikkita qaytar 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) $Zn^0 \rightarrow Zn^{2+} + 2e$ ikkinchisida qaytarilish (musbat qutb – anod) $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu^0$ reaksiyalari boradi. Ikkala elektrod jarayonlarining natijaviy reaksiyasini quyidagicha yozish mumkin: $Zn^0 + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu^0$. Bu reaksiyalar termodinamik nuqtai nazardan qaytmas bo'ladi va muvozanat holat vujudga kelishi bilan to'xtaydi.

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

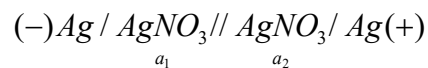
Yakobi-Daniel elementida Zn eritmaga nisbatan manfiy, Cu esa musbat zaryadlanadi. Agar elektrodni metall o'tkazgich bilan ulasak, elektronlar Zn dan Cu ga oqa boshlaydi, bunda metallarning eritmaga nisbatan zaryadi yo'qoladi va ionlarni elektrodlar yonida ushlab turgan kuchlar ham yo'qolib, ionlar issiqlik 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'lchangan ikki elektrod orasidagi potentsiallar farqi galvanik elementning elektr yurituvchi kuchi deyiladi $E_{max} = \pi_{Cu} - \pi_{Zn}$.

Konsentrasyon zanjirlar

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 konsentrasyon elementlar deyiladi. Ularning ishlash mexanizmini kumush konsentrasyon elementi



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

$$\pi_1 = \pi_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_1;$$

$$\pi_2 = \pi_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_2$$

(6)

Agar $a_1 < a_2$ bo'lsa, unda $\pi_1 < \pi_2$ bo'ladi. Demak konsentrasyon zanjirda birinchi elektrod katod vazifasini bajaradi va $Ag \rightarrow Ag^+ + e$ elektrokimyoviy reaksiya natijasida elektrod manfiy zaryadlanadi. Ikkinchi elektrodga qarama-qarshi jarayon boradi $Ag^+ + e \rightarrow Ag$ va kumush ioni qaytariladi. Natijada ikkinchi elektrod atrofida ortiqcha anionlar qoladi, ular birinchi elektrodga o'ta boshlaydi. Mana shunday elektrod jarayonlar natijasida eritmalar konsentratsiyalarining tenglashuvi kuzatiladi. Konsentrasyon elementlarning ishlash mexanizmi shundaydir. Suyultirilgan eritmadagi elektrod doimo manfiy zaryadlanadi, konsentratsiyasi yuqoriroq eritmadagi elektrod doimo musbat zaryadlanadi. Anionlarga nisbatan qaytar bo'lgan ikkinchi tur elektrodlardan iborat konsentrasyon zanjirlarda elektrod potentsiallarining ishorasi teskari bo'ladi.

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

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

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

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

tenglamani yozishimiz mumkin.

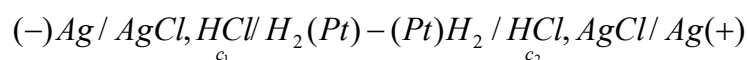
Shuni ta'kidlab o'tishimiz kerakki, yuqorida keltirilgan (7) tenglama tajriba natijalari bilan to'la kelishmaydi, chunki uni keltirib chiqarayotganda turli konsentrasiyalari eritmalar chegarasidagi potentsiallar sakrashi hisobga olinmagan, u esa elementning *EYuK* ga ta'sir ko'rsatadi. Diffuzion potentsial 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 konsentrasyon yoki kimyoviy zanjirlarning *EYuK* ni aniqlayotganda diffuzion potentsialni iloji boricha kamaytirish choralari ko'riladi. Diffuzion potentsial paydo bo'luvchi galvanik elementlar ionlarni tashib o'tuvchi zanjirlar deb ataladi.

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

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



Bu elementda vodorod elektrodi H_3O^+ kationiga nisbatan qaytar, kumush xlorid elektrodi esa, ikkinchi tur elektrodi bo'lgani uchun, Cl^- anioniga nisbatan qaytar. Ionlar tashib o'tilmaydigan konsentrasyon element olish uchun turli konsentrasiyalari *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

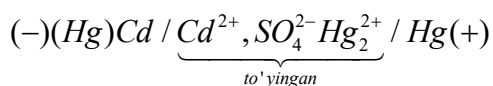
konsentrasiyasi o'zgaradi va yuqori konsentrationli eritmadan suyultirilgan eritmaga tashib o'tiladi (boshqa hech qanday o'zgarishlar kuzatilmaydi). Demak, ko'rib chiqilayotgan zanjir konsentration element bo'lib, unda HCl konsentrationlarining tenglashishi bilvosita yo'l bilan sodir bo'ladi.

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

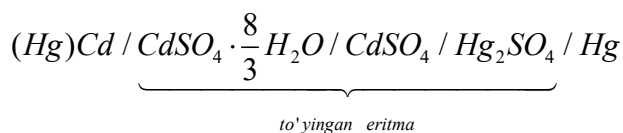
Ionlarni tashib o'tmaydigan konsentration zanjirlarga amalgamali elementlarni ham misol qilishimiz mumkin. Ularning zanjirlari simobda eriydigan qator aktiv metallardan tuzilishi mumkin. Simob eritmada deyarli ionlanmagani sababli, ko'pgina metallarning amalgamalari o'zini mos metall elektrod kabi tutadi,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

Normal element

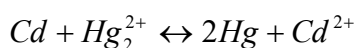
Galvanik elementning E_{YuK} ni oddiy voltmetr yordamida o'lchash mumkin emas, chunki voltmetr elementning E_{YuK} ni emas, balki voltmetrning qarshiligiga bog'liq bo'lgan potentsiallar farqini o'lchaydi. E_{YuK} galvanik elementda tok bo'lmaganda (yoki cheksiz kichik bo'lganda) o'lchanishi kerak. Bu 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 E_{YuK} ni kompensasiya usuli bilan aniqlashda Vestonning normal elementi qo'llaniladi. Bu elementning E_{YuK} 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 bajaradi. Elektrolit vazifasini $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O$ 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:



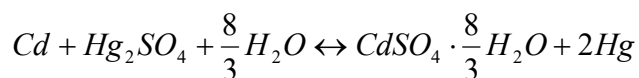
yoki to'liq ko'rinishda



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



yoki to'liq holda reaksiyani qo'yidagicha yozish mumkin:



Veston elementining 20 °S dagi EYuK $E_e = 1,0180 V$ ga teng.

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

Akkumulyatorlar

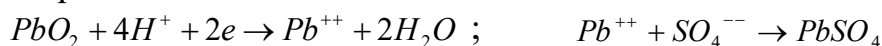
Agar elektrokimyoviy elementga elektr toki yuborilsa, uning ichida kimyoviy o'zgarish yuz berib, elektr energiyasi kimyoviy energiyaga aylanadi. So'ngra bu element elektrodleri sim bilan tutashtirilsa, yig'ilgan kimyoviy energiya hisobiga elektr energiyasi hosil bo'ladi, ya'ni kimyoviy energiya elektr 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.

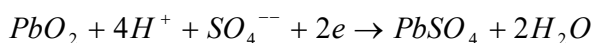
Hozir amalda ikki xil – kislotali (qo'rg'oshinli) va ishqorli akkumulyatorlar ko'p tarqalgan. Kislotali akkumulyator ikki qo'rg'oshin elektrodan iborat. Bu elektrodning biri qo'rg'oshin (IV)-oksid bilan qoplangan bo'ladi. Elektrolit sifatida sulfat kislotaning 32 foizli eritmasi (zichligi taxminan 1,15) ishlatiladi. Sulfat 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



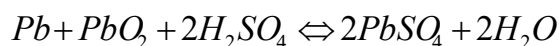
Demak musbat elektrodda hosil bo'lgan potensial:

$$\pi_1 = \pi_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Pb^{2+}}}{a_{Pb^{4+}}} \text{ bo'ladi.}$$

Manfiy qutbda: $Pb \rightarrow Pb^{++} + 2e$; $Pb^{++} + SO_4^{--} \rightarrow PbSO_4$ jarayonlari boradi yoki umumiy ko'rinishda $Pb + SO_4^{--} \rightarrow PbSO_4 + 2e$. Demak manfiy elektrodda hosil bo'lgan potensial: $\pi_2 = \pi_0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{2+}}$ bo'ladi. Elektrodlardagi reaksiyalar bir-biriga qo'shilsa, akkumulyatorida borgan umumiy reaksiya chiqadi.

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

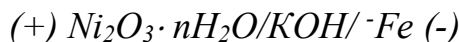




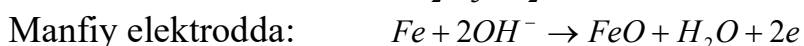
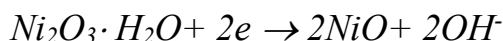
← zaryadlanganda

Kislotali akkumulyatorning elektr yurituvchi kuchi $E = \pi_1 + \pi_2 = 2,02B$ bo'ladi. Bu qiymatni yuqoridagi π_1 va π_2 ning tenglamalaridan hisoblab topish mumkin.

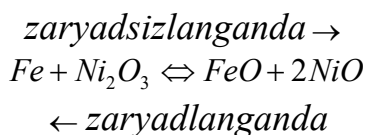
Ishqorli akkumulyator nikel oksid (musbat) va temir (manfiy) elektrodlardan iborat. Elektrolit sifatida o'yuvchi kaliyning to'yingan eritmasi ishlatiladi. Bu elementning zanjiri quyidagicha ifodalanadi:



Akkumulyator zaryadsizlanganda quyidagi jarayonlar boradi:



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'lchangan ikki elektrod orasidagi potentsiallar farqi maksimal qiymatga ega bo'ladi va u galvanik elementning elektr yurituvchi kuchi (E_{YuK}) deyiladi. Galvanik elementning bajargan elektr ishi E_{YuK} ni tashib o'tilgan zaryad miqdoriga ko'paytmasiga teng:

$$A = zFE \quad (9)$$

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

$$A = -\Delta G \quad \text{va} \quad \Delta G = -zFE \quad \text{yoki} \quad \Delta G = -23063zE \text{ kal/g-ion} \quad (10)$$

Gibbs-Gelmgols tenglamasidagi $\Delta G = \Delta H + T \left[\frac{d(\Delta G)}{dT} \right]$ Gibbs energiyasining o'rniga (10) tenglamadagi qiymatni qo'ysak va

$$\frac{d(\Delta G)}{dT} = -\Delta S \quad \text{yoki} \quad zF \left(\frac{dE}{dT} \right) = \Delta S = 23063(dE/dT)_p \text{ kal/grad} \cdot g-ion \quad (11)$$

ekanligini hisobga olsak:

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

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

kelib chiqadi. dE/dT hosila *EYuK* ning harorat koeffitsiyenti 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 coat)

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

NAZARIY QISM

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

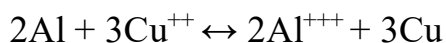
$$\ln K_a = zFE^0 / RT \quad \text{va} \quad \lg K_a = zFE^0 / 2,3RT \quad (1)$$

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.

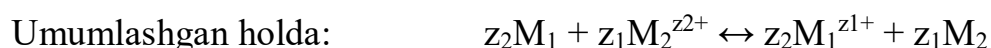
SEMINAR TOPSHIRIQLARI

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



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

Muvozanat qaror topganda:

$$E = E_1^0 - E_2^0 = [E_1^0 - (RT/z_1F)\ln a_1] - [E_2^0 - (RT/z_2F)\ln a_2] = 0$$

bundan: $(E_1^0 - E_2^0) = (RT/z_1z_2F)(z_2\ln a_1 - z_1\ln a_2) = (0,05916/z_1z_2)\lg(a_1^{z_2}/a_2^{z_1})$

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

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 konatantalarini 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 topsiriqni bajarish elektrokimyoning nazariy tomonlarini talabalar tomonidan mustahlamlashdan tashqari muvozanat konstantalari qiymatlarining o'zgarish kattaliklari bilan ham habardor qiladi va qaytaruvchining qanday darajada oksidlanishi haqida tasavvurni kengaytiradi.

Jadval

Standart temperaturada ishlaydigan galvanik elementlarda amalga oshiriluvchi elektrokimyoviy reaksiyalarining 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. КИМӨВИЙ КИНЕТИКА ВА КАТАЛИЗ МУАММОЛАРИ.

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

NAZARIY QISM

Kimyoviy reaksiyaning tezligi

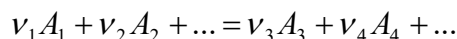
Kimyoviy reaksiyaning tezligi deb, o'zaro ta'sirlashayotgan moddalar konsentrasiyasining vaqt birligi ichida o'zgarishiga aytiladi. Reaksiya davomida dastlabki olingan moddalarning miqdori kamayib boradi, aksincha, hosil bo'layotgan moddalarning miqdori esa ko'payib boradi. Agarda reaksiya davomida ishtirok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

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

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 $V = k C_{A_1}^{\nu_1} \cdot C_{A_2}^{\nu_2} \cdot \dots$ kinetik tenglamasi bo'yicha reaksiya tartibi $(\nu_1 + \nu_2 + \dots)$ 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 ololmaydi, natijada reaksiyaning mexanizmi yoritilmay qoladi.

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

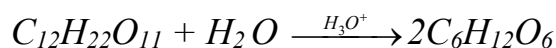
$$V = - \frac{dC}{dt} = k C_{A_1}^{\nu_1} \cdot C_{A_2}^{\nu_2} \quad (2)$$

bunda k – reaksiya tezligi doimiysi (reaksiyaga kirishayotgan moddalar konsentrasiyalari birga teng bo'lgandagi reaksiya tezligi). Uning o'lchov birligi $[k] = [c]^{1-n} [t]^{-1}$.

Haqiqatdan ham, amalda ko'pchilik reaksiyalar tezliklari turlicha bo'lgan bir qator bosqichlardan iborat bo'lib, umumiy reaksiyaning tezligi ana shu bosqichlar ichida eng sekin boruvchi bosqichning tezligi bilan o'lchanadi. Shuning uchun ham, (2 166) tenglamadagi dastlabki moddalar stexiometrik koeffitsiyentlaridan iborat daraja ko'rsatkichlari (ν_1, ν_2, \dots) butun sonlardan tashqari kasr sonlardan ham iborat bo'lishi mumkin.

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

Reaksiya davomida bitta yoki bir 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:

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

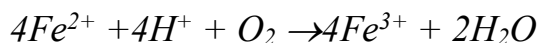
Tenglamadan ko‘rinib turibdiki, ayni reaksiyani uchinchi tartibli reaksiya deyish mumkin edi. Aslida esa reaksiyon aralashmadagi suvning miqdori erituvchi sifatida ortiqcha ekanligi va gidroksoniy ioni katalizator sifatida o‘zgaras miqdorga ega bo‘lganligi sababli, reaksiya tezligini

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

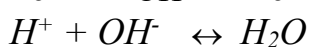
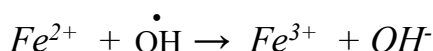
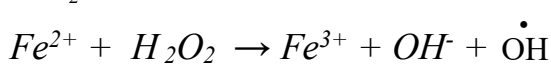
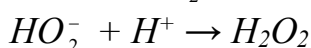
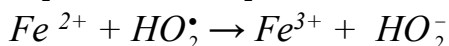
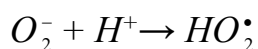
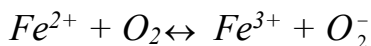
ko‘rinishda yozish kifoya qiladi. Natijada yuqoridagi reaksiya birinchi tartibli reaksiya ekanligini ko‘ramiz.

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 molekulan 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 molekulasi, 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

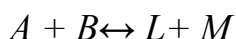
2) $A + B \rightarrow L$; $2A \rightarrow L$ – bimolekulyar reaksiyalar;

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

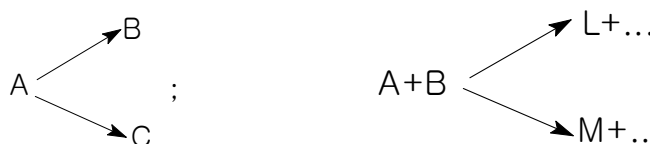
Agarda reaksiya davomida bir dona o‘zaro ta’sirlashish sodir bo‘layotgan bo‘lsa, reaksiya tartibi bilan molekulyarligi bir-biriga teng bo‘ladi. Murakkab reaksiyalarda esa reaksiya tartibi alohida reaksiya bosqichlarining molekulyarliklariga bog‘liq bo‘ladi.

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

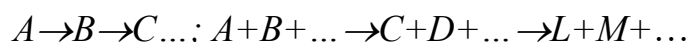


Bu turdagi reaksiyalar sodir bo‘layotganda reaksiyalardan biri o‘z-o‘zicha boradi va uning mahsulotlaridan biri ikkinchi reaksiyaning sodir bo‘lishiga sababchi bo‘ladi. Masalan, bizning misolimizdagi (a) reaksiyada hosil bo‘lgan L moddasi (b) reaksiyaning sodir bo‘lishiga yordam beradi. Odatda, ikkala 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.

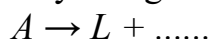
Reaksiya tartibi

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:



(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 C_0 va C lar dastlabki moddaning boshlang‘ich va t vaqtdagi konsentrasiyalari.

Olingan natijalarni (2) bilan taqqoslasak,

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) \quad (3)$$

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

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

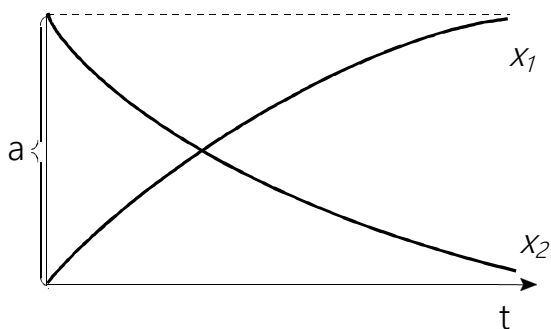
va uni 0 dan x va 0 dan t oraliqlarida integrallasak

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

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

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

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,



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

reaksiya uchun olingan dastlabki moddalar miqdori a ning vaqt t ga bog'liqligi 12-rasmda ko'rsatilgan. Sodir bo'layotgan reaksiyalarni o'rganishda reaksiyaning yarim yemirilish vaqti $t_{1/2}$ dan foydalaniladi. Bu vaqt reaksiya uchun olingan modda miqdorining yarmi sarflangan vaqt bilan o'lchanadi.

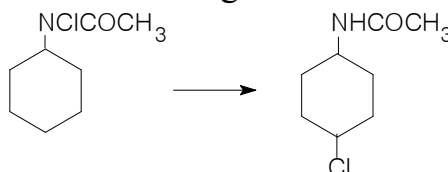
Shunga muvofiq, (5) tenglamadan $x = \frac{a}{2}$; $t = t_{1/2}$ ekanligini hisobga olsak

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,693}{k_1} \quad (6)$$

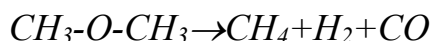
bo'ladi va ko'rinib turibdiki, reaksiyaning yarim yemirilish vaqti faqat muvozanat doimiysiga bog'liq bo'lib, reaksiya uchun olingan moddaning boshlang'ich konsentrasiyasiga bog'liq emas ekan.

Birinchi tartibli reaksiyalarga quyidagilarni ko'rsatish mumkin:

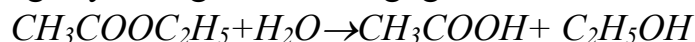
1. Asetoxloranilinni paraxlorasetoanilidga izomerlanish reaksiyasi



2. Ikkimetil efirining parchalanishi

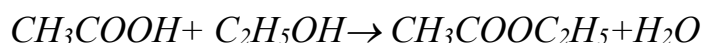
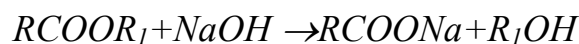


3. Murakkab efirning suyultirilgan eritmadagi gidrolizi

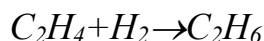
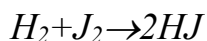


Bu reaksiyada suvning miqdori ko'p bo'lganligi sababli, uning konsentrasiyasi o'zgarmay qoladi deb hisoblanadi. Shuning uchun ham, bu kabi reaksiyalarni "pseudomonomolekulyar" reaksiyalar, deb ataladi.

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:

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

(7) dagi o'zgaruvchan kattaliklarni ajratsak,

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

hosil bo'ladi. Bu tenglamalardagi k_2 – ikkinchi tartibli reaksiya tezligi doimiysi. Agarda reaksiyaga kirishayotgan moddalar konsentrasiyalari o'zaro teng bo'lsa ($a=b$), (8) quyidagicha yoziladi:

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

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:

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

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

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

Ikkinchi tartibli reaksiyalar uchun yarim o'zgarish vaqti tushunchasini bitta modda ikkinchi tartibli reaksiya mexanizmi bo'yicha o'zgarsa yoki ikki moddaning 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

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

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

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

bunda $\frac{1}{a-b} \ln \frac{b}{a}$ integrallash doimiysi.

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

$$k_2 = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (15)$$

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

$$\ln \left(\frac{a}{a-x} \right) = bk_2 t \quad (16)$$

(4) va (16) lardan $k_1 t = bk_2 t$ yoki $k_1 = bk_2$ ekanligini ko'rish mumkin. Demak, bu turdagi reaksiyalarni birinchi tartibli reaksiyalarga taqqoslash mumkin ekan.

Uchinchi tartibli reaksiyalar. Uchinchi tartibli reaksiyalar uchun dastlabki moddalar konsentrasiyalari 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,

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

hosil bo'ladi. Bunda $\frac{1}{2a^2}$ integrallash doimiysi. (18) dan quyidagi kelib chiqadi:

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

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

$$\frac{dx}{dt} = k_3 (a-x)(b-x)(c-x) \quad (19)$$

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

$$k_3 = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{(a-b)(c-a)} \ln \frac{a}{a-x} + \frac{1}{(a-b)(b-c)} \ln \frac{b}{b-x} + \frac{1}{(b-c)(c-a)} \ln \frac{1}{c-x} \right] \quad (20)$$

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

Uchinchi tartibli reaksiyalarga quyidagilar misol bo‘la oladi:



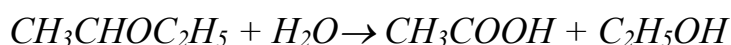
Umuman olganda, o‘zaro ta’sirlashayotgan moddalar miqdorlari bir xil bo‘lgan hol uchun n -tartibli reaksiyaning tezlik doimiysini yuqorida qilingan hisoblashlar asosida quyidagicha ifodalash mumkin:

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

n - tartibli reaksiyaning o‘lchov birligi $[k_n] = [c]^{1-n}[t]^{-1}$ ko‘rinishda ifodalanadi. Bu kabi reaksiyalarning yarim ajralish vaqti quyidagiga teng:

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

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

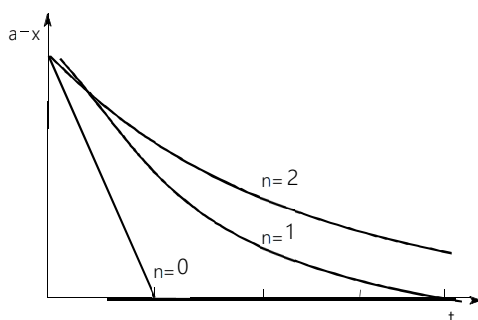


reaksiyasida efirning miqdori ortiqcha olinsa, reaksiya natijasida sarflanayotgan efir o‘rni efir qatlamidan uzluksiz to‘ldirilib borilganligi sababli, uning konsentrasiyasi doimiyligicha qoladi. Natijada reaksiya tezligi o‘zgarmaydi va bu kabi reaksiya nolinchii tartibga ega bo‘ladi. Nolinchii tartibli 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. Nolinchii tartibli reaksiyaning o‘lchov birligi $[k_0] = [c][t]^{-1}$ yoki $mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$ bilan ifodalanadi. (22) ga $n = 0$ qo‘ysak, nolinchii 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 miq-doriga 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.

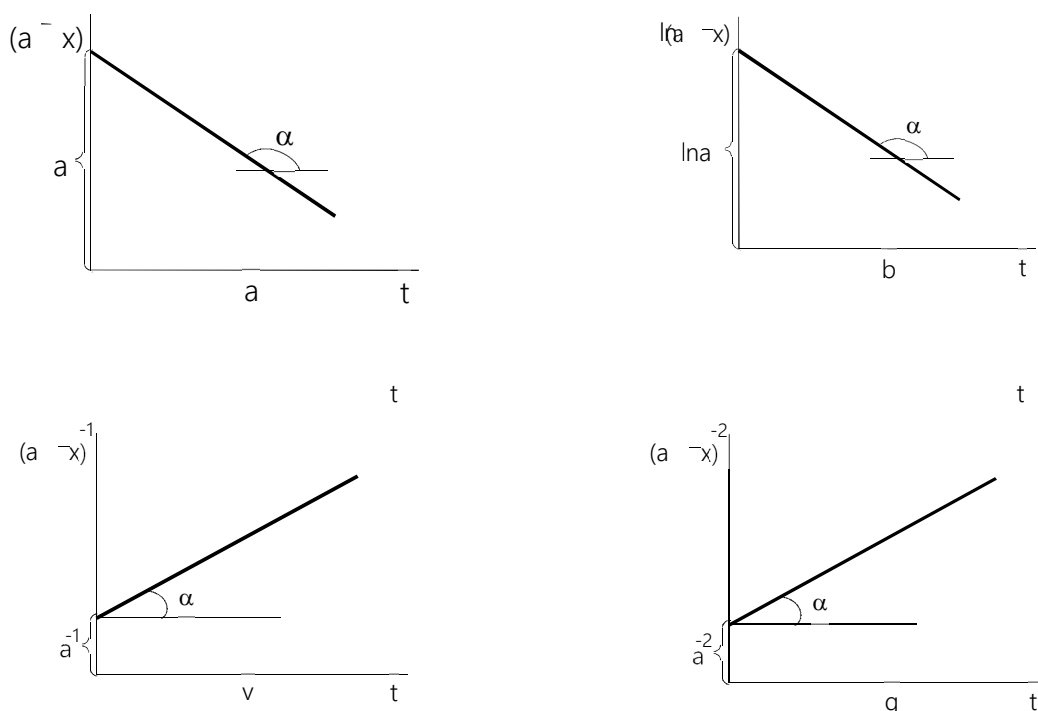
$n = 1$ va $n = 2$ bo‘lganda bu bog‘liqlik egri ko‘rinishiga ega. Yuqorida keltirgan misolimizdan tashqari ko‘pchilik radioaktiv parchalanish reaksiyalari ham nolinchii tartibli reaksiyalarga kiradi.

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 hych 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-rasm da 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 $-tg\alpha = k_0$ va $-tg\alpha = k_1$ ga, $n = 2$ va $n = 3$ bo'lganda $tg\alpha = k_2$ va $tg\alpha = 2k_3$ 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,

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

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

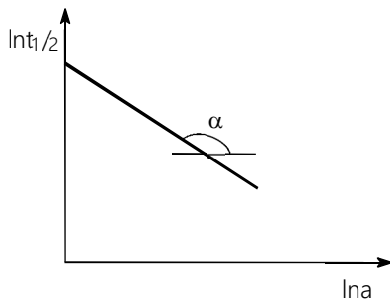
$$(t_{1/2})_1 a_1^{n-1} = (t_{1/2})_2 a_2^{n-1} = \dots = (t_{1/2})_i a_i^{n-1} \quad (26)$$

tengliklarini yozish mumkin. Bu tengliklardan n ning qiymatini topish mumkin

$$n = 1 - \frac{\ln(t_{1/2})_2 - \ln(t_{1/2})_1}{\ln a_2 - \ln a_1} \quad (27)$$

Reaksiya tartibini aniqlashning grafik usullaridan biri (22) tenglamaning logarifmlangan ko'rinishidan, ya'ni

$$\ln t_{1/2} = \ln \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)} - (n-1) \ln a \quad (28)$$



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

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 $tg\alpha = 1-n$ ga teng bo'lib, bundan n ni topish mumkin. Reaksiya tartibini aniqlashning integral usulidan yana biri Ostvald-Noyes usuli bo'lib, u reaksiya uchun olingan moddaning miqdorini qandaydir $t_{1/x}$ vaqt oralig'ida o'lchashga asoslangan.

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

$$t_{1/x} = \frac{\left[\frac{x}{(x-1)^{n-1}} \right] - 1}{(n-1)ka^{n-1}} \quad (29)$$

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_o (1) va (2) larga asosan quyidagicha yoziladi:

$$V_o = k[A_o]^n [B_o]^m \quad (30)$$

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:

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

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

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

(30) tenglamani logarifmlasak,

$$\ln V_o = \ln k + n \ln [A_o] + m \ln [B_o] \quad (33)$$

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

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

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

$$\ln V_o^{(1)} - \ln V_o^{(2)} = n \ln \left[\frac{A_o^{(2)}}{A_o^{(1)}} \right] \quad (35)$$

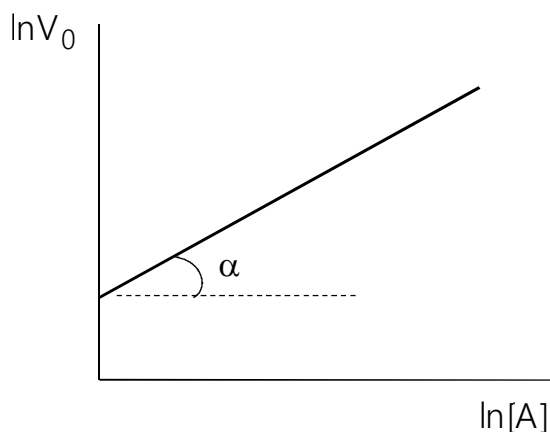
hosil bo'ladi.

(35) dan n ni topamiz:

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

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

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



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 $\ln V_0 = f(\ln[A])$ diagrammasi tuzilsa (16-rasm), to'g'ri chiziqning og'ish burchagidan reaksiya tartibini topish mumkin. Bunda $\operatorname{tg} \alpha = n$ 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'zgarganda 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:

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

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

bu yerda B – doimiy son. Arrenius $B=0$ ekanligini ko‘rsatdi va bu holda yuqoridagi tenglam

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} \quad (42)$$

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:

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

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

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

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

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

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

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

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

Faollanish energiyasini topish uchun tajriba natijalaridan $\ln k = f(1/T)$ grafigi chiziladi. Ushbu bog‘lanish to‘g‘ri chiziqli bo‘lsa, jarayon Arrenius tenglamasiga bo‘ysunadi va uning burchagi tangensidan faollanish energiyasi aniqlanadi:

$$\operatorname{tg} \alpha = E_A/2,303R \quad \text{ba} \quad E_A = \operatorname{tg} \alpha \cdot 4,575 \quad (49)$$

(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 Ye_A ni hisoblash mumkin:

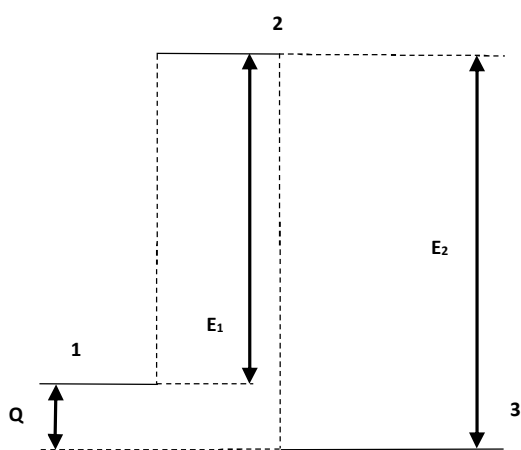
$$\ln k_2/k_1 = E_A/2,303R \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (50)$$

Arrenius tenglamasidan $\ln k = f(1/T)$ bog‘liqligi chiziqli ekanligi kelib chiqadi, bu esa turli-tuman reaksiyalar uchun tajribada olingan natijalarga mos keladi. Arrenius tenglamasi reaksiya tezligining haroratga bog‘liqligini juda ham yuqori darajada to‘g‘ri ifodalab berganligi sababli, uni asoslab berish kimyoviy kinetika nazariyasining vazifalaridan biriga aylandi. Quyida ushbu nazariyalarni ko‘rib chiqamiz.

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

chiqarsa, u holda reaksiya tezligini gazlarning kinetik nazariyasidan hisoblab chiqarsa bo‘ladi. Ammo gazlarning kinetik nazariyasiga asoslanib hisoblangan reaksiyalarning tezligi tajribada topilganlaridan juda ko‘p tartiblarga ortiqdir. Bunday natija 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_{ef} , ya’ni faol molekularning to‘qnashishlari soni

$$Z_{ef} = Z e^{E/RT} \quad (51 \ 216)$$

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

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \frac{1}{2} \ln T + A \quad (52 \quad 217)$$

bu erda A – doimiy kattalik. $\ln T$ ning qiymati haroratga deyarli bog‘liq bo‘lmagani sababli, ushbu tenglama bilan $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$ tenglamasi bir-biriga mosdir. Demak faol

to‘qnashishlar nazariyasi tajribada o‘rnatilgan reaksiya tezligining haroratga bog‘liqligini sifat jihatdan to‘g‘ri ifodalaydi.

Tajribaviy natijalar asosida nazariyani miqdoriy tekshirish uchun $\ln k = f(1/T)$ bog‘liqligidan faollanish energiyasi aniqlanadi va uning qiymatlarini yuqoridagi tenglamaga qo‘yib reaksiyaning tezlik konstantasi hisoblanadi, so‘ngra 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:

$$k = pk_0 e^{-E/RT} \quad (53)$$

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 kamayti-radi, chunki ushbu nazariya kimyoviy reaksiyalarning absolyut tezliklarini avvaldan aytib berish imkoniyatiga ega emas. Shunga qaramasdan, Arrenius nazariyasining faqatgina yuqori energiya zaxirasiga ega bo‘lgan molekulalar ta’sirlashishi mumkin, degan asosiy holati to‘g‘ridir.

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

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

atomlar orasida esa yangi bog' shakllanib boradi va shunga mos ravishda barcha sistemaning 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 ilgariharakat erkinlik darajalari soni barqaror molekulalarga qaraganda ko'proq bo'ladi, chunki u reaksiya yo'li bo'yicha harakatlanadi.

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

TOPSHIRIQLAR

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

GOMOGEN VA GETEROGEN KATALIZ

NAZARIYALARI

Amaliy mashg'ulotning maqsadi: Kataliz va katalizatorlarlar to'g'risida umumiy tushunchalarni hamda katalitik reaksiyalarning 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

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 xossalarini 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 xossalarini 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. Efirlarning sovunlanishi, eterifikasiya, polisaxaridlarning gidrolizi, izomerlanish, galloidlash, kondensasiyalanish reaksiyalari bunga misol bo'ladi. Bunday reaksiyalarda H_3O^+ va OH^- ionlari katalizator vazifasini bajaradi.

Oksidlanish-qaytarilish kataliziga elektron juftlarning uzilishi va elektronlarning bir molekuladan boshqasiga o'tishi (gomolitik) kuzatiladigan jarayonlar kiritiladi. Bunday reaksiyalar eritmalarda ko'pincha turli ionlar bilan tezlashtiriladi. Ionlarning katalitik ta'siri ularning 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 molekulari birikmalar bilan komplekslaridir. Ko'p fermentlarda oqsillar tashuvchi vazifasini bajaradi, ular bilan bog'langan prostetik guruh esa katalitik faollikka ega bo'ladi.

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

kichik oraliq'ida namoyon bo'lishidir. Fermentlarning eng yuqori faolligi 40–50°C haroratlar oraliq'ida yotadi. 40°C dan past haroratlarda fermentlarning faolligi keskin kamayadi, 0°C ga yaqin haroratlarda fermentativ jarayonlar deyarli to'xtaydi. Fermentlar faolligining xuddi shunday keskin kamayishi 50°C dan yuqori haroratlarda ham kuzatiladi, buning sababi harorat optimal sharoitlardan chetlashganda oqsildan iborat tashuvchi strukturasi o'zgarishidir. Har bir ferment eritma pHning ma'lum oraliq'ida yuqori faollikni namoyon qiladi. Fermentlarning faolligi reaksiya 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:

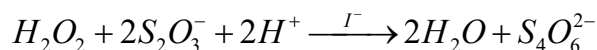


Shu reaksiya katalizator ishtirokida quyidagicha amalga oshadi:

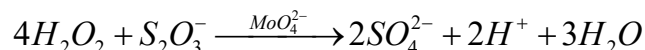


bunda K – katalizator. (b) va (v) reaksiyalarning tezligi (a) reaksiyasining tezligidan katta bo'ladi. Bu farq, asosan, ishtirok etayotgan katalizatorning faolligiga bog'liq.

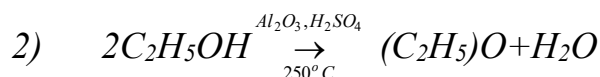
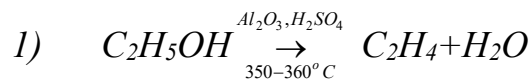
Katalizatorlarda tanlovchanlik (selektivlik) mavjud bo'lib, biror reaksiyani tezlatgan katalizator boshqa reaksiyaga ta'sir etmasligi mumkin yoki tezligi past bo'ladi. Agarda biror reaksiyaning tezligiga bir necha katalizator ta'sir eta olsa, bu ta'sirlanish turli usulda bo'lishi mumkin. Masalan, tiosulfatning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

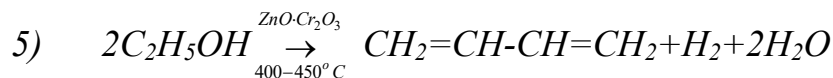
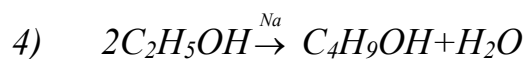
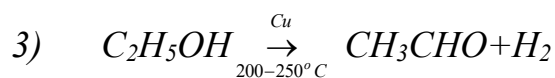


Agarda shu reaksiyani yod ioni o'rniga molibdat kislotasi ishtirokida olib borilsa, sulfat hosil bo'ladi:



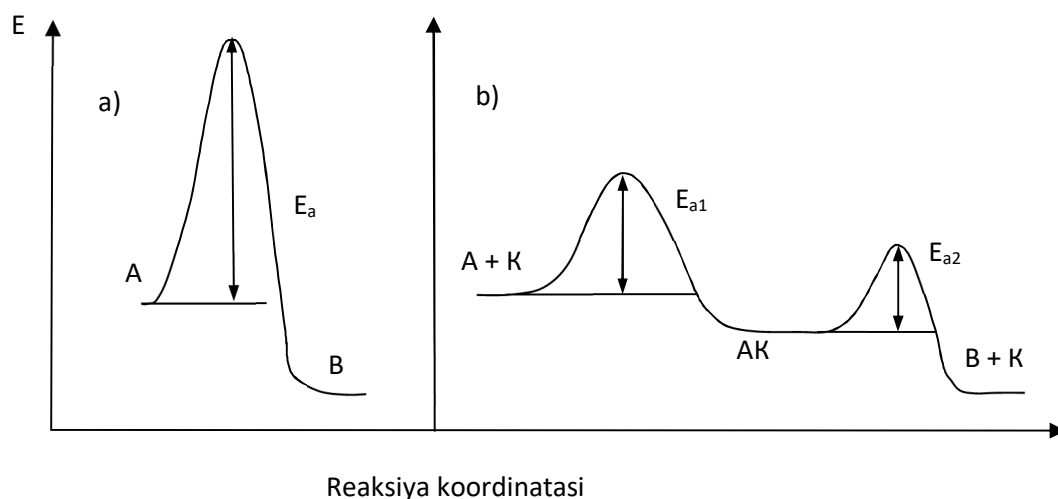
Reaksiya sharoiti va katalizator turini o'zgartirish orqali etil spirtidan turli mahsulotlar olish mumkin:





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 $125-190 \text{ kJ/mol}$ ni tashkil etsa, katalitik reaksiyalarda bu kattalik $65-125 \text{ kJ/mol}$ ga teng, fermentativ reaksiyalarda esa undan ham kam, $34-50 \text{ kJ/mol}$ 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, $\frac{1}{2}E = E_1 = E_2$ ekanligini ko'rish mumkin. (a) reaksiya uchun reaksiyaning tezlik doimiysi

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

tenglamasi orqali ifodalanishini hisobga olsak

$$k_1 = k_2 = A_1 e^{-E/RT} \quad (2)$$

tengligi hosil bo‘ladi.

(a) va (b) reaksiyalari sodir bo‘lganda, entropiya o‘zgarishi katta bo‘lmaganligi sababli, $A \approx A_I$ deb qarab, (1) va (2) lardan

$$\frac{k_1}{k} = e^{\frac{E}{2RT}} \quad (3)$$

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 hyech bo‘lmasa bittasining adsorbilanishidir. Shuning uchun reaksiyani katalitik tezlashishining sababi adsorbilanish deb taxmin qilindi. Adsorbilanish natijasida esa, katalizator sirtida ta’sirlashayotgan moddalarning konsentrasiyasi ortadi va massalar ta’siri qonuniga binoan reaksiya tezlashishi kerak. Ammo bunday tushuntirish tajribaga mos kelmadi, chunki ta’sirlashayotgan moddalar konsentrasiyasining ortishiga qaraganda reaksiya tezligi katalizator ta’sirida juda ham ko‘p marotaba ortib ketadi. Bundan tashqari ko‘p adsorbentlar katalitik 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‘zgarmagan holda ajralib chiqadi, deb taxmin qilingan. Keyinroq geterogen katalizda fazaviy birikmalar emas, balki o‘zgaruvchan tarkibli sirt birikmalari hosil bo‘lishi haqidagi taxminlar rivojlantirildi.

Oraliq birikmalar nazariyasidan kelib chiqadigan ayrim xulosalar ko‘p marta tajribada tasdiqlangan. Ushbu nazariya katalitik jarayonlarning tajriba natijalari bilan mos keladigan kinetik tenglamalarini asoslab beradi. Moddalarning turli reaksiyalardagi katalitik xossalarini 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, xlrlash jarayonlarining katalizatorlari bo‘lib ayrim metallarning xloridlari ($AlCl_3$, $FeCl_3$ va boshqalar) xizmat qilishi mumkin.

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

Katalizning multiplet nazariyasi. Birinchi bor Zelinskiy tomonidan 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 molekularining 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

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 rivoj-lantirilgan 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 rekuperatsiyasi sirtida ortiqcha energiyaga ega bo'lgan nomuvozanat strukturalarning hosil bo'lishi bilan bog'liq. Yuqorida ta'kidlaganimizdek, bunday jarayon ko'proq fermentativ katalizga tegishlidir. Katalizatorning energiyani vaqtinchalik akkumulyasiya qilishi natijasida kimyoviy reaksiya davomida uning sirtida faol markazlar soni ortadi. Oraliq mahsulotning hosil bo'lishi va parchalanishi reaksiyalariga nisbatan umumiy 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 diffuziyalanishi va katalizator qatlamidan o'tish jarayonlari uning o'lchamlariga bog'liqdir. Katalizatorlarning ayni keltirilgan xususiyatlarini qisqacha ko'rib chiqamiz.

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

$$k = V_K/V \quad \text{va} \quad B_K = \frac{k_K}{k} \quad (4)$$

bunda: B_K – katalizator faolligi; V_K , V , k_K va k – mos ravishda katalizator ishtirokida va katalizatorsiz reaksiyalar tezligi va tezlik doimiylari.

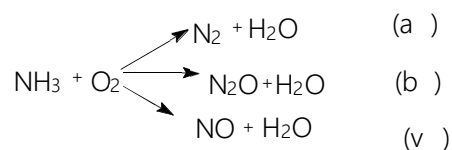
Katalizatorlarni o'zaro taqqoslashda ularning solishtirma faolli-gidan foydalaniladi. Gomogen katalizda sirt faolligi o'rniga katalizatorning konsentrasiya birligi orqali ifodalangan reaksiya tezligi qo'llanilsa, geterogen katalizda berilgan haroratda katalizator sirt birligiga mos keluvchi reaksiya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

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

$$B_K = e^{\Delta E/RT} \quad (5)$$

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

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



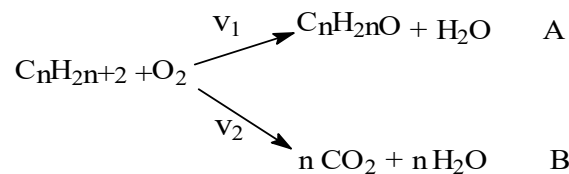
Agarda shu jarayon platina ishtirokida olib borilsa, faqat (v) reaksiya sodir bo'ladi. Qolgan reaksiyalar ayni sharoitda sodir bo'lmaydi.

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

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

bunda: m_i – asosiy mahsulot massasi; Σm – asosiy va qo'shimcha mahsulotlar massasi.

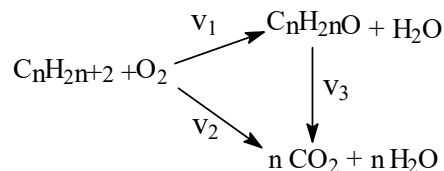
Selektivlikni aniqlashning ikkinchi usuli asosiy mahsulot hosil bo'layotgan reaksiya tezligini asosiy va qo'shimcha mahsulotlar hosil bo'lish reaksiya tezliklari yg'indisiga nisbati bilan o'lchanadi. Masalan, quyidagi sxematik reaksiyalarni olaylik:



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

$$S_K = \frac{V_1}{V_1 + V_2} \quad (7)$$

Agarda asosiy mahsulot quyidagi sxema bo'yicha qo'shimcha mahsulotga aylansa, ya'ni:



bo'lsa, selektivlik quyidagicha ifodalanadi:

$$S_K = \frac{V_1 - V_3}{V_1 + V_2} \quad (8)$$

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.

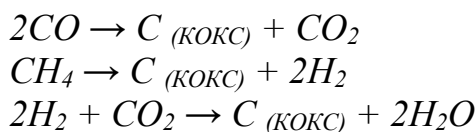
Katalizatorning ingibirlanishi va regenerasiyasi

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

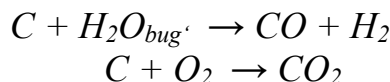
Fizikaviy ingibirlanishga katalizator g'ovaklarini berkilib qolishi, solishtirma sirt yoki faza solishtirma faolligining kamayishi (masalan, katalizator sirtiga qoplangan modda miqdorining kamayishi va kuyishi) kiradi.

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, uglevodrodlarning 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 kislota, ishqor va turli erituvchilardan ham foydalaniladi. Zaharlangan qimmatbaho metallarni esa, suyuqlantirib tozalanadi.

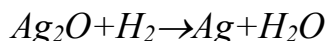
TOPSHIRIQLAR

Katalizatorlarni tayyorlash

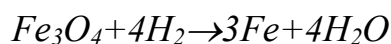
Gomogen katalizda ishlatiladigan katalizatorlar maxsus usullar bilan tayyorlanmaydi. Geterogen katalizda qo‘llaniladigan katalizatorlar maxsus tayyorlanadi. Bunda ularning fizikaviy va kimyoviy xossalari, tannarxi va mahalliy xomashyoligi kabi omillar e’tiborga olinadi. Katalizatorlarning faolligi, selektivligi, 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:

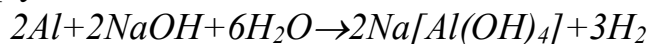


2. Ammiak sintezida ishlatiladigan temir katalizatorini olish uchun yuqori harorat va bosimda Fe_3O_4 dan tabletka tayyorlanadi va u qaytariladi:



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% Fe_3O_4 + 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 molekulari 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. lgK ning T^{-1} ga bog'liqlik chizmasi qanday ko'rinishga ega?
7. Tezlik doimiysining o'lchami qanday va u qanday kattaliklarga bog'liq?

8. Birinchi tartibli reaksiyaning tezlik doimiysi tenglamasini yozing.
9. Birinchi va ikkinchi tartibli reaksiyalar o'rchamlarini 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. Kislotasi-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 sorbilanish roli qanday bo'ladi?
50. Geterogen katalizatorlarni tayyorlashning qanday usullari mavjud?
51. Katalizatorlarning muhim xususiyatlari nimalardan iborat?
52. Katalizatorlarning solishtirma sirt yuzasi deganda nimani tushunasiz?
53. 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.
63. Faol ansambllar nazariyasi.
64. Katalizning elektron nazariyasi.
65. Katalizning zanjir nazariyasi.
66. Katalizatorlarga qo'yiladigan talablar.
67. Katalizatorning ingibirlanishi va regeneratsiyasi.
68. Katalizatorlarni tayyorlash usullari.
69. Promotorlar. Katalizator zaharlari.

4-АМАЛИЙ МАШҒУЛОТ. СТАТИСТИК ТЕРМОДИНАМИКА.

1. Энтропия ва система ҳолатининг тартибсизлиги

Термодинамиканинг иккинчи қонуни системанинг қандайдир S хоссаси борлигини ва у иссиқлик алмашилиши ҳамда ушбу иссиқлик алмаши-нишидаги

ҳарорат билан боғлиқлигини таъкидлайди:
$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{III.1})$$

ёки иссиқлик алмашилиши бўлмаган ҳолда изоляцияланган системалар учун

$$dS \geq 0 \quad (\text{III.2})$$

Маълумки, S хоссани Клаузиус энтропия деб атади. Юқоридаги тенгламалар ҳам Клаузиус томонидан таклиф қилинган бўлиб, иккинчи қонуннинг математик кўринишидир. Ушбу тенгламалар қайтар 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 қайтмаслик билан боғлиқ бўлган хосса. Мана шунда энтропиянинг дуалистик табиати кўринади, бу эса ушбу жуда муҳим термодинамик функциянинг физик маъносини тушинишни қийинлаштиради. Худди шу дуалистик табиат энтропияни тушинишга ҳам ёрдам беради, аммо Клаузиуснинг классик нуқтаи назаридан эмас, балки кейин ривожлантирилган молекуляр-статистик нуқтаи назардан.

Энтропиянинг дуалистик табиатини материянинг атом-молекуляр тузилиши 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 тузилган кристаллининг (масалан, қандайдир 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 қонуни) бундай кристаллнинг энтропияси нолга тенглигини муҳокама қилганмиз. Жисм иссиқлик ютиб қизиганда идеал тартиблилик бузилади. Мўътадил қиздирилганда тартиблиликнинг бузилиши турли энергияларда тебранаётган заррачаларнинг кўпайишида ифодаланади. Аммо заррачаларнинг панжара тугунларидаги ўртача ҳолати ҳамон сақланиб қолади. Жисмнинг қиздирилиши билан боғлиқ бўлган тартиблиликнинг бузилиши ёки тартибсизликнинг ортиши унинг энтропияси ортишига олиб

келади:

$$\Delta S = \int_0^T C \frac{dT}{T} \quad (\text{III.3})$$

бу ерда C – иссиқлик сифими.

Қаттиқ жисм–суюқлик ва суюқлик–буғ фазавий ўтишлари кристалл структуранинг бузилиши (суюқланиш) ва буғланиш жараёнида кучсиз таъсирлашувчи хаотик ҳаракатланувчи заррачаларнинг ҳосил бўлиши билан боғлиқ бўлиб, бунда изотермик равишда иссиқлик ютилиши ва модда энтропиясининг кескин ортиши кузатилади:

$$\Delta S_{\text{суюқл.}} = \frac{\Delta H_{\text{суюқл.}}}{T_{\text{суюқл.}}} \quad \text{ва} \quad \Delta S_{\text{буғл.}} = \frac{\Delta H_{\text{буғл.}}}{T_{\text{буғл.}}} \quad (\text{III.4})$$

ΔS нинг қиймати энг тартибсиз хаотиклашган агрегат ҳолат бўлган буғ ёки газ ҳолатида айниқса катта бўлади.

Шундай қилиб, система ютган иссиқлик, уни молекуляр ҳолати тартибсизлигининг кўпайиши ва энтропиянинг ортиши ўртасида узвий

боғлиқлик борлиги ҳақида тасаввур пайдо бўлади. Юқорида келтирилган барча жараёнлар мувозанат шароитида ҳам ўтказилиши мумкин, шу сабабли улар учун (III.1) муносабат тенглик белгиси билан қўлланилиши мумкин.

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

Шундай қилиб, система молекуляр ҳолати тартибсизлигининг ортиши билан (ушбу тартибсизлик иссиқлик ютилиши ёки тартибли энергиянинг иссиқликка айланиши билан боғлиқ бўлишидан қатъий назар) параллел равишда системанинг энтропияси ҳам ортади. Демак, энтропияга система молекуляр ҳолати тартибсизлигининг сифат жиҳатдан ўлчови деб қарашимиз мумкин. Шундай қилиб, 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 сиғими, 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 кўп заррачалардан иборат системаларга ҳам, кам заррачалардан иборат системаларга ҳам тадбиқ этилади. Иккинчи қонун эса, статистик табиатга эга бўлиб, фақат кўп заррачалардан иборат системаларгагина тадбиқ қилиниши мумкин. Термодинамиканинг иккинчи қонунида 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 ўртача кинетик энергиясига боғлиқ. Ташқи шароитлар ўзгармас бўлганда ҳарорат доимий бўлиб қолади, бу эса молекулаларнинг тезликлар бўйича стационар тақсимланганлиги билан боғлиқ, аммо бунда айрим молекулалар турли тезликларга эга бўлади. Худди шундай, молекулаларнинг идиш деворларига урилиш эффектларининг йиғиндиси газнинг босимини беради.

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

бошқалар ҳам статистик катталиклар, яъни ҳарорат, босим ва ҳажмлар билан узвий боғланган.

Термодинамиканинг иккинчи қонунига биноан, барча ўз-ўзидан борувчи 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 каттароқ ҳолатларга табиий ҳолда ўтишининг натижасини кўрсатади ва макросистемалар учун каттароқ аниқликка эга бўлган статистик қонундир. Катта сонли заррачалардан иборат системалар эҳтимоллик назарияси ёрдамида яхши ифодаланади.

Кам сонли заррачалардан иборат системаларга термодинамиканинг иккинчи қонунини қўллаб бўлмасликнинг 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 хулоса қарама-қарши йўналишларнинг нисбий эҳтимоллигини баҳолашга ўзгартирилади. Ниҳоят, 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 кўрсатиш мумкин.

Учта қутининг биринчисида 1 дан 40 гача рақамлар ёзилган тахтачалар, иккинчисида худди шундай рақамланган шарчалар солинган ва учинчи қути бўш бўлсин. Биринчи қутидан тасодифий равишда қандайдир тахтача олинади, унинг рақами ёзилади ва тахтача қайтадан қутига солиб қўйилади. Сўнгра иккинчи қутидан худди шундай рақамли шар олинади ва уни учинчи қутига солинади. Биринчи қутидан тахтачалар бирин-кетин олиниб рақами ёзиб борилади ва бир вақтнинг ўзида иккинчи қутидан учинчисига ушбу рақамли шарчалар ўтказилади. Агар шарчалар аввал иккинчи қутидан учинчига ўтиб қолган бўлса, орқага қайтарилади. Бундай тажриба узоқ вақт давомида ўтказилса, иккинчи ва учинчи қутилардаги шарчаларнинг сони ўзаро яқинлашиб боради ва маълум вақтдан сўнг 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 кўрсатади. Эгаллаб турган ҳажмнинг алоҳида қисмларида молекулаларнинг тенг тақсимланиши вақт бўйича ўртача 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 кузатилаётган 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 тўғридан-тўғри ўлчанадиган катталикларнинг қийматларини кўрсатган ҳолда модданинг макроҳолатини тавсифлаш;

–модданинг ҳар бир заррачаси хоссаларини, яъни унинг фазодаги ўрни, массаси, тезлиги ва ҳаракат йўналишини ифодаловчи микроҳолатини тавсифлаш.

T , p ва V термодинамик праметрлари берилган маълум миқдордаги газда ташқи шароитлар ўзгармас бўлганда макроҳолат ўзгармайди, аммо газнинг молекулалари доимий ҳаракатда бўлади ва уларнинг ҳолати ва тезлиги узлуксиз ўзгариб туради. Шунинг учун ушбу макроҳолатга кўп сонли микроҳолатлар жавоб беради, буни термодинамик эҳтимоллик W дейилади. Ушбу макроҳолатнинг эҳтимоллик ўлчови W бўлиб, унинг қиймати қанчалик катта бўлса, системанинг ушбу ҳолатда бўлишининг термодинамик эҳтимоллиги шунчалик юқори 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 ҳодисанинг бўлиши мумкин бўлган қулай ҳоллар сонини барча мумкин бўлган ҳолларнинг сонига нисбати тушунилади. Математик эҳтимоллик ноль билан бир оралиғида ўзгаради ва у доимо 1 дан кичик бўлади. Аммо эҳтимолликларни қўшиш ва кўпайтириш ҳақидаги теоремалар термодинамик эҳтимоллик учун ҳам тўғридир. Умумий ҳолда термодинамик эҳтимоллик, яъни ушбу макроҳолатга жавоб берувчи микроҳолатнинг сони қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$W = \frac{N!}{N_1!N_2!\dots N_n!} \quad \text{ёки} \quad W = \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} \quad (\text{III.5})$$

бу ерда: N – молекулаларнинг умумий сони; N_1, N_2, \dots, N_n – 1, 2, ..., n -ячейкалардаги молекулаларнинг сони. Масалан, идишнинг икки қисми ўртасида тўртта молекула қуйидагича тақсимланиши мумкин: 4–0; 3–1 ва 2–2. (III.5) тенглама бўйича эҳтимолликлар мос равишда 1; 4 ва 6 га тенг бўлади.

Шарчалар билан ўтказилган юқоридаги тажрибада, шарчалар иккита кутида тенг тақсимланганидан сўнг, барча шарчаларнинг яна битта кутида тўпланишининг математик эҳтимоллиги $2^{-40} = 10^{-12}$ га тенг, яъни ушбу ҳодисани триллиондан бир марта кутиш мумкин. Худди шу ҳодисанинг 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” кўринишдаги тақсимланиш “20–20” тақсимланишга нисбатан $\frac{13,3}{14,0} = 0,95$ марта камроқ эҳтимолликка эга экан, яъни тенг тақсимланганлик ҳолати каби кўп кузатилади.

Жуда кўп сонли молекулалардан иборат моддий системалар учун ўтказилган худди шундай ҳисобларнинг кўрсатишича, ҳажмнинг катта қисмларида тенг тақсимланишдан ҳаттоки нисбатан кичик четланишлар ҳам

жуда кичик эҳтимолликка эга экан. Масалан, 1 мм^3 ҳажмдаги газнинг зичлиги 1 см^3 ҳажмдаги ушбу газнинг ўртача зичлигидан $0,01\%$ га фарқ қилишининг математик эҳтимоллиги 10^{-60} га тенг, яъни жуда ҳам кичикдир. Лекин $0,2 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3$ ҳажмда ўртача зичликдан 1% га четланиш ўрта ҳисобда ҳар 10^9 сек да кузатилади, яъни жуда тез такрорланади.

Модда хоссаларининг ўртача катталиклардан бундай кичик статистик четланишлари доимо ва ҳар жойда кузатилади. Масалан, ер атмосферасида Қуёш нурларининг сочилиши ва осмоннинг ҳаво рангни олиши ҳаво зичлигининг худди шундай тебранишлари билан тушунтирилади. Айрим ҳолларда четланишлар шунчалик каттаки, модданинг кўп миқдорида ҳам сезиларли бўлади. Модда зичлигининг критик соҳадаги флуктуациялари бунга мисол бўлади (опалесценция ҳодисаси). Масалан, критик нукта яқинида углерод икки оксиди зичлигининг ўртача қийматдан ўртача четланиши $1,6\%$ га тенг.

Демак аввалига тенг тақсимланган ҳолатда бўлган газ зичлигининг ўртача қийматдан ҳар қандай жуда кичик четланишлари ҳам ўз-ўзидан борувчи манфий жараёнлар бўлиб, уларни кузатилишининг имконияти бўлибгина қолмасдан, балки бундай жараёнлар ҳамма жойда амалга ошади. Катта системаларда ўртача қийматлардан сезиларли четланишларнинг эҳтимоллиги жуда ҳам кичик, аммо принципиал нуктаи назардан улар ҳам 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 ўрнига, бундай жараёнларни кузатилиш эҳтимоллиги жуда ҳам кичик бўлган ҳодиса, деб қараш керак. Демак, термодинамиканинг иккинчи қонуни биринчи қонунга ўхшаб табиатнинг абсолют қонуни эмас, балки статистик қонундир. Иккинчи қонун кўп миқдордаги молекулалар учун юқори даражадаги аниқликка эга ва системанинг ўлчамлари қанчалик кичик бўлса, унинг қўлланиши шунчалик катта хатоликка олиб келади.

Макроҳолатга жавоб берувчи микроҳолатларнинг сонини топиш учун статистик термодинамикада фазавий фазо (Γ -фазо ёки Ω -фазо, ёки μ -фазо) тушунчаси киритилган. Микроскопик ҳолат системани ташкил қилувчи барча заррачалар учун вақтга боғлиқ бўлган барча умумлашган кучларнинг ушбу ондаги қийматлари 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 ўлчовли фазавий фазонинг нуқтасига 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

ва импульсларнинг координатлари билан ифодаланади. Динамик ўзгарувчиларнинг $6Nm$ мужассамлашган қийматлари вақтнинг ҳар бир ониди система микроҳолатини аниқ белгилайди ва фаза деб аталади. Ушбу қийматларга мос келувчи $3Nm$ импульс ва $3Nm$ координата ўқ бўлиб хизмат қилувчи $6Nm$ ўлчамли фазони фазавий фаза ёки Γ -фаза дейилади.

Квант механикада худди шу системанинг ҳолати $3Nm$ квант сонлари ёрдамида ифодаланади, улар барча молекулаларнинг $3Nm$ эркинлик даражасини аниқ тавсифлайди. Квант сонларининг фазосини одатда Ω -фаза орқали ифодаланади, у Γ -фазага нисбатан икки марта кам ўлчамларга эга, чунки заррачанинг импульси билан координатасини бир вақтнинг ўзида аниқ топиб бўлмайди (Гейзенбергнинг ноаниқлик муносабатларига асосан).

Квазиклассик яқинлашиш квант механикадаги мувофиқлик принципига жавоб беради. У классик Γ -фаза ва квант Ω -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 тасвирни аниқлаш зарурияти туғилганда μ -фаза ҳам қўлланилади. μ -фаза деганда битта заррачанинг барча динамик ўзгарувчиларининг фазоси тушунилади. Демак, μ -фаза алоҳида молекуланинг фазосидир. Идеал газ молекулаларини кўраётганда 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 ичида бир жойдан иккинчисига ўтиши 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 ичидаги жой алмашинишлар ҳисобга олинмайди. Бундай макроҳолатлар 3 та: яъни 3 та молекула бир вақтнинг ўзида ёки биринчи, ёки иккинчи, ёки учинчи ячейкада бўлиши мумкин.

Битта ячейкада 2 та молекула, иккинчисиди 1 та ва учинчисиди молекулалар йўқ бўлса, $W=3$ бўлади, чунки 1, 2, 3-ячейкалар орасида молекулалар учун 3 та жой алмаштиришлар амалга оширилиши мумкин.

Бунда 6 та макроҳолат бўлади: ҳар бир макроҳолатга 3 та микроҳолат мос келади (жами бўлиб 18 та микроҳолат).

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 микроҳолатлар бўлиши мумкин.

Бу ҳолда 1 та макроҳолатга мос келувчи 6 та микроҳолат мавжуд. Молекулаларнинг тенг тақсимланиш эҳтимоллиги энг каттадир.

Шундай қилиб, термодинамик эҳтимолликни аниқлаш учун жой алмашинишларнинг умумий сонини $1 \cdot 2 \cdot 3 = 3!$ ҳар бир ячейкадаги жой алмашинишлар сонига бўлиш керак:

$$W_1 = \frac{3!}{3!0!0!} = 1; \quad W_2 = \frac{3!}{2!1!0!} = 3; \quad W_3 = \frac{3!}{1!1!1!} = 6$$

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 термодинамик эҳтимоллик

$$W_{\max} = \frac{N!}{\left[\left(\frac{N}{n}\right)!\right]^n} \quad (\text{III. 6})$$

га тенг бўлади. Агар $N=15$, $n=3$ бўлса, $W_{\max}=7,6 \cdot 10^5$ ва $N=20$, $n=4$ бўлганда $W_{\max}=1,173 \cdot 10^{10}$ га тенг бўлади.

Молекулаларнинг сони ортиши 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 тўлдиради. Газ мувозанат ҳолатида бўлади.

Статистик термодинамиканинг постулати бўйича ҳар бир ўз ҳолига қўйилган изоляцияланган система эҳтимоли энг катта ҳолатга ўтишга интилади, бунда изоляцияланган системанинг термодинамик эҳтимоллиги максимумга яқинлашади. Демак, термодинамик эҳтимолликнинг максимумига системанинг мувозанат ҳолати мос келади.

Статистик термодинамиканинг постулатларидан термодинамиканинг иккинчи қонуни хулоса бўлиб чиқади. Статистик термодинамиканинг асосий

$$S = k \ln W$$

(III.7) тенгламаси термодинамика иккинчи қонунининг асосий функцияси – энтропияни (S) статистик термодинамиканинг асосий катталиги – термодинамик эҳтимоллик (W) билан Больцман доимийси (k) орқали боғлаб туради.

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

3. Молекулаларнинг энергиялар бўйича тақсимланиши. Больцман қонуни

Физикавий кимёнинг кўпгина қисмларида мувозанат ҳолатидаги молекуляр системада молекулаларнинг энергиялар бўйича тақсимланишини ифодалайдиган қонун ишлатилади. Кўпинча мувозанат ҳолатидан унчалик катта фарқ қилмайдиган номувозанат системаларда ҳам ушбу қонуннинг ишлатилиши фойдали бўлади. Масалан, кимёвий кинетика назариясида қатор ҳолларда охириги маҳсулотга нисбатан секинроқ ўзгарувчи қандайдир оралик маҳсулот (ёки ҳолат) ҳосил бўлиши ҳақидаги тасаввурдан фойдаланилади. Шу сабабли, бундай оралик маҳсулотнинг концентрацияси мувозанат ҳолатдагидан унчалик фарқ қилмайди ва термодинамик усулларда тахминий ҳисобланиши мумкин. Умуман, худди шу йўл билан кинетика ва термодинамика ўртасида боғлиқлик пайдо бўлади. Шунинг учун алоҳида молекулаларнинг тавсифи асосида кўп сонли молекулалардан иборат бўлган системанинг термодинамик функцияларини ҳисоблашга йўл 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 тақсимланиш қонуни – Больцман қонуни ётади. Больцман қонунини келтириб чиқариш учун 1 моль идеал газ тутган изоляцияланган системани кўриб чиқамиз. Газнинг $N_1, N_2, N_3, \dots, N_i$ молекулалари $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots, \varepsilon_n$ энергияларга эга бўлсин. Алоҳида молекулаларнинг энергиялари фақат дискрет $\varepsilon = h\nu$ қийматларни қабул қилади, деб ҳисоблаймиз. Изоляцияланган системада молекулаларнинг умумий сони ва системанинг ички энергияси ўзгармас катталиклардир:

$$N_A = \sum N_i = \text{const}; \quad U = \sum N_i \varepsilon_i = \text{const} \quad (\text{III.8})$$

Термодинамик мувозанатда системанинг эҳтимоллиги энг юқори ҳолатда бўлади. Изоляцияланган система учун термодинамик эҳтимоллик W ва энтропия S максимал қийматга эга бўлади.

Система мувозанат ҳолатида идеал газ заррачаларининг энергиялар бўйича тақсимланиш қонунини келтириб чиқарамиз.

Термодинамик эҳтимоллик тенгламасидан W нинг қийматини $S = k \ln W$ тенгламага кўямиз $S = k \ln \left(\frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_n!} \right)$ ёки $S = k \ln N_A! - k \ln \sum N_i!$ ва Стирлинг

тегламасини $\ln N! = N \ln N - N$ ҳисобга олиб, $N = N_A = \sum N_i$ да: $S = (k N_A \ln N_A - N_A) - (k \sum N_i \ln N_i - \sum N_i)$ ифодани ёзишимиз мумкин. Бу тенгламада $N_A = \sum N_i$ эканлигини ҳисобга олиб, қисқартиришларни амалга оширсак, куйидаги

$$S = k N_A \ln N_A - k \sum N_i \ln N_i \quad (\text{III.9})$$

тенгламани оламиз. (III.9) ни дифференциаллаймиз, бунда $N_A = \text{const}$ бўлганлиги сабабли тенгламанинг биринчи ҳади нолга айланиб кетади ва куйидаги ифода

келиб чиқади: $dS = -k \sum \left(N_i \frac{1}{N_i} dN_i + dN_i \ln N_i \right) = -k \sum (\ln N_i + 1) dN_i$.

Максимумга мос келадиган энтропияни аниқлаш учун N_i ни ўзгарувчан катталик деб ҳисоблаб, (III.9) тенгламанинг дифференциалини нолга тенглаштирамиз:

$$dS = -k\Sigma(\ln N_i + 1)dN_i = 0 \quad (\text{III.10})$$

$$\ln N_i \text{ ни катта сон деб олсак, (III.10) ни ўрнига } -\frac{1}{k}dS = \Sigma \ln N_i dN_i = 0 \quad (\text{III.11})$$

деб ёзишимиз мумкин.

Изоляцияланган система учун (III.8) тенгламаларга биноан (ε_i ларни ўзгармас катталик деб оламиз):

$$dN_A = \Sigma dN_i = 0 \quad (\text{III.12})$$

$$dU = \Sigma \varepsilon_i dN_i = 0 \quad (\text{III.13})$$

S ни максимумга айлантирувчи N_i нинг қиймати (III.11–III.13) тенгламаларни биргаликда ечиб аниқланади. Лагранжнинг ихтиёрий кўпайтувчилар усулидан фойдаланиб, (III.12) ни λ га ва (III.13) ν га кўпайтирамиз, сўнгра уччала тенгламани қўшамиз:

$$\Sigma(\ln N_i + \lambda + \nu \varepsilon_i)dN_i = 0 \quad (\text{III.14})$$

бу ерда λ ва ν – ихтиёрий кўпайтувчилар. (III.14) тенглама фақат dN_i олдидаги коэффициентлар йиғиндининг ҳар бир қўшилувчиси учун нолга тенг бўлгандагина адолатлидир, чунки N_i заррачаларнинг сони ихтиёрий ўзгариши мумкин:

$$\ln N_i + \lambda + \nu \varepsilon_i = 0 \quad (\text{III.15})$$

$$\text{Бундан } N_i = e^{-\lambda} e^{-\nu \varepsilon_i} \quad (\text{III.16})$$

λ ва ν кўпайтувчиларни аниқлаш учун (III.16) ни (III.8) га қўйиб

$$e^{-\lambda} = \frac{N_A}{\Sigma e^{-\nu \varepsilon_i}} \quad (\text{III.17})$$

ни оламиз. (III.17) нинг махражидаги ифода Q ҳарфи билан белгиланади ва ҳолатлар бўйича йиғинди дейилади:

$$Q = \Sigma e^{-\nu \varepsilon_i} \quad (\text{III.18})$$

(III.17) ва (III.18) дан λ учун қуйидагини оламиз:

$$e^{-\lambda} = \frac{N_A}{Q} \quad (\text{III.19})$$

$$\text{(III.19) ни (III.16) га қўйсак } N_i = \frac{N_A}{Q} e^{-\nu \varepsilon_i}$$

$$\text{ёки } \ln N_i = \ln N_A - \ln Q - \nu \varepsilon_i \quad (\text{III.20})$$

ифодалар келиб чиқади. (III.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 йиғинди орқали ифодалаймиз. (III.20) тенгламани ҳисобга олсак, (III.8) тенглама U учун қуйидаги кўринишни олади:

$$U = \frac{N_A}{Q} \Sigma \varepsilon_i e^{-\nu \varepsilon_i} \quad (\text{III.21})$$

Энтропия учун эса, (III.9) тенгламадан қуйидаги ифодани оламиз

$$S = kN_A \ln N_A - \frac{kN_A}{Q} \ln N_A \sum e^{-v\varepsilon_i} + \frac{kN_A}{Q} \ln Q \sum e^{-v\varepsilon} + \frac{kN_A}{Q} \sum \varepsilon_i e^{-v\varepsilon_i}$$

ва (III.18) тенгламани ҳисобга олсак ва қатор қисқартиришлар қилсак,

$$S = kN_A \ln Q + k\nu U \quad (\text{III.22})$$

тенгламани оламиз.

ν нинг термодинамик маъносини аниқлаш учун (III.22) ифодадан ν

бўйича ҳосила оламиз:
$$\frac{dS}{d\nu} = \frac{kN_A}{Q} \cdot \frac{dQ}{d\nu} + k\nu \frac{dU}{d\nu} + kU \quad (\text{III.23})$$

(III.23) ни соддалаштириш мақсадида (III.18) тенгламадан ν бўйича ҳосила

оламиз:
$$\frac{dQ}{d\nu} = -\sum \varepsilon_i e^{-v\varepsilon_i} \quad (\text{III.24})$$

(III.21) ни ҳисобга олсак, (III.24) қуйидаги кўринишга келади:

$$\frac{dQ}{d\nu} = -\frac{Q}{N_A} U \quad (\text{III.25})$$

(III.25) ни (III.23) га қўйсак, статистик термодинамикадан $dS/d\nu$ учун қуйидаги

$$\frac{dS}{d\nu} = k\nu \frac{dU}{d\nu} \quad (\text{III.26})$$

ифодани оламиз.

Классик термодинамикадан ҳажм ўзгармас бўлганда $dS=dU/T$ (қайтар жараён учун) ифодадан қайтар жараён учун $d\nu$ бўйича ҳосила олсак:

$$\frac{dS}{d\nu} = \frac{1}{T} \frac{dU}{d\nu} \quad (\text{III.27})$$

келиб чиқади.

(III.26) ва (III.27) тенгламаларнинг ўнг томонларини тенглаштирак, ν

нинг қийматини топамиз:
$$k\nu = \frac{1}{T}; \quad \nu = \frac{1}{kT} \quad (\text{III.28})$$

(III.28) тенгламадан $\frac{1}{\nu} = kT$ бўлади, яъни ν кўпайтувчининг тескари қиймати

абсолют ҳароратга пропорционал, бунда пропорционаллик коэффицентини

Больцман доимийси ўйнайди $k = \frac{R}{N_A}$.

(III.28) дан ν нинг қийматини (III.18, III.19, III.20, III.21, III.22) тенгламаларга қўйсак, ҳолатлар бўйича йиғиндининг ифодаси учун:

$$Q = \sum e^{-\varepsilon_i / kT} \quad (\text{III.29})$$

молекулаларнинг энергиялар бўйича тақсимланишини ифодаловчи Больцманнинг экспоненциал тенгламаси учун:

$$N_i = \frac{N_A}{Q} e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \quad (\text{III.30})$$

ички энергия учун:

$$U = \frac{N_A}{Q} \sum \varepsilon_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \quad (\text{III.31})$$

энтропия учун:

$$S = kN \ln Q + \frac{U}{T} \quad (\text{III.32})$$

$e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$ катталикнинг айрим муҳим хоссаларини кўриб чиқамиз. Бунинг учун Больцман тегламасидан (III.30) фойдаланамиз. Уни қуйидаги кўринишга

келтирамиз:

$$N_i = A e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \quad (\text{III.33})$$

бу ерда $A = N_A/Q = \text{const.}$ (III.33) дан: $T \rightarrow 0$ да $e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \rightarrow \infty$ ва $N_i = 0$. Бу абсолют нольга яқинда қўзғалган (1, 2, 3, ...) поғоналарда молекулалар йўқлигини кўрсатади, уларнинг ҳаммаси қўзғалмаган нолинчи поғонада бўлади. $T \rightarrow \infty$ да $e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \rightarrow 1$ ва $N_i = A = \text{const.}$, яъни юқори ҳароратларда молекулаларнинг қўзғалган энергетик поғоналарга тақсимланиши бир текис бўлади: $N_1 = N_2 = \dots = N_i = \text{const.}$ Кўриб чиқилган Больцманнинг тақсимланишини келтириб чиқаришнинг ячейкалар усули (Больцман усули) жуда ҳам аниқ эмас ва қатор эътирозларни келтириб чиқаради: ячейкалараро айний заррачаларнинг алмашиниши янги микроҳолатни келтириб чиқармайди; заррачаларни рақамлаб бўлмайди; Стирлинг тенгламасини қўллаш ҳам унчалик тўғри эмас, чунки баъзи ячейкаларда заррачаларнинг сони унчалик катта бўлмаслиги мумкин. Шунга қарамасдан, Больцман тақсимланиши идеал газнинг хоссаларини тўғри ифодалайди.

Бизнинг вазифаларимизга мос келувчи тақсимланиш қонунининг кўринишини олиш учун тажриба натижаларидан ҳамда квант назариясидан келиб чиқадиган молекулалар энергия сатҳларининг айрим қўшимча 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 қийматига турли йўлларда эришиш мумкин, яъни квант механика тили билан айтсак, молекуланинг биттагина энергиясига бир неча хусусий g_i ҳолатлар жавоб бериши мумкин экан.

Юқоридаги фикрлардан, молекулада биттагина энергияга эга бўлган бир неча энергия поғоналарининг мавжудлиги ҳақида гапиришимиз мумкин. Бундай қайтарилувчи энергетик поғоналарни айний поғоналар дейилади, айнийлик даражасини эса, энергетик поғонанинг статистик массаси ёки унинг априор эҳтимоллиги ҳам деб аталади:

$$N = \sum_i N_i = N_0 \sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \quad (\text{III.34})$$

бу ерда: N – системадаги молекулаларнинг сони; N_i – маълум энергияга эга бўлган молекулаларнинг сони; N_0 – қуйи энергетик поғонадаги молекулаларнинг сони; g_i – энергетик поғонанинг статистик массаси ёки унинг *a priori* эҳтимоллиги.

(Ш.34) теглама барча энергетик поғоналардаги N_i молекулаларнинг йиғиндисидир, ундан

$$\sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} = \frac{N}{N_0} = Q \quad (\text{Ш.35})$$

га тенг бўлиб, бу ерда Q – ҳолатлар бўйича молекуляр йиғинди ёки статистик йиғинди дейилади, у фақат ушбу модда молекулаларининг g_i ва ε_i хоссаларига ва ҳароратга боғлиқ бўлиб, модданинг массасига боғлиқ эмас.

Ҳолатлар бўйича молекуляр йиғинди ҳар бир модда учун хос катталиқ бўлиб, система молекулаларининг энергетик ҳолатларини турли-туманлигини ва ушбу ҳолатларнинг нисбий эҳтимоллигини (ε_0 – энг қуйи энергетик поғонага нисбатан) ифодалайди ва ҳарорат ортиши билан ортади. Q нинг ўлчов бирлиги йўқ, унинг қиймати модданинг молекуляр массасига, ҳажм, ҳарорат ва молекулаларнинг ҳаракат тавсифига боғлиқ. Ноидеал системаларда Q молекулалараро масофа ва молекулалараро кучларга ҳам боғлиқ. Q алоҳида молекулаларнинг микроскопик хоссаларини (яъни энергиянинг дискрет поғоналарини, инерция моментларини, диполь моментларини) модданинг макроскопик хоссалари (ички энергия, энтропия, иссиқлик сиғими) билан боғлайди. Охириги атамалар айний ҳолатларда ушбу энергияга эга бўлган сатҳларнинг умумий сони кўпайиши билан ва ушбу энергияли молекулалар пайдо бўлишининг эҳтимоллиги ортиши билан боғлиқдир. Ушбу мулоҳазалардан келиб чиққан ҳолда Больцманнинг тақсимот қонунини (Ш.30) ёки (Ш.33) тенгламалар ўрнига қуйидаги кўринишда ёзишимиз мумкин:

$$N_i = \frac{N_A}{Q} g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \quad (\text{Ш.36}) \quad \text{ёки} \quad N_i = A g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \quad (\text{Ш.37})$$

Больцман қонуни қуйидагича таърифланади: мувозанатдаги молекуляр система учун ε_i энергияга эга бўлган молекулаларнинг сони Больцман кўпайтирувчиси

$e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$ га пропорционалдир. Больцманнинг экспоненциал қонуни жуда катта аҳамият қозониб, турли амалий масалаларни ҳал қилишда ҳам қўлланилмоқда. У статистик термодинамикада ва кимёвий кинетика назариясида жуда ҳам аҳамиятлидир. Больцман тенгламасининг экспонентаси олдидаги кўпайтирувчи $A = \frac{N_A}{Q}$ ҳароратга ҳамда системани ташкил қилувчи молекулаларнинг сони ва табиатига боғлиқ. Демак, A модданинг хоссаларига боғлиқ бўлса, k – универсал доимийдир.

Агар (Ш.36) тегламани қуйидаги

$$\frac{Q}{N_A} = \frac{g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{N_i} \quad (\text{Ш.38})$$

кўринишида ёзсак, ҳолатлар бўйича йиғиндини молекулаларнинг тўлиқ N_A сонига нисбати g_i марта кўпроқ олинган Больцман кўпайтирувчисининг ε_i энергияга эга бўлган молекулаларнинг N_i сонига нисбати каби бўлади. Шундай қилиб, ҳолатлар бўйича йиғиндига системадаги ушбу турдаги молекулаларнинг тўлиқ сонини тавсифловчи Больцманнинг умумлаштирилган кўпайтирувчиси каби қараш мумкин экан. Юқорида таъкидлаганимиздек, Q ўлчов бирлигига эга эмас, у системадаги молекулалар ўртасида энергиянинг тақсимланишини қулай математик кўринишда ифодалашга ёрдам беради.

Яна бир бор (Ш.36) тенгламага қайтамиз. Умуман, ҳолатлар бўйича йиғиндини системанинг термодинамик хоссалари билан боғлаш мумкин. Аммо, идеал газнинг термодинамик функцияларини ҳолатлар бўйича молекуляр йиғинди орқали аниқласак қониқарсиз натижаларга келамиз. Ҳақиқатдан ҳам, ички энергия, иссиқлик сифими ва босим учун тўғри қийматлар келиб чиқса, энтропия учун ҳақиқий қийматлардан кичикроқ қийматларни оламиз. Масалани диққат билан қараб чиқсак, энтропияни ва уни ўзида тутган қатор бошқа термодинамик функцияларни ҳолатлар бўйича молекуляр йиғинди асосида ҳисоблашга ҳақли эмаслигимизни кўрамиз, чунки улар ўзининг маъноси бўйича бутун системанинг хоссаларини ифодалайди. Юқоридагиларга асосан, системанинг ҳолатлари бўйича йиғиндиси, деган кенгроқ тушунчани киритишимиз шарт бўлади.

Системанинг бир бутун ҳолатини уни ташкил қилаётган заррачаларнинг (молекулаларнинг) функцияси сифатида кўриб чиқаётганда иккита ҳолни бир-биридан фарқлаш зарур. Биринчи ҳолда системанинг хоссалари хусусан қайси бир алоҳида заррачалар у ёки бу тавсифларга эга эканлигига боғлиқ бўлади, яъни бу ҳолда заррачалар бир-биридан фарқланади. Иккинчи ҳолда эса, системанинг хоссалари юқорида айтилган тавсифларга эга белгиларга қараб гуруҳларга тақсимланган заррачаларнинг фақат сонигагина боғлиқ бўлади. Заррачаларнинг ўзи эса бу ҳолда бир-биридан фарқ қилмайди.

Биринчи ҳол учун системанинг ҳолатлар бўйича йиғиндиси

$$Q_i = \left(\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \right)^N = Q^N \quad (\text{Ш.39})$$

га тенг бўлади, бу ерда Q_i – системанинг i -ҳолатдаги ҳолатлар бўйича йиғиндиси; ε_i – битта молекуланинг i -ҳолатдаги энергияси; Q – ҳолатлар бўйича молекуляр йиғинди. (Ш.39) тенгламани ёзаётганда алоҳида i -поғоналар бўйича йиғинди назарда тутилади. Бир неча поғоналарнинг бир хил энергияга эга бўлганлиги оқибатида ҳосил бўлган айнийликни ҳисобга олганда, (Ш.39) тенгламани қуйидаги

$$Q_i = \left(\sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \right)^N \quad (\text{Ш.40})$$

кўринишида ёзиш мумкин, бу ерда g_i нинг маъноси худди аввалгидек, бир хил энергияли фарқланувчи поғоналарнинг сони. Шундай қилиб, юқоридаги ифода

N та фарқланувчи таъсирлашмаётган заррачалардан иборат Максвелл-Больцман системасининг ҳолатлар бўйича йиғиндисидир.

Иккинчи ҳолда Бозе-Эйнштейн ва Ферми-Дирак туридаги газлар кўриб чиқилади. Ушбу газларнинг ҳолати, турли ҳолатларда бўлиши мумкин бўлган заррачаларнинг сонини кўрсатиш билангина белгиланади. Бунда Максвелл-Больцман статистикасидан фарқли у ёки бу ҳолатда хусусан қандай заррачалар борлиги фарқсиздир. Бошқача айтганда, заррачалар фарқсиз деб ҳисобланади, бунда системанинг айний ҳолатлари мавжуд бўлиши мумкинлиги ҳақида гапирилади. Аммо ушбу айнийликнинг маъноси аввал айтиб ўтилган айнийликдан фарқ қилади ва бутун системага тааллуқли бўлади. Ушбу турдаги айнийлик паст ҳароратлар ва юқори босимларда намоён бўлади ва заррачаларнинг массаси қанчалик кичик бўлса, шунчалик осон кузатилади. N та бир хил молекулалардан иборат идеал газнинг ҳолатлар бўйича йиғиндиси учун қуйидаги

$$Q_i = \frac{1}{N!} \left(\sum_i g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \right)^N = \frac{1}{N!} Q^N \quad (\text{Ш.41})$$

ифодани ёзишимиз мумкин. (Ш.41) тенгламани (Ш.40) билан солиштирсак, заррачаларнинг фарқланмаслик шарти системанинг ҳолатлар бўйича йиғиндиси ифодасида қўшимча $\frac{1}{N!}$ кўпайтирувчисининг пайдо бўлишига олиб келганини кўрамиз.

(Ш.41) тенгламадаги Q ни логарифмлаб, Стирлинг тенгламасини қўлласак ва N ни жуда катта сон деб олсак, қуйидаги ифодага келамиз:

$$\ln Q_i = N \ln \frac{Q_c}{N} \quad (\text{Ш.42})$$

Системанинг ҳолатлар бўйича йиғиндисини ҳолатлар бўйича катта йиғинди деб ҳам аташади.

5-АМАЛИЙ МАШҒУЛОТ. НОМУВОЗАНАТ ЖАРАЁНЛАР ТЕРМОДИНАМИКАСИ.

1. Номувозанат жараёнларнинг таснифланиши

Барча реал жараёнлар термодинамикада қайтар ва қайтмас жараёнларга ажратилади. Олдинги бобларда кўриб чиқилган классик термодинамика фақат чексиз мувозанат ҳолатларидан ўтувчи қайтар жараёнларгагина қўлланилиши мумкин. Қайтар жараёнларнинг тезлиги чексиз кичик ва системанинг барча параметрлари вақтга боғлиқ эмасдир. Классик термодинамикада изоляцияланган системанинг мувозанат ҳолатини излаб топиш $dS=0$ бўлган ҳолатни топишдан иборат эканлигини кўрсатган эдик.

Классик термодинамика номувозанат жараёнлар учун фақат йўналишни кўрсатади ва мувозанат ҳолати қачон қарор топади, система қандай тезлик билан мувозанат ҳолатга қайтади, деган саволларга ҳеч қандай жавоб бера олмайди. Аввал кўриб чиқилган термодинамиканинг қонунларидан келиб чиққан муносабатларни фақат мувозанат ҳолатидаги, яъни қайтар жараёнларга

қўллаш мумкин, чунки уларнинг ҳаммаси тенгликлар билан ифодаланган. Классик термодинамикани номувозанат жараёнларга қўлласак, тенгсизликлар билан ифодаланган муносабатларни оламиз, шу сабабли, уни бундай жараёнларни ҳисоблашга қўлаб бўлмайди. Бундай имкониятни номувозанат, яъни қайтмас жараёнларнинг термодинамикаси беради.

Қайтар жараёнлар илмий абстракция бўлиб, амалда кузатиладиган барча реал жараёнлар номувозанат, яъни қайтмасдир. Шу сабабли номувозанат жараёнларнинг термодинамикасини яратиш зарурияти пайдо бўлган. Қайтмас 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 этмоқда. Классик термодинамикага қўшимча постулатлар киритиш ва вақтни янги мустақил ўзгарувчи сифатида ишлатиш орқали номувозанат жараёнларнинг умумий термодинамикасини ишлаб чиқишга эришилмоқда. Қуйидаги мисолда қайтмас жараёнлар термодинамикаси ҳақида тасаввур беришга интиламиз. Бирор эритма ёпиқ системани ташкил қилсин. Системага бир жойдан иссиқликнинг стационар оқими келади, бошқа жойдан кетади, дейлик. Бунинг оқибатида системада ҳароратларнинг стационар градиенти пайдо бўлади ва тажриба кўрсатишича, ҳароратнинг стационар градиенти таъсирида эритма таркибининг стационар градиенти қарор топади. Стационар ҳолатда ҳарорат градиенти билан концентрация градиенти орасида боғланишни ўрнатиш талаб қилинади. Қўйилган масала классик термодинамика усуллари билан ҳал қилинмайди: кўрилаётган ҳолат фақатгина стационардир, лекин ҳеч ҳам мувозанат эмас. Номувозанат жараёнлар термодинамикасининг принциплари билан танишиш олдидан уларнинг синфланишини кўриб чиқамиз.

Барча жараёнлар тўрт гуруҳга бўлинади, уларни жараёнларнинг мураккаблиги ортиб бориши тартибда қуйидагича жойлаштириш мумкин: квазистационар, стационар, оддий ва занжирли.

Квазистационар жараён қайтар жараёндир, у классик термодинамика нуқтаи назаридан кўриб чиқилади. Квазистационар жараён чексиз секин боради, система мувозанат ҳолатида деб ҳисобланади. Квазистационар жараён қарама-қарши йўналишларда боровчи иккита жараённинг суперпозициясидан иборат бўлади.

Қайтар жараёнларга энг яқин бўлган жараён стационар жараёндир. Маълум доимий тезликда бораётган стационар жараённинг, масалан, иссиқлик, электр токи ёки модданинг ташиб ўтилиши жараёнларининг мавжудлигидан қатъий назар системанинг турли қисмларида турлича бўлган термодинамик параметрлар вақт ўтиши билан ўзгармас бўлиб қолади. Стационар номувозанат жараёнларнинг бундай хусусияти уларни термодинамик қайтар жараёнлар

билан умумлаштиради. Бундай қайтмас стационар жараёнлар табиатда кенг тарқалган ва катта аҳамиятга эга. Стационар жараёнлар икки гуруҳга бўлинади: битта хоссанинг градиенти ҳисобига оқим кузатиладиган оддий стационар қайтмас жараёнлар ҳамда бир хоссанинг градиенти иккинчи хоссанинг градиентини келтириб чиқарувчи ва бунинг натижасида бир-бири билан таъсирлашувчи иккита оқим пайдо бўладиган мураккаб стационар номувозанат жараёнлар.

Оддий стационар номувозанат жараёнга мисол тариқасида иссиқлик ўтказувчанлик ҳисобига иссиқликнинг ташиб ўтилишини келтириш мумкин. Агар ҳароратлари T_1 ва T_2 ($T_1 \neq T_2$) бўлган иккита катта ҳажмдаги иссиқлик резервуарлари ўртасида кичик иссиқлик ўтказувчанликка эга бўлган тўсиқ жойлаштирилган бўлса, у ҳолда тўсиқ орқали иссиқроқ резервуардан камроқ қиздирилган резервуарга стационар қайтмас равишда иссиқлик ўтиш жараёни кузатилади, бунда резервуарларнинг ҳароратларини доимий деб ҳисоблаймиз. Тўсиқда ҳароратнинг вақт ўтиши билан ўзгармайдиган маълум градиенти ҳосил бўлади ва тўсиқнинг ҳар бир нуқтасида барча хоссалар вақт ўтиши билан ўзгармайди (лекин турли нуқталарда улар бир-биридан фарқ қилади). Мана шундай жараёнларга номувозанат жараёнларнинг термодинамикаси қўлланилади. Улар системада модда, иссиқлик, электр оқими ва бошқа жараёнлар билан тавсифланади. Юқорида таъкидлаганимиздек, энг содда ҳолларда биргина оқим бўлиши мумкин, масалан, ҳароратлар градиенти келтириб чиқарадиган иссиқлик оқими. Бунда ўтаётган оқимнинг стационар қийматини аниқлаш масаласи пайдо бўлади.

Мураккаброқ стационар номувозанат жараёнларда модданинг оқими бошқа катталиқнинг, масалан, ҳароратнинг градиентини келтириб чиқариши мумкин. Унда системада икки ёки ундан кўпроқ оқимлар кузатилади. Бундай ҳолларда номувозанат жараёнлар термодинамикасининг вазифаси системадаги асосий оқим ҳосил қилаётган градиентларнинг табиатини аниқлашдан ва системадаги барча оқимларнинг стационар катталигини ҳисоблашдан иборат бўлади. Бундай жараёнларга диффузион термоэффект (Дюфур эффекти), термодиффузия ҳодисаси (Соре эффекти), термоэлектрик ҳодисалар (Зеебек ва Пельте эффектлари), диффузион потенциал ва концентрацион кутбланишларнинг ҳосил бўлишини мисол қилиб келтиришимиз мумкин. Ушбу ҳодисаларнинг моҳиятини ва номувозанат термодинамика ёрдамида бундай ҳодисаларни ифодалашни кўйида кўриб чиқамиз.

Қайтмас жараёнларнинг кейинги тури оддий қайтмас жараёнлар бўлиб, уларга аксарият кимёвий ва физикавий жараёнларни киритиш мумкин, масалан, кимёвий реакцияларни. Оддий қайтмас жараёнлар термодинамикасида вақтни ҳисобга олиш керак. Бундай жараёнларда системанинг параметрлари вақт ўтиши билан ўзгариб боради. Уларда системани термодинамик хоссаларининг ифодасида вақт координатаси бевосита киритилади. Юқорида кўриб чиқилган стационар жараёнларда эса, вақт системада бораётган оқим тезлигининг ифодасидагина эътиборга олинади, аммо ушбу ифодага бевосита кирмайди, системанинг термодинамик хоссалари эса, унинг ҳар бир нуқтасида вақт ўтиши билан ўзгармасдан қолади.

Қайтар жараёнлардан энг узоқ бўлгани занжирли (кўчкисимон) жараёнлар бўлиб, улар автокаталитик равишда, яъни ўз-ўзидан тезланиш билан боровчи ва айрим ҳолларда портлашга олиб келувчи жараёнлардир. Бундай жараёнларга замонавий номувозанат жараёнларнинг термодинамикасини қўллаб бўлмайди.

2. Компенсацияланмаган иссиқлик тушунчаси

Номувозанат жараёнларнинг термодинамикасини Клаузиусдан бошлаб (1850) ҳисобласа бўлади, чунки у ушбу соҳадаги энг асосий тушунча – компенсацияланмаган иссиқлик тушунчасини фанга киритган:

$$dS - \frac{\delta Q}{T} \equiv \frac{\delta Q'}{T} \quad (\text{IV.1})$$

бу ерда $\delta Q'$ ни Клаузиус компенсацияланмаган иссиқлик деб атаган. Томсон (Кельвин) 1854 йилда биринчи бўлиб термодинамик муносабатларни номувозанат жараёнларга қўллаган. 1922 йилда Де Донди термодинамиканинг иккинчи қонунидаги тенгсизликни айтиш билан кифояланмасдан, энтропия ҳосил бўлишини аниқ миқдоран таърифлаш мумкин, деган ғояни айтган ва Клаузиуснинг компенсацияланмаган иссиқлигини кимёвий мойиллик билан боғлаган.

(II.1) тенглама асосида иккинчи қонунни янада умумийроқ кўринишда

ёзишимиз мумкин:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta Q'}{T} \quad (\text{II.2})$$

Мувозанат жараёнлар учун $dS = \delta Q/T$ бўлгани учун $\delta Q' = 0$, номувозанат жараёнлар учун эса,

$$\delta Q' > 0 \quad (\text{II.3})$$

яъни $\delta Q'$ доимо мусбат ва системанинг ичида номувозанат жараёнлар натижасида пайдо бўлади ва системани қайтмас ўзгаришларга олиб келади.

Энтропиянинг тўлиқ ўзгаришини $dS = d_e S + d_i S$ (II.4)

кўринишда ёзсак, компенсацияланмаган иссиқликнинг физик маъноси тушунарли бўлади. (II.4) да $d_e S$ – ташқаридан иссиқликнинг ютилиши билан боғлиқ бўлган энтропиянинг ташқи (*external*) ўзгариши; $d_i S$ – система ичида номувозанат жараёнлар натижасида келиб чиқадиган энтропиянинг ички (*internal*) ўзгариши. (II.2) ва (II.4) ларни солиштирсак,

$$d_e S = \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{II.5}) \quad d_i S = \frac{\delta Q'}{T} \quad (\text{II.6})$$

кўринишда ёзишимиз мумкин. (II.6) муносабат компенсацияланмаган иссиқликни системада номувозанат жараёнлар бориши натижасида энтропиянинг ҳосил бўлиши билан боғлайди.

(II.3)–(II.6) муносабатлар ҳар қандай номувозанат жараёнлар системанинг молекуляр ҳолати тартибсизлигининг ортишини, уни янада хаотик ҳолатга олиб келишини кўрсатади. Миқдоран бу система ҳолатининг термодинамик эҳтимоллиги ортишида, демак, системанинг энтропияси ортишида ифодаланади.

Шундай қилиб, компенсацияланмаган иссиқлик $\delta Q' = T d_i S$ (II.7)

га тенг. Номувозанат жараёнлар маълум бир тезликда боради, шунинг учун уларни кўриб чиқишда вақт киритилади. Бу эса, аслида кимёвий кинетиканинг

вазифасидир. Агар dt вақт мобайнида $d_i S$ энтропия ҳосил бўлса, у ҳолда энтропиянинг ҳосил бўлиш тезлиги $\sigma = \frac{d_i S}{dt} \geq 0$ (II.8)

Номувозанат термодинамиканинг вазифаси худди шу σ нинг қийматини ҳисоблаб топишдан иборатдир.

Изоляцияланган системалар учун (U ва $V=const$) энтропиянинг тўлиқ ўзгариши $dS_{U,V} = d_i S \geq 0$ (II.9)

ички ўзгаришга тенглигини таъкидламоқ лозимдир.

3. Оқим ва умумлашган кучлар. Энтропиянинг ҳосил бўлиш тезлиги

Қайтмас жараёнларнинг термодинамикаси, юқорида таъкидлаганимиздек, релятивистик термодинамикадан ҳам ёшроқ фан, лекин ҳозирдаёқ амалий аҳамиятга эга бўлмоқда. Қайтмас чизиқли жараёнлар термодинамикаси классик термодинамика билан чизиқли қонунларнинг 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 қайтаяпти, деган саволларга ҳеч қандай жавоб бера олмайди. Қайтмас жараёнларнинг термодинамикаси томонидан киритилган янгилик термодинамик системанинг ҳаракат тенгламаларидадир. Қайтар жараён – илмий абстракция, амалда барча жараёнлар қайтмас бўлади.

Термодинамик системанинг ҳаракатини ифодалаш учун оқим (I) ва умумлашган кучлар (X) тушунчалари киритилган:

–маълум юзадан вақт бирлигида ўтаётган электр токи, иссиқлик, модданинг миқдори оқим дейилади;

–жараённи ҳаракатлантирувчи кучи интенсивлик факторларининг градиентлари бўлиб, улар умумий ҳолда умумлашган кучлар дейилади.

Фақат битта хоссанинг градиенти таъсирида борувчи оддий стационар жараёнларда оқимнинг миқдори унга мос умумлашган кучга тўғри пропорционалдир: $I_i = L_{ii} X_i$ (II.10)

Оқимни ҳаракатлантирувчи кучлар интенсивлик факторлари (T, P, μ) бўлиб $I_i = L_{ii}(-grad T)$ ёки $I_i = L_{ii}(-grad \mu)$ (II.11) яъни иссиқлик оқими учун $X_i = -grad T$, компонентнинг оқими учун $X_i = -grad \mu$.

Агар системада турли тезликдаги оқим мавжуд бўлса, бундай системага мувозанат тушунчасини қўллаб бўлмайди. Агар оқим доимий тезликка эга бўлса, бундай системанинг ҳолати стационар бўлади ва номувозанат жараёнларнинг термодинамикаси уларни ифодалай олади. Номувозанат чизиқли жараёнлар термодинамикаси классик термодинамика билан чизиқли қонунларнинг умумлашувидир. Стационар оқимлар учун бир қанча феноменологик (чизиқли) қонунлар ўрнатилган, улар номувозанат чизиқли термодинамика қонунларини ифодалайди. Масалан, модданинг оқими учун Фикнинг диффузия қонунлари, электр оқими учун Ом ва иссиқлик оқими учун

Фурье қонунлари мавжуд. Термодинамикага шундай фаразлар киритилиши лозимки, улардан юқорида кўрсатилган феноменологик қонунлар келиб чиқсин. Номувозанат жараёнлар термодинамикасини тузишнинг бир неча эквивалент усуллари бор, улардан энг умумийси Онзагер томонидан ишлаб чиқилган.

Бир хоссанинг градиенти иккинчи хоссанинг градиентини келтириб чиқарадиган мураккаб стационар жараёнлар учун (II. 10) тенглама ўрнига қуйидаги тенгламаларни ёзишимиз мумкин:

$$I_i = L_{ii}X_i + L_{ik}X_k \quad (\text{II.12}) \quad I_k = L_{ki}X_i + L_{kk}X_k \quad (\text{II.13})$$

(II.12) ва (II.13) тенгламаларга термодиффузия, Дюфур эффекти, диффузион потенциалнинг ёки концентрацион кутбланишнинг ҳосил бўлиши мисол бўлади. (II.12) ва (II.13) тенгламаларнинг кўрсатишича, иккала оқим ўзаро бир-бирига таъсир қилади, унинг оқибатида ҳарорат градиенти таркиб градиентини келтириб чиқаради.

Оқимлар жараёнида системанинг энтропияси ортади. Оқимлар ва умумлашган кучлар шундай танланиши мумкинки, унда энтропиянинг вақт

бирлигида ортиши
$$\frac{dS}{dt} = \sum I_i X_i \quad (\text{II.14})$$

тенглама билан ифодаланади. Агар (II.14) тенгламага риоя қилинса, (II.12) ва (II.13) тенгламаларнинг L феноменологик коэффициентлари жуда ҳам муҳим муносабатни қаноатлантиради. Бу муносабат Онзагернинг ўзаролик муносабатидир (1931) ёки кинетик коэффициентларнинг симметриклик принципи, деб аталади:

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (\text{II.15})$$

(II.15) га кўра, I_i оқимга I_k оқимнинг X_k умумлашган кучи таъсир қилса, I_k оқимга I_i оқимнинг X_i умумлашган кучи таъсир қилади ва иккала ҳолда ҳам пропорционаллик коэффициентлари бир хилдир. Онзагернинг ўзаролик муносабати чизиқли соҳада номувозанат жараёнлардаги боғланишларни ўрганишнинг 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 оқимлар ва уларни келтириб чиқарувчи кучлар орасидаги боғланиш чизиқли бўлмаган соҳага тадбиқ қилинган. Ушбу ишлари учун Илья Пригожин 1977 йили Нобель мукофотини олган.

4. Номувозанат жараёнлар термодинамикасининг постулатлари

Агар системани мувозанатдан чиқариб, ўз ҳолига қўйилса, у мувозанат ҳолатига келади. Ушбу жараён релаксация ва унга кетган вақт релаксация вақти дейилади. Система қанчалик катта бўлса, релаксация вақти шунчалик узоқ 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, қуйидагиларни 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 қайтмас жараёнлар термодинамикасининг 1-постулати ролини ўйнайди.

Номувозанат жараёнлар термодинамикасини ишлаб чиқишда микроскопик қайтарлик принципи ишлатилган. Ушбу принцип бўйича мувозанат ҳолатида тўғри ва тескари жараёнларнинг тезликлари хоҳлаган йўлда ўзаро тенгдир ва мувозанат макрожараёнда эмас, балки ҳар бир микрожараёнда кузатилади. Микроскопик қайтарлик 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 ўртасида чизиқли муносабат борлигини кўрсатади. Онзагернинг ўзаролик муносабати чизиқли соҳада номувозанат жараёнлардаги боғланишларни ўрганишнинг асосини ташкил қилади.

5.Онзагернинг ўзаролик муносабати

$$\text{Энтропиянинг ҳосил бўлиш тезли} \quad \sigma \equiv \frac{dS^i}{dt} \quad (\text{II.16})$$

$$\text{у доимо мусбат} \quad \sigma_s \geq 0 \quad (\text{IV.17})$$

Энергиянинг минимал диссипациясининг маъносини аниқлаш учун Онзагер иккита функция киритди:

$$\text{–диссипатив потенциал} \quad \varphi(X, X) = \frac{1}{2} \sum L_{ik} X_i X_k \geq 0 \quad (\text{II.18})$$

$$\text{–оқим функцияси} \quad \Phi(J, J) = \frac{1}{2} \sum L_{ik} J_i J_k \geq 0 \quad (\text{II.19})$$

φ, Φ ва σ лар оқим ва умумлашган кучларнинг функцияси

$$\sigma(J, X) = \sum_{i=1}^n J_i X_i \geq 0 \quad (\text{II.20})$$

ва қайтмасликнинг локал ўлчови ҳисобланади.

Онзагер вариацион усулда экстремумларнинг шартини аниқлади ва оқим I кучга X_k тўғри пропорционаллигини айтди:

$$I = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k \quad (\text{II.21})$$

$$\text{Экстремумлик шarti:} \quad \delta(\sigma - \varphi)_i = 0 \quad (\text{II.22})$$

Онзагер назарияси номувозанат жараёнлар термодинамикасининг назарий асосидир (Пригожин назарияси хусусий ҳол):

–ҳаракат термодинамик тенгламаларининг чизиқли бўлиши;

– i -хосса оқимининг системага таъсир қилаётган барча кучларга боғлиқлиги;

–ўзаролик муносабати.

Ушбу муносабатларни олишда молекуляр хоссалар – микроскопик қайтарлик хоссаси асосий манба бўлган: мувозанат ҳолатда тўғри ва тескари жараёнларнинг тезликлари хоҳлаган йўлда тенгдир.

$$\text{Мураккаб жараёнлар учун Онзагер} \quad L_{ik} = L_{ki} \quad (\text{II.23})$$

эканлигини кўрсатди. Ушбу тенглама Онзагернинг машҳур ўзаролик муносабатидир.

Ташиш ҳодисаларининг назариясида мураккаб ҳодисаларни – ташишнинг чорраҳавий ҳодисаларини (термоэлектрик ҳодисалар; термодиф-фузия, диффузион термоэффект) ифодалашда янги натижаларга эришилган. Умумий ҳолда чорраҳавий ташиш ҳодисаларининг тезлиги қуйидаги кўринишдаги чизиқли кинетик тенгламалар билан ифодаланади:

$$I_k = \sum L_{ik} \text{grad} P_k \quad (\text{II.24})$$

бу ерда: $-\text{grad} P_k \equiv X_k$, умумий ҳолда ҳамма кучлар ва оқимлар ўзаро боғлиқ эмас, балки бир хил тензор ўлчовига эга бўлганларигина боғлиқдир:

–термодиффузияда масса ва иссиқлик оқимлари ва унга жавоб берувчи X_k кучлар векторлардир;

–анизотроп системаларда диффузия ва иссиқлик ўтказиш коэффициентлари 2-рангдаги тензорлардир;

–гомоген системалардаги кимёвий реакциялар тезликлари скаляр катталиклардир.

Шу сабабли, (II.24) тенгламада турли тензор ўлчамларидаги оқимлар учун барча L_{ik} лар нолга тенг. Масалан, компонентнинг диффузион ташилиш тезлигининг кимёвий реакция тезлигига таъсири кутилмайди.

Демак, қайтмас жараёнлар чизиқли термодинамикасининг усуллари қуйидаги шартлар бажарилганда ташиш ҳодисаларини ифодалашга қўлланиши мумкин:

–системада локал мувозанатлар ўрнатилиши;

– “йўқотилган ишнинг” иссиқликка тўлиқ ўтиши;

–оқим ва кучларни боғловчи чизиқли кинетик қонунларнинг бажарилиши;

–Онзагернинг ўзаролик муносабатини ишлатиш мумкинлиги.

Қайтмас жараёнларнинг термодинамик анализиде Пригожин теоремаси муҳимдир, у номувозанат системанинг стационар ҳолати билан ностационар ҳолати орасидаги фарқни кўрсатади: агар система юқоридаги тўртта талабга жавоб берса, барча L_{ik} коэффициентлар ўзгармас бўлса, P_k нинг доимий қийматларини стационар ҳолатда ушлаб турганда энтропиянинг хосил бўлиши σ минимал бўлади.

6. Компенсацияланмаган иссиқликнинг термодинамик функцияларнинг ўзгариши билан боғлиқлиги

Термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонунлари ва $dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta Q'}{T}$ тенгламаларидан

$$\delta Q = dU + pdv = TdS - \delta Q' \quad (\text{II.25})$$

$$(II.25) \text{ тенгламадан ички энергия } dU = TdS - pdV - \delta Q^I \quad (II.26)$$

$$\text{ва } V \text{ ва } S = \text{const} \text{ да } dU_{S,V} = -\delta Q^I \leq 0 \quad (II.27)$$

яъни компенсацияланмаган иссиқлик ички энергиянинг камайишига тенг. (II.27) тенглама классик термодинамикада жараённинг ўз-ўзидан боришининг ҳамда унинг номувозанатлигининг ўлчови ҳамдир.

Энтальпиянинг $H = U + pV$ кўринишини дифференциаллаб, dU ўрнига унинг (II.26) даги қийматини қўйсак

$$dH = TdS + Vdp - \delta Q^I \quad (II.28)$$

$$dH_{S,P} = -\delta Q^I \leq 0 \quad (II.29),$$

яъни компенсацияланмаган иссиқлик S ва $p = \text{const}$ да энтальпиянинг камайишига тенг.

Гиббс ва Гельмгольц энергиялари учун

$$dG_{T,P} = -\delta Q^I \leq 0 \quad (II.30)$$

$$dF_{T,V} = -\delta Q^I \leq 0 \quad (II.31)$$

(II.30) ва (II.31) тенгламалар кимёвий реакцияда компонентларнинг мойиллигини баҳолашга имкон беради:

$$-W_{\max} \leq \Delta G; \quad -W_{\max} \leq \Delta F; \quad (II.32)$$

Максимал иш эса, кимёвий мойилликнинг ўлчовидир.

7. Кимёвий ўзгарувчи, кимёвий мойиллик ва термодинамиканинг биринчи қонуни

1922 йилда Де Донде кимёвий мойиллик (A) ни Клаузиуснинг компенсацияланмаган иссиқлиги орқали қуйидагича ифодалади:

$$\delta Q^I = Ad\xi \geq 0 \quad (II.33)$$

бу ерда: $d\xi = dn_i/v_i$ га тенг; ξ – кимёвий ўзгарувчи бўлиб, унинг ўзгариши $d\xi$ реакциянинг «тўлик» боришини кўрсатади; dn_i – реакция давомида модда моллар сонининг ўзгариши; v_i – стехиометрик коэффициент. Агар $\Delta\xi = 1$ бўлса, “реакция битта югуриш қилди” дейилади. (II.33) муносабат Де Донде тенгсизлиги дейилади. Ушбу муносабат кимёвий мойилликнинг классик таърифидан унчалик фарқ қилмайди. Масалан, $dG_{T,P} = -\delta Q^I \leq 0$ ва $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T} = \mu_i$

лардан:

$$A = W = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = -\sum v_i \mu_i \quad (II.34)$$

Классик термодинамикада (Вант-Гофф, Гельмгольц) кимёвий мойилликнинг ўлчови сифатида максимал фойдали ишни ($T, P = \text{const}$) қабул қилинган, бу эса $\Delta\xi = 1$ га, яъни реакциянинг 1 та “югуришига” мос келади. Ушбу иш $-\Delta G_{T,P}$ га тенг. Де Донде бўйича мойиллик классик мойилликдан худди ҳақиқий тезлик ўртача тезликдан фарқ қилгани каби фарқланади: Де Донде бўйича мойиллик классикга қараганда аниқроқдир.

8. Очик системалар учун термодинамиканинг биринчи қонуни

Ташқи муҳит билан энергия ва модда алмашилиши мумкин бўлган очик системаларни кўриб чиқамиз.

Термодинамиканинг биринчи қонуни ёпиқ 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 ҳажми конвекция ҳисобига ҳам ўзгариши мумкин.

Энтальпиянинг тўлиқ ўзгариши учун (II.35) ни ўрнига

$$dH = d\Phi + Vdp \quad (\text{II.36})$$

деб ёзишимиз мумкин. $H=f(T, p, n_i)$ деб, dH нинг тўлиқ дифференциалини ёзамиз ва термодинамиканинг биринчи қонуни қуйидаги кўринишни олади:

$$d\Phi = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T, n_i} - V\right] dP - \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} dn_i \quad (\text{II.37})$$

(II.37) тенгламанинг ўнг тарафидаги охириги ҳад система энтальпиясининг моддалар миқдорининг ўзгариши билан боғлиқлигини кўрсатади. i -модда учун

парциал моляр энтальпия $\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} \equiv h_i$ (II.38)

белгисини киритамиз ва dn_i ни 2 қисмга бўламиз: $d_{int}n_i$ ва $d_e n_i$. Энергиянинг тўлиқ оқими $d\Phi$ ни термо оқим ва конвекцион-диффузион ($к.д.$) оқимга бўламиз:

$$d\Phi_{термо} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T, n_i} - V\right] dP + \sum_i h_i d_{int}n_i \quad (\text{II.39})$$

ва $d\Phi_{к.д.} = \sum_i h_i d_e n_i$ (II.40)

(II.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 тушунасиз?
10. Номувозанат термодинамикада кимёвий мойиллик нима?
11. Очик 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 тушунасиз?
17. Энергия оқими, термо ва конвекцион-диффузион оқимлар тушунчаларини изоҳлаб беринг.
18. Энергия диссипацияси, диссипатив потенциал ва оқим функцияси тушунчалари.
19. Микроскопик қайтарлик принципини изоҳлаб беринг.
20. Қайтмасликнинг локал ўлчовлари қандай?
21. Чорраҳавий ходисалар ва мураккаб жараёнлар учун Онзагернинг ўзаролик муносабати.
22. Кимёвий мойиллик билан компенсацияланмаган иссиқлик орасида қандай боғлиқлик бор?

VI. ГЛОССАРИЙ

Термин	Ўзбек тилидаги шарҳи	Инглиз тилидаги шарҳи
Абсолют харорат	Бу, цельсий шкаласи бўйича нульдан 273.16^0 паст бўлган ва абсолют ноль деб аталувчи градусдан бошлаб ҳисобланадиган хароратдир.	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 қаттиқ ҳолатда бўлади, буларни моддаларнинг агрегат ҳолати дейилади.	Substances are usually gas, liquid, and solid, which is called aggregate state of matter.
Агрегация	юқори дисперс заррачаларни ўзаро бирикиб, қйирик 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 йиғиндисидан 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	кўпгина 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, буларни	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) тўла 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 миқдорининг яримиси емирилгунча кетган вақти, масалан ν нинг 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-бириларига 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	жараённи ўзгармас ҳароратда қандай қонуният билан боришини кўрсатувчи 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 кўрсатади.	indicates the velocity of the ions dissolved in the
Иссиқлик сиғим	а) солиштирма иссиқлик сиғим, бу 1 г модда	а) Specific heat capacity, which is the heat used to raise the

	хароратини 1 ⁰ С га кўтариш учун сарфланадиган иссиқлик; б) моляр иссиқлик сиғим, бу 1 моль мода хароратини 1 ⁰ С га кўтариш 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 модда эриган эритманинг тоза эритувчининг музлаш (қотиш) хароратига нисбатан пасайишини кўрсатувчи катталик. Бу катталик 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 узатишнинг 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 ўлчов бирлиги калория ва ишнинг ўлчов 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 birlikларда ифодаланади: Паскаль, н/м ² , бар ва мм сим.уст. Бунда доимо система босимининг атмосфера босими билан фарқи эмас, балки абсолют босим кўрсатилади.	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.

Синтез	бу предметнинг билинган томонлари, белгилари, хоссалари ва ҳоказоларни фикран бирлаштириш, объектнинг тузилишини унинг барча алоқалари, муносабатлари, ривожланиши ва фаолиятига боғлаб тушуниб етишдир	
Эксперт	касбий билим ва алоқалари ўрганилаётган масалада йўналишларни белгилаб олиш имконини берадиган шахс. У мавжуд муаммога янгича қарашга ўргатиб, асосий материалларни беради, ахборотнинг номаълум бўлган манбаларини кўрсатиб беради	
Тажриба Эксперимент	хулоса ва вазиятларнинг назарий асосини текшириш мақсадида сунъий вазиятни юзага келтириш йўли билан тажриба ўтказиш услуби табиий фанлардаги асосий услублардан бири	
Қарор қабул қилиш	Муқобил вариантлардан энг мақбулини танлаш, шакллантирилган билимларни қўллаш конкрет амалий масалаларни ечиш учун тайёр модел, усул, шакл, формулалардан фойдаланишдир.	
Қарор қабул қилиш технологияси	ахборот тизимларида қарор қабул қилиш тўғрисидаги шакллантирилган билимларга асосланган ахборот технологияси.	
Қарор қабул қилиш моҳияти	алтернатив қарорлар тўпламидан керакли қисмини танлаш ёки уларни тартибга солиш	

VII. АДАБИЁТЛАР РЎЙХАТИ

АДАБИЁТЛАР РЎЙХАТИ

I. Ўзбекистон Республикаси Президентининг асарлари

1. Мирзиёев Ш.М. Буюк келажагимизни мард ва олижаноб халқимиз билан бирга қурамиз. – Т.: “Ўзбекистон”, 2017. – 488 б.
2. Мирзиёев Ш.М. Миллий тараққиёт йўлимизни қатъият билан давом эттириб, янги босқичга кўтарамиз. 1-жилд. – Т.: “Ўзбекистон”, 2017. – 592 б.
3. Мирзиёев Ш.М. Халқимизнинг розилиги бизнинг фаолиятимизга берилган энг олий баҳодир. 2-жилд. Т.: “Ўзбекистон”, 2018. – 507 б.
4. Мирзиёев Ш.М. Нияти улуғ халқнинг иши ҳам улуғ, ҳаёти ёруғ ва келажаги фаровон бўлади. 3-жилд.– Т.: “Ўзбекистон”, 2019. – 400 б.
5. Мирзиёев Ш.М. Миллий тикланишдан – миллий юксалиш сари. 4-жилд.– Т.: “Ўзбекистон”, 2020. – 400 б.

II. Норматив-ҳуқуқий ҳужжатлар

6. Ўзбекистон Республикасининг Конституцияси. – Т.: Ўзбекистон, 2018.
7. Ўзбекистон Республикасининг 2020 йил 23 сентябрда қабул қилинган “Таълим тўғрисида”ги ЎРҚ-637-сонли Қонуни.
8. Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2015 йил 12 июнь “Олий таълим муасасаларининг раҳбар ва педагог кадрларини қайта тайёрлаш ва малакасини ошириш тизимини янада такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги ПФ-4732-сонли Фармони.
9. Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февраль “Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида”ги 4947-сонли Фармони.
10. Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 20 апрель “Олий таълим тизимини янада ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги ПҚ-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 университетида талаб юқори бўлган малакали кадрлар тайёрлаш тизимини тубдан такомиллаштириш ва илмий салоҳиятини ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги ПҚ-4358-сонли Қарори.
14. Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2019 йил 27 август “Олий

таълим муассасалари раҳбар ва педагог кадрларининг узлуксиз малакасини ошириш тизимини жорий этиш тўғрисида”ги ПФ-5789-сонли Фармони.

15. Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2019 йил 8 октябрь “Ўзбекистон Республикаси олий таълим тизимини 2030 йилгача ривожлантириш концепциясини тасдиқлаш тўғрисида”ги ПФ-5847-сонли Фармони.

16. Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2020 йил 12 август “Кимё ва биология йўналишларида узлуксиз таълим сифатини ва илм-фан натижадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги ПҚ-4805-сонли Қарори.

17. Ўзбекистон Республикаси Президенти Шавкат Мирзиёевнинг 2020 йил 25 январдаги Олий Мажлисга Мурожаатномаси.

18. Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамасининг 2019 йил 23 сентябрь “Олий таълим муассасалари раҳбар ва педагог кадрларининг малакасини ошириш тизимини янада такомиллаштириш бўйича қўшимча чора-тадбирлар тўғрисида”ги 797-сонли Қарори.

19. Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2020 йил 12 августдаги “Кимё ва биологияни йўналишларида узлуксиз таълим сифатини ва илм-фан натижадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги ПҚ-4805-сонли Қарори.

Ш. Махсус адабиётлар

20. Акбаров Х.И., Тиллаев Р.С., Саъдуллаев Б.У. Физикавий кимё. “Университет”, 2014, 436 б.

21. Акбаров Х.И., Сагдуллаев Б.У., Холиқов 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, 966 .

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 Қудратуллоҳ қизи, Р.Ишмухамедов, М.Нормухаммедова. Анъанавий ва ноанъанавий таълим. – Самарқанд: “Имом Бухорий халқаро илмий-тадқиқот маркази” нашриёти, 2019. 312 б.

27. Муслимов Н.А ва бошқалар. Инновацион таълим технологиялари. Ўқув-методик қўлланма. – Т.: “Sano-standart”, 2015. – 208 б.
28. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: «Высшая школа». 2019.
29. Олий таълим тизимини рақамли авлодга мослаштириш концепцияси. Европа Иттифоқи Эрасмус+ дастурининг кўмагида. https://hiedtec.ecs.uniruse.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 Ҳ.С. Замонавий органик кимё. Малака ошириш курси тингловчилари учун ўқув қўлланма. Тошкент, “Мумтоз сўз”, 2019 й.
32. Тожимухаммедов Ҳ. С. Органик барикмаларнинг тузилиши ва реакцияга киришиш қобилияти. Тошкент, “Мумтоз сўз”, 2019 й.
33. Тожимухаммедов Ҳ. 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., Ҳабибуллаев Р.А. Олий ўқув юртларида ўқув жараёнини кредит-модуль тизимида ташкил қилиш. Ўқув қўлланма. Т.: “Tafakkur” нашриёти, 2020 й. 120 бет.
36. Ибраймов А.Е. Масофавий ўқитишнинг дидактик тизими. Методик қўлланма/ тузувчи. А.Е. Ибраймов. – Тошкент: “Lesson press”, 2020. 112 бет.
37. Ишмухамедов Р.Ж., М.Мирсолиева. Ўқув жараёнида инновацион таълим технологиялари. – Т.: «Fan va texnologiya», 2014. 60 б.
38. Игнатова 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. Шохидоятов Ҳ.М., Хўжаниёзов Ҳ. Ў., Тожимухаммедов Ҳ.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> – Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус таълим вазирлиги
52. <http://lex.uz> – Ўзбекистон 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 Ўзбекистон 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

