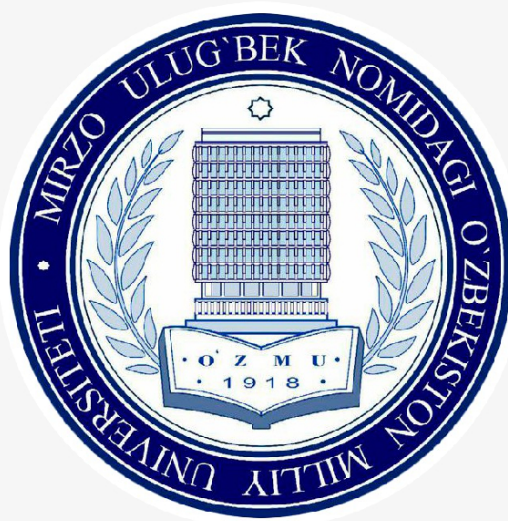


**O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIY VA O‘RTA MAXSUS TA‘LIM VAZIRLIGI**

**OLIY TA‘LIM TIZIMI PEDAGOG VA RAHBAR KADRLARINI QAYTA
TAYYORLASH VA ULARNING MALAKASINI OSHIRISHNI
TASHKIL ETISH BOSH ILMIY - METODIK MARKAZI**

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



“FIZIKAVIY KIMYONING ZAMONAVIY MUAMMOLARI”

moduli bo‘yicha

O‘QUV–USLUBIY MAJMUA

Toshkent – 2022

Mazkur o'quv-uslubiy majmua Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligining 2020 yil 7 dekabrda 648-sonli buyrug'i bilan tasdiqlangan o'quv reja va dastur asosida tayyorlandi.

Tuzuvchi: O'zMU, "Fizikaviy kimyo" kafedrasini mudiri
k.f.d., prof. H.I. Akbarov

Taqrizchilar: TKTI, professor G.A. Raxmonberdiyev
O'zMU, dotsent M. Maxkamov

**O'quv -uslubiy majmua Bosh ilmiy-metodik markaz Ilmiy metodik
Kengashining qarori bilan nashrga tavsiya qilingan
(2020 yil "30" dekabrda 5/4-sonli bayonnoma)**

MUNDARIJA

I. ISHCHI DASTUR	4
.	
II. MODULNI O‘QITISHDA FOYDALANILADIGAN INTERFAOL TA’LIM METODLARI	10
III. NAZARIY MASHG‘ULOT MATERIALLARI.....	14
IV. AMALIY MASHG‘ULOT MATERIALLARI	58
V. GLOSSARIY	170
VI. ADABIYOTLAR RO‘YXATI	175
.	

I. ISHCHI DASTUR

Kirish

Dastur O'zbekiston Respublikasining 2020 yil 23 sentabrda tasdiqlangan "Ta'lim to'g'risida"gi Qonuni, O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2017 yil 7 fevraldagi "O'zbekiston Respublikasini yanada rivojlantirish bo'yicha Harakatlar strategiyasi to'g'risida"gi PF-4947-son, 2019 yil 27 avgustdagi "Oliy ta'lim muassasalari rahbar va pedagog kadrlarining uzluksiz malakasini oshirish tizimini joriy etish to'g'risida"gi PF-5789-son, 2019 yil 8 oktabrdagi "O'zbekiston Respublikasi oliy ta'lim tizimini 2030 yilgacha rivojlantirish konsepsiyasini tasdiqlash to'g'risida"gi PF-5847-son va 2020 yil 29 oktabrdagi "Ilm-fanni 2030 yilgacha rivojlantirish konsepsiyasini tasdiqlash to'g'risida"gi PF-6097-sonli Farmonlari va 2020 yil 12 avgustdagi "Kimyo va biologiya yo'nalishlarida uzluksiz ta'lim sifatini va ilm-fan natijadorligini oshirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi PQ-4805-sonli hamda O'zbekiston Respublikasi Vazirlar Mahkamasining 2019 yil 23 sentabrdagi "Oliy ta'lim muassasalari rahbar va pedagog kadrlarining malakasini oshirish tizimini yanada takomillashtirish bo'yicha qo'shimcha chora-tadbirlar to'g'risida"gi 797-sonli Qarorlarida belgilangan ustuvor vazifalar mazmunidan kelib chiqqan holda tuzilgan bo'lib, u oliy ta'lim muassasalari pedagog kadrlarining kasb mahorati hamda innovatsion kompetentligini rivojlantirish, sohaga oid ilg'or xorijiy tajribalar, yangi bilim va malakalarni o'zlashtirish, shuningdek amaliyotga joriy etish ko'nikmalarini takomillashtirishni maqsad qiladi.

Dastur doirasida berilayotgan mavzular ta'lim sohasi bo'yicha pedagog kadrlarni qayta tayyorlash va malakasini oshirish mazmuni, sifati va ularning tayyorgarligiga qo'yiladigan umumiy malaka talablari va o'quv rejalari asosida shakllantirilgan bo'lib, uning mazmuni kredit modul tizimi va o'quv jarayonini tashkil etish, ilmiy va innovatsion faoliyatni rivojlantirish, pedagogning kasbiy professionalligini oshirish, ta'lim jarayoniga raqamli texnologiyalarni joriy etish, maxsus maqsadlarga yo'naltirilgan ingliz tili, mutaxassislik fanlar negizida ilmiy va amaliy tadqiqotlar, o'quv jarayonini tashkil etishning zamonaviy uslublari bo'yicha so'nggi yutuqlar, pedagogning kreativ kompetentligini rivojlantirish, ta'lim jarayonlarini raqamli texnologiyalar asosida individuallashtirish, masofaviy ta'lim xizmatlarini rivojlantirish, vebinar, onlayn, «blended learning», «flipped classroom» texnologiyalarini amaliyotga keng qo'llash bo'yicha tegishli bilim, ko'nikma, malaka va kompetensiyalarni rivojlantirishga yo'naltirilgan.

Qayta tayyorlash va malaka oshirish yo'nalishining o'ziga xos xususiyatlari hamda dolzarb masalalaridan kelib chiqqan holda dasturda tinglovchilarning

mutaxassislik fanlar doirasidagi bilim, ko'nikma, malaka hamda kompetensiyalariga qo'yiladigan talablar takomillashtirilishi mumkin.

Modulning maqsadi va vazifalari

Modulning maqsadi: Fizikaviy kimyoning zamonaviy muammolari moduli pedagog kadrlarni qayta tayyorlash va malaka oshirish kursi tinglovchilarini fizikaviy, kolloid va polimerlar kimyosi haqidagi bilimlarini takomillashtirish, nazariy tahlil va fizikaviy tadqiqot uslublarini amalda qo'llash, shuningdek, ularda fizikaviy, kolloid va polimerlar kimyosi to'g'risida ko'nikma va malakalarini tarkib toptirish.

Modulning vazifalari: fizikaviy va kolloid kimyo sohasidagi zamonaviy holat bilan tanish bo'lish, tinglovchilarda nazariy tahlil va fizikaviy tadqiqot uslublarini amalda qo'llash ko'nikmasi va malakalarini shakllantirish, fizikaviy, kolloid va polimerlar kimyosi sohasida o'quv-laboratoriya uslubiyatlari ishlab chiqish va amaliyotga tatbiq etishga o'rgatish.

Modul bo'yicha tinglovchilarning bilimi, ko'nikmasi, malakasi va kompetensiyalariga qo'yiladigan talablar

Modulni o'zlashtirish jarayonida amalga oshiriladigan masalalar doirasida:

Tinglovchi:

- kimyoning sifat va miqdoriy analizida qo'llaniladigan asbob uskunalar, zamonaviy analitik, bionoorganik, organik, fizik kimyolardagi yutuqlar, kimyo o'qitish usullari va texnologiyalari sohalari bo'yicha Respublikada ilmiy-tadqiqot va ilmiy-uslubiy ishlarini rivojlantirishning ustivor yo'nalishlari va ularning mohiyatini;

- yangi innovatsion va pedagogik texnologiyalarni va ularning xalqaro qiyosiy tahlilini;

- fizik kimyoning zamonaviy tushunchalari va asosiy qonunlari, tadqiqotlarda zamonaviy fizik kimyoviy usullarini;

- kimyo va kimyo o'qitish uslublari bo'yicha eksperimental tadqiqotlarni o'tkazishi va ularning natijalarini qayta ishlash va tahlil qilishni;

- ilmiy-texnikaviy va ilmiy-uslubiy mavzularga mos jurnallarga maqolalar tayyorlash, ixtiro, ilmiy kashfiyotlarni patentlash, fundamental, amaliy, innovatsion va xalqaro loyihalar tayyorlash va litsenziyalashni **bilishi zarur;**

Tinglovchi:

- namunaviy metodikalar va boshqalar bo'yicha eksperimental tadqiqotlarni

o'tkazish va ularning natijalarini qayta ishlash;

- yangi g'oyalarni yaratish va ilmiy-tadqiqot ishlarini mustaqil olib borish hamda ilmiy jamoada ishlash;

- zamonaviy axborot va pedagogik texnologiyalardan foydalanib noan'anaviy o'quv mashg'ulotlarini o'tkazish;

- termodinamika qonunlarini turli fizik-kimyoviy jarayonlarga qo'llash;

- o'qitilayotgan fan bo'yicha mashg'ulotlarni o'tkazish uchun o'qitishning texnik vositalaridan foydalanish ***ko'nikmalariga ega bo'lishi kerak;***

Tinglovchi:

- talabalarni o'ziga jalb qilgan holda yangi pedagogik texnologiyalar asosida fanni tushuntirish;

- kasbiy faoliyatda tabiiy-ilmiy fanlarning asosiy qonunlaridan foydalanish, matematik tahlil va modellash, nazariy va eksperimental tadqiqot metodlarini qo'llash;

- bugungi raqamli texnologiyalar davrida jamiyatning rivojlanishidagi axborot texnologiyalarining mohiyati va ahamiyatini tushunish ***malakalariga ega bo'lishi kerak;***

Tinglovchi:

- zamonaviy va innovatsion ta'lim muhitini boshqarish;

- kimyo bo'yicha zamonaviy va innovatsion ta'lim texnologiyalariga asoslangan o'quv-bilish faoliyatini tashkil etish;

- kimyo sohasi bo'yicha tinglovchilarning izlanishli-ijodiy faoliyatga jalb etish ***kompetensiyalarni*** egallashi lozim.

Modulni tashkil etish va o'tkazish bo'yicha tavsiyalar

Modulni o'qitish ma'ruza va amaliy mashg'ulotlar shaklida olib boriladi.

Modulni o'qitish jarayonida ta'limning zamonaviy metodlari, pedagogik texnologiyalar va axborot-kommunikatsiya texnologiyalari qo'llanilishi nazarda tutilgan:

- ma'ruza darslarida zamonaviy kompyuter texnologiyalari yordamida prezentatsion va elektron-didaktik texnologiyalardan;

- o'tkaziladigan amaliy mashg'ulotlarda texnik vositalardan, ekspress-so'rovlar, test so'rovlari, aqliy hujum, kichik guruhlar bilan ishlash, laboratoriya asbob-uskanalari bilan ishlash va boshqa interaktiv ta'lim usullarini qo'llash nazarda tutiladi.

Modulning o'quv rejadagi boshqa modullar bilan bog'liqligi va uzviyligi

“Fizikaviy kimyoning zamonaviy muammolari ” moduli o'quv rejadagi birinchi blok va mutaxassislik fanlarining barcha sohalari bilan uzviy bog'langan.

Modulning oliy ta'limdagi o'rni

Modulni o'zlashtirish orqali tinglovchilar ta'lim jarayonini tashkil etishda texnologik yondashuv asoslarini va bu boradagi ilg'or tajribani o'rganadilar, ularni tahlil etish, amalda qo'llash va baholashga doir kasbiy kompetentlikka ega bo'ladilar.

Modul bo'yicha soatlar taqsimoti

№	Modul mavzulari	Auditoriya uquv yuklamasi			
		Jami	jumladan		
			Nazariy	Amaliy	Ko'chma mashg'ulot
1.	Fizik kimyoning zamonaviy tushunchalari va asosiy qonunlari.	2	2		
2.	Kimyoviy jarayonlarni nazariy jihatdan boshqarishda erishilgan yutuqlar.	2	2		
3.	Termodinamik potentsiallar, xarakteristik funksiyalar va ular o'rtasidagi munosabatlar	2	2		
4.	Eritmalar termodinamikasi.	4		4	
5.	Elektrokimyoviy jarayonlar termodinamikasi.	4		4	
6.	Kimyoviy kinetika va kataliz muammolari.	2		2	
7.	Statistik termodinamika.	2		2	
8.	Nomuvozanat jarayonlar termodinamikasi.	2		2	
	Jami:	20	6	14	

NAZARIY MASHG'ULOTLAR MAZMUNI

1-mavzu. Fizik kimyoning zamonaviy tushunchalari va asosiy qonunlari (2 soat).

- 1.1. Fizik kimyoning zamonaviy tushunchalari.
- 1.2. Tadqiqotlarda zamonaviy fizik kimyoviy usullar.
- 1.3. Kvantokimyoviy tasavvurlarni takomillashtirish muammolari.

2-mavzu. Kimyoviy jarayonlarni nazariy jihatdan boshqarishda erishilgan yutuqlar (2 soat).

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

3-mavzu. Termodinamik potentsiallar, xarakteristik funksiyalar va ular o‘rtasidagi munosabatlar (2 soat).

- 3.1. Termodinamik potentsiallar va xarakteristik funksiyalar, kimyoviy potentsial.
- 3.2. Termodinamika qonunlarini turli fizik-kimyoviy jarayonlarga qo‘llash. Fazaviy muvozanatlar

AMALIY MASHG‘ULOTLAR MAZMUNI

- 1-amaliy mashg‘ulot.** Eritmalar termodinamikasi (4 soat).
- 2-amaliy mashg‘ulot.** Elektrokimyoviy jarayonlar termodinamikasi (4 soat).
- 3-amaliy mashg‘ulot.** Kimyoviy kinetika va kataliz muammolari (2 soat).
- 4-amaliy mashg‘ulot.** Statistik termodinamika (2 soat).
- 5-amaliy mashg‘ulot.** Nomuvozanat jarayonlar termodinamikasi (2 soat).

O‘QITISH SHAKLLARI

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

- ma'ruzalar, amaliy mashg'ulotlar (ma'lumotlar va texnologiyalarni anglab olish, aqliy qiziqishni rivojlantirish, nazariy bilimlarni mustahkamlash);
- davra suhbatlari (ko'rilayotgan loyiha yechimlari bo'yicha taklif berish qobiliyatini oshirish, eshitish, idrok qilish va mantiqiy xulosalar chiqarish);
- bahs va munozaralar (loyihalar yechimi bo'yicha dalillar va asosli argumentlarni taqdim qilish, eshitish va muammolar yechimini topish qobiliyatini rivojlantirish).

II. MODULNI O‘QITISHDA FOYDALANILADIGAN INTERFAOL TA’LIM METODLARI

Xulosalash (Rezyume, Veyer) metodi

Metodning maqsadi: Bu metod murakkab, ko‘ptarmoqli, mumkin qadar, muammoli xarakteridagi mavzularni o‘rganishga qaratilgan. Metodning mohiyati shundan iboratki, bunda mavzuning turli tarmoqlari bo‘yicha bir xil axborot beriladi va ayni paytda, ularning har biri alohida aspektlarda muhokama etiladi. Masalan, muammo ijobiy va salbiy tomonlari, afzallik, fazilat va kamchiliklari, foyda va zararlari bo‘yicha o‘rganiladi. Bu interfaol metod tanqidiy, tahliliy, aniq mantiqiy fikrlashni muvaffaqiyatli rivojlantirishga hamda o‘quvchilarning mustaqil g‘oyalari, fikrlarini yozma va og‘zaki shaklda tizimli bayon etish, himoya qilishga imkoniyat yaratadi. “Xulosalash” metodidan ma’ruza mashg‘ulotlarida individual va juftliklardagi ish shaklida, amaliy mashg‘ulotlarida kichik guruhlardagi ish shaklida mavzu yuzasidan bilimlarni mustahkamlash, tahlili qilish va taqqoslash maqsadida foydalanish mumkin.

Metodni amalga oshirish tartibi:



trener-o‘qituvchi ishtirokchilarni 5-6 kishidan iborat kichik guruhlariga ajratadi;



trening maqsadi, shartlari va tartibi bilan ishtirokchilarni tanishtirgach, har bir guruhga umumiy muammoni tahlil qilinishi zarur bo‘lgan qismlari tushirilgan tarqatma materiallarni tarqatadi;



har bir guruh o‘ziga berilgan muammoni atroflicha tahlil qilib, o‘z mulohazalarini tavsiya etilayotgan sxema bo‘yicha tarqatma materialga yozma bayon qiladi;



navbatdagi bosqichda barcha guruhlar o‘z taqdimotlarini o‘tkazadilar. Shundan so‘ng, trener tomonidan tahlillar umumlashtiriladi, zaruriy axborotlar bilan to‘ldiriladi va mavzu yakunlanadi.

Namuna:

Tahlil turlarining qiyosiy tahlili					
Tizimli tahlil		Syujetli tahlil		Vaziyatli tahlil	
Afzalligi	kamchiligi	afzalligi	kamchiligi	afzalligi	kamchiligi
Mummoni kelib chiqish sababli va kechish jarayonini aloqadorligi jihatidan o'rganish imkoniyatiga ega	Alohida tayyorgarlikka ega bo'lishni, ko'p vaqt ajratishni talab etadi	O'z vaqtida munosabat bildirish imkoniyatini beradi	Munosabat boshqa bir syujetga nisbatan qo'llanishga yaroqsiz	Vaziyat ishtirokchilarining (obekt va subekt) vazifalarini belgilab olish imkonini beradi	Dinamik xususiyatni belgilab olish uchun qo'llab bo'lmaydi
Xulosa: Tahlilning barcha turlari ham o'zining afzalligi va kamchiligi bilan bir biridan farqlanadi. Lekin, ular qatoridan pedagogik faoliyat doirasida qaror qabul qilish uchun tizimli tahlildan foydalanish joriy kamchiliklarni bartaraf etishga, mavjud resurslardan maqsadli foydalanishda afzalliklarga egaligi bilan ajralib turadi.					

“FSMU” metodi

Texnologiyaning maqsadi: Mazkur texnologiya ishtirokchilardagi umumiy fikrlardan xususiy xulosalar chiqarish, taqqoslash, qiyoslash orqali axborotni o'zlashtirish, xulosalash, shuningdek, mustaqil ijodiy fikrlash ko'nikmalarini shakllantirishga xizmat qiladi. Mazkur texnologiyadan ma'ruza mashg'ulotlarida, mustahkamlashda, o'tilgan mavzuni so'rashda, uyga vazifa berishda hamda amaliy mashg'ulot natijalarini tahlil etishda foydalanish tavsiya etiladi.

Texnologiyani amalga oshirish tartibi:

- qatnashchilarga mavzuga oid bo'lgan yakuniy xulosa yoki g'oya taklif etiladi;
- har bir ishtirokchiga FSMU texnologiyasining bosqichlari yozilgan qog'ozlarni tarqatiladi;
- ishtirokchilarning munosabatlari individual yoki guruhviy tartibda taqdimot qilinadi.

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

FSMU tahlili qatnashchilarda kasbiy-nazariy bilimlarni amaliy mashqlar va mavjud tajribalar asosida tezroq va muvaffaqiyatli o'zlashtirilishiga asos bo'ladi.

Namuna.

Fikr: "Tizim atrof muhitdan ajralgan, u bilan yaxlit ta'sirlashuvchi, bir-biri bilan o'zaro bog'langan elementlar majmuasi bo'lib, tadqiqotlar obekti sanaladi".

Topshiriq: Mazkur fikrga nisbatan munosabatingizni FSMU orqali tahlil qiling.

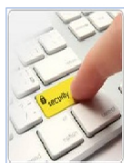
"Assesment" metodi

Metodning maqsadi: mazkur metod ta'lim oluvchilarning bilim darajasini baholash, nazorat qilish, o'zlashtirish ko'rsatkichi va amaliy ko'nikmalarini tekshirishga yo'naltirilgan. Mazkur texnika orqali ta'lim oluvchilarning bilish faoliyati turli yo'nalishlar (test, amaliy ko'nikmalar, muammoli vaziyatlar mashqi, qiyosiy tahlil, simptomlarni aniqlash) bo'yicha tashxis qilinadi va baholanadi.

Metodni amalga oshirish tartibi:

"Assesment" lardan ma'ruza mashg'ulotlarida tinglovchilarning mavjud bilim darajasini o'rganishda, yangi ma'lumotlarni bayon qilishda, amaliy mashg'ulotlarda esa mavzu yoki ma'lumotlarni o'zlashtirish darajasini baholash, shuningdek, o'z-o'zini baholash maqsadida individual shaklda foydalanish tavsiya etiladi. Shuningdek, o'qituvchining ijodiy yondashuvi hamda o'quv maqsadlaridan kelib chiqib, assesmentga qo'shimcha topshiriqlarni kiritish mumkin.

Namuna. Har bir katakdagi to'g'ri javobni baholash mumkin.



Test

1. Tizim qanday so'zdan olingan?
- A. modulus
 - B. modulis
 - C. model



Qiyosiy tahlil

Optner, Kveyd, Yang, SR, Golubkov modellarini o'ziga xos jihatlarini ajrating?



Tushuncha tahlili

Mexanik tizim tushunchasini izohlang



Amaliy ko'nikma

Tizimli tahlilni amalga oshirish uchun mavjud tahlil modellarida "SR-modelini qo'llash tartibini bilasizmi?

III. NAZARIY MASHG'ULOT MATERIALLARI

1-mavzu. Fizik kimyoning zamonaviy tushunchalari va asosiy qonunlari (2 soat)

REJA:

- 1.1. Fizik kimyoning zamonaviy tushunchalari.
- 1.2. Tadqiqotlarda zamonaviy fizik kimyoviy usullar.
- 1.3. Kvantokimyoviy tasavvurlarni takomillashtirish muammolari.

1.1. Fizik kimyoning zamonaviy tushunchalari

Termodinamik sistema moddiy borliqning haqiqiy yoki xayoliy chegara sirt bilan ajratilgan makroskopik qismidir. Termodinamika juda ko'p zarrachalardan iborat bo'lgan sistemalarni o'rganadi. Alohida molekulalar, atomlar yoki elementar zarrachalarga nisbatan termodinamikani qo'llab bo'lmaydi. Agar sistemaning tashqi muhit bilan hech qanday o'zaro ta'sirlanishi bo'lmasa, bunday sistema izolyatsiyalangan (tashqi muhitdan ajratilgan) deyiladi. Agar chegaradan modda almashinishi kuzatilsa, unda sistema ochiq bo'ladi, aks holda, ya'ni hech qanday modda chegara orqali o'tmasa, unda yopiq sistema deyiladi. Izolyatsiyalangan sistemadan farqli ravishda yopiq sistema tashqi muhit bilan energiya almashishi mumkin.

Agar sistema barcha nuqtalarda bir jinsli bo'lsa, uni gomogen deyiladi, aks holda fazalar haqida so'z yuritiladi. Bir necha fazalardan tuzilgan sistema geterogen deyiladi. Sistemaning boshqa qismlaridan sirt chegarasi bilan ajratilgan gomogen sistemaning bir jinsli gomogen material qismlarning to'plamiga faza deyiladi.

Sistemani tavsiflovchi fizikaviy va kimyoviy xossalarning to'plami sistemaning holatidir. Termodinamik sistema holatning termodinamik parametrlari (T, R, V, S, U, S va boshqalar) bilan

tavsiflanadi. Termodinamikaning asosiy qonunlarini tushunish va talqin qilishni ta'min-laydigan umumiy belgilariga qarab termodinamik parametrlar sinflarga birlashtirilgan. Son qiymatlari jihatdan doimiy kimyoviy tarkibli sis-temaning massasiga proporsional bo'lgan termodinamik parametrlar ekstensiv parametrlar deyiladi. Ekstensiv parametrlarga hajm (V), massa (m), elektr zaryadining miqdori (Z), ichki energiya (U), entropiya (S) va boshqalar misol bo'ladi. Son qiymatlari jihatidan sistemaning massasiga bog'liq bo'lmagan parametrlar intensiv parametrlar deyiladi. Intensiv parametrlarga bosim, harorat, elektr zaryadining potentsiali, solishtirma ekstensiv kattaliklar (moddaning birlik miqdori uchun olingan) hamda barcha umumlashgan kuchlar kiradi. Umumlashgan kuchlar va umumlashgan koordinatalar ham termodinamik parametrlar bo'lib, mexanik kuch (yoki bosim), elektr potentsiali, kimyoviy potentsial va boshqalar umumlashgan kuchlarga va geometrik koordinata, hajm, zaryad, ma'lum komponentning massasi umumlashgan koordinatalarga kiradi. Termodinamik parametrlarning hattoki bittasining o'zgarishi bilan bog'liq bo'lgan sistemadagi har qanday o'zgarish termodinamik jarayon deyiladi. Agar parametrlarning o'zgarishi faqat boshlang'ich va oxirgi holatlargagina bog'liq bo'lib, jarayonning yo'liga bog'liq bo'lmasa, bunday parametr holat funksiyasi deyiladi.

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

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

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

Ichki energiya - jism barcha zarrachalarining bir-biri bilan o'zaro ta'sirlashish potensial energiyasi va alohida zarrachalar harakatining kinetik energiyalari yig'indisidan tashkil topgan, ya'ni molekulalarning ilgarilanma va aylanma harakati energiyasi, molekulani tashkil qilgan atom va atom guruhlarining ichkimolekulyar tebranma harakati energiyasi, atomlardagi elektronlarning aylanish energiyasi, atom yadrolaridagi energiya, molekulalararo o'zaro ta'sirlashish energiyasi va mikrozarrachalarga tegishli bo'lgan boshqa turdagi energiyalardan iboratdir. Ichki energiya sistema energiyasining umumiy zaxirasi bo'lib, uning tarkibiga to'liq, bir butun sistemaning kinetik

energiyasi va uni holatining potensial energiyasi kirmaydi. Jism ichki energiyasining absolyut qiymati ma'lum emas, uni to'g'ridan-to'g'ri o'lchash ham mumkin emas. Sistema energiyasini bir butunligicha bevosita o'lchaydigan hech qanday usullar mavjud emas. Ammo kimyoviy termodinamikani kimyoviy xodisalarni o'rganishga qo'llashda sistema bir holatdan ikkinchisiga o'tayotgandagi ichki energiyaning o'zgarishini bilmoq kifoyadir. Ish yoki har qanday ko'rinishdagi energiya intensivlik va ekstensivlik faktorlarining ko'paytmasi sifatida ifodalanadi.

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

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

Termodinamik sistema qandaydir boshlang'ich holatdan chiqib, qator o'zgarishlarga uchragandan so'ng yana avvalgi holatiga qaytadigan jarayon aylanma yoki siklik jarayon deyiladi. Bunday jarayonda har qanday holat parametrlarining o'zgarishi nolga tengdir. Jarayonning borishi sharoit-lariga qarab izobarik, izotermik, izoxorik, adiabatik jarayonlar bir-biri-dan farqlanadi, ularda mos ravishda bosim, harorat, hajm yoki entropiyalar o'zgarmas bo'ladi. Adiabatik sharoitda sistema tashqi muhit bilan issiqlik almashmasligi sababli, termodinamikaning ikkinchi qonunidan entropiya-ning o'zgarmas bo'lishi kelib chiqadi.

Atrof muhitda hech qanday o'zgarishlarsiz sistemaning boshlang'ich ho-latga qaytish imkoniyatini beruvchi jarayon qaytar (muvozanat)

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

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

1.2. Tadqiqotlarda zamonaviy fizik kimyoviy usullar

Termodinamika fizik, texnik va kimyoviy termodinamikalariga bo'linadi. Termodinamika issiqlik bilan ishni o'zaro o'tish hodisalarini ifodalaydigan makroskopik nazariyadir. Termodinamikada ko'riladigan makroskopik sistemalarning muhim tomoni shundan iboratki, ularning energiyasini bevosita o'lchab bo'lmaydi, faqat sistema alohida zarrachalari (atom, molekula, ion) energiyasining o'zgarishini o'lchash imkoniyati bor. Makroskopik sistema energiyasining o'zgarishi issiqlik yoki ish ko'rinishida aniqlanadi. Avval issiqlik va ish bir-biridan mustaqil ravishda ko'rib chiqilar edi. Faqat XIX asrning o'rtalaridagina makroskopik sistemada ichki energiyaning qandaydir fizik kattalik sifatida mavjud ekanligini o'rnatishga muvaffaq bo'lindi. Buning uchun esa, avval noma'lum bo'lgan tabi-at qonuni – termodinamikaning birinchi qonunini ochish talab qilindi. Keyinchalik boshqa o'lchab bo'lmaydigan kattaliklardan (entropiya, kimyoviy potentsial) foydalanish zarurati tug'ildi. Bunday o'lchab bo'lmaydigan

katta-liklarning termodinamikaning matematik apparatida keng qo'llanilishi termodinamika fanining o'ziga xos tomoni bo'lib, uni o'rganishni juda ham qiyinlashtiradi. Ammo, har bir o'lchab bo'lmaydigan kattalik termodinamikada o'lchanadigan kattaliklarning funksiyalari sifatida aniq belgilangan va termodinamikaning barcha xulosalarini tajribada tekshirish mumkin. Sistema xossalarini ifodalash uchun maxsus termodinamik o'zgaruv-chilardan yoki termodinamik parametrlardan foydalaniladi. Ular yordamida issiqlik va ishning o'zaro o'tishlari bilan bog'liq bo'lgan hodisalar fizik kattaliklar orqali ifodalanadi. Bularning hammasi makroskopik katta-liklar bo'lib, molekulalar katta guruhining xossalarini ifodalaydi. Ushbu kattaliklarning hammasini bevosita o'lchab bo'lmaydi.

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

Termodinamika o'zining barcha jihatlarini bo'yicha to'la hayotiy fandır. Termodinamikaning rivojlanishiga falsafa va shishasozlik san'atidan tortib nazariy mexanika, issiqlik texnikasi, fizika va kimyo kabi fanlargacha ta'sir ko'rsatgan. Termodinamika tabiatning ikkita, nazariy tarzda ishlab chiqish mumkin bo'lmay, balki insoniyatning ko'p asrlik tajribasini umumlashtirish natijasi bo'lgan, umumiy qonunlarini qo'llashga asoslangandir. Ushbu qonunlarning to'g'riligi tabiatda ularni inkor etuvchi jarayonlarning yo'qligi bilan tasdiqlanadi. Termodinamikada borayotgan jarayonlarning mexanizmlarini, ularni keltirib chiqarayotgan kuchlarning tabiatini bilish shart emas. Bunda o'rganilayotgan sistemaning bir

holatdan boshqasiga o'tish yo'li emas, balki boshlang'ich va oxirgi holatlarigina ahamiyatlidir. Shuning uchun klassik termodinamikada jarayonlarning tezliklari o'rganilmaydi va uni kimyoviy kinetikaga qo'llab bo'lmaydi. Termodinamikaning bunday chegaralanganligi, vaqt o'tishi bilan, albatta, yo'qotiladi. Hozirgi kunlardayoq qaytmas jarayonlar termodinamikasi tezlik bilan rivojlanayotgan soha bo'lib, kinetik masalalarni termodinamik nuqtai nazardan ko'rib chiqmoqda.

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

Termodinamika fani harorat, issiqlik va issiqlik bilan ishning bir-biriga aylanishi haqidagi fandir: "termo" – issiqlik, "dinamis" – kuch, ish. Keyinchalik "dinamis" so'zida faqat "kuch" tushunchasi saqlanib qolgan va shuning uchun termodinamika so'zi bilan uning mazmuni orasida qarama-qarshilik vujudga kelgan. "Termodinamika" atamasini birinchi bor 1854 yili Tomson taklif qilgan. "Dinamika" so'zining ishlatilishi nomuvozanat holatlarni ko'z oldimizga keltiradi, ammo bunda termodinamika bilan butunlay tanish bo'lmagan odamgina chalg'ishi mumkin. Fanga "termodinamika"ning o'rniga "termostatika" atamasini kiritish takliflari ham bo'lgan, lekin ushbu takliflar qabul qilinmasdan qolib ketdi. Bu yerda "dinamika" so'zi harakatdagi sistemalarni o'rganishni bildirmaydi, balki jarayon natijasida sistema bir muvozanat holatdan ikkinchisiga o'tganda uni termodinamik parametrlarining o'zgarishini, turli jarayonlarda bajarilgan ish, issiqlik va ichki energiyaning o'zgarishini, ya'ni sistemadagi energiya balansini ko'rsatadi. Bundan tashqari, termodinamika jarayonning yo'nalishini, borish-bormasligini ham ko'rsatib beradi.

Haroratni tushunish manbai – issiqlikni "sezish"dir. Issiqlikni "sezish" orqali aniqlash odamni aldab qo'yishi mumkin, degan fikrlar noto'g'ri ekanligini quyidagi tajribadan bilishimiz mumkin. Bir qo'limizni issiq suvli, ikkinchisini sovuq suvli idishga tiqaylik, so'ngra ikkala qo'limizni issiq va sovuq suvlar aralashtirib yuborilgan idishga tiqaylik. Birinchi qo'limiz uchun suv sovuq tuyulsa, ikkinchisi uchun issiq bo'lib tuyuladi. Ushbu tajriba haqida fikr yuritgan buyuk A.Eynshteyn issiqlik tuyg'ularimizning ishonchsizligi haqidagi fikrni aytgan. Ammo, tajribaning noto'g'ri qo'yilganligini shunday katta olim ham nazarga olmagan ekan. Uchta idishdagi suv bilan o'tkazilgan tajribada ikkala qo'limizda, albatta, turlicha issiqlik tuyg'ulari bo'ladi. Lekin haroratni o'lchash yoki u haqida fikr yuritish uchun tajribani bunday o'tkazish mutlaqo noto'g'ridir. Mazkur tajribaning xatosi nimada? Haroratni termometr yordamida o'lchaganimizda ham termometrda suyuqlik

harakatdan to'xtaguncha kutib turishimiz shart. Shunda ikkala termometr ham uchinchi idishdagi suvning haroratini bir xilda ko'rsatadi. Termometrda haroratni o'lchayotganimizda qo'llashimiz zarur bo'lgan tartibni qo'limiz orqali tajriba qilayotganimizda ham tatbiq qilishimiz shartdir.

Birinchi termometrni italiyalik olim G. Galiley yaratgan bo'lib, uni termoskop deb atagan va unda termometrik modda sifatida havo olingan. Termometrik shkala hali o'ylab topilmagani sababli, bir haroratni ikkinchisiga solishtirish uslubidan foydalanilgan. Keyinroq G. Galiley shogirdlari bilan birgalikda hozirgi termometrlarga o'xshash termometrni yaratdi va termometrik shkala tuzish uchun ikkita doimiy nuqtalarni taklif etdi: quyi nuqta sifatida qorning va yuqori nuqta sifatida hayvonlar tanasining haroratlarini. Farengeyt tomonidan kiritilgan termometrda (1714) quyi nuqta sifatida muz, tuz va novshadillarning aralashmasi olingan va ushbu harorat sun'iy ravishda erishish mumkin bo'lgan eng quyi harorat, deb hisoblangan va nol sifatida qabul qilingan. Yuqori doimiy nuqta sifatida odam tanasining harorati olingan bo'lib, uni Farengeyt 12 deb belgiladi. Ikkita doimiy nuqtalar oralig'i 12 ta teng qismlarga bo'lingan va xuddi shunday teng bo'limlar doimiy nuqtalarning ikki tarafiga ham belgilangan. Keyinchalik, har bir gradusning qiymatini qulayroq qilish maqsadida, ushbu sonlar 8 ga ko'paytirilgan. Shundan so'ng, yangi shkala bo'yicha suvning muzlash harorati $32^{\circ}F$ ga ($0^{\circ}S$), qaynash harorati esa, $212^{\circ}F$ ga ($100^{\circ}C$) teng bo'ldi: $1F = 5/9C$ va Farengeytdan Selsiyga o'tish $S = 5/9 (F - 32)$ munosabat orqali amalga oshiriladi.

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

Hozirgi termometrlarning ko'pida termometrik suyuqlik sifatida simob ishlatiladi. Shkala normal bosimdagi suvning muzlash va qaynash haroratlari bo'yicha belgilanadi. Farengeytning zamonaviy termometrlarida odam tanasining harorati (og'izda o'lchangan) 96° ni emas, balki $98,6^{\circ}$ ni tashkil qiladi. Ilmiy tadqiqotlarda ishlatilayotgan zamonaviy termometr shved olimi Selsiy (1742) tomonidan yaratilgan. Unda doimiy nuqtalar sifatida $1 atm$ bosim ostidagi suvning

muzlash (0°) va qaynash (100°) haroratlari olingan. Shuning uchun eski xalqaro shkala – Selsiy shkalasi yuz gradusli shkala deyiladi. Hozirgi kunda ikkinchi haroratlar shkalasi ham amaliyotda qo'llaniladi: 1954 yilda taklif qilingan haroratlarning absolyut termodinamik shkalasi bo'yicha asosiy reper (tayanch) nuqta sifatida suvning uchlamchi nuqtasi olingan va u aniq $273,1600K$ ga teng deb belgilangan. Shunday qilib, zamonaviy harorat shkalasi bitta doimiy nuqtaga asoslangan (ikkinchi nuqta absolyut noldir). Birgina reper nuqtaga asoslangan harorat shkalasining prinsipial afzalligini birinchi bo'lib Tomson (Kelvin) 1854 yilda aytgan va bu fikrning to'g'riligi faqat 100 yildan keyingina tan olingan. Shu sababli, haroratlarning absolyut termodinamik shkalasi Kelvin shkalasi deyiladi. Selsiy shkalasining $0^{\circ}S$ gradusi Kelvin bo'yicha aniq $273,15K$ ga mos keladi. Kelvin shkalasining har bir gradusi absolyut noldan suvning uchlamchi nuqtasigacha bo'lgan haroratlar intervalining $1/273,15$ qismini tashkil qiladi. Eng yangi tadqiqotlarning ko'rsatishicha, haroratlarning absolyut termodinamik shkalasi bo'yicha suvning normal qaynash harorati $373,148K$ ga, Selsiy shkalasining nol nuqtasi bilan suvning normal qaynash harorati orasidagi interval esa, aniq $100K$ ga emas, balki $99,998K$ ga teng. Termodinamikaning ikkinchi qonuni asosida keltirib chiqarilgan termodinamik shkala va ideal gazning haroratlar shkalasi bir-biri bilan mos kelishini ko'rsatib berish mumkin. Demak, ideal gazlarning hossalriga bog'lamagan holda, ular asosidagi harorat shkalasidan foydalanish mumkin.

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

Termometrning yaratilishi termik muvozanat haqidagi qonunning kashf qilinishiga olib keldi. Termik muvozanat haqidagi qonun termodinami-kaning

nolinchi qonunidir. Haroratni termometrlar yordamida o'lchash ushbu qonunning qo'llanishiga bir misoldir.

Termometrik parametr sifatida haroratga bog'liq bo'lgan har qanday fizikaviy kattalik olinmaydi. Buning uchun tanlangan funksiya uzluksiz, olingan natijalar qayta takrorlanuvchan va o'lchash uchun qulay bo'lishi kerak. Bunday funksiyalar sifatida doimiy bosimdagi jismning hajmi, doimiy hajmdagi jismning bosimi, elektr o'tkazuvchanlik, termoelektr yurituvchi kuch kabi parametrlar olinadi. Doimiy haroratning etaloni, ya'ni reper nuqtalar sifatida fazaviy o'tish haroratlaridan foydalaniladi. Haroratlarning har qanday empirik shkalasini tuzish uchun quyidagi shartlardan foydalaniladi: gradusning o'lchami ikkita reper harorat nuqtalari orasidagi farqning qiymati bo'yicha tanlanadi; empirik shkalalarda nol haroratning holati ixtiyoriydir; ushbu haroratlar intervalida termometrik funksiya chiziqli deb qabul qilinadi. Ammo termometrik funksiyalarning ko'pchiligi chiziqli emas, shu sababli nazariy termodinamikada haroratlarning empirik shkalasi qo'llanilmaydi.

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

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

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

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

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

1954 yilda qabul qilingan termodinamik shkala hozirgi bosqichda haroratlarning absolyut shkalasiga eng aniq yaqinlashishdir. (I.2) tenglamadan boshqa ma'lumotlarni ishlatish zaruriyati $(pV)_{p \rightarrow 0}$ ning chegaraviy qiymatini tajribaviy aniqlash xatoligi bilan bog'liq. Bunday tajribalarning aniqligi uzluksiz ortib bormoqda, bu esa o'lchanayotgan haroratlarning qiymatiga doimo aniqlik kiritib borishni talab qiladi. Reper haroratlari son qiymatlarining bunday o'zgaruvchanligini oldini olish uchun reper nuqtalardan birining qiymatini doimiy deb qabul qilishga qaror qilindi. Bunday nuqta sifatida suvning uchlamchi nuqtasi haroratidan foydalanildi. Gaz termometri bilan ishlash aniqligi ortib borishiga qarab

boshqa barcha reper nuqtalari haroratlarining son qiymatlari uzluksiz o'zgartirilmoqda. 1968 yilda haroratlarning etalon nuqtalari sifatida vodorodning uchlamchi nuqtasidan boshlab oltinning suyuqlanish haroratigacha bo'lgan oraliqni o'z ichiga oluvchi o'n ikkita boshqa reper nuqtalaridan foydalanish tavsiya qilingan.

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

1.3. Kvantokimyoviy tasavvurlarni takomillashtirish muammolari.

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

Sistemaning asosiy parametrlari bevosita tajribada aniqlanadigan parametrlardir. Bular bosim (birlik yuzaga ta'sir qiluvchi kuch), harorat (sistemadagi molekulalar issiqlik harakati jadalligining o'lchovi) va molyar hajmlar hamda chin eritmalarda asosiy parametrlarga konsentratsiya ham kiradi. Qolgan parametrlar asosiy parametrlarning funksiyalari hisoblanadi. Sistemaning parametrlari holat

tenglamalari orqali o'zaro bog'langan bo'lib, fizikaviy kimyoning asosiy vazifalaridan biri sistemaning holat tenglamalarini topishdan iboratdir. Ushbu muammo hal bo'lganda edi, har qanday sistemani termodinamik ifodalash masalasi yechilgan bo'lardi. Sistemaning holat tenglamasini keltirib chiqarish uchun uni tashkil qilgan zarrachalar orasidagi o'zaro ta'sir kuchlarini bilish shartdir. Hozircha holat tenglamasining aniq ko'rinishi faqat ideal gazlar uchun ma'lum (I.1). Agar holat tenglamasi ma'lum bo'lsa, individual moddaning hossalari ifodalash uchun ikkita parametrlarning qiymatlarini bilish kifoya qiladi, uchinchisini holat tenglamasidan hisoblash bo'ladi. Sistemaning parametrlari sistema ushbu holatga qanday yo'l bilan kelganiga bog'liq bo'lmaganligi sababli, ushbu kattaliklarning cheksiz kichik o'zgarishi dz to'liq differensialdir (qolgan ikkita parametrlarning cheksiz kichik o'zgarishlari bo'yicha). Ushbu xususiyat termodinamikaga to'liq differensiallar xossalari asoslangan matematik apparatni beradi. To'liq differensiallarning keyingi muhokamalarda keng ishlatiladigan ayrim xossalari ko'rib chiqamiz. Quyidagi

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

funksiya to'liq differensial bo'lsin. Unda

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

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

Hosilaning qiymati differensiallash tartibiga bog'liq bo'lmaganligi sababli $(\partial A / \partial y)_x = (\partial B / \partial x)_y$ (I.5)

Ushbu xossa termodinamikada keng qo'llaniladi. (I. 4) tenglamani ko'rib chiqamiz. Agar $z = \text{const}$ bo'lsa, unda $dz = 0$ va (I. 4) tenglamadan:

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

yoki dy ga bo'lib yuborsak

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

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

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

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

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

ham ishlatiladi, ya'ni (I. 8) dagi integral jarayon borayotgan yo'lga bog'liq bo'lmasdan, sistemaning faqat boshlang'ich va oxirgi holatlari bilan belgilanadi. Buning aksini ham ko'rsatish oson. Agar integralning qiymati yo'lga bog'liq bo'lmasa, u holda integral ostidagi kattalik to'liq differensial bo'ladi. (I.8)

tenglamadan $\oint dz=0$ $\oint dS=0$ ekanligi kelib chiqadi, ya'ni to'liq differensialdan yopiq aylana bo'yicha olingan integral nolga tengdir. Barcha mana shu xossalar termodinamik sistemalarning parametrlariga tavsifli bo'lib, kelgusida qo'llaniladi.

Nazorat savollari:

1. Kimyoviy termodinamikaning asosiy vazifalari nimadan iborat?
2. Termodinamikaning qo'llanilish chegaralari qanday ?
3. Termodinamikada qanday matematik apparat qo'llaniladi?
4. Issiqlik bilan harorat tushunchalari orasida qanday farq bor ?
5. Ichki energiya deganda nimani tushunasiz ?
6. Termodinamikaning nolinchi qonunini tushuntiring.
7. Termodinamikaning birinchi qonuni nimani o'rgatadi? Uning qanday ta'riflari bor?
8. Sistema xolatining cheksiz kichik o'zgarishlari va oxirgi o'zgarishi uchun termodinamika 1-qonunining ifodalarini keltiring.
9. Izolyatsiyalangan sistemada vodorodning yonish reaksiyasi natijasida suyuq suv hosil bo'lsin. Sistemaning ichki energiyasi va entalpiyasi qanday o'zgaradi?
10. Termodinamikaning 1-qonuniga binoan issiqlik jarayonning funksiyasi. Gess qonuni esa kimyoviy reaksiyaning issiqlik effekti jarayonning yo'liga bog'liq emas, deydi. Ushbu qarama-qarshilikni tushuntiring.
11. Berilgan termodinamik sistemaning entalpiyasi va ichki energiyasi qanday munosabatda ekanligini ko'rsatuvchi formulani yozing. Kimyoviy reaksiya uchun bu munosabat qanday bo'ladi?
12. Individual moddaning ichki energiyasi yoki entalpiyasi haroratdan qanday bog'langan? Ushbu bog'lanishlarning matematik ifodasini yozing.
13. Ideal gaz uchun S_r va S_v orasidagi bog'lanish qanday?
14. Holat tenglamalari deganda nimani tushunasiz?
15. Termik koeffitsiyentlarning ma'nosi nima?
16. Kalorik koeffitsiyentlar nimani tushuntiradi?
17. Termik va kalorik koeffitsiyentlar orasida qanday bog'liqlik bor?

2-mavzu. Kimyoviy jarayonlarni nazariy jihatdan boshqarishda erishilgan yutuqlar (2 soat)

REJA:

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

2.2. Kimyoviy termodinamika.

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

Tabiatda o'z-o'zidan boruvchi jarayonlarning yo'nalishi qonuniyatlarini termodinamikaning ikkinchi qonuni ko'rsatib beradi. Termodinamikaning birinchi qonuni sistemada turli energiyalarning ekvivalentligini hamda sistema qabul qilayotgan yoki berayotgan issiqlik, bajarilayotgan ish va ichki energiya o'zgarishi orasidagi bog'lanishlarni ko'rsatib, har qanday jarayonlarning energetik balansini o'rnatsada, bu jarayonlarning o'z-o'zidan borishi mumkinligi va yo'nalishi haqida hech qanday ma'lumot bermaydi. Termodinamikaning birinchi qonuniga binoan issiqlikning issiq jismdan sovuq jismga va aksincha o'tish imkoniyati bir xildir. Ammo tabiatda haqiqatdan ham boruvchi real jarayonlar ma'lum yo'nalishga ega ekanligi bizlarga ayon. Masalan, issiqlik issiq jismdan sovuqqa o'z-o'zidan o'tadi, suyuqlik balandlikdan quyiga oqadi, gaz yuqoriroq bosimdan kamroqqa o'tadi, sistemada doimo konsentratsiyalarning tenglashishi (diffuziya) kuzatiladi va yetarli darajadagi katta sistemalarda¹ boruvchi real jarayonlarda hech qachon teskari jarayon o'z-o'zidan bormaydi. Barcha real jarayonlar nomuvozanat (qaytmas)dir. Ular yuqori, ayrim hollarda katta tezliklarda boradi, bunda nomuvozanat holatdagi sistema o'zgarib borib, muvozanatga yaqinlashadi. Muvozanat holatda jarayon to'xtaydi. Hamma nomuvozanat jarayonlar muvozanatga erishish yo'nalishida o'z-o'zicha, ya'ni tashqi kuchlar ta'sirisiz boradi. Teskari yo'nalishdagi jarayonlar sistemani muvozanatdan uzoqlashtiradi va ularning tashqi kuchlar ta'sirisiz borishi mumkin emasligi aniq. Sistemani muvozanat holatga yaqinlashtiradigan va atrof muhitning ta'sirisiz boradigan jarayonlar o'z-o'zidan boruvchi, tabiiy yoki musbat jarayonlar deyiladi. Tashqi

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

ta'sirlarsiz o'z-o'zidan bora olmaydigan jarayonlar, tabiiy bo'lmagan yoki manfiy jarayonlar deyiladi. Izolyatsiyalangan sistemalarda, tashqi ta'sirlar umuman ko'zda tutilmaganligi sababli, faqat o'z-o'zidan boruvchi (musbat) jarayonlar kuzatiladi.

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

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

Xuddi shu gazning kengayish jarayonini qaytar olib borish mumkin: agar gazni porshen tagiga joylab, porshenga berilgan bosimni kamaytirish yo'li bilan gazni kengaytirsak va bunda har bir ondagi porshenga berilayotgan tashqi bosim gazning bosimidan cheksiz kichik miqdorga kichik bo'lsin. Agar porshen inersiyaga ega bo'lmasa va ishqalanishsiz harakatlansa, jarayon qaytar bo'ladi. Porshen harakatlanayotganda kengayayotgan gaz ma'lum ish bajaradi. Agar ushbu ishni yig'lsa (masalan, prujina siqilsa), unda yig'ilgan energiya teskari jarayonga (gazni siqishga) aniq yetishi kerak. Qaytar jarayonda bajarilayotgan ish eng katta bo'ladi va u maksimal ish deyiladi.

Shunday qilib, qaytar jarayonni teskari yo'nalishda borishga majbur qilish mumkin, bunda qandaydir mustaqil o'zgaruvchini (masalan, bosimni) cheksiz kichik qiymatga o'zgartiriladi. Qaytar jarayonlar real jarayonlarning ideallashtirilishidir.

Amalda unga yaqinlashish mumkin, lekin yetishish mumkin emas, chunki, masalan, vaznga ega bo'lmagan va ishqalanishsiz ishlaydigan porshenni yaratib bo'lmaydi. Maksimal ish faqat qaytar jarayonda hosil bo'ladi. Buning ma'nosi shuki, sistema qanchalik muvozanatga yaqin bo'lsa, shunchalik katta ish olish mumkin. Bunda ushbu o'zgarish qanchalik qaytarlikka yaqin bo'lsa, ish shunchalik sekin ishlab chiqiladi, chunki qaytar kengayish cheksiz sekin boradi, lekin maksimal miqdorda ish bajariladi.

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

Ayrim jarayonlar haqiqiy qaytmas bo'ladi. Ularni hech qanday yo'l bilan qaytar o'tkazish mumkin emas. Bu shunday jarayonlarki, ularning borishida birdan-bir natija ishning issiqlikka aylanishidir: qattiq sirtlarning mexanik ishqalanishi, suyuqlik va gazlardagi ichki ishqalanish, issiqlik o'tkazuvchanlik va boshqalar.

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

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

2.2. Kimyoviy termodinamika.

Jarayonlarning yoʻnalishi va borish chegaralarini aniqlash uchun termodinamikaning birinchi qonuni yetarli emasligi haqidagi xulosa termodinamikaning ikkinchi qonunini oʻrnatishga olib keldi. Termodinamikaning ikkinchi qonuni tabiatning umumiy qonunidir va u birinchi qonunga oʻxshab postulat hisoblanadi. Termodinamikaning ikkinchi qonunini nazariy keltirib chiqarib boʻlmaydi, u termodinamikaning birinchi qonunidek, insoniyat barcha tajribasining umumlashuvidan iboratdir. Termodinamika ikkinchi qonunining isboti boʻlib, undan kelib chiqadigan barcha xulosalarning hozirgacha tajribada tasdiqlanib kelishi xizmat qiladi. Termodinamikaning ikkinchi qonuni sistemada ayni harorat, bosim va konsentratsiyalarda qaysi jarayon oʻz-oʻzidan keta olishini, uning qancha ish bajarishini, ayni sharoitda sistemaning muvozanat holati qanday ekanligini koʻrsatadi. Termodinamikaning ikkinchi qonunidan foydalanib, biror jarayonni amalga oshirish uchun qanday sharoit yaratish lozimligini aniqlash mumkin. Agar termodinamikaning birinchi qonuni har qanday sistemalariga tadbiq qilinishi mumkin boʻlgan absolyut qonun boʻlib, makro- va mikrosistemalardagi har qanday jarayonlarga tegishli boʻlsa, ikkinchi qonun – energiyaning sochilish qonuni – statistik tabiatga ega va koʻp sonli zarrachalardan iborat, yaʼni statistika qonunlariga boʻysinuvchi, sistemalgagina tadbiq qilinishi mumkin. Juda koʻp molekulalardan iborat termodinamik sistema uchun termodinamikaning ikkinchi qonuni ishonchlidir. Ammo u kam sonli zarrachalardan iborat sistemalariga qoʻllanganda oʻzining maʼnosini yoʻqotadi. Bunday sistemalarda termodinamikaning ikkinchi qonuniga zid boʻlgan jarayonlar tajribada kuzatiladi. Haqiqatdan ham, molekulalarning issiqlik taʼsiridagi xaotik harakati natijasida, ularning juda kichik hajmdagi soni doimo oʻzgarib turadi. Bunday “tasodifiy” oʻzgarishlar natijasida sistemaning zichligi oʻzgaradi – fluktuatsiyalar kuzatiladi. Termodinamik sistemalarda (makrosistemalarda) fluktuatsiyalarning deyarli taʼsiri yoʻq va ular hech qanday rol oʻynamaydi. Termodinamikaning ikkinchi qonuni statistik

termodinamikada to'laroq fizikaviy nuqtai nazardan tushuntiriladi. U statistik termodinamika postulatlaridan keltirib chiqarilishi mumkin.

Termodinamika ikkinchi qonunining umumiy ta'riflari Karno va Klauziusning tadqiqotlarida berilgan. XIX asrning o'rtasida Klauzius, Maksvell va Kelvinlar ushbu qonunning olamshumul ahamiyatini ko'rsatdilar. Termodinamikaning ikkinchi qonuniga yaqin fikrlarni birinchi bor M.V.Lomonosov aytib o'tgan. XIX asrning oxirida Maksvell, Bolsman va Gibbslar termodinamika ikkinchi qonunining statistik xususiyatini o'rnatdilar va statistik mexanikaga asos soldilar. Termodinamikaning ikkinchi qonunini asoslash dvigatellarning sifatini yaxshilashga qaratilgan urinishlar bilan ham bog'liq. Abadiy dvigatelni qurish mumkin emasligi aniq bo'lgandan so'ng, olimlarning fikrini boshqa bir, ya'ni jismning ichki energiyasini ishga aylantirib beruvchi, davriy ravishda ishlaydigan mashinani qurish mumkinmikan, degan g'oya egallab oldi (masalan, okeanning suvidan energiyani (issiqlikni) olib ishlaydigan dvigatelli paroxod qurish fikri). Termodinamika birinchi qonuni, ya'ni energetik balans nuqtai nazaridan bunday dvigatelni qurish mumkin. Bu g'oya amalga oshirishining ahamiyati abadiy dvigatel yaratish bilan barobar bo'lar edi. Haqiqatdan ham, odamzot okean suvlarida, atmosferada va yer qobig'ida mujassamlashgan issiqlik energiyasining cheksiz zaxiralarini ishga aylantirish imkoniyatiga ega bo'lganda edi, bu abadiy dvigatel qurish bilan teng ahamiyatli bo'lardi. Masalan, okeanlarning suvlarini $0,01$ darajaga sovutish hisobiga Yer sharidagi sanoat korxonalarini 1500 yil davomida ta'minlaydigan energiyaga ega bo'lar edik. Shuning uchun ham bunday mashinani ikkinchi tur abadiy dvigatel deb atashdi va uni qurishga harakat qilishdi. Ammo bu urinishlar muvaffaqiyatsizlikka uchradi.

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

–sistemada hech qanday o'zgarishsiz, faqatgina issiqlik rezervuarining issiqligi hisobiga davriy ravishda ishlaydigan mashinani, ya'ni ikkinchi tur abadiy dvigatelni

qurib bo'lmaydi yoki ikkinchi tur abadiy dvigatel, ya'ni hech qanday qo'shimcha energiya sarf qilmay turib, faqat atrofdagi muhitning issiqligi hisobiga ish bajaruvchi mashinaning bo'lishi mumkin emas (Ostvald ta'rifi).

Umumiy ta'rifdan quyidagi xulosa kelib chiqadi:

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

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

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

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

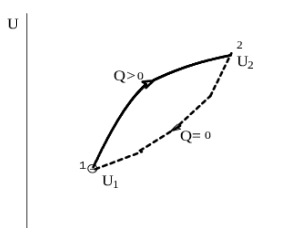
ehtimoli bo'lmagan holga, ya'ni sistemaning ehtimoli ko'proq holatdan ehtimoli kamroq holatga o'z-o'zidan o'tishiga mos kelar edi. Umuman olganda, termodinamikaning ikkinchi qonuni aynan sistemaning u yoki bu holatining ehtimolligi bilan bog'liqdir. Termodinamikaning ikkinchi qonunini, yuqorida ta'kidlanganidek,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

Termodinamika ikkinchi qonunidan termodinamik sistemalarda yangi holat funksiyasining mavjudligi kelib chiqadi. Termodinamik jarayonlarning tahlili ularni to'liq ifodalash uchun termodinamikaning birinchi qonuni kifoya emasligini ko'rsatdi (birinchi qonunga ko'ra energiya saqlanish qonuniga bo'ysingan jarayonlarga borishi mumkin). Ammo tajriba ko'rsatishicha, birinchi qonunga bo'ysungan va $\Delta U = Q - W$ tenglamaga rioya qilgan ayrim jarayonlar amalda bormaydi. Bu esa, sistemada qandaydir no'malum funksiya yoki holat parametrining mavjudligi haqidagi xulosaga olib keldi. Ushbu parametrning qiymati birinchi qonunga binoan amalga oshirilishi mumkin bo'lgan turli jarayonlar uchun bir xil emas, bu esa jarayonlarning teng qiymatga ega emasligini ko'rsatadi. Yangi funksiya Klauzius tomonidan entropiya S deb ataldi.

Aslida termodinamikaning ikkinchi qonuni issiqlik mashinalari uchun ta'riflangan va ularning ishida ushbu qonun ayniqsa yaqqol ko'rinadi. Shu sababdan hozir ham termodinamika ikkinchi qonunini qarab chiqish issiqlik mashinalarini tahlil qilishdan boshlanadi (Karno sikli). Bu esa, ikkinchi qonun faqat

issiqlik mashinalari ishini ifodalaydigan xususiy qonuniyat degan fikr tugʻdiradi. Aslida esa, bu tabiatning umumiy qonuni boʻlib, energiyaning saqlanish qonunidan keyingi fundamental qonundir.

Karateodori prinsipi va entropiY. Termodinamikaning ikkinchi qonunini issiqlik mashinalarini taxlil qilmasdan ham chiqarish mumkin. Termodinamik sistemada yangi holat funksiyasi borligini Karateodori prinsipi (ayrim holatlarga adiabatik yetisha olmaslik) yaxshi tushuntiradi. Quyidagi jarayonni koʻrib chiqamiz.



Jarayon yoʻli

I.1-rasm. Karateodori prinsipini keltirib chiqarish.

$$Q = \Delta U + W_1$$

$$(I.125)$$

$$0 = -\Delta U + W_2$$

$$(I.126)$$

Bulardan aylanma jarayon uchun: $Q = (W_1 + W_2)$

$$(I.127)$$

Koʻrilayotgan jarayonda issiqlik yutilayotgani uchun ($Q > 0$), siklik jarayondagi umumiy ish noldan katta $(W_1 + W_2) > 0$ boʻladi.

$$(I.128)$$

Shunday qilib, siklik jarayonning natijasi: sistema boshlangʻich 1-holatga qaytdi va sistema yutgan issiqlikning hammasi toʻliq ishga aylandi. Bu esa termodinamika ikkinchi qonunining Tomson taʼrifiga qarama-qarshidir (issiqlikning hammasi ishga aylanishi mumkin emas). Demak, termodinamik sistemaning xohlagan holati yaqinida shunday boshqa holatlar boʻladiki, ularga adiabatik yoʻl bilan, yaʼni issiqlik uzatmasdan oʻtib boʻlmaydi.

Karateodori prinsipidan faqat yangi holat funksiyasi borligi emas, balki bu funksiyaning issiqlik bilan bogʻliqligi ham kelib chiqadi. Haqiqatdan ham, agar sistema 1-holatdan 2-holatga issiqlik yutish bilan oʻtgan boʻlsa, nima uchun boshlangʻich holatga issiqlik almashmasdan kela olmaydi? Issiqlik holat funksiyasi emas, balki u energiya uzatishning xilidir. Sistemaga issiqlik koʻrinishidagi maʼlum

miqdordagi energiya uzatilgan bo'lsa, unda sistemadan xuddi shu miqdordagi energiyani ish ko'rinishida olish va shu bilan sistemani avvalgi holatiga keltirish mumkindek tuyuladi. Ammo Karateodori prinsipi buning mumkin emasligini, ya'ni Tomson ta'rifiga zid jarayonni sodir bo'la olmasligini ko'rsatadi. Demak, issiqlikning o'zi holat funksiyasi bo'lmasa ham, sistemaga berilgan issiqlik holat funksiyasini, ya'ni entropiyani o'zgartiradi. Entropiyani esa sistemaga issiqlik uzatmasdan turib avvalgi qiymatiga keltirib bo'lmaydi. Bundan entropiyaning o'zgarishi sistemaga berilayotgan issiqlikning funksiyasi ekanligi $\Delta S = f(Q)$ kelib chiqadi.

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

Termodinamika 2-qonunining o'rganilishi eng murakkab bo'lgan qonunlarga kiritilishining qator sabablari mavjud. Ulardan birinchisi shundan iboratki, termodinamikaning 2-qonunini avval ochish va qandaydir mulohaza yuritish, ya'ni issiqlik mashinalarining xossalari haqidagi postulat ko'rinishida ta'riflash va undan xulosa sifatida yangi holat funksiyasi – S entropiyaning mavjudligini keltirib chiqarish kerak edi. Bunday postulat sifatida yuqorida keltirilgan ta'riflar xizmat qiladi. Ammo ushbu ta'riflarning hech birida entropiya haqida biron so'z yo'q.

Termodinamika ikkinchi qonuni tub ma'nosining, ya'ni yangi holat funksiyasining fanga kiritilishi boshlang'ich postulattan ancha uzun mulohazalar yuritish orqali amalga oshiriladi. Postulatning o'zidan esa yangi holat funksiyasining mavjudligi haqida xulosa chiqarib bo'lmaydi. Bundan tashqari, birinchi qarashda bir-biriga umuman o'xshamagan qator ta'kidlashlar borki, ularning hammasi o'zaro ekvivalent bo'lib, termodinamika ikkinchi qonunining ta'rifi bo'la oladi. Bunday holat kelib chiqishining sababi, haqiqatda ham boshlang'ich postulatlarga nisbatan ulardan

$$\delta Q = TdS \oint dS = 0 \quad (I. 129)$$

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

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

Entropiyani yangi holat funksiyasi sifatida belgilovchi termodinamikaning asosiy tenglamasi (I. 129), yuqorida ta'kidlaganimizdek, ancha murakkab usulda olingan. Entropiyani bevosita o'lchab bo'lmaganligi sababli, (I. 129) tenglama bilan

ifodalanuvchi avval noma'lum bo'lgan tabiat qonunining mavjudligi, ushbu qonundan kelib chiqqan xulosalardan foydalanib, issiqlik mashinalari nazariyasida ochilgan. Matematik nuqtai nazardan S holat funksiyasi mavjudligining zaruriy va

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad \oint \frac{Q}{T} = 0$$

yetarli sharti quyidagicha:

(I.130)

Bunday yozuv integral ostidagi ifoda qandaydir funksiyaning differensial ekanligini

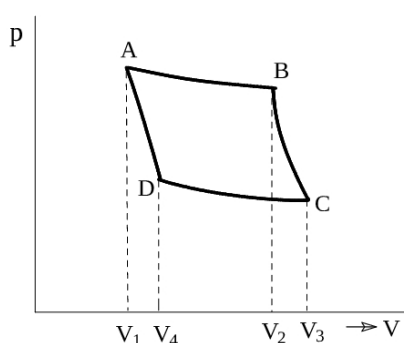
bildiradi. Bunda $\oint \delta Q$ integrali nolga teng bo'lmagan xohlagan qiymatlarni qabul qilishi mumkin. Integrallarni sikl bo'yicha ko'rib chiqish o'rganayotgan sistemalarning xossalarini tadqiqot qilayotganda entropiyani ochiq ko'rinishda kiritmaslik imkoniyatini beradi. Mexanik va issiqlik erkinlik darajasiga ega bo'lgan

sistemalar uchun $\oint \delta Q$ integral ifodasiga sikl bo'yicha ishlaydigan issiqlik mashinasi mos

keladi. Ish va issiqlikni aniq hisoblash mumkin bo'lgan qaytar siklik jarayonlarni ko'rib chiqamiz. Ideal gaz, Van-der-Vaals gazi va holat tenglamalari ma'lum bo'lgan boshqa gazlar uchun to'g'ridan-to'g'ri hisoblashlarning ko'rsatishicha, xohlagan sikl bo'yicha ushbu integral nolga teng. 1864 yil Klauzius siklik jarayonda qo'llanilayotgan moddaning tabiatidan qat'iy nazar ushbu natijani umumiy ko'rinishda olish mumkin ekanligini ko'rsatib berdi. Ammo, oldinga o'tib ketmasdan, avvalambor, Karnoning 1824 yildagi issiqlik mashinasining foydali ish koeffitsiyenti haqidagi tadqiqotiga va hozir Karno sikli deb atalgan maxsus siklga murojaat qilamiz. Ushbu sikl issiqlik va ishni hisoblashning soddaligi bilan ajoyib bo'lib, doimo termodinamikada muhokama qilinadi, vaholanki, Karno sikli ideal bo'lib, hech qanday real issiqlik mashinasi bunday sikl bo'yicha ishlamasligini ta'kidlashimiz zarur (texnik termodinamikada porshenli bug' mashinalarida Renkin sikli va ichki yonish dvigatellarida Dizel sikli ko'rib chiqiladi).

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

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



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

Jarayonda 1 mol ideal gaz qatnashyapti.

Boshlang'ich holatda (*A*) gazning harorati T_1 , bosimi p_1 va hajmi V_1 bo'lsin. Harorati

T_1 bo'lgan isitgichdan olinayotgan issiqlik hisobiga gaz V_1 dan V_2 gacha izotermik kengaysin. Kengayish izotermik bo'lgani uchun gazning ichki energiyasi o'zgarmaydi, kengayish ishi (W_1) esa isitgichdan olinayotgan issiqlik (Q_1) hisobiga bajariladi:

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

Rasmda bu ish AV V_2 V_1 yuzaga tengdir. Ushbu jarayon AV izoterma bilan ko'rsatilgan. V nuqtaga kelgan gazni isitgichdan ajratib, adiabatik kengaytiramiz. Adiabatik jarayonda gaz issiqlik ololmaydi va barcha ish gaz ichki energiyasining kamayishi hisobiga bajariladi. Ichki energiyaning kamayishi oqibatida gazning harorati T_2 ga tushadi, hajm esa V_3 bo'lib qoladi. Haroratning kamayishi uncha katta bo'lmagani uchun bu intervalda issiqlik sig'imi S_V ni o'zgarmas deb olish mumkin.

U holda ichki energiyaning o'zgarishi:

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1)$$

$$(\Delta U < 0) \quad (I.132)$$

$$\text{va bajarilgan ish: } W_2 = -\Delta U = C_V(T_1 - T_2) \quad (W_2 > 0) \quad (I.133)$$

bo'ladi. Ish $V_1V_2V_3$ yuzaga tengdir. Jarayon V_1V_2 adiabat bilan ifodalangan.

Gazga harorati T_2 bo'lgan sovutgichni yaqinlashtiramiz va uni shu haroratda V_2V_3 bo'yicha izotermik siqamiz. Siqishni gazning hajmi V_3 ga qadar kamayguncha, ya'ni D nuqttagacha davom ettiramiz. Gaz izotermik siqilgani uchun uning ichki energiyasi o'zgarmay qoladi. Gazni siqish uchun sarf qilingan W_3 ish to'liq issiqlikka aylanadi va sovutgichga yutiladi. Uning miqdori:

$$-Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_3}{V_2} = W_3 = -RT_2 \ln \frac{V_2}{V_3} \quad (W_3 < 0) \quad (I.134)$$

bo'ladi. Rasmda W_3 ish V_2V_3 yuzaga tengdir. V_2V_3 izoterma ushbu jarayonni ifodalaydi. D nuqtada gazdan sovutgichni ajratib, gazni adiabatik siqamiz. Natijada, gaz hajmi V_1 , harorati T_1 , bosimi p_1 bo'lgan boshlang'ich holatga keladi.

Adiabatik siqish vaqtida bajarilgan ish W_4 gazning ichki energiyasini oshirishga ketadi: $W_4 = \Delta U = C_V(T_1 - T_2) \quad (W_4 < 0; \Delta U > 0) \quad (I.135)$

W_4 ish rasmda $V_1V_2V_3$ yuzaga tengdir, jarayon V_1V_2 adiabat bilan ifodalangan.

To'rtta jarayonni umimlashtirsak, ular to'liq aylanma jarayonni tashkil etadi va shuning uchun gazning ichki energiyasi o'zgarmaydi. Isitgichdan olingan va sovutgichga berilgan issiqliklar ayirmasi bajarilgan umumiy ishga tengdir: $W = Q_1 - Q_2 = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 \quad (I.136)$

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

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

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

kelib chiqadi. V_1V_2 va V_2V_3 adiabatik jarayonlarga Puasson formulalarini tatbiq qilsak,

$$V_1 T_1^{\gamma-1} = V_2 T_2^{\gamma-1} = V_3 T_3^{\gamma-1} \quad (I.139)$$

$$\text{DA bo'yicha:} \quad T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad (\text{I.140})$$

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

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

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

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

hosil bo'ladi. Bu ish *AVSD* yuzaga tengdir.

Bu ifodaning chap tomonini Q_1 ga, o'ng tomonini esa unga teng bo'lgan $RT_1 \ln$

$\frac{V_2}{V_1}$ ga bo'lib, quyidagini hosil qilamiz:

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

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

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

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

Keyinchalik Klauzius (I.144) ifodaning (I.130) ga ekvivalent ekanligini va foydali ish koeffitsiyenti bilan yangi holat funksiyasi bo'lgan entropiyaning aloqadorligini ko'rsatib berdi. Entropiyaning xossalarini o'rganayotganda yopiq

kontur bo'yicha integraldan (I.130) issiqlik mashinasining foydali ish ko'effitsiyentiga (I.144) o'tishimizning ma'nosi ham yangi holat funksiyasining mavjudligini tajribada tasdiqlashdan iborat edi. Klauzius 1864 yili ideal gazlar uchun olingan munosabatlar issiqlik mashinalarida qo'llangan boshqa moddalar uchun ham adolatli ekanligini o'zining teoremasida ta'kidladi: qaytar ishlaydigan issiqlik mashinasining foydali ish ko'effitsiyenti qo'llanilayotgan moddaning tabiatiga bog'liq bo'lmasdan, faqat isitgich va sovutgichning haroratlarigagina bog'liq.

Olingan natijalarning universal xususiyatga ega ekanligini tasdiqlash uchun esa termodinamikaning ikkinchi qonunini ta'riflash zaruriyati tug'ilgan. Ikkinchi tur abadiy dvigatelning mumkin emasligini Klauzius (1850) o'z-o'zidan ma'lum narsa deb o'ylagan va faqat 1864 yildagina tabiatning noma'lum bo'lgan umumiy qonuni haqida gap ketayotganligini tushunib yetgan. Klauzius termodinamikaning ikkinchi qonunini quyidagicha ta'rifladi: quyi haroratli jismlardan harorati yuqoriroq jismlarga kompensatsiyalanmagan issiqlikning o'tishi mumkin emas. Hozirgi kunda boshqa ta'riflar ham ko'p, lekin ulardan eng soddasi Tomsonga tegishli. U quyidagicha: harorati eng kichik bo'lgan jismni sovutishga asoslanib, davriy ravishda ishlaydigan issiqlik mashinasini qurish mumkin emas. Osvald uni yanada qisqartirdi: ikkinchi tur abadiy dvigatelning bo'lishi mumkin emas.

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

REJA:

3.1. Termodinamik potentsiallar va xarakteristik funksiyalar, kimyoviy potentsial.

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

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

Kimyoviy texnologiyadagi ko'pgina jarayonlar ochiq apparatlarda olib borilganda o'zgarmas bosim va haroratda, agar yopiq apparatlarda olib borilsa (masalan, avtoklavda), o'zgarmas hajm va haroratda sodir bo'ladi. Bunda jarayonning yo'nalishini va sistemada muvozanat holatini $r=const$ va $T=const$ da Gibbs energiyasi orqali, $V=const$ va $T=const$ da Gelmgols energiyasi bo'yicha belgilanadi. Buning sababi izolyatsiyalanmagan sistemalarda entropiyani muvozanatning va jarayon yo'nalishining mezon sifatida ishlatishning noqulayligidir, chunki izolyatsiyalanmagan sistemalarni ko'rib chiqish katta qiyinchiliklarni tug'diradi. Ammo, entropiya yordamida boshqa funksiyalarni, ya'ni Gibbs va Gelmgols energiyalarini hisoblash mumkin, ular esa muvozanatning va jarayon yo'nalishining mezonlaridir. Ko'p adabiyotlarda Gibbs energiyasi G va Gelmgols energiyasi F harflari orqali belgilanadi va turlicha nomlar bilan ataladi: erkin energiya, ozod energiya, o'zgarmas bosimdagi energiya yoki erkin entalpiya, izobar-izotermik potentsial $G=f(p, T)$ va o'zgarmas hajmdagi energiya, erkin ichki energiya, izoxor-izotermik potentsial $F=f(V, T)$ yoki termodinamik potentsiallar deyiladi. Ularning va boshqa termodinamik potentsiallarning ma'nosini tahlil qilamiz.

Barcha ko‘rib chiqilgan termodinamik potentsiallar tabiiy sharoitlarda xarakteristik funksiyalar bo‘ladi. Ularning bunday nomlanishiga sabab, funksiyaning o‘zi yoki uning tabiiy parametrlar bo‘yicha hosilalari orqali moddaning barcha termodinamik xossalari ochiq ifodalash mumkinligidir. Lekin xarakteristik funksiyalarni tanlashda uning qulay bo‘lishiga e‘tibor berish kerak. Masalan, $U=f(V, S)$ va $H=f(p, S)$ bo‘lgani uchun U va N lardan xarakteristik funksiya sifatida foydalanish qiyinchilik tug‘diradi, chunki entropiyani to‘g‘ridan-to‘g‘ri o‘lchash imkoniyatiga ega emasmiz. Xuddi shunday entropiyadan ham xarakteristik funksiya sifatida foydalanish noqulay, chunki $S=f(V, U)$ bo‘lgani uchun, ichki energiyani bevosita aniqlash imkoniyati yo‘q. Shuning uchun xarakteristik funksiya sifatida ko‘pincha Gibbs va Gelmgols energiyalaridan foydalaniladi, chunki ular aniqlash oson bo‘lgan tabiiy V, p, T kattaliklarning funksiyalaridir.

$G=f(p, T)$ va $F=f(V, T)$ funksiyalarni ko‘rib chiqamiz. Ushbu funksiyalarning to‘liq differensialini yozamiz:

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

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

Termodinamika birinchi va ikkinchi qonunlarining tenglamalaridan qaytar jarayonlar uchun (sistemada faqat tashqi bosim kuchlariga qarshi ish bajarilayotgan eng sodda holni ko‘rib chiqamiz) yuqorida keltirilgan (15) va (20) tenglamalarni (24) va (25) tenglamalar bilan solishtirsak:

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

(27)

ifodalarni olamiz. (26) va (27) tenglamalardagi funksiyalar xarakteristik funksiyalar bo‘lib, ular sistemaning termodinamik hossalari ochiq ifodalaydi. Masalan, (26) tenglamalardan:

–o‘zgarmas bosimda sistema harorati ortishi bilan Gibbs energiyasi

kamayishining o‘lchovi entropiyadir, ya’ni $-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = S$ (manfiy ishora entropiya ortishi bilan erkin energiyaning kamayishini ko‘rsatadi);

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

Gibbs va Gelmgols energiyalari va xarakteristik funksiyalar

$G=f(p,T)$ va $F=f(V,T)$ funksiyalarni ko‘rib chiqamiz. Ushbu funksiyalarning to‘liq differensialini yozamiz:

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

Termodinamika birinchi va ikkinchi qonunlarining tenglamalaridan qaytar jarayonlar uchun (sistemada faqat tashqi bosim kuchlariga qarshi ish bajarilayotgan eng sodda holni ko‘rib chiqamiz) yuqorida keltirilgan $\Delta H_{13} - \Delta H_{23} = \Delta H_{12}$ va Q

$_v = -\Delta U_v = -(U_2 - U_1)$ tenglamalarni (1) va (2) tenglamalar bilan solishtirsak:

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

ifodalarni olamiz. (3) tenglamalardagi funksiyalar xarakteristik funksiyalar bo‘lib, ular sistemaning termodinamik hossalari ochiq ifodalaydi:

–o‘zgarmas bosimda sistema harorati ortishi bilan Gibbs energiyasi

kamayishining o‘lchovi entropiyadir, ya’ni $-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = S$ (manfiy ishora entropiya ortishi bilan erkin energiyaning kamayishini ko‘rsatadi);

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

Xuddi shunday (3) tenglamalardan Gelmgols energiyasining o‘zgarmas hajmda haroratga yoki o‘zgarmas haroratda hajmga bog‘liq ravishda kamayishi entropiya va bosimlar orqali ochiq ifodalanadi. (3) tenglamalardan entropiyaning

hajm va bosim bo'yicha hosilalarini oson topish mumkin. Buning uchun hosilalarni

qarama-qarshi tenglab, (3) tenglamalardan $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ va $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ hosilalarni topamiz, ya'ni entropiyaning turli jarayonlarda o'zgarishini ko'rib chiqayotganda keltirib chiqarilgan tenglamalarni boshqa yo'l bilan oldik. Termodinamik funksiyalarni bog'lovchi bunday tenglamalar juda ko'p. Ularning

ko'pchiligi N.P.Suvorov tomonidan jadvalga yig'ilgan, undan xohlagan $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z$ ko'rinishdagi hosilani ($Z=const$) topish mumkin. Buning uchun $Z=const$ ga to'g'ri keluvchi ustundan ∂x ga to'g'ri keladigan ifodani qatordan topib, boshqa qatordan

topilgan ∂y ga to'g'ri kelgan qiymatga bo'linadi. Masalan, $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$ hosila uchun ∂G ni $p=const$ bilan kesishgan katagini olamiz va undagi ifodani, ya'ni $-S$ ni, kasrning suratiga va ∂T ni $p=const$ bilan kesishgan katagini olib, undagi ifodani,

ya'ni 1 ni, kasrning maxrajiga yozamiz: $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \frac{-S}{1} = -S$. Xuddi shunday

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

(1) va (2) tenglamalardan ideal gaz uchun G va F funksiyalarning $T=const$ dagi ifodalarini topish mumkin:

$$dG = Vdp = RT \frac{dp}{p}; \quad G = G_o + RT \ln p; \quad \Delta G = G_2 - G_1 = RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (4)$$

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

(1) va (2) tenglamalar kimyoviy termodinamikaning qator muhim tenglamalarini keltirib chiqarishga imkoniyat beradi. Gibbs yoki Gelmgols energiyalarining o'zgarishini $\Delta G = \Delta H - T\Delta$ va $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ tengliklar bilan ifodalanishini

ko'rsatgan edik. U holda (1) va (2) tenglamalardan

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

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

ekanligi kelib chiqadi. (6) va (7) tenglamalardagi qiymatlarni mos ravishda $\Delta H^0_{reaksiya}$

$$= \sum \nu_{mahs.} \Delta N_f^{mahs.} - \sum \nu_{b.m.} \Delta N_f^{b.m.} \text{ va } Q_p = -\Delta H_p = -(H_2 - H_1) \text{ tenglamalarga qo'ysak,}$$

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

Gibbs-Gelmgols tenglamalarini keltirib chiqaramiz. ΔG va ΔF lar kimyoviy reaksiyaning maksimal ishi ma'nosini beradi va reaksiya izotermik va qaytar olib borilishi kerakligini ko'rsatadi. (8) va (9) tenglamalarning o'ng tarafidagi ikkinchi qo'shiluvchilar qaytar jarayonning

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

issiqligi ma'nosini anglatadi.

1 - j a d v a l.

Termodinamik funksiyalarning hosilalarini hisoblash

Funksiya- ning o'sishi	$z = \text{const}$			
	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	$(\alpha T - 1) V$	$-(C_v \beta p + \alpha v) V$	$-C_p \cdot \frac{V}{T}$
(∂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 – j a d v a l (davomi)

Funksiya- ning o'sishi	z=const			
	U	H	F	G
(∂p)	$\alpha pV - C_p$	$-C_p$	$S + \alpha pV$	S
(∂T)	$(\beta p - \alpha T) V$	$(1 - \alpha T) V$	βpV	V
(∂v)	$C_v \beta V$	$(C_v \beta + \alpha V) V$	$-\beta SV$	$(\alpha V - \beta S) V$
(∂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)	$(-C_v \beta p + \alpha TS - \beta Sp)V$	$(S + \alpha pV) \cdot (V - \alpha TV) - C_p \beta pV$	-	$SV(\beta p - 1) - \alpha pV^2$
(∂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. Termodinamika qonunlarini turli fizik-kimyoviy jarayonlarga qo'llash. Fazaviy muvozanatlar.

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

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

Qaytar jarayonda foydali ish eng katta qiymatga ega:

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

Umumiy holda maksimal foydali ish jarayonning qanday o'tkazilishiga bog'liq, u to'liq differensial emas. Ayrim sharoitlarda qaytar jarayonning maksimal foydali ishi yo'lga bog'liq bo'lmasdan, faqat sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatiga bog'liqdir, ya'ni maksimal foydali ish jarayonda ma'lum holat funksiyasining kamayishiga teng. Ayirmasi maksimal foydali ishga teng bo'lgan bunday holat funksiyalarini termodinamik potentsiallar deyiladi. Ushbu funksiyalarning ko'rinishi jarayonlarni amalga oshirish sharoitlariga bog'liq.

Termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlaridan:

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

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

V va $S = \text{const}$ da:

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

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

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

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

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

da qaror topadi.

r va $S = \text{const}$ da (4) dan:

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

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

ya'ni entalpiya izobar-izoentropiya termodinamik potensialdir.

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

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

$$N = \min \quad \text{yoki} \quad dN = 0, \quad d^2N > 0 \quad (11)$$

Ko'rib chiqilgan U va N funksiyalari kimyoviy termodinamikada kam qo'llaniladi, chunki ular potensial bo'lishi uchun talab qilingan sharoitlarni amalga oshirib bo'lmaydi. Kimyoviy termodinamika uchun $V = \text{const}$ va $T = \text{const}$ yoki $r = \text{const}$ va $T = \text{const}$ bo'lgan funksiyalar katta ahamiyatga ega, chunki kimyoviy jarayonlar xuddi shu parametrlarning doimiyligida o'tkaziladi.

$V = \text{const}$ va $T = \text{const}$ da (4) tenglama quyidagi ko'rinishni oladi:

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

$$\text{bu yerda} \quad F = U - TS \quad (13)$$

holat funksiyasi, izoxor-izotermik potensial, sistemaning erkin energiyasi deb ham ataladi. Ushbu nom ichki energiyani $U = F + TS$ (13), ko'rinishida ham ifodalash mumkinligidan kiritilgan: F —izotermik ravishda to'liq ishga aylantirish mumkin bo'lgan ichki energiya bir qismi; TS —bog'langan energiya, u ishga aylana olmaydi. (12) dan:

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

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

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

termodinamikaning fundamental tenglamalaridan birini keltirib chiqaramiz. (12) tenglamadan

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

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

$r = const$ va $T = const$ da (14) tenglama quyidagi ko'rinishni oladi:

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

bu yerda

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

holat funksiyasi, izobar-izotermik potensial. (18)ni differensiallasak,

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

va termodinamika qonunlaridan $dU=TdS-pdV$ qiymatni (I.228) qo'yib qisqartirishlarni amalga oshirsak, $dG = -SdT + Vdp$ (20)

termodinamikaning yana bir fundamental tenglamasini keltirib chiqaramiz. (28)

tenglamada $H = U + pV$ (21)

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

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

va uni o'zgarishi uchun

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

tenglamani olamiz. (17) tenglamadan $W'_{max} = -\Delta G$ ekanligini va $dG < 0$ da jarayon o'z-o'zidan borishini xulosa qilish mumkin. Sistemaning muvozanat sharti $G = min$; $dG = 0$ va $d^2G > 0$ ga mos keladi.

Fazaviy muvozanatning asosiy qonuni. Moddalarning bir fazadan ikkinchisiga o'zaro o'tishi hamda kimyoviy reaksiyalar ham kuzatilishi mumkin bo'lgan geterogen sistemalar fazaviy muvozanatning asosiy qonuni orqali

ifodalanadi, bu esa termodinamika ikkinchi qonunining muhim qo'llanishlaridan biridir. Ushbu qonun ko'pincha Gibbsning fazalar qoidasi deb ataladi.

Fazalar qoidasini keltirib chiqarish uchun muvozanat holatidagi sistema komponentlari sonini k bilan, fazalar sonini esa F bilan belgilaymiz.

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

Sistema komponentlarini pastdagi indekslar bilan va fazalarni yuqoridagi indekslar bilan belgilab, k ta komponent va F ta faza tutgan sistemadagi muvozanat uchun quyidagi tenglamalarni yozishimiz mumkin:

$$T^I = T^{II} = T^{III} = \dots = T^{\phi} \quad (V.1)$$

(V.1)

va

$$p^I = p^{II} = p^{III} = \dots = p^{\phi} \quad (V.2)$$

(V.2)

(V.1) qatorlar ayniy qatorlardir, chunki bosim va harorat sistemaning holatini belgilovchi mustaqil o'zgaruvchilar hisoblanadi.

(V.2) qatorlar esa ayniy qatorlarni ifodalamaydi, chunki bittagina komponentning turli fazalardagi kimyoviy potentsiali konsentratsiyalar, harorat va bosimning turli funksiyalari bilan ifodalanadi (masalan, suyuq fazadagi komponentning kimyoviy potentsiali aktivlik yoki konsentratsiya bilan ifodalansa, gaz fazadagi komponentning kimyoviy potentsiali bosim yoki fugitivlik bilan ifodalanadi). Ushbu qatorlar asosida mustaqil tenglamalar tuzish mumkin.

Ma'lumki, kimyoviy potensial faqat harorat va bosimning funksiyasi emas, balki o'rganilayotgan fazani tashkil qiluvchi barcha moddalar konsentratsiyalarining ham funksiyasidir. Ushbu funksiyaning xossasi umumiy holda ma'lum emas, ammo bir fazadan ikkinchisiga o'tayotganda biror komponent kimyoviy potensialining tarkib, harorat va bosimga bog'liqligini ifodalovchi funksiyaning ko'rinishi o'zgaradi deb ta'kidlashimiz mumkin va (V.2) dagi $\mu_1^I = \mu_1^{II}$; $\mu_1^{II} = \mu_1^{III}$ va boshqa tengliklarning har biri mustaqil tenglamalardir. Quyida keltirilgan hisoblar (V.2) tengliklar asosida bunday tenglamalarni tuzish uchun prinsipial imkoniyat mavjudligiga asoslangan. Bunday tenglamalar sistemasining umumiy xossalarini o'rgana borib, xohlagancha komponentlardan iborat bo'lgan muvozanat holatidagi sistemalar bo'ysinadigan ayrim umumiy qonuniyatlarni topish mumkin.

(V.2) tengliklar qatoriga asoslanib tuzilgan mustaqil tenglamalar sistemasini hosil qiluvchi tenglamalar sonini va ushbu tenglamalar qamrab oluvchi mustaqil o'zgaruvchilarning sonini hisoblaymiz.

(V.2) tengliklar sistemasining har bir qatori $(F-1)$ ta mustaqil tenglamalar tuzishga imkon beradi. Ushbu qatorga kiruvchi ikkita kimyoviy potensialning tengligini ifodalaydigan har qanday boshqa tenglama $(F-1)$ ta tenglamalarning kombinatsiyasidan olinishi mumkin, shuning uchun u mustaqil tenglama bo'la olmaydi. Tengliklar sistemasidagi qatorlar soni k ta, shuning uchun mustaqil tenglamalarning umumiy soni

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

ga teng bo'ladi.

Ushbu tenglamalar sistemasiga kiruvchi mustaqil o'zgaruvchilar harorat, bosim va komponentlarning konsentratsiyalaridir. Har bir fazada k ta komponent mavjud, ammo harorat va bosimning hohlagan qiymatlarini berib biz istisnosiz barcha komponentlarning konsentratsiyalarini hohlagancha tanlay olamiz, komponentlardan birining konsentratsiyasi aniq bir qiymatni qabul qilishi kerak. O'zaro ta'sirlashmaydigan bir necha gazlarning aralashmasini ko'rib chiqamiz. Berilgan harorat va berilgan umumiy bosimda, bitta gazdan tashqari, barcha

gazlarning konsentratsiyalarini hohlagancha tanlab olish mumkin. Oxirgi gazning konsentratsiyasi umumiy bosim bilan qolgan barcha parsial bosimlar yig'indisi orasidagi ayirmaga teng bo'lgan parsial bosimga aniq mos kelishi shart.

Suyuq sistemalarda ham xuddi shunday bitta komponentdan tashqari barcha komponentlarning konsentratsiyalarini xohlagancha tanlash mumkin, oxirgi komponentning konsentratsiyasi esa aniq qiymatga ega bo'ladi.

Shunday qilib, har bir fazadagi mustaqil konsentratsiyalarning soni $(k-1)$ ga teng bo'ladi, barcha F fazalardagi mustaqil konsentratsiyalarning umumiy soni esa $F(k-1)$ ni tashkil etadi. Topilgan konsentratsiyalarning sonidan tashqari, bosim va harorat ham mustaqil o'zgaruvchilardir. Shuning uchun (V.2) tengliklardan olingan tenglamalar sistemasi qamrab olgan mustaqil o'zgaruvchilarning umumiy soni

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

ga teng bo'ladi.

Agar mustaqil o'zgaruvchilar soni ularni bog'lab turuvchi tenglamalar soniga teng bo'lsa quyidagini yozishimiz mumkin

$$k(F-1) = F(k-1)+2$$

U holda har bir mustaqil o'zgaruvchi qandaydir qat'iy bir qiymatni qabul qiladi va butun sistema harorat, bosim va komponentlar konsentratsiyalarining barcha fazalardagi birdan-bir mumkin bo'lgan qiymatlarida mavjud bo'la oladi.

Agar tenglamalar soni mustaqil o'zgaruvchilar sonidan kichik bo'lsa, ularning farqi F ushbu tenglamalar yoki fazalar sonida hohlagan qiymatlarni berish mumkin bo'lgan o'zgaruvchilarning sonini ko'rsatadi, chunki tenglamalar sonini fazalar soni belgilaydi:

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

(V.5) tenglama o'zgartirishlardan so'ng quyidagi

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

ko'rinishni oladi. 1876 yilda Gibbs tomonidan taklif qilingan ushbu tenglama fazalar qoidasini ifodalaydi.

Agar sistemaning mavjudlik sharoitlari bosim va haroratlardan tashqari yana qandaydir o'zgaruvchan intensivlik faktorlari bilan belgilansa, masalan elektr potentsiali bilan, u holda mustaqil o'zgaruvchilar soni ko'payadi. Agar, aksincha, sistemaning holat parametrlaridan ayrimlari doimiy qilib ushlab turilsa, unda mustaqil o'zgaruvchilar soni kamayadi. Shuning uchun umumiy holda tashqi faktorlarning sonini n bilan belgilab, Gibbsning fazalar qoidasini quyidagi

$$F + F = kn \quad (V.7)$$

tenglama bilan ifodalanadi.

Klapeyron-Klauzius tenglamasi. Toza moddaning ikkita fazasi muvozanatda bo'lsa, ushbu T va p da ularning kimyoviy potentsiallari bir xil bo'ladi. Agar o'zgarimas p da T ni o'zgartirilsa yoki o'zgarimas T da p ni o'zgartirilsa fazalardan biri yo'qoladi. Lekin, bir vaqtning o'zida T ni ham p ni ham shunday o'zgartirsakki, bunda ikkala fazaning kimyoviy potentsiallari bir xil bo'lib qolsa, sistemada avvalgidek ikkita faza saqlanib qoladi. Bunday dp/dT bog'lanish uchun tenglamani Klapeyron keltirib chiqargan. Klauzius esa, Klapeyronning tenglamasini bug'lanish va sublimatlanish uchun soddalashtirish yo'lini ko'rsatdi, bunda u bug' ideal gaz qonuniga bo'ysunadi, deb taxmin qildi va suyuqlikning molyar hajmi V_{suyuq} bug'nikidan $V_{bug'}$ juda kichik bo'lganligi sababli uni hisobga olmasa bo'ladi, degan fikrdan kelib chiqdi.

Qaytar jarayonlar uchun $dG = -SdT + Vdp$ va $dG_{p,T} = (\sum \mu_i dn_i)_{p,T}$ tenglamalardan 1 mol toza moddaning ($n_i = 1$ da, $dG_i = d\mu_i$) 1- va 2-fazalari uchun Gibbs energiyasi o'rniga kimyoviy potentsialni yozishimiz mumkin:

$$d\mu^{(1)} = -S^{(1)}dT + V^{(1)}dp$$

(V.8)

Muvozanat holatda fazalar orasida $d\mu^{(1)} = d\mu^{(2)}$ shart bajariladi va (V.8) tenglamalarning o'ng tomonlari ham o'zaro teng bo'ladi. Ma'lum o'zgartirishlardan so'ng muvozanatdagi fazalar uchun quyidagi

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

tenglamani olamiz, bu yerda $\Delta S = S^{(2)} - S^{(1)}$; $\Delta V = V^{(2)} - V^{(1)}$.

Qaytar izotermik jarayonlar uchun termodinamikaning 2-qonunidan $\Delta S = \Delta H_{f.o'tish}/T$, bu yerda $\Delta H_{f.o'tish}$ – fazaviy o'tish issiqligi, T – fazaviy o'tish harorati. ΔS ning qiymatini (V.9) ga qo'ysak,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\phi. \ddot{y}muu}}{T \cdot \Delta V} \quad (\text{V.10})$$

ifodani olamiz. Bu tenglama Klapeyron tenglamasi deyiladi va fazalar orasidagi muvozanatni ifodalovchi tenglamaning aniq ko'rinishini ifodalaydi. Suyuqlikning

molyar hajmi bug'nikidan juda kichik ekanligini ($V_{\text{suyuq}} \ll V_{\text{bug'}}$) hisobga olib,

(V.10) tenglamadagi $\Delta V = V_{\text{bug'}} - V_{\text{cylok}}$ o'rniga $\Delta V \approx V_{\text{bug'}}$ deb olsak va $V_{\text{bug'}}$ o'rniga ideal gaz holat tenglamasidagi RT/p ni qo'ysak, quyidagilarni keltirib chiqaramiz:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\phi. \ddot{y}muu}}{T V_{\text{bug'}}} = \frac{\Delta H_{\text{bug'li}} \cdot p}{RT^2} \quad (\text{V.11})$$

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

(V.13) tenglama Klapeyron tenglamasining taqribiy ko'rinishi bo'lib, Klapeyron-Klauzius tenglamasi deyiladi.

(V.13) tenglamani (V.12) dan keltirib chiqarishda bug'ni kritik nuqtadan, ya'ni gaz holatidan uzoqda deb olingan.

(V.13) tenglamadan bug'lanish issiqligi uchun quyidagi ifodani keltirib chiqaramiz:

$$\Delta H_{\text{bug'li}} = RT^2 \frac{d \ln p}{dT}$$

(V.14)

(V.14) tenglama ham Klapayron-Klauzius tenglamasining taqribiy ko'rinishidir.

Bug'lanish issiqligining T ga bog'liqligi ma'lum bo'lsa, (V.12) ni integrallash mumkin (bunda $\Delta N_{\text{bug'li}}$ ni $const$ deb olamiz):

$$\int d \ln p = \frac{\Delta H_{\text{bug'li}}}{R} \int T^{-2} dT \quad (\text{V.15})$$

(V.15) tenglamaning o'ng tomonidagi integral ostidagi ifoda $\int T^{-2} dT = -\frac{1}{T} + C$ ga teng bo'lgani uchun:

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

(V.16) tenglamadagi natural logarifmni o'nli logarifm ko'rinishiga o'tkazsak:

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

bu yerda S va S' integrallash doimiysi.

(V.17) ni quyidagi ko'rinishda yozsak bo'ladi:

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

bu yerda $A = \frac{\Delta H_{\text{bug'li}}}{2,303 R}$ va $B = S'$.

(V.18) tenglama to'g'ri chiziqli tenglamasidir, demak $\lg p$ ning $1/T$ dan bog'liqligi chiziqli bo'ladi.

Haroratning keng oralig'ida chiziqli bog'lanishdan chetlanishlar kuzatiladi, chunki ayrim taxminlar (tenglamani chiqarayotganda qilingan) o'z kuchini yo'qotadi. $\lg p = f(1/T)$ chiziqli bog'lanishdagi burchakning tangensi $\tan \alpha = \Delta H_{\text{bug'li}} / 2,303 R$ ga va ordinata o'qi bilan kesishgan nuqta S' ga teng bo'ladi. Bundan bug'lanish issiqligi uchun $\Delta H_{\text{bug'li}} = \tan \alpha \cdot 2,303 R$ tenglamani olamiz.

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

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

$$\ln p_2 - \ln p_1 = \frac{\Delta H_{\text{буыл.}}}{R} \left[-\frac{1}{T_2} - \left(-\frac{1}{T_1} \right) \right] \quad (\text{V.20})$$

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

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

Ushbu tenglama bo'yicha bug'lanish yoki sublimatlanish issiqligini hisoblasha bo'ladi. Molyar bug'lanish issiqligini topish uchun (V.22) ifodani moddaning molekulyar massasiga bo'lib yuboriladi:

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

Klaapeyron-Klauzius tenglamasini kondensirlangan sistemalardagi fazaviy o'tishlarga ham qo'llash mumkin. Suyuqlanish jarayoni uchun (V.10) tenglamani quyidagi ko'rinishda yozib olamiz:

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

bu yerda: dT/dp – bosimning bir birlikka o'zgarishida suyuqlanish haroratining o'zgarishi; T – suyuqlanish harorati, K ; $\Delta H_{\text{суюкл.}}$ – suyuqlanish issiqligi; $\Delta V = V_s - V_q$ – qattiq holatdan suyuq holatga o'tish jarayonidagi hajm o'zgarishi.

dT/dp hosilasining ishorasi suyuqlanish jarayonida hajm o'zgarishining ishorasiga bog'liq bo'ladi. Agar $V_c > V_q$ va $\Delta V > 0$ bo'lsa, $dT/dp > 0$ bo'ladi, ya'ni suyuqlanish jarayonida suyuq fazaning hajmi qattiq fazanikidan katta bo'lsa bosim ortishi bilan suyuqlanish harorati ortadi. Agar $\Delta V < 0$ bo'lsa bosim ortishi bilan suyuqlanish harorati pasayadi. Suv, vismut va boshqa ayrim moddalargina bunday xossalarni namoyon qiladi.

Kondensirlangan fazalardagi o'zaro o'tish haroratining bosimga nisbatan kuchsiz bog'liqligini hisobga olib quyidagi

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

tenglamani yozishimiz mumkin. Ushbu tenglamadan suyuqlanish issiqligi aniqlanadi.

Nazorat savollari:

1. Qaytmas jarayon entropiyasining o'zgarishi bilan issiqlik orasidagi matematik munosabatni yozing.
2. O'z-o'zidan boruvchi jarayonlarda: ichki energiya va hajm o'zgarmas bo'lganda, entropiya qanday o'zgaradi? Bosim va harorat o'zgarmas bo'lganda, Gibbs energiyasi qanday o'zgaradi?
3. Bitta moddaning uchta agregat holatlardagi molyar entropiyalari qanday munosabatda bo'ladi: gaz, suyuq, qattiq. Qaysi biri katta?
4. Berilgan termodinamik sistemaning Gibbs energiyasi bilan Gelmgols energiyasi orasida qanday munosabat bor? Uning matematik ifodasini yozing.
5. Qanday hollarda termodinamik funksiyalar termodinamik potentsiallarning xossalriga ega bo'ladi? O'zgarmas bosim va haroratda kimyoviy reaksiyaning maksimal foydali ishi nima hisobiga bajariladi?
6. Kimyoviy reaksiya Gibbs energiyasining o'zgarishi haroratga qanday bog'liq? Javobingizni asoslab bering.
7. Gibbs energiyasining o'zgarmas haroratda (faqat kengayish ishi bajarilsa) bosimga bog'liqligini ifodalovchi tenglamaning differensial ko'rinishini yozing. Gelmgols energiyasi o'zgarmas haroratda hajmga qanday bog'liq (faqat kengayish ishi bajarilsa)?
8. O'z-o'zidan boruvchi jarayonning yo'nalishi haqida entropiya o'zgarishining ishorasi bo'yicha fikr yuritish uchun sistemaning qaysi parametrlarini o'zgarmas qilib turish kerak?
9. Faza, komponent, komponentlar soni, erkinlik darajasi, mustaqil parametrlar tushunchalari.
10. Fazalar qoidasini yozing va uni turli sistemalarga tadbiq qiling.
11. Klapeyron-Klauzius tenglamasini tushuntiring.
12. Suyuqlikning to'yingan bug'i deb nimaga aytiladi?
13. Muvozanat holatida suyuq va qattiq fazalarni tutgan bir komponentli sistemaning termodinamik erkinlik darajalari soni nechaga teng?
14. Bir komponentli sistemaning holat diagrammasidagi uchlamchi nuqta nima?

15. $26,6 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ bosim ostida siklogeksan va etilatsetat bir xil haroratda qaynaydi. Nima uchun normal bosimda siklogeksanning qaynash harorati etilatsetatnikidan $3,6^\circ\text{S}$ yuqori?
16. Fazaviy muvozanatning umumiy termodinamik sharti qanday?
17. Qattiq jism ustidagi to'yingan bug' bosimi haroratga qanday bog'langan?
18. Berilgan haroratda suyuqlikning bug'lanish issiqligini grafik yordamida hisoblash kerak. Grafikni tuzing va hisoblash formulasini yozing.
19. Bir komponentli sistemaning uchlamchi nuqtasida termodinamik erkinlik darajalarining soni nechaga teng?
20. Tashqi bosim o'zgartirilganda suyuqlikning qaynash harorati o'zgaradi. Bug'lanish issiqligining qaynash haroratiga bog'liqligini qaysi tenglama bilan ifodalash mumkin va nima uchun?
21. Suvning oddiy va yuqori bosimlardagi holat diagrammalari.
22. Birinchi va ikkinchi tur fazaviy o'tishlarni tushuntiring.
23. Erenfest tenglamalarini tushuntiring.
24. Oltingugurt va fosforning holat diagrammalari.
25. Fizik-kimyoviy analiz va termik analiz tushunchalari.
26. Sovish diagrammasini tushuntiring.
27. Monotrop va enantiotrop fazaviy o'tishlar qanday bo'ladi?
28. Konnoda chizig'i, kristallanish yo'li tushunchalari.
29. Ikki komponentli sistemalarning holat diagrammasi.
30. Suyuq holatda cheksiz eriydigan va qattiq eritma hosil qilmaydigan ikki komponentli sistemaning holat diagrammasi.
31. Inkongruent suyuqlanuvchi kimyoviy birikma tutgan ikki komponentli sistemalarning holat diagrammasi.
32. Evtektik, peritektik, singulyar va distektik nuqtalar.
33. Likvidus va solidus chiziqlarining ma'nosi qanday?

34. Qattiq va suyuq holatlarda cheksiz eriydigan ikki komponentli sistemalar.
35. Peritektik nuqta bilan evtektik nuqta orasida qanday farqlar bor?
36. Uch komponentli sistemalar. Rozebum va Gibbs usullari.
37. Erkinlik darajasi va sistemaning variantligi tushunchalari.
38. Qattiq eritmalar. Chekli va cheksiz eruvchanlikka ega bo'lgan qattiq eritmali sistemalar.
39. Bir komponentli sistemalarda geterogen muvozanatlarni ifoda-lovchi tenglamani keltirib chiqaring.
40. Klapeyron-Klauzius tenglamasining aniq, taqribiy va integral ko'rinishlarini yozing.
41. Kongruent ravishda suyuqlanuvchi kimyoviy birikma tutgan ikki komponentli sistemalarning holat diagrammasini tushuntiring.
42. Ikki komponentli sistemalarda uchraydigan holat diagramma-larining turlarini ko'rsating.
43. Polimorf o'tishlarni tushuntiring.
44. Yelka qoidasini tushuntiring.
45. Evtektik nuqtali va evtektik nuqtaga ega bo'lmagan ikki komponentli sistemalarning holat diagrammalari.

AMALIY MASHG'ULOTLAR MAZMUNI

1-amaliy mashg'ulot. Eritmalar termodinamikasi

(4 soat)

REJA:

Eritmalarning hosil bo'lish issiqliklarini aniqlash (2 soat)

1. Eritmalarni thermodynamic nuptial hazarding tasniflash;
2. Polymer eritmalarining o'zig ox's perish mexanizmi;
3. Polymer eritmalarining nazariyalari;
4. Gess va Kirxgoff qonunlaridan foydalanib kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effektini aniqlash;
5. Kimyoviy reaksiyalar va fizik-kimyoviy jarayonlarning issiqlik effektlarini o'lchash.

Topshiriqlar:

-quyi va yuqori molekulyar moddalar eritmalarining o'ziga xos tomonlarini ko'rsatish;

- polymer eritmalarining hostile bo'lish mexanizmini o'grayish
- eritmaning issueqlike isg'Imani aniqlash;
- tuning integral perish issueqlignin aniqlash;
- suses tuz va suvdan kristallogidratning hosil bo'lish issiqligini aniqlash;
- kuchli kislotaning solishtirma va to'like neytrallanish issiqligini aniqlash;
- tuzning suvda perish issueqliklarining izotermasini tuzish;
- elektrolitning gidratlanish issueqlignin aniqlash;
- oxirgi perish issueqlignin aniqlash;
- turli m konsentratsiyalarda parsial molyar perish issiqliklarini topish;
- oraliq issueqliklar asosida integral perish issueqlignin aniqlash;
- $C_p=f(m)$ chizmani tuzish.

Hisoblash formulalari:

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

C_k – kalorimetrik sistemaning issiqlik sig‘imi;

$C_{p,i}$ – kalorimetr qismlarining solishtirma issiqlik sig‘imlari;

g_i – kalorimetr qismlarining massalari.

$$\Delta H_{erish} = C_k \Delta T_{M/g} \quad (2),$$

ΔH_{erish} – moddaning integral erish issiqligi;

ΔT – boshlang‘ich va yakuniy davrlardagi Bekman termometri ko‘rsatkichlarining farqi;

M – moddaning molekulyar massasi;

g – olingan moddaning massasi.

$$\Delta H_{gidr.} = \Delta H_{suvsiz} - \Delta H_{krist.gidr.} \quad (3),$$

$\Delta H_{gidr.}$ – kristallogidrat hosil bo‘lish issiqligi;

ΔH_{suvsiz} – quruq tuzning erish issiqligi;

$\Delta H_{krist.gidr.}$ – kristallogidratning erish issiqligi.

$$\Delta h_{sol} = \frac{\Delta H_k - \Delta H_{suyult.}}{g_{kisl.}} \quad (4),$$

Δh_{sol} – kislotani ishqor bilan neytrallash solishtirma issiqligi;

$\Delta H_k = C_k \Delta T$ – kislotaning ishqor bilan aralashish issiqlik effekti;

$\Delta H_{suyult.}$ – kislotani suv bilan suyultirish issiqligi;

$g_{kisl.}$ – kislotaning massasi.

$$\Delta H_m = \Delta h_{sol} \cdot \frac{100 \cdot M_{kisl.}}{P} \quad \text{yoki} \quad \Delta H_m = \frac{\Delta H_k - \Delta H_{suyult.}}{V_{kisl.}} \cdot m_{kisl.} \quad (5),$$

$M_{kisl.}$ – kislotaning molyar massasi;

P – kislotaning protsent konsentratsiyasi;

$V_{kisl.}$ – kislotaning hajmi;

$m_{kisl.}$ – kislotaning molyar konsentratsiyasi.

Ishning bajarilishi:

1. Kalorimetrik sistemaning issiqlik sig'imini aniqlash

Kalorimetrik sistemaning issiqlik sig'imini kalorimetrik suyuqlik va u bilan tutashgan kalorimetrning barcha qismlari (stakan, aralashtirgich, termometr, modda) yig'indisi sifatida (1) tenglamadan hisoblanadi. Termometrning issiqlik sig'imi uning kalorimetrik suyuqlikka tushirilgan qismi egallagan hajmni shisha va simobning o'rtacha hajmiy issiqlik sig'imiga ko'paytirish orqali hisoblanadi: $1,925 \text{ J/sm}^3 \cdot \text{K}$. Termometrning suyuqlikka botirilgan hajmini o'lchov silindrida aniqlab olinadi. Qo'llanilayotgan materiallarning solishtirma issiqlik sig'imlarini darslikdan qarang.

2. Bekmanning metastatik termometrda simob sathini o'rnatish

Bekmanning metastatik termometrining oddiy termometrdan farqi shundaki, uning kapillyari yuqori qismidagi simob uchun mo'ljallangan qo'shimcha rezervuar bilan ulangan bo'ladi. Ushbu moslama termometrning pastki qismidagi simobning miqdorini o'zgartirishga va kapillyarda simobning bizga kerak bo'lgan sathini o'rnatishga imkoniyat beradi. Termometrning shkalasi odatda 5-6 gradusga bo'lingan va har bir kichik bo'lakchalar 0,01 gradusni tashkil qiladi. Shuning uchun lupadan foydalanib o'lchashlarni 0,002-0,003 gradus aniqlikda o'tkazish mumkin. Bekman termometrini kalorimetrik suyuqlikka botirilganda simobning sathi shkalaning o'rta qismida bo'lishini ta'minlaydigan qilib sozlanadi. Agar u shkalaning pastki qismida yoki shkaladan pastda to'xtab qolsa, yuqori rezervuardan pastki asosiy rezervuarga qo'shimcha simob o'tkaziladi.

3. ΔT ni aniqlash

Kalorimetr doimiysi C_k ni aniqlagandan, Bekman termometrini sozlagandan va kalorimetrik qurilmani yig'gandan keyin bevosita ΔT ni aniqlashga o'tiladi. Tajriba vaqtida tashqi qobiq bilan issiqlik almashinishi, shuningdek aralashtirish natijasida isishi hisobiga kalorimetrik sistemaning temperaturasi o'zgargani tufayli, ΔT ning haqiqiy qiymati o'lchangan ΔT dan farq qiladi. Issiqlik

almashinishidagi o'zgarishlarni $T=f(\tau)$ bog'liqlikni o'rganib tuzatma kiritish orqali hisobga olinadi (rasmga qarang). Barcha tajriba 3ta davrga bo'linadi: dastlabki (kamida 5 minut), asosiy (jarayon tezligiga bog'liq) va yakuniy (kamida 5 minut). $T=f(\tau)$ bog'liqlikni tuzish uchun har 30sek da termometrning ko'rsatkichlari yozib boriladi. Grafik 1-2mm 0,01°C ga mos kelgan masshtabda chiziladi (temperaturalar o'qida uzilish qilish mumkin). ΔT ni grafik yordamida bunday aniqlash issiqlik almashinishida yo'qotilgan va aralashtirish natijasida qabul qilingan issiqlikning qiymatini xisobga olishga imkon beradi.

4. Tuzning suvda integral erish issiqligini o'lchash

Stakanga 500ml distillangan suv quyiladi. Ampulaga 5g maydalangan quruq tuz solinadi. Ampulani kalorimetrik suyuqlikning ichiga botirib mahkamlanadi, 10-15min termostatlanadi, so'ngra temperatura ko'rsatkichlarini yozib boriladi(dastlabki davr). O'n birinchi ko'rsatkichda ampula sindiriladi va eritmada olib qo'yiladi, shu sababli (1) tenglamadan C_k ni hisoblayotganda uning issiqlik sig'imi hisobga olinmaydi. Jarayonning ΔT qiymati aniqlangandan keyin integral erish issiqligi (2) tenglamadan hisoblanadi. ΔH_{erish} issiqligini uchta o'lchashning o'rtachasi sifatida olinadi va J/mol larda ifodalandi.

5. Kristallogidratlarning hosil bo'lish issiqligini o'lchash

Suvsiz tuzning va kristallogidratning integral erish issiqliklari o'lchanadi va Gess qonuni bo'yicha (3) tenglamadan kristallogidratning hosil bo'lish issiqligi hisoblanadi. Suvsiz tuz va kristallogidratlar hosil bo'layotgan eritmalarining konsentratsiyalari bir xil bo'lishini ta'minlaydigan miqdorlarda olinadi. Suvsiz tuz solingan ampulaning og'zini tiqin bilan berkitib qo'yish kerak (havoning namini o'ziga yutmasligi uchun).

6. Neytrallanish issiqligini o'lchash

Har qanday kuchli bir asosli 1 mol kislotaning kuchli asoslar bilan neytrallanish reaksiyasi suyultirilgan suvli eritmalarida deyarli bir xil ekzotermik effekt bilan boradi: 298 K da $\sim 55,900$ kJ/mol. Ushbu issiqlik effekti gidratlangan vodorod va gidroksil ionlaridan suyuq suv hosil bo'lish reaksiyasiga mos keladi:



Kislolaning ishqor bilan solishtirma Δh_{sol} (1g eritmasi uchun) va molyar ΔH_m (kislolaning 1moli uchun) neytrallanish issiqliklari (4) va (5) tenglamalardan aniqlanadi.

Kalorimetrik stakanga NaOH ning 0,2% li (0,1N li) eritmasidan 500sm³ quyiladi. Bo'sh va to'ldirilgan stakanlarni 0,1g aniqlikda tortib ularning farqidan ishqor eritmasining massasi aniqlanadi. Termostatlagandan va boshlang'ich davridagi temperaturalar aniqlangandan so'ng, ishqor eritmasiga oldindan tushirib qo'yilgan 10sm³ 10% li (yoki 5,0N li) H₂SO₄ ning eritmasi solingan ampula sindiriladi. Eritmani aralashtirib turgan holda asosiy davrdagi temperatura o'zgarishlari yozib boriladi. Temperatura o'zgarishlari to'xtagandan keyin ham, yakuniy davrning nuqtalarini aniqlash maqsadida, o'lchashlar davom ettiriladi. So'ngra ΔT ning qiymati $T=f(\tau)$ grafikdan aniqlanadi (rasmga qarang) va jarayonning issiqlik effekti ΔH_k hisoblanadi.

Kislota eritmasini ishqor eritmasiga quygandagi umumiy issiqlikka neytrallanish issiqligidan tashqari kislota ishqorda suyultirish issiqligi ham kiradi (ishqor eritmasining hajmi katta bo'lganligi sababli faqat kislolaning suyultirish issiqligini hisobga olamiz). Kislolaning suyultirish issiqligi $\Delta H_{\text{suyul.}}$ ni 10sm³ 5,0 N li kislota 500 sm³ distillangan suvga (ishqor eritmasiga emas!) qo'shgandagi issiqlik effektini o'lchab topamiz. Sulfat kislolaning suyultirish issiqligi ham ekzotermik bo'lganligi sababli, uning qiymatini umumiy neytrallanish issiqligi ΔH_k dan ayirib tashlanadi.

Olingan natijalar jadvalga tushiriladi.

1-jadval

Kalorimetrik sistemaning issiqlik sig'imini hisoblash

Sistema qismlari	g, gramm	C _k	
		Solishtirma, J/g*K	Umumiy, J/K
Stakan.			
Aralashtirigich			
Kalorimetrik suyuqlik (suv yoki 0,1 N li ishqor).....			
Modda miqdori yoki 5 N li kislolaning hajmi			

Bekman termometrining suyuqlikka botgan qismining hajmi			
$C_k = \sum C_{p,i} g_i$			

2-jadval

Yerish, kristallogidrat hosil bo'lish va neytrallanish issiqliklarini o'lchash natijalari

$T^0C =$; $V_{kal. suyuq.} = 500 \text{ sm}^3$; $m_{NaOH} = 0,1 \text{ N}$; $V_{kisl.} = 10 \text{ sm}^3$; $m_{kisl.} = 5,0 \text{ N}$.

Moddaning nomi	Modda miqdori, g	M	ΔT	ΔH_{erish}	ΔH_{suvsiz}	ΔH_{kr}	$\Delta H_{gidr.x.b.}$	ΔH_k	$\Delta H_{suyult.}$	ΔH_{neyt}	$\Delta h_{sol.}$
				J/mol							J/g
$K_3[Fe(CN)_6]$	5,0	328,8	$\Delta T_{erish} =$								
$CuSO_4$	5,0	159,5	$\Delta T_{erish} =$								
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$		249,5	$\Delta T_{erish} =$								
NaOH	500 ml	40	$\Delta T_k =$ $\Delta T_{suyult} =$								
H_2SO_4	10 ml	96									
H_2O	500 ml	18									

Eritmalarning kolligativ xossalari (2 soat)

1. Eritmalarning bug' bosimi, muzlash va qaynash temperaturalarining o'zgarishi;
2. Elektrolit eritmalar uchun izotonik koeffitsiyenti va dissotsiyanlash darajasini aniqlash;
3. Eritma muzlash temperaturasi pasayishini aniqlash;
4. Klapeyron-Klauzius tenglamasidan sublimatlanish va bug'lanish issiqliklaridan erituvchining molekulyar suyuqlanish issiqligini aniqlash;
5. Raul qonunidan muzlash temperaturasi pasayishi bilan erigan moddaning molyar qismi orasidagi bog'liqlikni aniqlash;
6. Krioskopik doimiyni aniqlash;
7. Moddaning molekulyar massasini aniqlash.

Topshiriqlar:

- molyar massasi ma'lum bo'lgan noelektrolit erigan moddaning ΔT_{muz} orqali erituvchining muzlash konstantasini aniqlash;
- erituvchining muzlash konstantasi orqali noma'lum noelektrolit erigan moddaning molyar massasini aniqlash;
- eritma ΔT_{muz} orqali dissotsiyanlash qiymati unchalik kichik bo'lmagan kuchsiz elektrolitlarning Vant-Goff koeffitsiyenti i va dissotsiyanlash darajasini hisoblash;
- eritma ΔT_{muz} orqali kuchli elektrolit eritmasidagi osmotik koeffitsiyentini hisoblash;
- eritma ΔT_{muz} orqali noelektrolit erigan moddaning molyal konsentratsiyasini hisoblash.

Hisoblash formulalari:

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

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

$$i = \Delta T_{\text{muz}} / K_{\text{muz}} \cdot m \text{ yoki } i = M_{\text{naz.}} / M_{\text{amal.}} \quad (3);$$

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

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

$$\varphi = i / \nu = \Delta T_{\text{muz}} / K_{\text{muz}} \cdot m \cdot \nu \quad (6),$$

bu erda:

M-erigan moddaning molekulyar massasi;

m-molyal konsentratsiya (temperaturaga bog'liq emas) va $m = g_2 \cdot 1000 / M \cdot g_1$ ga teng, bu erda g_1 va g_2 –erituvchi va erigan moddalarning massalari;

i-Vant-Goffning izotonik koeffitsiyenti bo'lib, dissotsilanish natijasida eritmada zarrachalarning soni necha martaga ortganini ko'rsatadi va kuchli elektrolitlar uchun

$\alpha = 1$ bo'lganda $i = \nu$ bo'ladi;

α - dissotsilanish darajasi;

ν - bitta molekuladan hosil bo'ladigan ionlarning soni;

ϕ - kuchli elektrolit eritmasidagi osmotik koeffitsiyent, u real eritmaning ideallikdan chetlanish o'lchovi bo'lib xizmat qiladi va to'liq dissotsilanish va ionlararo ta'sir kuchlari bo'lgandagina osmotik koeffitsiyent i ning haqiqiy va chegaraviy qiymatlarining nisbatiga teng.

Eritma suyultirilishi bilan osmotik koeffitsiyent $\phi \rightarrow 1$ ga intiladi;

K_{muz} – erituvchining muzlash konstantasi.

Muzlash konstantasi K_{muz} (krioskopik doimiy) yoki muzlash temperaturasining molyal pasayishi ushbu erituvchiga xos kattalik bo'lib, erigan moddaning tabiatiga bog'liq emas. Uning fizik ma'nosini (2) tenglamadan tushuntirsa bo'ladi: K_{muz} 1000 g erituvchida 1 mol modda tutgan eritma muzlash temperaturasining pasayishi bo'lib, ushbu konsentratsiyadagi eritma ideal eritma xossalriga ega bo'lishi va erigan modda dissotsilanmasligi yoki assotsilanmasligi shart. K_{muz} ni tajribada aniqlash uchun suyultirilgan eritmalarining ΔT_{muz} qiymatlari o'lchanadi, so'ngra natijalar 1 mol uchun qayta hisoblanadi. Toza erituvchining muzlash temperaturasi T_0 ni va solishtirma suyuqlanish issiqligi Δh

(J/g) ni bilgan holda K_{muz} ni nazariy hisoblash ham mumkin: $K_{\text{muz}} = R \frac{T_0^2}{1000 \cdot \Delta h}$,

bu erda $R = 8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$. Suv uchun $K_{\text{muz}} = 1,86^\circ$ ga teng.

Ishning bajarilishi:

1. Bekman termometrni sozlash

Ishni boshlashdan avval Bekman termometri shunday sozlangan bo'lishi kerakki, tajriba temperaturasida kapillyardagi simobning sathi termometr shkalasi chegarasida bo'lsin. Krioskopiya usulida o'lchanishi kerak bo'lgan eng baland temperatura erituvchining muzlash temperaturasidir. Shuning uchun termometrning

pastki rezervuaridagi simob tajriba temperaturasida kapillyardagi simobning sathi shkalaning yuqori qismida bo'lishini ta'minlaydigan miqdorda bo'lishi kerak.

2. Erituvchining va o'rganilayotgan modda suyultirilgan eritmasining muzlash temperaturasini aniqlash

Erituvchining va eritmaning muzlash temperaturasini aniqlash uchun kriostat qo'llaniladi. U erituvchi uchun mo'ljallangan yon qismidan eritilayotgan moddani solish uchun mo'ljallangan naycha chiqarilgan keng shisha probirkadan iborat. Probirkani po'kak bilan berkitiladi va uning teshiklariga Bekman termometri va aralashtirgich joylashtiriladi. Probirkani termometr va aralashtirgich bilan birgalikda yanada kengroq probirkaga joylashtirib, va kriostatga tushiriladi. Kriostat qalin chinni stakandan iborat bo'lib, sovituvchi aralashma (muz va tuz) bilan to'ldirilgan va unga aralashtirgich va termometr o'rnatilgan bo'ladi.

Avvalo ko'p marotaba erituvchining muzlash temperaturasi aniqlanadi. Buning uchun probirkaga distillangan suv quyiladi ($20-25\text{sm}^3$). Probirkaning tubiga tegizilmagan xolda Bekman termometrining quyi rezervuari suvga to'la ko'miladigan darajada termometr joylashtiriladi. So'ngra Bekman termometri va aralashtirgich bilan jihozlangan probirkani yanada kengroq probirkaga solib, sovituvchi aralashmaga tushiriladi. Magnit aralashtirgichdan ham foydalansa bo'ladi. Probirkalar orasidagi xavo qatlami bir tekis sovitish uchun xizmat qiladi. Sovituvchi aralashmaning temperaturasini vaqti-vaqti bilan muz yoki tuz qo'shib turish orqali, o'lchanayotgan muzlash temperaturasidan $2-3$ gradus pastroqda, doimiy qilib ushlab turiladi. Bir tekis sovitish maqsadida suyuqlikni aralashtirgich yordamida asta-sekin aralashtirib (bunda aralashtirgich termometrning quyi rezervuari devorlariga tegib ishqalanmasligi lozim) turiladi va termometr kapillyaridagi simob ustunining pastga tushishini kuzatib boriladi. Suyuqlik vaqti-vaqti bilan aralashtirib turilmasa o'ta sovish kuzatiladi va termometrning ko'rsatkichlari bundan dalolat berib turadi. Toza erituvchi uchun o'ta sovish $0,5-1,0^\circ\text{C}$ gacha ruxsat etiladi. O'ta sovitilgan suyuqlikni aralashtirish kristallanishni keltirib chiqaradi va kristallanish issiqligi chiqishi hisobiga temperatura haqiqiy muzlash temperaturasigacha ko'tariladi va bir qancha vaqt o'zgarmay qoladi. Ushbu temperatura suvning muzlash temperaturasidir, chunki toza erituvchining kristallanish jarayoni birinchi kristallar paydo bo'lishidan boshlab to suyuqlikning to'la qotishigacha doimiy va ma'lum bir temperaturada sodir bo'ladi. Erituvchining kristallanish temperaturasi aniqlangandan keyin probirkani tashqi probirkadan chiqariladi va probirkani qo'l bilan isitib hosil bo'lgan kristallar eritiladi. So'ngra probirka yana sovituvchi aralashmada qoldirilgan tashqi probirkaga tushiriladi va o'ta sovish-kristallanish jarayoni qaytariladi. Kristallanish temperaturasini aniqlashlardagi farq bir-biridan $0,003^\circ\text{C}$ dan kam bo'lmaguncha tajribalar bir necha marotaba qayta o'tkaziladi.

Jadval

Krioskopik usulda eritmaning ΔT_{muz} , m , M va K_{muz} hamda elektrolit eritmaning i, α va ϕ qiymatlarini aniqlash

Tadqiqot obekti	g ₁ , ml	g ₂ , g	T _{krist.}		ΔT_{muz}	M		K _{muz}		m		i	α	φ
			T _{o'Ich.}	T _{o'r}		naz	his	naz	his	naz	his			
Yerituvchi :			1. 2. 3. 4.											
Yerigan modda:			1. 2. 3. 4.											

Krioskopik usul izomorf bo'lmagan binar sistemalarning kuchli suyultirilgan eritmalariga qo'llanishi mumkin. Bunday eritma qotayotganda, avvalo, toza erituvchining kristallari ajraladi va eritmaning konsentratsiyasi ortadi, buning oqibatida kristallanish temperaturasi pasayadi. Shu sababli eritmaning qotish temperaturasi aniqlanayotganda kristallanishning boshlanish temperaturasini aniqlash lozim. Buning uchun probirkaning yonidagi naychadan o'rganilayotgan moddaning aniq miqdori (0,2-0,3g) kiritiladi. Moddaning miqdori uning byuks bilan birgalikdagi va toza byuks massalarining farqidan aniqlanadi. So'ngra probirka tashqi qobiqdan chiqariladi, qo'l bilan isitiladi va erituvchining kristallarini suyultirib, moddaning erishi ta'minlanadi. Tajriba natijalari yuqoridagi jadvalga yoziladi.

Shundan so'ng eritmali probirka tashqi qobiqqa joylashtiriladi va xuddi toza erituvchi uchun qilingan amallarni bajarib, sovitish jarayoni olib boriladi. Eritmani 0,2°C dan ko'proqqa o'ta sovitish mumkin emasligini esda saqlash lozim, aks holda kristallanish pastroq temperaturada boshlanadi va ΔT_{muz} ni o'lchashda xatolikni keltirib chiqaradi. Tajribalar bir necha marotaba o'tkazilib, kristallanish temperaturasini topishdagi aniqlik 0,003°C bo'lishiga erishiladi.

Toza erituvchi va eritmaning kristallanish temperaturalarining farqidan eritma kristallanish temperaturasining erituvchiga nisbatan pasayishi ΔT_{muz} aniqlanadi. Erituvchi va eritmaning kristallanish temperaturalarini bitta mashg'ulot davomida aniqlash lozim, chunki Bekman termometri shkalasining sozlangan qiymati, ya'ni termometrning nol nuqtasi, bir xil bo'lishi shart.

O'lchash xatoliklari baholanadi. Eng katta xatolik, odatda temperaturani o'lchash jarayonida bo'ladi. Modda miqdorini oshirish nisbiy xatolikni kamaytiradi, chunki ΔT_{muz} ning qiymati ortadi. Ammo krioskopik usul faqat suyultirilgan

eritmalar uchun adolatlidir, shuning uchun konsentratsiyani juda oshirib yuborish ($m=0,3$ dan yuqori) tavsiya etilmaydi.

Jadval

Krioskopik usulda eritmaning ΔT_{muz} , m , M va K_{muz} hamda elektrolit eritmaning i, α va ϕ qiymatlarini aniqlash

Tadqiqot obekti	g_1 , ml	g_2 , g	$T_{\text{krist.}}$		ΔT_{muz}	M		K_{muz}		m		i	α	φ
			$T_{\text{o'lch.}}$	$T_{\text{o'r}}$		naz	his	naz	his	naz	his			
Yerituvchi :			1. 2. 3. 4.											
Yerigan modda:			1. 2. 3. 4.											

Krioskopik usul izomorf bo'lmagan binar sistemalarning kuchli suyultirilgan eritmalariga qo'llanishi mumkin. Bunday eritma qotayotganda, avvalo, toza erituvchining kristallari ajraladi va eritmaning konsentratsiyasi ortadi, buning oqibatida kristallanish temperaturasi pasayadi. Shu sababli eritmaning qotish temperaturasi aniqlanayotganda kristallanishning boshlanish temperaturasini aniqlash lozim. Buning uchun probirkaning yonidagi naychadan o'rganilayotgan moddaning aniq miqdori (0,2-0,3g) kiritiladi. Moddaning miqdori uning byuks bilan birgalikdagi va toza byuks massalarining farqidan aniqlanadi. So'ngra probirka tashqi qobiqdan chiqariladi, qo'l bilan isitiladi va erituvchining kristallarini suyultirib, moddaning erishi ta'minlanadi. Tajriba natijalari yuqoridagi jadvalga yoziladi.

Shundan so'ng eritmali probirka tashqi qobiqqa joylashtiriladi va xuddi toza erituvchi uchun qilingan amallarni bajarib, sovitish jarayoni olib boriladi. Eritmani $0,2^{\circ}\text{C}$ dan ko'proqqa o'ta sovitish mumkin emasligini esda saqlash lozim, aks holda kristallanish pastroq temperaturada boshlanadi va ΔT_{muz} ni o'lchashda xatolikni

keltirib chiqaradi. Tajribalar bir necha marotaba o'tkazilib, kristallanish temperaturasi topishdagi aniqlik $0,003^{\circ}\text{C}$ bo'lishiga erishiladi.

Toza erituvchi va eritmaning kristallanish temperaturalarining farqidan eritma kristallanish temperaturasining erituvchiga nisbatan pasayishi ΔT_{muz} aniqlanadi. Erituvchi va eritmaning kristallanish temperaturalarini bitta mashg'ulot davomida aniqlash lozim, chunki Bekman termometri shkalasining sozlangan qiymati, ya'ni termometrning nol nuqtasi, bir xil bo'lishi shart.

O'lchash xatoliklari baholanadi. Eng katta xatolik, odatda temperaturani o'lchash jarayonida bo'ladi. Modda miqdorini oshirish nisbiy xatolikni kamaytiradi, chunki ΔT_{muz} ning qiymati ortadi. Ammo krioskopik usul faqat suyultirilgan eritmalar uchun adolatlidir, shuning uchun konsentratsiyani juda oshirib yuborish ($m=0,3$ dan yuqori) tavsiya etilmaydi.

2-amaliy mashg'ulot. Elektrokimyoviy jarayonlar termodinamikasi (4 soat)

Amaliy mashg'ulotning maqsadi: Elektrokimyoviy ma'lumotlardan foydalanib kimyoviy o'zaro ta'sirlarni termodinamik ifodalash ushlari haqidagi tasavvurlarni faollashtirish (2 soat).

NAZARIY QISM

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 xukm surgan). 1889 yilda Nernst galvanik element elektr yurituvchi kuchi ($EYuk$) ning "osmotik" nazariyasini yaratgan. Nernst nazariyasi Voltaning kontakt nazariyasini butunlay inkor etib,

elektrod-eritma chegarasida potentsiallar sakrashi (galvanik potentsial) paydo bo'lishining yagona sababi qo'sh elektr qavatining hosil bo'lishidir, deb tushuntirgan. Agar elektrod potentsialining paydo bo'lishiga faqatgina elektrod-elektrolit 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.

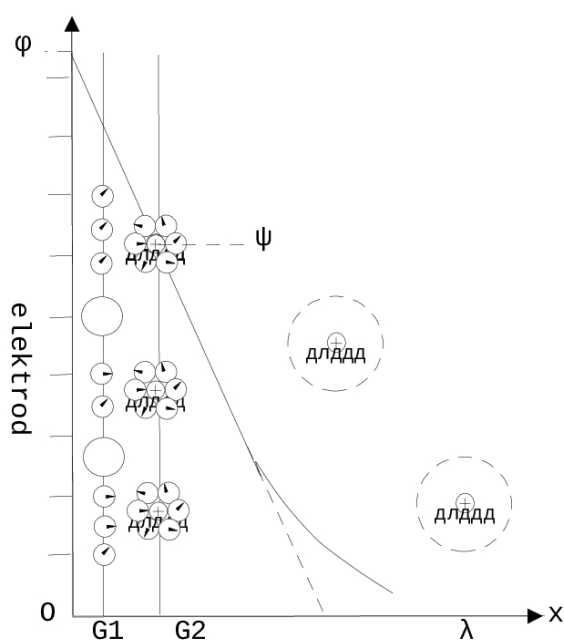
Metallar fizikasining rivojlanishi natijasida turli metallar tutashtirilganda potentsiallar farqi paydo bo'lishi ko'rsatildi. Kvant nazariyasiga binoan, potentsiallar farqiga metallardagi ozod elektronlar energiyalarining Fermi sathlari turlicha bo'lganligi sabab bo'ladi va metallar tutashtirilganda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

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

Elektrod tushunchasi. Elektrod potentsialining paydo bo'lishi

Zaryadlangan zarrachalar tutgan eritmaga tushirilgan metallni elektrod deb ataymiz. Bunday sistemada metallardan eritmaga kationlar o'tishi mumkin. Olib o'tilayotgan zarrachalarning solvatlanishi (gidratlanishi) ionlarning o'tishiga ko'maklashadi. Kationlarning eritmaga o'tishi natijasida metall manfiy zaryadlanadi, lekin elektrod – eritma sistemasi elektroneytral bo'lib qoladi. Elektrod sirti 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 molekulalari bevosita metall sirtiga tegib turadi (ushbu holatda metall sirti

manfiy zaryadlangan). Metall sirtining bir qismini adsorbilangan va kam yoki butunlay gidratlanmagan anionlar egallaydi. Ularning adsorbilanishi maxsus (spesifik) deb ataladi, chunki u sirtning zaryadiga emas, balki kovalent bog'larning hosil bo'lishiga bog'liq bo'ladi; kontakt adsorbilanish deb ham ataladi, chunki degidratlangan anionlar metall sirtiga zich tegib turadi. 298 K haroratda simob sirtida Cl^- , Br^- , I^- va Cs^+ ionlarining adsorbilanishi, K^+ , Na^+ va F^- ionlarining adsorbilanmasligi aniqlangan.



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 potensiallar 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 molekulalari 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

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 kationlar-ning markazlaridan G_2 masofada o'tkazilgan Gelmgolsning tashqi tekisligi keladi. Gidratlangan ionlar-

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 konsentrasiyasi esa eritma hajmidagi konsentrasiyaga yaqinlashadi. Shunga mos ravishda ε ham ε_{H_2O} ga yaqinlashadi.

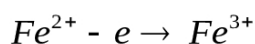
Diffuzion qavat eritmaning ichiga tomon ancha cho'zilgan, lekin uning λ masofadagi G_2 tekisligidan samarali qismni ajratish mumkin. λ ning uzunligi kuchli elektrolit eritmasidagi ion atmosferasi radiusining analogidir. Xuddi shu radius kabi, λ ham konsentrasiya boyicha olingan kvadrat ildizga teskari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

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

Elektrod potentsiali hosil bo'lishining keltirilgan mexanizmi umumiy emas. Ayrim metallar (oltin, platina) shunchalik mahkam kristall panjaraga egaki, ulardan kationlar ajralib chiqib olmaydi. Bu metallarda potensiallar farqi paydo bo'lmaydi. Ammo bunday metallarning sirtiga oksidlanish yoki qaytarilish qobiliyatiga ega

bo'lgan ko'pchilik moddalar adsorbiylanishi mumkin. Shuning uchun bu metallar yordamida eritmalar bilan muvozanatda bo'lgan sistemalarni hosil qilish mumkin. Bu holda elektrodlar inert deyiladi, potensial esa inert elektrodga adsorbiylanadi va erigan modda orasidagi muvozanat bilan belgilanadi. Bunday elektrodga misol qilib eritmada vodorod ionlari bilan muvozanatda bo'lgan va vodorod adsorbiyangan platinalangan platinani olish mumkin. Bunda moddaning oksidlangan shakli eritmada, qaytarilgani esa, elektrodga 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, $FeSO_4$ dan SO_4), shuningdek keyingi elektronlarni tortib olishi borgan sari qiyinlashib boradi va nihoyat, musbat zaryadlangan elektrod va anionlar qavati orasida muvozanat o'rnatiladi. Shunday qilib, $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$ kimyoviy reaksiyasi boradi. Shuningdek, unga qarama-qarshi reaksiya ham borishi mumkin:



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

Standart potentsiallar. Nernst tenglamasi

Ikkita elektrodan iborat bo'lgan va elektrodlardan birining potentsiali aniqlanishi kerak bo'lgan, ikkinchi elektrodning potentsiali esa nolga teng deb olingan galvanik elementning 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. Elektrodlarning standart potentsiali vodorod elektrodi va aniqlanayotgan elektrodan 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 tenglamasidan foydalanib, elektrodning potentsialini va galvanik elementlarning E_{Yuk} ni hisoblab topish mumkin:

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

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

$\Delta G = -zFE$ 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, *EYuk* (yoki potentsial) bilan eritmaning konsentrasiyasi (aktivligi) orasidagi bog'lanishni ko'rsatadi. Demak E_0 eritmada ionlarning aktivligi 1 ga teng bo'lgandagi standart *EYuk* va π_0 eritmada ionning aktivligi 1 ga teng bo'lgandagi standart potentsialdir.

Diffuzion potentsial

Ikki elektrolit eritmalarining chegara sirtida ionlarning turli harakatchanligi tufayli diffuzion potentsial hosil bo'ladi. Masalan, $AgNO_3$ ning bir-biri bilan tutashtirilgan $0,1 \, n$ va $1 \, n$ eritmasini ko'zdan kechiramiz. Diffuziya qonuniga binoan, Ag^+ va NO_3^- ionlari yuqori konsentrasiyalı eritmadan kam konsentrasiyalı eritma tomon harakatlanadi. NO_3^- anionlarning harakatchanligi Ag^+ kationiga nisbatan yuqori bo'lganligi sababli NO_3^- ionlarining konsentrasiyasi kam konsentrasiyalı eritmada ortib ketadi. Natijada turli konsentrasiyalı eritmalarining chegarasida manfiy va musbat zaryadlangan sohalar paydo bo'ladi. Ushbu elektr qavatining hosil bo'lishi eritmalarining chegarasida potentsiallar farqini vujudga keltiradi. Mana shu potentsiallar farqi diffuzion potentsial deb ataladi. Diffuzion potentsial faqat turli konsentrasiyalı 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

potensialni yo'qotishga harakat qilinadi va diffuzion potensiallar 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 eritmadaagi manfiy ionlarni tortadi. Natijada, qo'sh elektr qavatli hosil bo'lib, potensiallar farqi vujudga keladi. Aksincha, elektrokimyoviy jarayonda elektron ajralib chiqsa, platina manfiy zaryadlanadi va eritmadan musbat ionlarni tortib, qo'sh elektr qavatini hosil qiladi.

Demak oksidlanish-qaytarilish potentsiali elektrod bilan eritma chegarasida elektroddan oksidlovchiga (Fe^{3+}) yoki eritmadaagi 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 potensial vujudga kelishi uchun tushirilgan metall ioni jarayonda bevosita ishtirok etmaydi. Oksidlanish-qaytarilish potentsialining qiymati elektroddan olingan yoki unga berilgan elektronlarning soniga bog'liq. Bu esa, o'z navbatida, oksidlovchi va qaytaruvchi moddalar aktivliklarining nisbatiga

proporsionaldir. Bu potensial, 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.

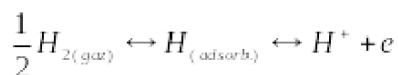
Uchinchi tur – to'rt fazali, biologik va fizikaviy elektrodlar ham mavjud.

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

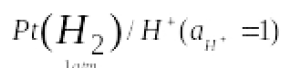
Elektrod potentsiali hosil bo'lishining sabablaridan biri aktivligi kam metall sirtiga ionlanish qobiliyatiga ega bo'lgan moddalarning adsorbilanishidir. Masalan, vodorod platina sirtiga adsorbilanadi va ionlanish natijasida elektrodda qo'sh elektr qavatini hosil qiladi. Ushbu usul bilan standart vodorod 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 elektrodning standart potentsiallarining qiymatlari normal vodorod elektrodga nisbatan o'lchangan. Normal vodorod elektrodining potentsiali shartli ravishda nolga teng deb qabul qilingan.

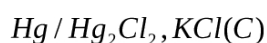
Vodorod elektrodining kamchiliklaridan biri uni potentsialining sekin o'rnatilishi bo'lsa, ikkinchisi, yuqorida aytganimizdek, vodorodni juda ham toza bo'lishi talab qilinishidir. Shuning uchun, amalda vodorod elektrodi ishlashga qulayroq bo'lgan boshqa elektrodlar bilan almashtiriladi. Vodorod elektrodi gaz elektrod turi tashkil topgan 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 elektrod-larda oksidlanish-qaytarilish jarayonida adsorbilangan gazlar qatnashadi, metall elektrodi-ning o'zi esa, ushbu jarayonda bevosita ishtirok etmaydi.

Standart (solishtirish) elektrodlar

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

- 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 elektrod bilan almashtiriladi. Kalomel elektrod 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 toyingan eritma) eritmasidan foydalaniladi. Simobning ichiga platina simi tushirib qoyiladi, u faqat o'tkazgich vazifasini bajaradi. Kalomel elektrod zanjiri quyidagicha ifodalanadi:



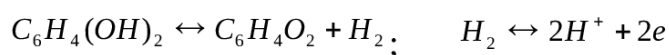
Kalomel elektrod simob elektrod hisoblanadi, uning potentsiali simob ionlarining aktivligiga bog'liq. Ammo Hg_2Cl_2 eritmasi toyingan bo'lganligi sababli,

$a_{Hg_2^{2+}} = const$ 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 elektrod ($C_{KCl} = 1$) uchun elektrodning potentsiali $0,283$ B ga teng, ya'ni kalomel elektrod standart vodorod elektrodga nisbatan $0,283$ B ga musbatroqdir. Agar quyidagi

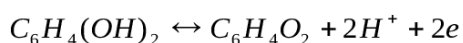


zanjirni tuzib uni *EYuk* ni o'lchasak, o'rganilayotgan eritmaning *pH* ni oson hisoblash mumkin.

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 toyinadi. Shu sababli, xingidron elektrodining potentsiali eritmadagi vodorod ionlarining bir xil aktivligida vodorod elektrodining potentsialidan 0,7 B ga musbatroqdir.

Hozirgi vaqtda eritmalarning pH ni o'lchash uchun shisha elektrodlardan (ionselektiv elektrodlar) keng foydalanilmoqda. Ushbu elektrodlar alohida tarkibli shishalardan tayyorlanadi va ularning tarkibiga ko'p miqdorda ishqoriy metallar kiradi, shuning uchun ular oddiy shishaga nisbatan kichik elektr qarshiligiga ega. Ushbu elektrodga kislotaning konsentrlangan eritmasi bilan ishlov berilgan juda yupqa shisha to'siq (membrana) mavjud bo'lib, bu membranadan eritmaga vodorod ionlari o'tadi va membrana manfiy zaryadlanadi (SiO_3^{2-} ionlari hisobiga). Hosil bo'ladigan potentsiallar farqi eritmadagi vodorod ionlarining aktivligiga bog'liq. Shisha elektrodining potentsiali tez o'rnatiladi va eritmadagi oksidlovchilar va platina elektrodini zaharlaydigan qator moddalarga bog'liq emas. Shisha elektrodining kamchiliklari ham bor, masalan, shisha membrananing yuqori omik qarshiligi $EYuk$ ni o'lchayotganda sezgir asbsoblardan foydalanishni talab qiladi (pH -metrlar). Bundan tashqari, shisha elektrodini pH ning 0–12 oralig'ida qo'llash mumkin.

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

Ionselektiv elektrodning membranalari qattiq va suyuq bo'lishi mumkin. Qattiq membranalar shisha, kristall va geterogen membranalar kiradi. Suyuq elektrodga suv bilan aralashmaydigan dielektrik doimiysi kichik bo'lgan organik erituvchilar kiradi (xlorbenzol, toluol), ularda kerakli ionogenlar eritilgan bo'ladi (fosfat kislotaning diefirlari, alifatik kislotalar, aminlar, kraun-efirlar).

Elektrokimyoviy yacheykalar

Har qanday elektrokimyoviy yacheyka kamida ikkita elektrod va elektrolitdan iborat bo'ladi. Elektrod deganda elektron mexanizm boyicha 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 funktsiyani bajaruvchi elektrodlar bo'ladi (ayrim hollarda 1 ta elektrod 2 ta funktsiyani 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 qarshilik*larning 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.

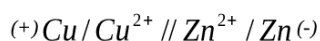
Galvanik elementlar.

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 elektrodlerning amaliy ahamiyati kattadir. Bunday elektrodler qayta takrorlanuvchi potentsiallar farqini beradi. Ularni qaytar metall elektrodleri deb ataladi. Qaytar elektrodlerda 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-Gelmgols 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 toyingan eritmaları ishlatiladi. Bunday zanjir elektrokimyoda quyidagicha ifodalanadi:



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

Mis va rux plastinkalari orasiga sulfat kislota shimdirilgan material joylashtirib tuzilgan Voltaning galvanik elementi qaytmasdir, unda quyidagi elektrod jarayonlari boradi: $\text{Zn}^0 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$; $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$ va yig'indi ravishda $\text{Zn}^0 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$ reaksiyani tashkil qiladi.

Yakobi-Danielning elektrokimyoviy zanjiri ikkita qaytar elektrod-lardan tashkil topgan bo'lib, qaytar galvanik elementga misol bo'la oladi. Tashqi zanjir orqali ulanmagan galvanik elementda muvozanat holat bo'lmaydi, lekin shunday holat uzoq muddatgacha saqlanib turishi mumkin. Elektrodlar metall o'tkazgich yordamida ulangan ondayoq bunday tormozlangan holat buziladi. Tashqi zanjirda,

ya'ni metall o'tkazgichda elektronlarning harakati kuzatiladi va bunday harakatlar bilan bir vaqtning o'zida elektrodning birida oksidlanish (manfiy qutb – katod) $Zn^0 \rightarrow Zn^{2+} + 2e$ 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 oynashi ko'rinib turibdi. Bu fikr birinchi bor 1837 yili De Lya Riv tomonidan aytilgan, u galvanik elementning kimyoviy nazariyasini taklif qilgan. Ushbu nazariya Nernst va Ostvaldlar tomonidan XIX asrning oxirida asoslangan. Ammo bu nazariyada ikki metall chegarasida kontakt natijasida hosil bo'ladigan potensiallar farqi hisobga olinmagan.

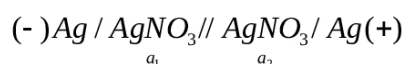
Yakobi-Daniel elementida *Zn* eritmaga nisbatan manfiy, *Cu* esa musbat zaryadlanadi. Agar elektrodni metall o'tkazgich bilan ulasak, elektronlar *Zn* dan *Cu* ga oqa boshlaydi, bunda metallarning eritmaga nisbatan zaryadi yo'qoladi va ionlarni elektrodlar yonida ushlab turgan kuchlar ham yo'qolib, ionlar issiqlik harakati natijasida eritmada tekis taqsimlanadi, ya'ni qo'sh elektr qavat buziladi. Buning natijasida *Zn* ning oksidlanishi (ionlar ko'rinishida eritmaga o'tishi) va *Cu* ning qaytarilishi (mis ionlarining 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 elektrodining 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

$$\begin{aligned}\pi_1 &= \pi_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_1; \\ \pi_2 &= \pi_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_2\end{aligned}\quad (6)$$

Agar $a_1 < a_2$ bo'lsa, unda $\pi_1 < \pi_2$ bo'ladi. Demak konsentrasyon zanjirida birinchi elektrod katod vazifasini bajaradi va $Ag \rightarrow Ag^+ + e$ elektrokimyoviy reaksiya natijasida elektrod manfiy zaryadlanadi. Ikkinchi elektrodda 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 konsentrasiyalarining tenglashuvi kuzatiladi. Konsentrasyon elementlarning ishlash mexanizmi shundaydir. Suyultirilgan eritmada elektrod doimo manfiy zaryadlanadi, konsentrasiyasi yuqoriroq eritmada 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 konsentrasiyali 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

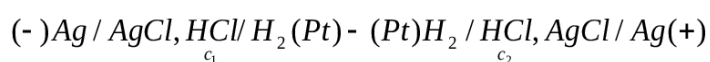
oshmaydi. Shunga qarmasdan turli hisoblashlarda uni e'tiborga olish kerak. Yuqorida aytganimizdek, diffuzion potensial kimyoviy zanjirlarda ham paydo bo'ladi. Shuning uchun konsentrasyon yoki kimyoviy zanjirlarning *EYuk* ni aniqlayotganda diffuzion potensialni iloji boricha kamaytirish choralari ko'riladi. Diffuzion potensial paydo bo'luvchi galvanik elementlar ionlarni tashib o'tuvchi zanjirlar deb ataladi.

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

Turli konsentrsiyali eritmalar o'rtasida chegara sirt bo'lmagan 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 konsentrsiyali *HCl* tutgan ikkita shunday elementlar bir-biriga qarama-qarshi ishlaydigan holatda ulanadi:



Ushbu zanjirda birinchi va ikkinchi elementlarning *Pt* elektrodleri metall o'tkazgich yordamida ulanadi. Birinchi elementda *Ag* ning oksidlanish, ikkinchi

elementda qaytarilish jarayonlari boradi. Bu jarayonlar natijasida HCl ning konsentrasiyasi o'zgaradi va yuqori konsentrasiyali eritmadan suyultirilgan eritmaga tashib o'tiladi (boshqa hech qanday o'zgarishlar kuzatilmaydi). Demak, ko'rib chiqilayotgan zanjir konsentrasyon element bo'lib, unda HCl konsentrasiyalarining tenglashishi bilvosita yo'l bilan sodir bo'ladi.

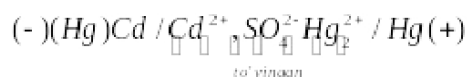
Ionlarni tashib o'tmaydigan konsentrasyon zanjirlarda diffuzion potensial bo'lmaydi, chunki ularda turli konsentrasiyali eritmalar orasida hech qanday kontakt yo'q (yuqorida aytganimizdek, ularda Pt elektrodleri metall o'tkazgich yordamida ulanadi).

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

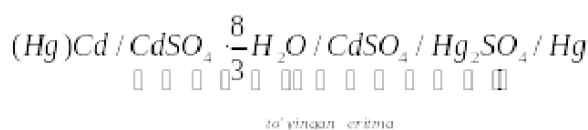
Normal element

Galvanik elementning $EYuk$ ni oddiy voltmetr yordamida o'lchash mumkin emas, chunki voltmetr elementning $EYuk$ ni emas, balki voltmetrning qarshiligiga bog'liq bo'lgan potensiallar farqini o'lchaydi. $EYuk$ galvanik elementda tok bo'lmaganda (yoki cheksiz kichik bo'lganda) o'lchanishi kerak. Bu sharoitda galvanik element bilan akkumulyatorning yoki yordamchi batareyaning ($EYuk$ galvanik elementnikidan katta bo'lishi kerak) bir xil qutblari ulanadi va shu tufayli galvanik elementda hosil bo'layotgan elektr toki akkumulyatorning qarama-qarshi yo'nalgan toki bilan kompensasiyalanadi. Galvanik elementning $EYuk$ ni kompensasiya usuli bilan aniqlashda Vestonning normal elementi qo'llaniladi. Bu elementning $EYuk$ o'zgarmas qiymatga ega bo'lganligi sababli, xalqaro etalon sifatida qabul qilingan. Veston elementida katod vazifasini (manfiy qutb) kadmiyning toyingan 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 toyingan eritmasi bajaradi (eritma Hg_2SO_4 ga nisbatan ham toyingan bo'ladi). Kadmiyli elementning zanjiri quyidagicha yoziladi:



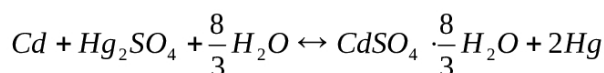
yoki to'liq ko'rinishda



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



yoki to'liq holda reaksiyani qoyidagicha yozish mumkin:



Veston elementining 20°S dagi $E_{\text{Yuk}} = 1,0180 \text{ V}$ ga teng.

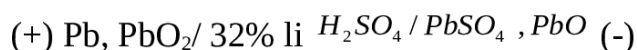
Ushbu element E_{Yuk} ning haroratga bog'liqligini $E_N = 1,0180 - 4,06 \cdot 10^{-5}(t - 20)$ tenglama orqali ifodalash mumkin, bu yerda $t - ^\circ C$ lardagi harorat. Veston elementi tashish sodir bo'lmaydigan elementga misol bo'ladi.

Akkumulyatorlar

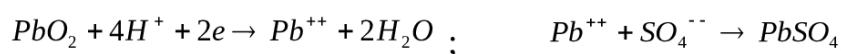
Agar elektrokimyoviy elementga elektr toki yuborilsa, uning ichida kimyoviy o'zgarish yuz berib, elektr energiyasi kimyoviy energiyaga aylanadi. So'ngra bu element elektrodleri sim bilan tutashtirilsa, yig'ilgan kimyoviy energiya hisobiga elektr energiyasi hosil bo'ladi, ya'ni kimyoviy energiya elektr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

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

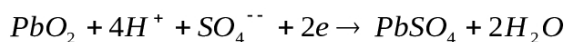
Hozir amalda ikki xil – kislotali (qo'rg'oshinli) va ishqorli akkumulyatorlar ko'p tarqalgan. Kislotali akkumulyator ikki qo'rg'oshin elektroddan iborat. Bu elektordlarning biri qo'rg'oshin (IV)-oksid bilan qoplangan bo'ladi. Elektrolit sifatida sulfat kislotaning 32 foizli eritmasi (zichligi taxminan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

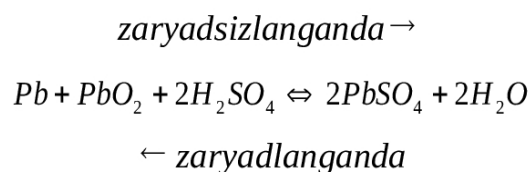
$$\pi_1 = \pi_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Pb^{2+}}}{a_{Pb^{4+}}}$$

bo'ladi.

Manfiy qutbda: $Pb \rightarrow Pb^{++} + 2e$; $Pb^{++} + SO_4^{--} \rightarrow PbSO_4$ jarayonlari boradi yoki umumiy ko'rinishda $Pb + SO_4^{--} \rightarrow PbSO_4 + 2e$. Demak manfiy elektrodda hosil

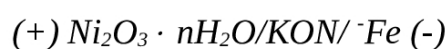
bo'lgan potensial: $\pi_2 = \pi_0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{2+}}$ bo'ladi. Elektrodlardagi reaksiyalar bir-biriga qo'shilsa, akkumulyatorda borgan umumiy reaksiya chiqadi.

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

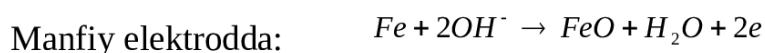


Kislotali akkumulyatorning elektr yurituvchi kuchi $E = \pi_1 + \pi_2 = 2,02B$ bo'ladi. Bu qiymatni yuqoridagi π_1 va π_2 ning tenglamalaridan hisoblab topish mumkin.

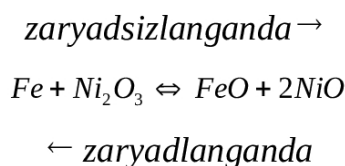
Ishqorli akkumulyator nikel oksid (musbat) va temir (manfiy) elektrodlardan iborat. Elektrolit sifatida oyuvchi kaliyning toyingan eritmasi ishlatiladi. Bu elementning zanjiri quyidagicha ifodalanadi:



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 potensiallar farqi maksimal qiymatga ega bo'ladi va u galvanik elementning elektr yurituvchi kuchi ($EYuk$) deyiladi. Galvanik elementning bajargan elektr ishi $EYuk$ ni tashib o'tilgan zaryad miqdoriga ko'paytmasiga teng:

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

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 ($F=96493 \text{ Kl}$). 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

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

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 Kiselevada 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 soat)

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

NAZARIY QISM

Elektrod muvozanat eritmadagi ionlarning har qanday konsentratsiyasida (aktivligida) vujudga kelishi mumkin va bu muvozanat o'zining potentsialiga ega bo'ladi. Ikki 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 metalni tushirsak, eritmadagi barcha mis ionlari o'z-o'zidan metall holida ajralib chiqadi.

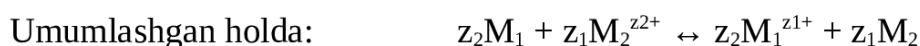
SEMINAR TOPSHIRIQLARI

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



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

Muvozanat qaror topganda:

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

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

va $\lg(a_1^{z_2}/a_2^{z_1}) = \lg K_a = z_1z_2(E_1^\circ - E_2^\circ)/0,05916 \quad (2)$

metall 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**

N _o	Metall	*Standart elektrod potentsial	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 potentsialning ishorasi vodorod elektrodga nisbatan aniqlangan potentsialning qiymatiga teskari olinadi.

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

Jadval

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

Elektrod juftlik	Galvanik zanjirning E _{Yuk}	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

Elektrod juftlik	Galvanik zanjirning EYuk	157-tenglama- dagi zaryad miqdori	lgK _a	K _a
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
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 konsentration zanjirlarning sxemalari.

3-amaliy mashg'ulot. Kimyoviy kinetika va kataliz muammolari (2 soat)

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

NAZARIY QISM

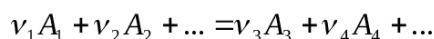
Kimyoviy reaksiyaning tezligi

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 konsentrsiyalari 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 S va S' lar mos ravishda boshlang'ich moddalar va reaksiya mahsuloti konsentrsiyalari.

Yuqorida ta’kidlaganimizdek, bir tomonga yo‘nalayotgan reaksiyani ikki turda tasniflash mumkin: birinchidan, borayotgan reaksiyaning tenglamasi bo‘yicha reaksiya tezligi tenglamasi orqali olingan reaksiya tartibiga ko‘ra; ikkinchidan, reaksiyaning molekulyarligi, ya’ni ayni reaksiyada ishtirok etayotgan zarrachalarning soniga ko‘ra. Reaksiyaning tartibi deb, yuqorida ta’kidlaganimizdek, reaksiyaning kinetik tenglamasidagi daraja ko‘rsatichlari yig‘indisiga aytiladi. Masalan, quyidagicha reaksiya sodir bo‘layapti desak:



bunda to‘g‘ri reaksiya tezligining $V = k C_{A_1}^{\nu_1} C_{A_2}^{\nu_2} \dots$ kinetik tenglamasi bo‘yicha reaksiya tartibi $(\nu_1 + \nu_2 + \dots)$ yig‘indi orqali ifodalanadi.

Reaksiyaning tartibi va molekulyarligi ko‘pchilik hollarda 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:

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

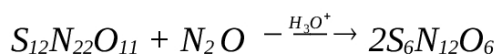
bunda k – reaksiya tezligi doimiysi (reaksiyaga kirishayotgan moddalar konsentrasiyalari birga teng bo‘lgandagi reaksiya tezligi). Uning o‘lchov birligi $[k] = [s]^{1-n} [t]^{-1}$.

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 ($\nu_1, \nu_2 \dots$) butun sonlardan tashqari kasr sonlardan ham iborat bo'lishi mumkin.

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

Reaksiya davomida bitta yoki bir 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:

$$V = k [S_{12}N_{22}O_{11}] [N_2O] / [N_3O^+]$$

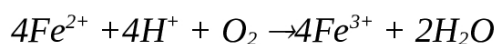
Tenglamadan ko'rinib turibdiki, ayni reaksiyani uchinchi tartibli reaksiya deyish mumkin edi. Aslida esa reaksiya aralashmadagi suvning miqdori erituvchi sifatida ortiqcha ekanligi va gidroksoniy ioni katalizator sifatida o'zgarmas miqdorga ega bo'lganligi sababli, reaksiya tezligini

$$V = k [S_{12}N_{22}O_{11}]$$

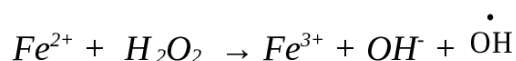
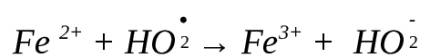
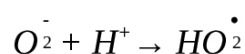
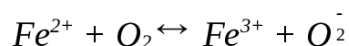
ko'rinishda yozish kifoya qiladi. Natijada yuqoridagi reaksiya birinchi tartibli reaksiya ekanligini ko'ramiz.

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

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



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



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

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

1) $A \rightarrow L$ – monomolekulyar reaksiyalar

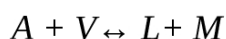
2) $A + V \rightarrow L$; $2A \rightarrow L$ – bimolekulyar reaksiyalar;

3) $A + V + S \rightarrow L$; $2A + V \rightarrow L$; $3A \rightarrow L$ – 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



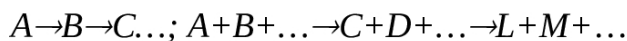
Bu turdagi reaksiyalar sodir bo‘layotganda reaksiyalardan biri o‘z-o‘zicha boradi va uning mahsulotlaridan biri ikkinchi reaksiyaning sodir bo‘lishiga sababchi bo‘ladi. Masalan, bizning misolimizdagi (a) reaksiyada hosil bo‘lgan L moddasi (b) reaksiyaning sodir bo‘lishiga yordam beradi. Odatda, ikkala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



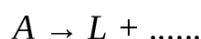
Umuman, formal kinetikaning vazifasi reaksiyada ishtirok etayotgan moddalar konsentrasiyasining vaqt birligi ichida o'zgarishini o'rganish orqali har qanday sharoitda reaksiya doimiysini hisoblash imkonini beruvchi tenglamalarni ishlab chiqishga qaratilgan. Buning uchun o'rganilayotgan reaksiya tartibini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

$$C_0 = \frac{a}{V} \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_A^0} + k_2 t \quad C = \frac{(a-x)}{V} \frac{(a-x)}{V} \quad \text{va} \quad \frac{dC}{dt} = - \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} \frac{dc}{dt}$$

boʻladi, bunda C_0 va S lar dastlabki moddaning boshlangʻich 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 soʻng olingan moddaning miqdori dastlabki modda hajmiga bogʻliq boʻlmaganligi sababli, yuqoridagi tenglamaga hajm kiritilgan emas. Agarda (3) ni quyidagicha yozsak

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

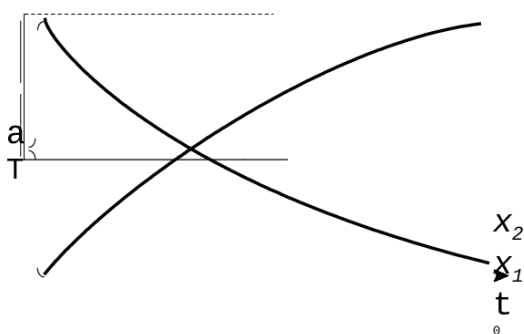
va uni 0 dan x va 0 dan t oraliqlarida integrallasak

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

hosil boʻladi. (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 oʻlchov birligi $[k_1] = [S]^{1-n} [t]^{-1}$ dan $n=1$ boʻlganda $[k_1] = [t]^{-1}$ boʻladi. Shuning uchun birinchi tartibli reaksiya tezlik doimiysi konsentrasiyani ifodalash oʻlchov birligiga bogʻliq boʻlmaydi. Agarda reaksiyaga kirishayotgan moddalar konsentrasiyasining oʻzgarishini x_1 bilan, hosil boʻlayotgan moddalar konsentrasiyasining oʻzgarishini x_2 bilan belgilasak,



12-rasm. Dastlabki modda x_1 va reaksiya mahsuloti x_2 konsentrasiyalari oʻzgarishining vaqtga bogʻliqligi.

reaksiya uchun olingan dastlabki moddalar miqdori a ning vaqt t ga bogʻliqligi 12-rasmga koʻrsatilgan.

Sodir boʻlayotgan reaksiyalarni oʻrganishda reaksiyaning yarim yemirilish vaqti $t_{1/2}$ dan foydalaniladi. Bu vaqt reaksiya uchun olingan modda miqdorining yarmi sarflangan vaqt bilan

o'lchanadi.

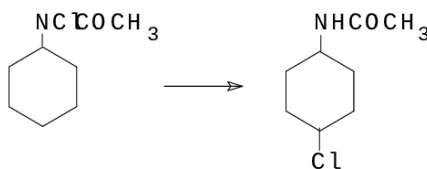
Shunga muvofiq, (5) tenglamadan $x = \frac{a}{2}$, $t = t_{1/2}$ ekanligini hisobga olsak

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

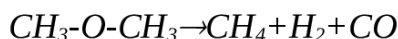
bo'ladi va ko'rinib turibdiki, reaksiyaning yarim yemirilish vaqti faqat muvozanat doimiysiga bog'liq bo'lib, reaksiya uchun olingan moddaning boshlang'ich konsentrasiyasiga bog'liq emas ekan.

Birinchi tartibli reaksiyalarga quyidagilarni ko'rsatish mumkin:

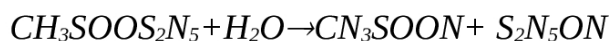
1. Asetoxloranilinni paraxlorasetoanilidga izomerlanish reaksiyasi



2. Ikkimetil efirining parchalanishi

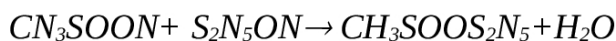
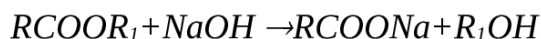


3. Murakkab efirning suyultirilgan eritmadagi gidrolizi

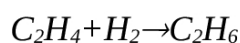
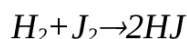


Bu reaksiyada suvning miqdori ko'p bo'lganligi sababli, uning konsentrasiyasi o'zgarmay qoladi deb hisoblanadi. Shuning uchun ham, bu kabi reaksiyalarni "pseudomonomolekulyar" reaksiyalar, deb ataladi.

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 $A+V \rightarrow L+M$ sxematik reaksiya tenglamasi orqali ifodallasak va dastlabki vaqtdagi ($t=0$) A va V moddalarining konsentrasiyalarini mos ravishda a va v deb olsak, t vaqt o'tgandagi konsentrasiyalarini $(a-x)$ va $(v-x)$ deb olsak, (2) tengligini quyidagicha yozish mumkin:

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

(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 ($a=v$), (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, (12 176) dan

$$t_{1/2} = \frac{1}{ak_2} \quad (13)$$

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 $k_1 t = b k_2 t$ yoki $k_1 = b k_2$ ekanligini ko'rish mumkin. Demak, bu turdagi reaksiyalarni birinchi tartibli reaksiyalarga taqqoslash mumkin ekan.

Uchinchi tartibli reaksiyalar. Uchinchi tartibli reaksiyalar uchun dastlabki moddalar 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,

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

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 $a \neq b \neq c$,

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

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:



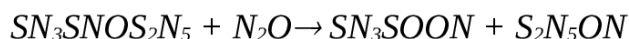
Umuman olganda, o'zaro ta'sirlashayotgan moddalar miqdorlari bir xil bo'lgan hol uchun n -tartibli reaksiyaning tezlik doimiysini yuqorida qilingan hisoblashlar asosida quyidagicha ifodalash mumkin:

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

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 nolinch tartibli bo'ladi. Masalan, yuqorida keltirilgan efirni suvda gidrolizlanishi:

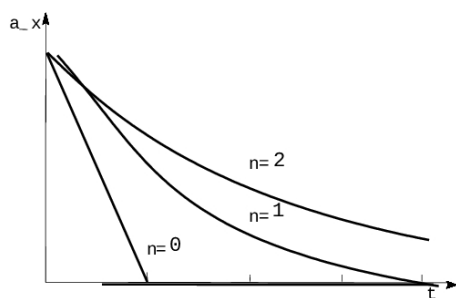


reaksiyasida efirning miqdori ortiqcha olinsa, reaksiya natijasida sarflanayotgan efir o'rni efir qatlamidan uzluksiz to'ldirilib borilganligi sababli, uning konsentratsiyasi doimiyligicha qoladi. Natijada reaksiya tezligi o'zgarmaydi va bu kabi reaksiya nolinch tartibga ega bo'ladi. Nolinch tartibli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

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

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

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



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

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

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

iborat.

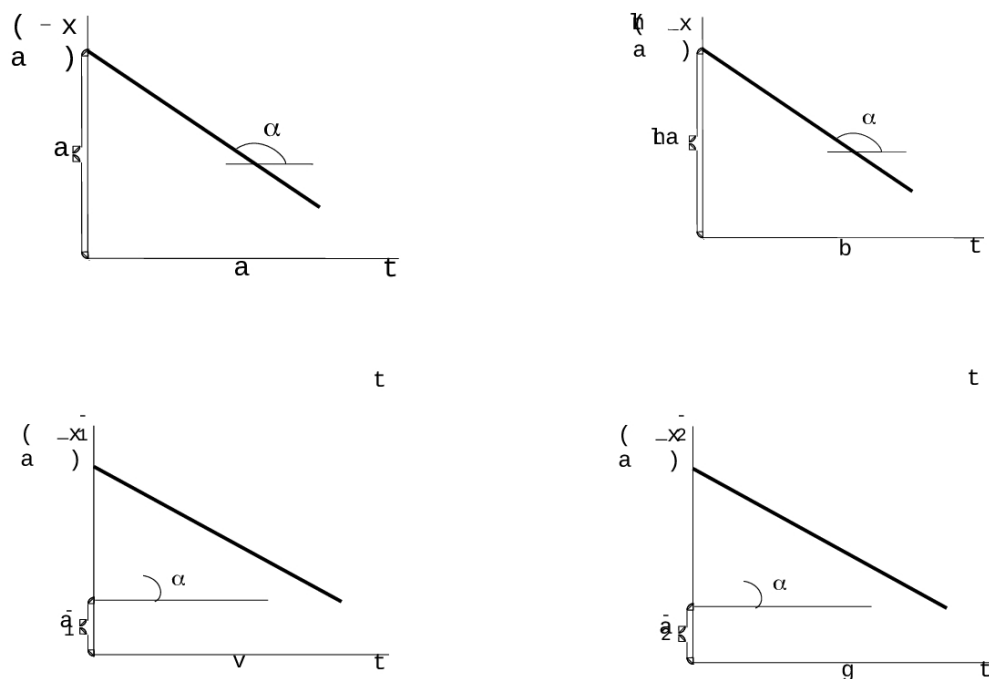
$n = 1$ va $n = 2$ bo'lganda bu bog'liqlik egri ko'rinishiga ega. Yuqorida keltirgan misolimizdan tashqari ko'pchilik radioaktiv parchalanish reaksiyalari ham nolinch tartibli reaksiyalarga kiradi.

Reaksiya tartibini aniqlash usullari

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

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

O'rniga qo'yish usulining ikkinchi turi grafik usuli bo'lib, bunda 0 dan 3-tartibgacha bo'lgan reaksiyalar uchun mos ravishda $(a-x)$, $\ln(a-x)$, $(a-x)^{-1}$ va



14-rasm. Reaksiya tartibini grafik usulida aniqlash

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

$(a-x)^{-2}$ kattaliklarni vaqtga bog'liqlik chizmalari tuziladi. 14-rasmda ko'rsatilganidek, bog'liqlik to'g'ri chiziqdan iborat bo'lsa, ayni reaksiya shu tartibga mos kelishini ko'rsatadi. a, b, v va g rasmlarning ordinata o'qidagi $a, \ln a, a^{-1}$ va a^{-2} kesmalar mos ravishda dastlabki modda miqdorlariga to'g'ri keladi. To'g'ri chiziqlarning og'ish burchaklaridan muvozanat doimiysini topish mumkin, ya'ni $n = 0$ va $n = 1$ bo'lganda $-tg\alpha = k_0$ 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,

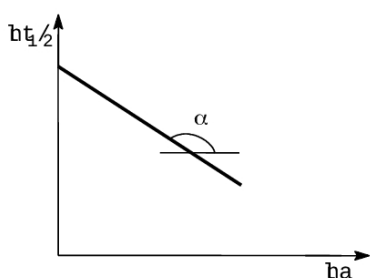
$$(t_{1/2})_1 a_1^{n-1} = (t_{1/2})_2 a_2^{n-1} = \dots = (t_{1/2})_i a_i^{n-1} \quad (26)$$

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 $\tan \alpha = 1-n$ 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:

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

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 $nA+mB\rightarrow S$ ko‘rinishda sodir bo‘layotgan bo‘lsa, reaksiyaning boshlang‘ich tezligi V_o (1) va (2) larga asosan quyidagicha yoziladi:

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

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 V modda miqdorining o‘zgarishi o‘rganiladi. Agar o‘tkazilgan turli tajribalarda V modda miqdori o‘zgarmas bo‘lsa, (30) ni quyidagicha yoziladi:

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

Boshlang‘ich reaksiya davomida A moddaning miqdori doimiy saqlanib V 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 (V 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,

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

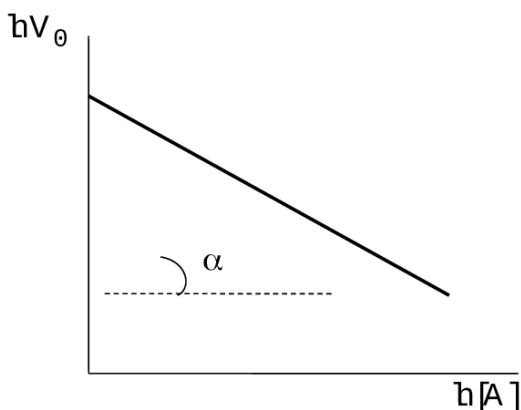
hosil bo‘ladi.

(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 V moddaning miqdori orqali ham topish mumkin:

$$m = \frac{\ln V_0^{(1)} - \ln V_0^{(2)}}{\ln [B_0^{(2)}] - \ln [B_0^{(1)}]} \quad (37)$$



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

A va V 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.

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-Arrenius 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 $K_s = k_1/k_2$ 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:

$$k = e^{-E_A/RT+C} = e^C \cdot e^{-E_A/RT+C} = 10^{0,4343 \cdot C} \cdot e^{-E_A/RT} \quad k = e^{-E_A/RT+C} \quad (44)$$

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:

$$A = 10^{0,4343 \cdot S} \quad (45)$$

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

$$k = Ae^{-E_A/RT} \quad k = A e^{-E_A/RT}$$

$$(46)$$

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

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

bu erda: $V = -E_A/R$; $S = \ln A$

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

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

(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 E_a ni hisoblash mumkin:

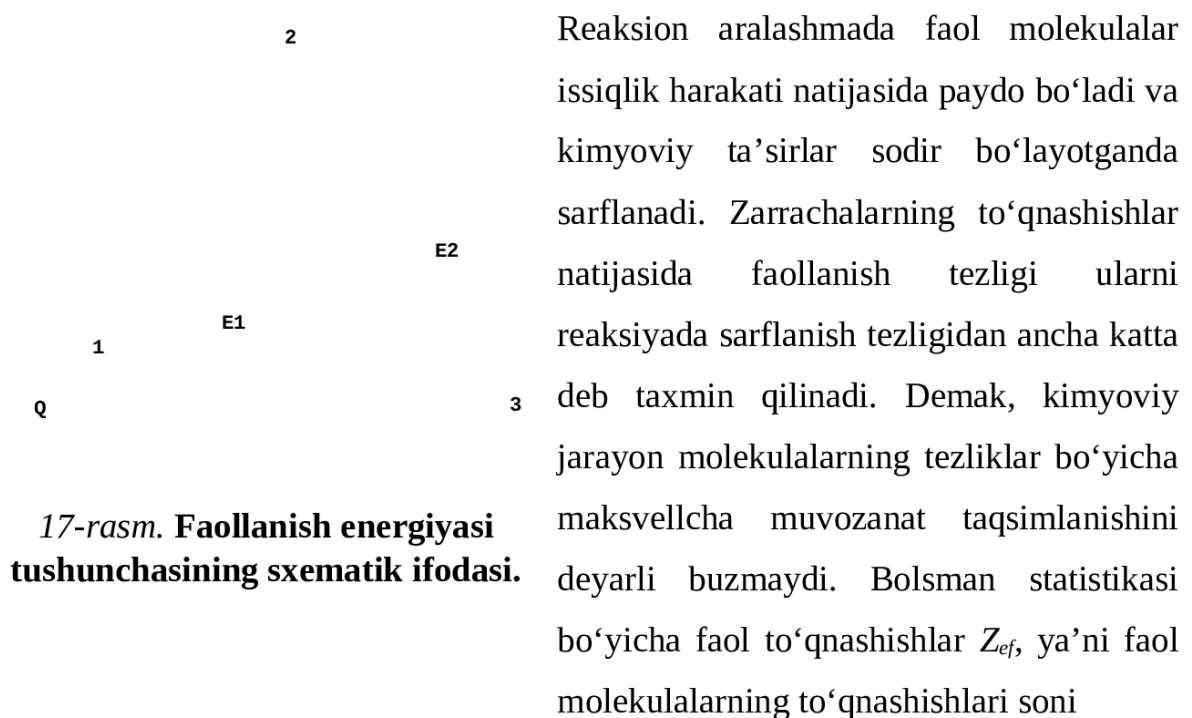
$$\ln k_2/k_1 = E_A/2,303R \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (50)$$

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

Faol to'qnashishlar nazariyasi. Kimyoviy kinetika nazariyalari kimyoviy reaksiyaning elementar akti sodir bo'lishining zarur sharti reaksiyada qatnashayotgan zarrachalarning o'zaro to'qnashishlari haqidagi tasavvurlarga

asoslangan. Agar ushbu shart bajarilsa va yetarli bo'lsa, ya'ni har bir to'qnashish elementar akt keltirib chiqarsa, u holda reaksiya tezligini gazlarning kinetik nazariyasidan hisoblab chiqarsa bo'ladi. Ammo gazlarning kinetik nazariyasiga asoslanib hisoblangan reaksiyalarning tezligi tajribada topilganlaridan juda ko'p tartiblarga ortiqdir. Bunday natija molekulalarning ayrim to'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 molekulalarning hammasi emas, balki faqat o'rtacha energiyadan ko'proq energiyaga ega bo'lganlarigina reaksiyaga kirishadi, deb taxmin qildi. Bunday molekulalar faol molekulalar deb ataldi, ushbu qarashlarga asoslanib rivojlantirilgan nazariya esa, faol to'qnashishlar nazariyasi deb ataldi. Ushbu nazariyaga asosan, to'qnashayotgan molekulalarning og'irlik markazlarini birlashtiruvchi to'g'ri chiziq bo'yicha kinetik 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 molekulalaridagi bog'larni uzish zarurligi va bunga ma'lum energiya sarflash talab qilinishi bilan Arrenius tasavvurlarini oson asoslash mumkin. Shunday qilib, kimyoviy jarayonda ma'lum energetik to'siqni yengish talab qilinadi. Ushbu fikrlar 17-rasmda tasvirlangan: ekzotermik reaksiyaning boshlang'ich moddalari (1) va mahsulotlari (3) energiya sathlari hamda boshlang'ich moddalar orasida reaksiyaning elementar akti boradigan minimal energiya sathi (2) sxematik ravishda keltirilgan. YE_1 va YE_2 kattaliklar to'g'ri va teskari reaksiyalarning faollanish energiyalarini tavsiflaydi: $Q = YE_1 - YE_2$.



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

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

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

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 r 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 VD molekula orasidagi $A + VD \rightarrow \rightarrow AV + D$ reaksiya misolida tushuntiramiz. A atomi VD molekulaga V va D atomlarning yadrolarini birlashtirib turuvchi to'g'ri chiziq bo'yicha yaqinlashadi, chunki bunday yaqinlashish energetik jihatdan eng yutuqli bo'lib, minimal energiya

talab qilinadi. Zarrachalar yaqinlashishi bilan V va D atomlari orasidagi bog' kuchsizlanib, A va V atomlar orasida esa yangi bog' shakllanib boradi va shunga mos ravishda barcha sistemaning potentsial energiyasi ham o'zgaradi. Natijada sistemaning alohida bir holati – o'tar holat vujudga keladi. O'tar holatda VD molekulasidagi bog'lar yetarli darajada kuchsizlangan va A va V atomlar orasida yangi bog' o'zini namoyon qilayotgan bo'ladi. Demak o'tar holatda uchchala atom ham o'zaro bog'langan bo'lib, 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 ilgarilanma harakat erkinlik darajalari soni barqaror molekulalarga qaraganda ko'proq bo'ladi, chunki u reaksiya yo'li bo'yicha harakatlanadi.

Ushbu mulohazalar kvant-kimyoviy hisoblar bilan tasdiqlangan va reaksiyaning elementar aktini amalga oshirish uchun potentsial 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 solishti-rishning 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 proporsionalligidadir. 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 strukturasiga bog'liq. Ionning tarkibi qanchalik murakkab bo'lsa, bir xil sharoitlarda uning katalitik ta'siri shunchalik yuqori bo'ladi. Murakkab zarrachalarda erkinlik darajalari soni katta bo'lganligi sababli, ular reaksiyaning elementar akti davomida ajralayotgan energiyani o'ziga yig'ib olishi mumkin. Ushbu energiya keyinchalik ta'sirlashayotgan moddalarni faollashtirish uchun ishlatiladi. Bunday jarayonni katalizator yordamida energiyani "rekuperasiya"lash deyiladi va u fermentativ katalizga tegishlidir. O'zining kimyoviy tuzilishi bo'yicha fermentlar (enzimlar), oqsillar yoki oqsillarning kichik molekulali birikmalar bilan komplekslaridir. Ko'p fermentlarda oqsillar tashuvchi vazifasini bajaradi, ular bilan bog'langan prostetik guruh esa katalitik faollikka ega bo'ladi.

Fermentlarning ta'sir mexanizmi ferment-substrat oraliq birikmaning hosil bo'lishi bilan bog'liq bo'lib, keyinchalik u mahsulotga aylanadi, ferment esa o'zgarmas ko'rinishda qoladi. Fermentlarda oqsildan iborat tashuvchining mavjudligi fermentativ katalizning qator o'ziga xosliklarini keltirib chiqaradi. Ulardan eng ahamiyatlisi fermentlarning katalitik ta'siri haroratning va muhit kislotaliligining kichik oralig'idagina namoyon bo'lishidadir. Fermentlarning eng yuqori faolligi $40-50^{\circ}\text{C}$ haroratlar oralig'ida yotadi. 40°C dan past haroratlarda fermentlarning faolligi keskin kamayadi, 0°C ga yaqin haroratlarda fermentativ jarayonlar deyarli to'xtaydi. Fermentlar faolligining xuddi shunday keskin kamayishi 50°C dan yuqori haroratlarda ham kuzatiladi, buning sababi harorat optimal sharoitlardan chetlashganda oqsildan iborat tashuvchi strukturasining o'zgarishidir. Har bir ferment eritma pHning ma'lum oralig'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:

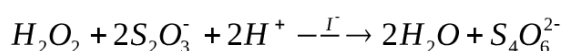


Shu reaksiya katalizator ishtirokida quyidagicha amalga oshadi:

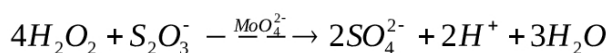


bunda K – katalizator. (b) va (v) reaksiyalarning tezligi (a) reaksiyasining tezligidan katta bo'ladi. Bu farq, asosan, ishtirok etayotgan katalizatorning faolligiga bog'liq.

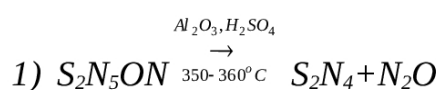
Katalizatorlarda tanlovchanlik (selektivlik) mavjud bo'lib, biror reaksiyani tezlatgan katalizator boshqa reaksiyaga ta'sir etmasligi mumkin yoki tezligi past bo'ladi. Agarda biror reaksiyaning tezligiga bir necha katalizator ta'sir eta olsa, bu ta'sirlanish turli usulda bo'lishi mumkin. Masalan, tiosulfatning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

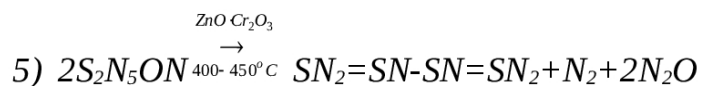
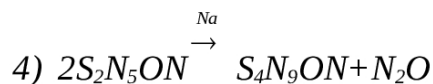
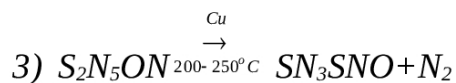
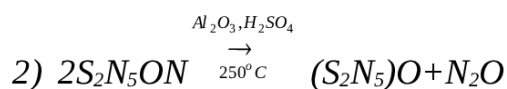


Agarda shu reaksiyani yod ioni o'rniga molibdat kislota ishtirokida olib borilsa, sulfat hosil bo'ladi:



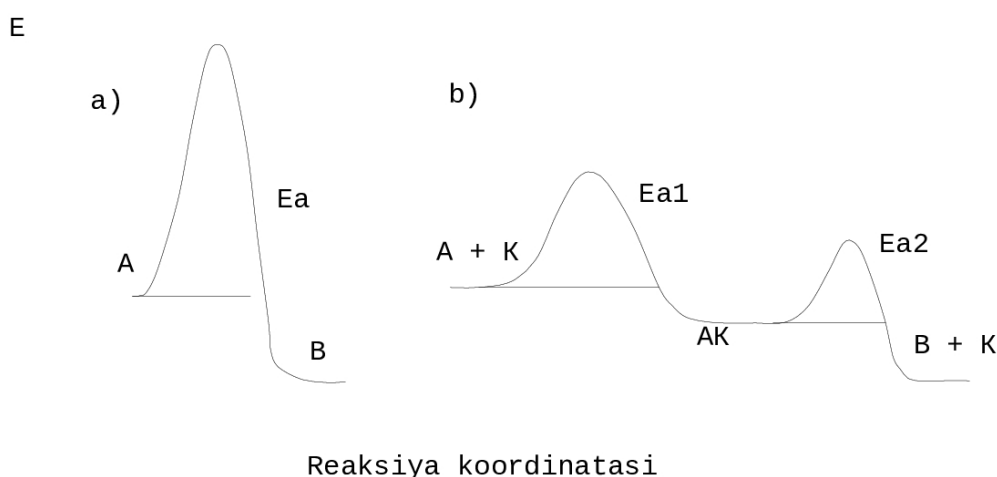
Reaksiya sharoiti va katalizator turini o'zgartirish orqali etil spirtidan turli mahsulotlar olish mumkin:





Katalizatorlar yordamida boradigan reaksiyalar tezliklarining oshishi, asosan, reaksiya uchun olingan moddalar faollanish energiyalarining kamayishi bilan bog'liq. Masalan, katalizatorsiz sodir bo'ladigan reaksiyalarda, o'rtacha 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 $A \rightarrow V$ reaksiyaning faollashish energiyasi YE (a) katalizator ishtirokida borayotgan $A +$

$K \rightarrow AK$ (K –katalizator) va $AK \rightarrow V+K$ reaksiyalarining faollanish energiyalari YE_1 va YE_2 (b) larning yig'indisidan katta ($YE > YE_1 + YE_2$) bo'lganligi sababli, (a) reaksiyaga qaraganda (b) reaksiyaning tezligi yuqori bo'ladi. Agarda katalizator

ishtirokidagi reaksiya uchun $YE_1 = YE_2$ deb qaralsa, $\frac{1}{2} YE = YE_1 = YE_2$ ekanligini ko'rish mumkin. (a) reaksiya uchun reaksiyaning tezlik doimiysi

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

tenglama 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, $A \approx A_1$ 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

Adsorбилanish nazariyalari. Oraliq birikmalar nazariyasi. Geterogen katalitik jarayonning zarur sharti ta'sirlashayotgan moddalardan hech bo'lmasa bittasining adsorбилanishidir. Shuning uchun reaksiyani katalitik tezlashishining sababi adsorбилanish deb taxmin qilindi. Adsorбилanish 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, xlorlash jarayonlarining katalizatorlari bo'lib ayrim metallarning xloridlari ($AlCl_3$, $FeCl_3$ va boshqalar) xizmat qilishi mumkin.

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

Katalizning multiplet nazariyasi. Birinchi bor Zelinskiy tomonidan 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 molekulalari bitta atomda emas, balki birdaniga multiplet tarkibiga kiruvchi bir nechta atomda adsorбилanadi. Bunda ta'sirlashayotgan moddalar molekulalaridagi valent bog'lar deformasiyalanadi va ta'sirlashayotgan sirt bilan kimyoviy sorбилangan multiplet kompleks hosil bo'ladi. Uning parchalanishi reaksiya mahsulotlari hosil bo'lishiga olib keladi.

Multiplet adsorбилanish faqat katalizator kristall panjarasining qo'shni atomlari orasidagi masofa ta'sirlashayotgan moddalar molekulasining uzunligiga mos kelgandagina hosil bo'lishi mumkin (geometrik mos kelish prinsipi). Faqat shu holdagina molekula multipletdagi ikkita qo'shni atomlarga kimyoviy sorбилanishi va natijada undagi kimyoviy bog'ning deformasiyalanishiga 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 adsorбилanishi kerak. Molekulaning indeks guruhi deyiladigan ushbu qismi multipletdagi atomlarning shakliga va ular orasidagi masofaga geometrik jihatdan mos kelishi kerak.

Multipletning strukturasiga bog‘liq ravishda bitta molekulaning o‘zi turlicha adsorбилanishi 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 adsorбилanuvchi katalizatorlar deb nom olgan katalizatorlarning xossalarini o‘rganish natijasida vujudga kelgan. Inert tashuvchining sirti kam miqdorda qoplanganda, ushbu komponent alohida atomlar ko‘rinishida joylashishi mumkin (amorf faza sifatida). Bunday adsorбилanuvchi 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. Adsorбилanuvchi 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 sohalarning 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 adsorbanuvchi 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 adsorbanish 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 adsorбилanganda molekulalar ionlanishi mumkin. Kislorod metallning sirt qavatidagi ozod elektronini tortib, O^- ioniga aylanadi, metallning o'zi musbat zaryadlanib qoladi va adsorбилanayotgan vodorod molekulalaridan elektronni tortib oladi. Ko'rsatilgan jarayonlarda katalizator elektronlarning donori yoki akseptori bo'lib xizmat qiladi. Uning sirtida adsorбилangan zarrachalar ionlanadi. Sirt bo'yicha migrasiyalanib, qarama-qarshi zaryadlangan ionlar bir-biri bilan oson ta'sirlashadi. Ma'lumki, bunday jarayonlarning faollanish energiyasi katta emas.

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

Katalizning zanjir nazariyalari. Geterogen katalitik reaksiya-larning zanjir mexanizmi haqidagi nazariyani Semenov va Voyevodskiylar taklif qilgan. Ularning fikricha, qattiq jismning sirti doimo moyil-likning erkin birliklariga ega va shuning uchun unga poliradikal kabi qarash mumkin. Radikallar, odatda, juda katta reaksiya qobiliyatga ega va kimyoviy o'zgarishlarda regenerasiyalanishi mumkin. Geterogen katalitik jarayon sirt qavatda yassi zanjirlarning paydo bo'lishi orqali ketishi mumkin. Valent to'yingan molekula katalizator sirtidagi erkin valentlik bilan ta'sirlashib, radikalga aylanadi va u boshqa adsorбилangan 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 adsorбилangan molekulalarni qo'shimcha faollantirishga ketadi. Shunday qilib, boshlang'ich katalitik akt keyingi aktning amalga oshishini osonlashtiradi. Energiyaning bunday rekuperasiyasi sirtida ortiqcha energiyaga ega bo'lgan nomuvozanat strukturalarning hosil bo'lishi bilan bog'liq. Yuqorida ta'kidlaganimizdek, bunday jarayon ko'proq fermentativ katalizga tegishlidir. Katalizatorning energiyani vaqtinchalik akkumulyasiya qilishi natijasida kimyoviy reaksiya davomida uning sirtida faol markazlar soni ortadi. Oraliq mahsulotning hosil bo'lishi va parchalanishi reaksiyalariga nisbatan summar katalitik reaksiyaning tezroq borishini xuddi shu jarayonlar bilan tushuntirish mumkin.

Nihoyat, geterogen katalitik zanjir reaksiyalar borishining yana bir mexanizmi Polyakov tomonidan ko'rsatilgan bo'lib, u katalizator sirtida ozod radikallarning paydo bo'lishi bilan bog'liq. Ozod radikallar reaksiya hajm bo'yicha tarqalib, unda sekin-asta so'nib boruvchi gomogen zanjir reaksiyani keltirib chiqaradi. Geterogen-gomogen deb ataluvchi bunday reaksiyalarda katalizator faqat ozod radikallarni yetkazib beradi, jarayonning o'zi esa gomogen ravishda boradi. Katalitik jarayonlarning geterogen-gomogen mexanizmi ko'p hollarda 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:

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

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

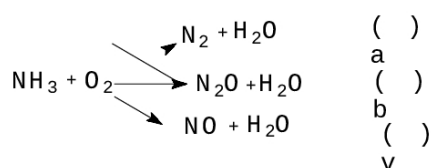
Katalizatorlarni o'zaro taqqoslashda ularning solishtirma faolli-gidan foydalaniladi. Gomogen katalizda sirt faolligi o'rniga kata-lizatorning konsentrasiya birligi orqali ifodalangan reaksiya tezligi qo'llanilsa, geterogen katalizda berilgan haroratda katalizator sirt birligiga mos keluvchi reaksiya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

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

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:



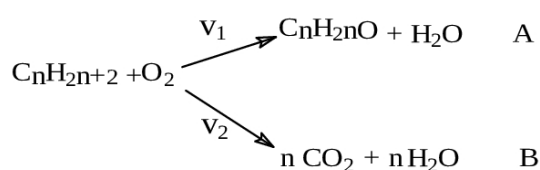
Agarda shu jarayon platina ishtirokida olib borilsa, faqat (v) reaksiya sodir bo‘ladi. Qolgan reaksiyalar ayni sharoitda sodir bo‘lmaydi.

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.

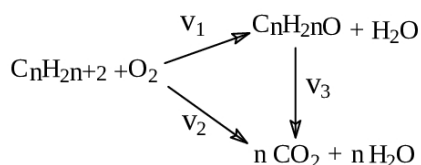
Selektivlikni aniqlashning ikkinchi usuli asosiy mahsulot hosil bo‘layotgan reaksiya tezligini asosiy va qo‘shimcha mahsulotlar hosil bo‘lish reaksiya tezliklari yg‘indisiga nisbati bilan o‘lchanadi. Masalan, quyidagi sxematik reaksiyalarni olaylik:



bunda: A – asosiy mahsulot, V – 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 $V_K(m^3)$ katalizator 1 soat davomida $M_m(kg)$ yoki $V_M(m^3)$ 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.

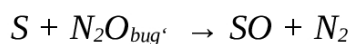
Fizikaviy ingibirlanishga katalizator g'ovaklarini berkilib qolishi, solishtirma sirt yoki faza solishtirma faolligining kamayishi (masalan, katalizator sirtiga qoplangan modda miqdorining kamayishi va kuyishi) kiradi.

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

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



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



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

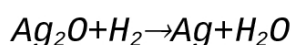
TOPSHIRIQLAR

Katalizatorlarni tayyorlash

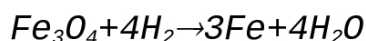
Gomogen katalizda ishlatiladigan katalizatorlar maxsus usullar bilan tayyorlanmaydi. Geterogen katalizda qo'llaniladigan katalizatorlar maxsus tayyorlanadi. Bunda ularning fizikaviy va kimyoviy xossalari, tannarxi va mahalliy xomashyoligi kabi omillar e'tiborga olinadi. Katalizatorlarning faolligi, selektivligi,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



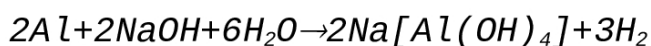
2. Ammiak sintezida ishlatiladigan temir katalizatorini olish uchun yuqori harorat va bosimda Fe_3O_4 dan tabletka tayyorlanadi va u qaytariladi:



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 qaytmaz bo'lishi mumkin.

Qaytar zaharlanishda zahar molekulasini 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, CO₂, spirt va suv bug'laridan qaytar zaharlanadi.

Qaytmaz zaharlanishda zahar molekulasini barqaror sirt birikmalari hosil qiladi va natijada desorbsiyalanmaydi. Bunda katalizator faolligini tiklash uchun sirtida hosil bo'lgan birikmalar parchalanishi kerak.

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

1. Reaksiyaning tartibi deb qanday kattaliklarga aytiladi va u qanday qiymatlarga ega bo'ladi?
2. Reaksiyaning molekulyarligi va ular qanday turdagi reaksiyalar uchun qo'llaniladi?
3. Reaksiya molekulyarligi qanday qiymatlarga ega bo'ladi?
4. Reaksiya tartibini aniqlashning qanday integral usullari bor?
5. Reaksiya tartibini aniqlashning differensial usullari qanday usullar?
6. $\lg K$ ning T^{-1} ga bog'liqlik chizmasi qanday ko'rinishga ega?
7. Tezlik doimiysining o'lchami qanday va u qanday kattaliklarga bog'liq?
8. Birinchi tartibli reaksiyaning tezlik doimiysi tenglamasini yozing.
9. Birinchi va ikkinchi tartibli reaksiyalar o'lchamlarini ko'rsating.
10. Kimyoviy reaksiyaning tezlik doimiysiga quyidagi omillarning qaysilari ta'sir etadi: reaksiyaning tabiati, moddalar konsentratsiyasi, katalizator ishtiroki, eritmaning tabiati, bosim va harorat.
11. Harorat 235 dan 305K gacha ko'tarilsa, reaksiya tezligi ikki marta ortadigan reaksiyaning faollanish energiyasini hisoblang.

12. Reaksiya tezligi logarifmining teskari harorat bilan bog'liqlik grafigi qanday ko'rinishga ega bo'ladi?
13. Reaksiyaning tajribaviy faollanish energiyasi nima?
14. Agar $293K$ da reaksiya 2 soat davom etsa, shu reaksiya 15 minutda tugashi uchun, Vant-Goff qoidasiga ko'ra, harorat nechaga teng bo'lishi kerak? Reaksiyaning harorat koeffitsiyenti 3 ga teng.
15. Birinchi reaksiyaning faollanish energiyasi ikkinchi reaksiya-nikidan katta. T_1 haroratda bu reaksiyalarning tezlik doimiylari teng. Agar $T_2 > T_1$ bo'lsa, T_2 haroratda reaksiyalarning tezlik doimiylari nisbati qanday bo'ladi?
16. Faollanish energiyasini hisoblash uchun qanday tajribaviy qiy-matlar kerak?
17. Zanjir reaksiyalar va ularning turlari.
18. Zanjir reaksiyalarning tezligi va tezlik tenglamasi.
19. Tarmoqlangan zanjir reaksiyalarda faol markazning hosil bo'lish miqdori nimaga bog'liq?
20. Tarmoqlangan zanjir reaksiyalari.
21. Fotokimyoviy reaksiyalarning turlarini ko'rsating.
22. Fotokimyoviy reaksiyalarda muhit qatlamiga tushayotgan nur jadalligining reaksiya unumiga bog'liqligi.
23. Fotokimyoviy reaksiyalarning sinflari.
24. Foto qayta guruhlanish reaksiyalari.
25. Fotosensibillanish reaksiyalari.
26. Parallel va konsektiv reaksiyalar.
27. Faollashgan komplekslar nazariyasi.
28. Faol to'qnashuvlar nazariyasi.
29. O'tar holat nazariyasi.
30. Reaksiyalarning absolyut tezliklari nazariyasi.
31. Reaksiyalarning psevdomolekulyarligi va psevdotartibi tushunchalari.
32. Kimyoviy reaksiyalarning kinetik tenglamalari.

33. Reaksiya mexanizmini ifodalovchi kinetik egrilar.
34. Geterogen sistemalardagi reaksiyalar kinetikasining o'ziga 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 konsentrasiyasiga bog'liqmi?
40. Gomogen katalitik reaksiyalarning qanday turlari mavjud?
41. Kislota-asosli gomogen katalitik reaksiyalarning sinflanishini keltiring.
42. Maxsus kislotali katalizda katalizator sifatida qanday moddalar qo'laniladi?
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 rekuperasiyasi.
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 multiplet nazariyasi.
63. Faol ansambllar nazariyasi.
64. Katalizning elektron nazariyasi.
65. Katalizning zanjir nazariyasi.
66. Katalizatorlarga qoyiladigan talablar.
67. Katalizatorning ingibirlanishi va regenerasiyasi.
68. Katalizatorlarni tayyorlash usullari.
69. Promotorlar. Katalizator zaharlari.

4-amaliy mashg'ulot. Statistik termodinamika (2 soat)

1. Entropiya va sistema holatining tartibsizligi

Termodinamikaning ikkinchi qonuni sistemaning qandaydir S xossasi borligini va u issiqlik almashinishi hamda ushbu issiqlik almashi-nishidagi harorat

bilan bog'liqligini ta'kidlaydi:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{III.1})$$

yoki issiqlik almashinishi bo'lmagan holda izolyatsiyalangan sistemalar uchun

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

Ma'lumki, S xossani Klauzius entropiya deb atadi. Yuqoridagi tenglamalar ham Klauzius tomonidan taklif qilingan bo'lib, ikkinchi qonunning matematik

ko‘rinishidir. Ushbu tenglamalar qaytar muvozanat jarayonlar uchun entropiyaning ortishi keltirilgan issiqlikka tengligini va nomuvozanat jarayonlar uchun undan kattaligini ifodalaydi.

Shunday qilib, entropiya bir tarafdin issiqlik almashinishi bilan, ikkinchi tarafdin esa qaytmaslik bilan bog‘liq bo‘lgan xossa. Mana shunda entropiyaning dualistik tabiati ko‘rinadi, bu esa ushbu juda muhim termodinamik funksiyaning fizik ma‘nosini tushinishni qiyinlashtiradi. Xuddi shu dualistik tabiat entropiyani tushinishga ham yordam beradi, ammo Klauziusning klassik nuqtai nazaridan emas, balki keyin rivojlantirilgan molekulyar-statistik nuqtai nazardan.

Entropiyaning dualistik tabiatini materiyaning atom-molekulyar tuzilishi haqidagi tasavvurlardan foydalanib, sistemaning holatini uni tashkil qilgan zarrachalarning harakati yoki holatining tartibsizligi nuqtai nazaridan qarash orqali tushinsa bo‘ladi.

Ideal tartiblangan molekulyar strukturaga toza modda to‘g‘ri tuzilgan kristallining (masalan, qandaydir metallning) absolyut nol haroratdagi namunasi misol bo‘la oladi. Ma‘lumki, bunday kristalda atomlar (yoki molekulalar) kristall panjaraning tugunlarida joylashadi va ular atrofida “nolinchi energiya”da bir xil tebranma harakatlar qiladi. Plank bo‘yicha (termodinamikaning uchinchi qonuni) bunday kristallning entropiyasi nolga tengligini muhokama qilganmiz. Jism issiqlik yutib qiziganda ideal tartiblilik buziladi. Mo‘tadil qizdirilganda tartiblilikning buzilishi turli energiyalarda tebranayotgan zarrachalarning ko‘payishida ifodalanadi. Ammo zarrachalarning panjara tugunlaridagi o‘rtacha holati hamon saqlanib qoladi. Jismning qizdirilishi bilan bog‘liq bo‘lgan tartiblilikning buzilishi yoki

tartibsizlikning ortishi uning entropiyasi ortishiga olib keladi:

$$\Delta S = \int_0^T C \frac{dT}{T}$$

(III.3)

bu yerda S – issiqlik sig‘imi.

Qattiq jism–suyuqlik va suyuqlik–bug‘ fazaviy o‘tishlari kristall strukturaning buzilishi (suyuqlanish) va bug‘lanish jarayonida kuchsiz ta’sirlashuvchi xaotik

harakatlanuvchi zarrachalarning hosil bo'lishi bilan bog'liq bo'lib, bunda izotermik ravishda issiqlik yutilishi va modda entropiyasining keskin ortishi kuzatiladi:

$$\Delta S_{\text{суюқл.}} = \frac{\Delta H_{\text{суюқл.}}}{T_{\text{суюқл.}}} \quad \text{va} \quad \Delta S_{\text{буғл.}} = \frac{\Delta H_{\text{буғл.}}}{T_{\text{буғл.}}}$$

(III.4)

ΔS ning qiymati eng tartibsiz xaotiklashgan agregat holat bo'lgan bug' yoki gaz holatida ayniqsa katta bo'ladi.

Shunday qilib, sistema yutgan issiqlik, uni molekulyar holati tartibsizligining ko'payishi va entropiyaning ortishi o'rtasida uzviy bog'liqlik borligi haqida tasavvur paydo bo'ladi. Yuqorida keltirilgan barcha jarayonlar muvozanat sharoitida ham o'tkazilishi mumkin, shu sababli ular uchun (III.1) munosabat tenglik belgisi bilan qo'llanilishi mumkin.

Ammo (III.2) ifodaga binoan sistema entropiyasining ortishi nomuvo-zanat jarayon borishida issiqlik almashinishsiz ham kuzatilishi mumkin. Har qanday nomuvozanat qaytmas jarayonda qandaydir tartibli energiya turi tartibsiz xaotik energiyaga, molekulalarning issiqlik harakatiga aylanadi (lekin ushbu tartibli energiya qaytar ish bajarib, energiyaning boshqa tartibli ko'rinishiga ham o'tishi mumkin). Demak, qaytmas jarayonda molekulyar xaos, ya'ni sistema molekulyar holatining tartibsizligi ortadi.

Shunday qilib, sistema molekulyar holati tartibsizligining ortishi bilan (ushbu tartibsizlik issiqlik yutilishi yoki tartibli energiyaning issiqlikka aylanishi bilan bog'liq bo'lishidan qat'iy nazar) parallel ravishda sistemaning entropiyasi ham ortadi. Demak, entropiyaga sistema molekulyar holati tartibsizligining sifat jihatdan o'lchovi deb qarashimiz mumkin. Shunday qilib, molekulyar sistemaning asosiy termodinamik xossalardan biri bo'lmish entropiya sistemani tashkil qilgan zarrachalarning mikroskopik tavsiflari bilan bog'liq ekan.

2. Makro- va mikroholatlar hamda termodinamik ehtimollik. Fazaviy fazo tushunchasi

Statistik termodinamika yordamida turli moddalarning asosiy termodinamik funksiyalarini (issiqlik sig'imi, U , S , G , F va boshqalar) hisoblash usullari ishlab

chiqarilganligi sababli, kimyoviy termodinamika uchun statistik termodinamikaning ahamiyati juda kattadir. Aslida esa, statistik termodinamika umumiy kimyoviy termodinamikaning bo'limlariga kirmaydi. U statistik fizika (mexanika) qonunlariga asoslangan bo'lib, statistik usullar yordamida rivojlanadi.

Termodinamikaning birinchi qonuni ko'p zarrachalardan iborat sistemalarga ham, kam zarrachalardan iborat sistemalarga ham tadbiq etiladi. Ikkinchi qonun esa, statistik tabiatga ega bo'lib, faqat ko'p zarrachalardan iborat sistemalargagina tadbiq qilinishi mumkin. Termodinamikaning ikkinchi qonunida statistik tabiat borligini XIX asrning oxirida Bolsman va Gibbslar aytgan. Termodinamikaning asosiy parametrlari bo'lgan harorat bilan bosim statistik tabiatga ega. Masalan, avval ta'kidlaganimizdek, harorat gaz molekulalari ilgarilanma harakatining o'rtacha kinetik energiyasiga bog'liq. Tashqi sharoitlar o'zgarmas bo'lganda harorat doimiy bo'lib qoladi, bu esa molekulalarning tezliklar bo'yicha statsionar taqsimlanganligi bilan bog'liq, ammo bunda ayrim molekulalar turli tezliklarga ega bo'ladi. Xuddi shunday, molekulalarning idish devorlariga urilish effektlarining yig'indisi gazning bosimini beradi.

Gazning hajmi va zichligi statistik xususiyatga ega bo'lgan kattaliklar, ya'ni harorat va bosimga bog'liq. Eng asosiy termodinamik funksiyalar –entalpiya, entropiya, Gibbs va Gelmgols energiyalari, ichki energiya va boshqalar ham statistik kattaliklar, ya'ni harorat, bosim va hajmlar bilan uzviy bog'langan.

Termodinamikaning ikkinchi qonuniga binoan, barcha o'z-o'zidan boruvchi qaytmas jarayonlar izolyatsiyalangan sistemalarda entropiyaning ortishi bilan sodir bo'ladi. Buni Bolsman yaxshi tushuntirib bergan: termodinamikaning ikkinchi qonuni har qanday izolyatsiyalangan sistemaning ehtimoli kam holatlardan ehtimoli kattaroq holatlarga tabiiy holda o'tishining natijasini ko'rsatadi va makrosistemalar uchun kattaroq aniqlikka ega bo'lgan statistik qonundir. Katta sonli zarrachalardan iborat sistemalar ehtimollik nazariyasi yordamida yaxshi ifodalanadi.

Kam sonli zarrachalardan iborat sistemalarga termodinamikaning ikkinchi qonunini qo'llab bo'lmaslikning sababi, bunday sistemalarda issiqlik va ish

tushunchalari orasidagi farq yo‘qolib ketadi. Shu bilan birga, termodinamikaning ikkinchi qonuniga asoslanib, jarayonning ma’lum tomonga yo‘nalishini ta’kidlab bo‘lmay qoladi va yo‘nalishlardan birining mutlaqo mumkin emasligi haqidagi xulosa qarama-qarshi yo‘nalishlarning nisbiy ehtimolligini baholashga o‘zgartiriladi. Nihoyat, molekulalarning soni juda kam bo‘lgan holda jarayonning ikkala yo‘nalishi ham barobar imkoniyatga ega bo‘lib qoladi. Alohida molekulalarning mexanik harakati qaytar bo‘lib, ma’lum yo‘nalishga ega emas. Ushbu fikrlarni quyidagi tajribada ko‘rsatish mumkin.

Uchta qutining birinchisida 1 dan 40 gacha raqamlar yozilgan taxtachalar, ikkinchisida xuddi shunday raqamlangan sharchalar solingan va uchinchi quti bo‘sh bo‘lsin. Birinchi qutidan tasodifiy ravishda qandaydir taxtacha olinadi, uning raqami yoziladi va taxtacha qaytadan qutiga solib qo‘yiladi. So‘ngra ikkinchi qutidan xuddi shunday raqamli shar olinadi va uni uchinchi qutiga solinadi. Birinchi qutidan taxtachalar birin-ketin olinib raqami yozib boriladi va bir vaqtning o‘zida ikkinchi qutidan uchinchisiga ushbu raqamli sharchalar o‘tkaziladi. Agar sharchalar avval ikkinchi qutidan uchinchiga o‘tib qolgan bo‘lsa, orqaga qaytariladi. Bunday tajriba uzoq vaqt davomida o‘tkazilsa, ikkinchi va uchinchi qutildagi sharchalarning soni o‘zaro yaqinlashib boradi va ma’lum vaqtdan so‘ng tenglashadi.

Tajriba yana davom ettirilsa, qutildagi sharchalar sonining ayirmasi yana noldan farqli bo‘lib qoladi va nolga yaqin bo‘lgan kichik qiymatlar chegarasida o‘zgarib turadi. Ushbu farq ortishining imkoniyati ham saqlanib qoladi, ammo katta farq uchun bunday ehtimollik keskin kamayib ketadi.

Yuqoridagi tajriba berilgan hajmda sistema molekulalarining teng taqsimlanish holatidan chetlanishi albatta sodir bo‘lishini ham ko‘rsatadi. Egallab turgan hajmning alohida qismlarida molekulalarning teng taqsimlanishi vaqt bo‘yicha o‘rtacha tarzda amalga oshadi. Vaqtning har bir onida, molekulalarning xaotik harakati natijasida hajmning bir qismlarida konsentratsiyalarning vaqtincha ortishi, boshqa qismlarida esa, kamayishi sodir bo‘ladi.

Ma'lum termodinamik parametrlar bilan tavsiflanuvchi kuzatilayotgan makroskopik holat molekullarning turli taqsimlanishida mavjud bo'lishi mumkin, ya'ni ushbu makroskopik holat turli mikroholatlar orqali amalga oshadi. Demak, har qanday sistemaning holatini ikki xil ifodalash mumkin:

– T , r , V va boshqa to'g'ridan-to'g'ri o'lchanadigan kattaliklarning qiymatlarini ko'rsatgan holda moddaning makroholatini tavsiflash;

–moddaning har bir zarrachasi xossalarini, ya'ni uning fazodagi o'rni, massasi, tezligi va harakat yo'nalishini ifodalovchi mikroholatini tavsiflash.

T , r va V termodinamik prametrlari berilgan ma'lum miqdordagi gazda tashqi sharoitlar o'zgarmas bo'lganda makroholat o'zgarmaydi, ammo gazning molekullari doimiy harakatda bo'ladi va ularning holati va tezligi uzluksiz o'zgarib turadi. Shuning uchun ushbu makroholatga ko'p sonli mikroholatlar javob beradi, buni termodinamik ehtimollik W deyiladi. Ushbu makroholatning ehtimollik o'lchovi W bo'lib, uning qiymati qanchalik katta bo'lsa, sistemaning ushbu holatda bo'lishining termodinamik ehtimolligi shunchalik yuqori bo'ladi. Demak, termodinamik ehtimollik ushbu makroholatga mos keluvchi mikroholatlarning sonidir. Termodinamik ehtimollik butun musbat son bilan ifodalanadi. Termodinamik ehtimollikni matematik ehtimollik bilan chalkashtirib yuborish kerak emas. Matematik ehtimollik deganda ushbu hodisaning bo'lishi mumkin bo'lgan qulay hollar sonini barcha mumkin bo'lgan hollarning soniga nisbati tushuniladi. Matematik ehtimollik nol bilan bir oralig'ida o'zgaradi va u doimo 1 dan kichik bo'ladi. Ammo ehtimolliklarni qo'shish va ko'paytirish haqidagi teoremlar termodinamik ehtimollik uchun ham to'g'ridir. Umumiy holda termodinamik ehtimollik, ya'ni ushbu makroholatga javob beruvchi mikroholatning soni quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

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

bu yerda: N – molekullarning umumiy soni; $N_1, N_2, \dots, N_n$ – 1, 2, ..., n -yacheykalardagi molekullarning soni. Masalan, idishning ikki qismi o'rtasida

to'rtta molekula quyidagicha taqsimlanishi mumkin: 4–0; 3–1 va 2–2. (III.5) tenglama bo'yicha ehtimolliklar mos ravishda 1; 4 va 6 ga teng bo'ladi.

Sharchalar bilan o'tkazilgan yuqoridagi tajribada, sharchalar ikkita qutida teng taqsimlanganidan so'ng, barcha sharchalarning yana bitta qutida to'planishining matematik ehtimolligi $2^{-40}=10^{-12}$ ga teng, ya'ni ushbu hodisani trilliordan bir marta kutish mumkin. Xuddi shu hodisaning termodinamik ehtimolligi 1 ga teng. Qutilarning birida 19 ta, ikkinchisida 21 ta sharcha yoki har bir qutida 20 tadan sharcha bo'lishining termodinamik ehtimolligi $13,3 \cdot 10^{10}$ va $14,0 \cdot 10^{10}$ ga teng. Shunday qilib, "19–21" ko'rinishdagi taqsimlanish "20–20"

taqsimlanishga nisbatan $\frac{13,3}{14,0}=0,95$ marta kamroq ehtimollikka ega ekan, ya'ni teng taqsimlanganlik holati kabi ko'p kuzatiladi.

Juda ko'p sonli molekulalardan iborat moddiy sistemalar uchun o'tkazilgan xuddi shunday hisoblarning ko'rsatishicha, hajmning katta qismlarida teng taqsimlanishdan hattoki nisbatan kichik chetlanishlar ham juda kichik ehtimollikka ega ekan. Masalan, 1 mm^3 hajmdagi gazning zichligi 1 sm^3 hajmdagi ushbu gazning o'rtacha zichligidan $0,01\%$ ga farq qilishining matematik ehtimolligi 10^{-60} ga teng, ya'ni juda ham kichikdir. Lekin $0,2 \cdot 10^{-12} \text{ sm}^3$ hajmda o'rtacha zichlikdan 1% ga chetlanish o'rta hisobda har 10^{-9} sek da kuzatiladi, ya'ni juda tez takrorlanadi.

Modda xossalariining o'rtacha kattaliklardan bunday kichik statistik chetlanishlari doimo va har joyda kuzatiladi. Masalan, yer atmosferasida Quyosh nurlarining sochilishi va osmonning havo rangni olishi havo zichligining xuddi shunday tebranishlari bilan tushuntiriladi. Ayrim hollarda chetlanishlar shunchalik kattaki, moddaniing ko'p miqdorida ham sezilarli bo'ladi. Modda zichligining kritik sohadagi fluktuatsiyalari bunga misol bo'ladi (opalessensiya hodisasi). Masalan, kritik nuqta yaqinida uglerod ikki oksidi zichligining o'rtacha qiymatdan o'rtacha chetlanishi $1,6\%$ ga teng.

Demak avvaliga teng taqsimlangan holatda bo'lgan gaz zichligining o'rtacha qiymatdan har qanday juda kichik chetlanishlari ham o'z-o'zidan boruvchi manfiy jarayonlar bo'lib, ularni kuzatilishining imkoniyati bo'libgina qolmasdan, balki

bunday jarayonlar hamma joyda amalga oshadi. Katta sistemalarda o'rtacha qiymatlardan sezilarli chetlanishlarning ehtimolligi juda ham kichik, ammo prinsipial nuqtai nazardan ular ham imkoniyatga ega.

Shunday qilib, o'z-o'zidan bormaydigan (manfiy) jarayonlar umumiy jarayonning birdan-bir natijasi bo'la olmaydi, deb ta'kidlash unchalik aniq bo'lmay qolmoqda. Makroskopik sistemalarda manfiy jarayonlarning borishi mutlaqo mumkin emas, degan fikr o'rniga, bunday jarayonlarni kuzatilish ehtimolligi juda ham kichik bo'lgan hodisa, deb qarash kerak. Demak, termodinamikaning ikkinchi qonuni birinchi qonunga o'xshab tabiatning absolyut qonuni emas, balki statistik qonundir. Ikkinchi qonun ko'p miqdordagi molekulalar uchun yuqori darajadagi aniqlikka ega va sistemaning o'lchamlari qanchalik kichik bo'lsa, uning qo'llanishi shunchalik katta xatolikka olib keladi.

Makroholatga javob beruvchi mikroholatlarning sonini topish uchun statistik termodinamikada fazaviy fazo (G -fazo yoki Ω -fazo, yoki μ -fazo) tushunchasi kiritilgan. Mikroskopik holat sistemani tashkil qiluvchi barcha zarrachalar uchun vaqtga bog'liq bo'lgan barcha umumlashgan kuchlarning ushbu ondagi qiymatlari bilan tavsiflanadi. Masalan, erkinlik darajasi $n=3$ bo'lgan bir atomli molekulaning holati vaqtga bog'liq bo'lgan 6 ta koordinatlar, ya'ni 3 ta fazoviy koordinatlar (x, u, z) va 3 ta impuls koordinatlari (r_x, r_u, r_z) bilan belgilanadi. Molekulaning ushbu ondagi holati 6 o'lchovli fazaviy fazoning nuqtasiga mos keladi. Fazaviy fazoni yoki G -fazoni fazaviy yacheykalarga bo'lib, har bir yacheykadagi molekulalarning soni hisoblanadi; turli yacheykalardagi molekulalarning soni $N_1, N_2, \dots, N_k$ ushbu makroholatga mos keladi.

Agar sistemada har biri m ta atomlardan iborat N ta molekula bo'lsa, u holda molekulalarning fazodagi joylashishi yadrolarning $3Nm$ koordinatlari bilan aniqlanadi. Klassik mexanikada molekulalarning harakati $3Nm$ tezlik va impulslarning koordinatlari bilan ifodalanadi. Dinamik o'zgaruvchilarning $6Nm$ mujassamlashgan qiymatlari vaqtning har bir onida sistema mikroholatini aniq belgilaydi va faza deb ataladi. Ushbu qiymatlarga mos keluvchi $3Nm$ impuls va

$3Nm$ koordinata o'q bo'lib xizmat qiluvchi $6Nm$ o'lchamli fazoni fazaviy fazo yoki G -fazo deyiladi.

Kvant mexanikada xuddi shu sistemaning holati $3Nm$ kvant sonlari yordamida ifodalanadi, ular barcha molekulalarning $3Nm$ erkinlik darajasini aniq tavsiflaydi. Kvant sonlarining fazosini odatda Ω -fazo orqali ifodalanadi, u G -fazoga nisbatan ikki marta kam o'lchamlarga ega, chunki zarrachaning impulsi bilan koordinatasini bir vaqtning o'zida aniq topib bo'lmaydi (Geyzenbergning noaniqlik munosabatlariga asosan).

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

Molekulyar tasvirni aniqlash zaruriyati tug'ilganda μ -fazo ham qo'llaniladi. μ -fazo deganda bitta zarrachaning barcha dinamik o'zgaruvchilarining fazosi tushuniladi. Demak, μ -fazo alohida molekulaning fazosidir. Ideal gaz molekulalarini ko'rayotganda Bolsman statistikasidan, ya'ni klassik statistik mexanikadan foydalaniladi:

–fazaviy fazoda molekulalarning barcha joylashishlari bir xil ehtimollika ega (ergoidlik gipotezasi);

–molekulalarning fazaviy yacheykalarga taqsimlanishi mikroholatni hosil qiladi;

–molekulalarning yacheyka ichida bir joydan ikkinchisiga o'tishi yangi mikroholatni hosil qilmaydi;

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

Mikroholatlar sonini aniqlashni 3 ta bir xil molekulalardan iborat oddiy sistema misolida tushuntiramiz. Ular xayolan 3 ta hajm bo'yicha teng yacheykalarga bo'lingan idishda bo'lsin. 3 ta molekulalarning har biri xohlagan onda 3 ta

yacheykalarining birida bo'lishi mumkin, chunki molekulalarning harakati xaotik va barcha joylashishlar teng ehtimollidir.

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

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

Bunda 6 ta makroholat bo'ladi: har bir makroholatga 3 ta mikroholat mos keladi (jami bo'lib 18 ta mikroholat).

Molekulalar teng taqsimlanganda (har bir yacheykada bittadan) ehtimollik $W=6$, chunki molekulalar uchun 1, 2, 3-yacheykalar orasida 6 ta turlicha joylashishlar, ya'ni 6 ta mikroholatlar bo'lishi mumkin.

Bu holda 1 ta makroholatga mos keluvchi 6 ta mikroholat mavjud. Molekulalarning teng taqsimlanish ehtimolligi eng kattadir.

Shunday qilib, termodinamik ehtimollikni aniqlash uchun joy almashinishlarning umumiy sonini $1 \cdot 2 \cdot 3 = 3!$ har bir yacheykadagi joy almashinishlar soniga bo'lish kerak:

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

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

Umumiy holda termodinamik ehtimollik yuqorida keltirilgan (III.5) tenglama bilan ifodalanadi.

N zarrachalarning n ta yacheykalarga teng taqsimlanganida maksimal

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

termodinamik ehtimollik

ga teng bo'ladi. Agar $N=15$, $n=3$ bo'lsa, $W_{\max}=7,6 \cdot 10^5$ va $N=20$, $n=4$ bo'lganda $W_{\max}=1,173 \cdot 10^{10}$ ga teng bo'ladi.

Molekulalarning soni ortishi bilan teng taqsimlanishning termodinamik ehtimolligi juda ham tez ortib ketadi, shuning uchun oddiy gaz (1 mol da $6,022 \cdot 10^{23}$ ta zarracha) berilgan hajmni bir tekisda to'ldiradi. Gaz muvozanat holatida bo'ladi.

Statistik termodinamikaning postulati bo'yicha har bir o'z holiga qo'yilgan izolyatsiyalangan sistema ehtimoli eng katta holatga o'tishga intiladi, bunda izolyatsiyalangan sistemaning termodinamik ehtimolligi maksimumga yaqinlashadi. Demak, termodinamik ehtimollikning maksimumiga sistemaning muvozanat holati mos keladi.

Statistik termodinamikaning postulatlaridan termodinamikaning ikkinchi qonuni xulosa bo'lib chiqadi. Statistik termodinamikaning asosiy

$$S = k \ln W$$

(III.7) tenglamasi termodinamika ikkinchi qonunining asosiy funksiyasi – entropiyani (S) statistik termodinamikaning asosiy kattaligi –termodinamik ehtimollik (W) bilan Bolsman doimiysi (k) orqali bog'lab turadi.

Ideal kristall modda uchun $T = 0$ da termodinamik ehtimollik $W_0 = 1$, chunki absolyut nolda ideal kristall molekulalarning faqat birgina taqsimlanishi orqali amalga oshirilishi mumkin. Demak, statistik termodinamikaning asosiy tenglamasi absolyut nolda $S_0 = 0$ ekanligini ko'rsatadi.

3. Molekulalarning energiyalar bo'yicha taqsimlanishi.

Bolsman qonuni

Fizikaviy kimyoning ko'pgina qismlarida muvozanat holatidagi molekulyar sistemada molekulalarning energiyalar bo'yicha taqsimlanishini ifodalaydigan

qonun ishlatiladi. Ko‘pincha muvozanat holatidan unchalik katta farq qilmaydigan nomuvozanat sistemalarda ham ushbu qonunning ishlatilishi foydali bo‘ladi. Masalan, kimyoviy kinetika nazariyasida qator hollarda oxirgi mahsulotga nisbatan sekinroq o‘zgaruvchi qandaydir oraliq mahsulot (yoki holat) xosil bo‘lishi haqidagi tasavvurdan foydalaniladi. Shu sababli, bunday oraliq mahsulotning konsentratsiyasi muvozanat holatdigidan unchalik farq qilmaydi va termodinamik usullarda taxminiy hisoblanishi mumkin. Umuman, xuddi shu yo‘l bilan kinetika va termodinamika o‘rtasida bog‘liqlik paydo bo‘ladi. Shuning uchun alohida molekulalarning tavsifi asosida ko‘p sonli molekulalardan iborat bo‘lgan sistemaning termodinamik funksiyalarini hisoblashga yo‘l beruvchi statistik termodinamika usullari (spektroskopik, elektronografik) faqat termodinamika sohasidagina ahamiyatli emas. Ular kimyoviy kinetikada ham, avvalambor, reaksiya tezligini statistik hisoblashda (absolyut tezliklar nazariyasi) katta ahamiyatga ega.

Ushbu usullar asosida molekulalarning energiyalar bo‘yicha taqsimlanish qonuni – Bolsman qonuni yotadi. Bolsman qonunini keltirib chiqarish uchun 1 mol ideal gaz tutgan izolyatsiyalangan sistemani ko‘rib chiqamiz. Gazning $N_1, N_2, N_3, \dots, N_i$ molekulalari $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots, \varepsilon_n$ energiyalarga ega bo‘lsin. Alohida molekulalarning energiyalari faqat diskret $\varepsilon = h\nu$ qiymatlarni qabul qiladi, deb hisoblaymiz. Izolyatsiyalangan sistemada molekulalarning umumiy soni va sistemaning ichki energiyasi o‘zgarmas kattaliklardir:

$$N_A = \sum N_i = \text{const} ; \quad U = \sum N_i \varepsilon_i = \text{const}$$

(III.8)

Termodinamik muvozanatda sistemaning ehtimolligi eng yuqori holatda bo‘ladi. Izolyatsiyalangan sistema uchun termodinamik ehtimollik W va entropiya S maksimal qiymatga ega bo‘ladi.

Sistema muvozanat holatida ideal gaz zarrachalarining energiyalar bo‘yicha taqsimlanish qonunini keltirib chiqaramiz.

Termodinamik ehtimollik tenglamasidan W ning qiymatini $S = k \ln W$

tenglamaga qo‘yamiz

$$S = k \ln \left(\frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_n!} \right) \quad \text{yoki} \quad S = k \ln N_A! - k \ln \sum N_i!$$

va Stirling

tegulasini $\ln N! = N \ln N - N$ hisobga olib, $N = N_A = \sum N_i$ da:

$S = (k N_A \ln N_A - N_A) - (k \sum N_i \ln N_i - \sum N_i)$ ifodani yozishimiz mumkin. Bu tenglamada $N_A = \sum N_i$ ekanligini hisobga olib, qisqartirishlarni amalga oshirsak, quyidagi

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

tenglamani olamiz. (III.9) ni differensiallaymiz, bunda $N_A = \text{const}$ bo'lganligi sababli tenglamaning birinchi hadi nolga aylanib ketadi va quyidagi ifoda kelib chiqadi:

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

Maksimumga mos keladigan entropiyani aniqlash uchun N_i ni o'zgaruvchan kattalik deb hisoblab, (III.9) tenglamaning differensialini nolga tenglashtiramiz:

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

$\ln N_i$ ni katta son deb olsak, (III.10) ni o'rniga $-\frac{1}{k} dS = \sum \ln N_i dN_i = 0$ deb yozishimiz mumkin. (III.11)

Izolyatsiyalangan sistema uchun (III.8) tenglamalarga binoan (ε_i larni o'zgarmas kattalik deb olamiz):

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

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

S ni maksimumga aylantiruvchi N_i ning qiymati (III.11–III.13) tenglamalarni birgalikda yechib aniqlanadi. Lagranjning ixtiyoriy ko'paytuvchilar usulidan foydalanib, (III.12) ni λ ga va (III.13) ν ga ko'paytiramiz, so'ngra uchchala tenglamani qo'shamiz:

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

bu yerda λ va ν – ixtiyoriy ko'paytuvchilar. (III.14) tenglama faqat dN_i oldidagi koeffitsiyentlar yig'indining har bir qo'shiluvchisi uchun nolga teng bo'lgandagina

adolatlidir, chunki N_i zarrachalarning soni ixtiyoriy o'zgarishi mumkin:

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

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

λ va ν ko'paytuvchilarni aniqlash uchun (III.16) ni (III.8) ga qo'yib

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

ni olamiz. (III.17) ning maxrajidagi ifoda Q harfi bilan belgilanadi va holatlar bo'yicha yig'indi deyiladi:

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

(III.17) va (III.18) dan λ uchun quyidagini olamiz:

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

(III.19) ni (III.16) ga qo'ysak
$$N_i = \frac{N_A}{Q} e^{-\nu \varepsilon_i}$$

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

ifodalar kelib chiqadi. (III.20) tenglama Bolsman taqsimotini yoki Bolsmanning molekulalarni energiyalar bo'yicha taqsimlanishini ifodalovchi tenglamadir.

Muvozanatdagi 1 mol ideal gaz sistemasining ichki energiyasini va uning entropiyasini holatlar bo'yicha yig'indi orqali ifodalaymiz. (III.20) tenglamani hisobga olsak, (III.8) tenglama U uchun quyidagi ko'rinishni oladi:

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

Entropiya uchun esa, (III.9) tenglamadan quyidagi ifodani olamiz

$$S = k N_A \ln N_A - \frac{k N_A}{Q} \ln N_A \sum e^{-\nu \varepsilon_i} + \frac{k N_A}{Q} \ln Q \sum e^{-\nu \varepsilon_i} + \frac{k \nu N_A}{Q} \sum \varepsilon_i e^{-\nu \varepsilon_i}$$

va (III.18) tenglamani hisobga olsak va qator qisqartirishlar qilsak,

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

tenglamani olamiz.

ν ning termodinamik ma'nosini aniqlash uchun (III.22) ifodadan ν bo'yicha

hosila olamiz:

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

(III.23) ni soddalashtirish maqsadida (III.18) tenglamadan ν bo'yicha hosila olamiz:

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

(III.21) ni hisobga olsak, (III.24) quyidagi ko'rinishga keladi:

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

(III.25) ni (III.23) ga qo'ysak, statistik termodinamikadan $dS/d\nu$ uchun quyidagi

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

ifodani olamiz.

Klassik termodinamikadan hajm o'zgarmas bo'lganda $dS=dU/T$ (qaytar jarayon uchun) ifodadan qaytar jarayon uchun $d\nu$ bo'yicha hosila olsak:

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

kelib chiqadi.

(III.26) va (III.27) tenglamalarning o'ng tomonlarini tenglashtirsak, ν ning

qiymatini topamiz:

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

(III.28) tenglamadan $\frac{1}{\nu} = kT$ bo'ladi, ya'ni ν ko'paytuvchining teskari qiymati absolyut haroratga proporsional, bunda proporsionallik koeffitsiyentini Bolsman

doimiysi o'ynaydi

$$k = \frac{R}{N_A} .$$

(III.28) dan ν ning qiymatini (III.18, III.19, III.20, III.21, III.22) tenglamalarga qo'ysak, holatlar bo'yicha yig'indining ifodasi uchun:

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

molekulalarning energiyalar bo'yicha taqsimlanishini ifodalovchi Bolsmanning eksponensial tenglamasi uchun:

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

ichki energiya uchun:

$$U = \frac{N_A}{Q} \sum \varepsilon_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$$

(III.31)

$$S = kN \ln Q + \frac{U}{T}$$

entropiya uchun:

(III.32)

$e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$ kattalikning ayrim muhim xossalarini ko'rib chiqamiz. Buning uchun Bolsman teglamasidan (III.30) foydalanamiz. Uni quyidagi ko'rinishga keltiramiz:

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

bu yerda $A = N_A/Q = \text{const.}$ (III.33) dan: $T \rightarrow 0$ da $e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \rightarrow \infty$ va $N_i = 0$. Bu absolyut nolga yaqinda qo'zg'algan (1, 2, 3, ...) pog'onalarda molekulalar yo'qligini ko'rsatadi, ularning hammasi qo'zg'almagan nolinchi pog'onada bo'ladi. $T \rightarrow \infty$ da

$e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \rightarrow 1$ va $N_i = A = \text{const.}$, ya'ni yuqori haroratlarda molekulalarning qo'zg'algan energetik pog'onalariga taqsimlanishi bir tekis bo'ladi: $N_1 = N_2 = \dots = N_i = \text{const.}$ Ko'rib chiqilgan Bolsmanning taqsimlanishini keltirib chiqarishning yacheykalar usuli (Bolsman usuli) juda ham aniq emas va qator e'tirozlarni keltirib chiqaradi:

yacheykalararo ayniy zarrachalarning almashinishi yangi mikroholatni keltirib chiqarmaydi; zarrachalarni raqamlab bo'lmaydi; Stirling tenglamasini qo'llash ham unchalik to'g'ri emas, chunki ba'zi yacheykalarda zarrachalarning soni unchalik katta bo'lmasligi mumkin. Shunga qaramasdan, Bolsman taqsimlanishi ideal gazning xossalarini to'g'ri ifodalaydi.

Bizning vazifalarimizga mos keluvchi taqsimlanish qonunining ko'rinishini olish uchun tajriba natijalaridan hamda kvant nazariyasidan kelib chiqadigan molekulalar energiya sathlarining ayrim qo'shimcha tavsiflarini hisobga olamiz. Gap shundaki, ma'lum energiyali molekulaning holati boshqacha belgilar yoki xossalar bilan tavsiflanishi mumkin ekan, masalan, magnit (Zeyeman effekti) yoki elektr (Shtark effekti) maydonlari ta'sirida bunday xossalar namoyon bo'ladi. Demak, molekula energiyasining bir xil qiymatiga turli yo'llarda erishish mumkin, ya'ni kvant mexanika tili bilan aytgach, molekulaning bittagina energiyasiga bir necha xususiy g_i holatlar javob berishi mumkin ekan.

Yuqoridagi fikrlardan, molekulada bittagina energiyaga ega bo'lgan bir necha energiya pog'onalarining mavjudligi haqida gapirishimiz mumkin. Bunday qaytariluvchi energetik pog'onalarni ayniy pog'onalar deyiladi, ayniylik darajasini esa, energetik pog'onaning statistik massasi yoki uning aprior ehtimolligi ham deb ataladi:

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

bu yerda: N – sistemadagi molekulalarning soni; N_i – ma'lum energiyaga ega bo'lgan molekulalarning soni; N_0 – quyi energetik pog'onadagi molekula-larning soni; g_i – energetik pog'onaning statistik massasi yoki uning a priori ehtimolligi.

(III.34) teglama barcha energetik pog'onalardagi N_i molekulalarning

yig'indisidir, undan

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

ga teng bo'lib, bu yerda Q – holatlar bo'yicha molekulyar yig'indi yoki statistik yig'indi deyiladi, u faqat ushbu modda molekulalarining g_i va ε_i xossalriga va haroratga bog'liq bo'lib, moddaning massasiga bog'liq emas.

Holatlar bo'yicha molekulyar yig'indi har bir modda uchun xos kattalik bo'lib, sistema molekulalarining energetik holatlarini turli-tumanligini va ushbu holatlarning nisbiy ehtimolligini (ε_0 – eng quyi energetik pog'onaga nisbatan) ifodalaydi va harorat ortishi bilan ortadi. Q ning o'lchov birligi yo'q, uning qiymati moddaning molekulyar massasiga, hajm, harorat va molekulalarning harakat tavsifiga bog'liq. Noideal sistemalarda Q molekulalararo masofa va molekulalararo kuchlarga ham bog'liq. Q alohida molekulalarning mikroskopik xossalarini (ya'ni energiyaning diskret pog'onalarini, inersiya momentlarini, dipol momentlarini) moddaning makroskopik xossalari (ichki energiya, entropiya, issiqlik sig'imi) bilan bog'laydi. Oxirgi atamalar ayniy holatlarda ushbu energiyaga ega bo'lgan sathlarning umumiy soni ko'payishi bilan va ushbu energiyali molekulalar paydo bo'lishining ehtimolligi ortishi bilan bog'liqdir. Ushbu mulohazalardan kelib chiqqan holda Bolsmanning taqsimot qonunini (III.30) yoki (III.33) tenglamalar o'rniga quyidagi ko'rinishda yozishimiz mumkin:

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

Bolsman qonuni quyidagicha ta'riflanadi: muvozanatdagi molekulyar sistema uchun

ε_i energiyaga ega bo'lgan molekulalarning soni Bolsman ko'paytiruvchisi $e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$ ga proporsionaldir. Bolsmanning eksponensial qonuni juda katta ahamiyat qozonib, turli amaliy masalalarni hal qilishda ham qo'llanilmoqda. U statistik termodinamikada va kimyoviy kinetika nazariyasida juda ham ahamiyatlidir.

Bolsman tenglamasining eksponentasi oldidagi ko'paytiruvchi $A = \frac{N_A}{Q}$ haroratga

hamda sistemani tashkil qiluvchi molekulalarning soni va tabiatiga bog'liq. Demak, A moddaning xossalriga bog'liq bo'lsa, k – universal doimiydir.

$$\text{Agar (III.36) tenglamani quyidagi} \quad \frac{Q}{N_A} = \frac{g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{N_i} \quad (\text{III.38})$$

ko'rinishida yozsak, holatlar bo'yicha yig'indini molekulalarning to'liq N_A soniga nisbati g_i marta ko'proq olingan Bolsman ko'paytiruvchisining ε_i energiyaga ega bo'lgan molekulalarning N_i soniga nisbati kabi bo'ladi. Shunday qilib, holatlar bo'yicha yig'indiga sistemadagi ushbu turdagi molekulalarning to'liq sonini tavsiflovchi Bolsmanning umumlashtirilgan ko'paytiruvchisi kabi qarash mumkin ekan. Yuqorida ta'kidlaganimizdek, Q o'lchov birligiga ega emas, u sistemadagi molekulalar o'rtasida energiyaning taqsimlanishini qulay matematik ko'rinishda ifodalashga yordam beradi.

Yana bir bor (III.36) tenglamaga qaytamiz. Umuman, holatlar bo'yicha yig'indini sistemaning termodinamik xossalari bilan bog'lash mumkin. Ammo, ideal gazning termodinamik funksiyalarini holatlar bo'yicha molekulyar yig'indi orqali aniqlasak qoniqarsiz natijalarga kelamiz. Haqiqatdan ham, ichki energiya, issiqlik sig'imi va bosim uchun to'g'ri qiymatlar kelib chiqsa, entropiya uchun haqiqiy qiymatlardan kichikroq qiymatlarni olamiz. Masalani diqqat bilan qarab chiqsak, entropiyani va uni o'zida tutgan qator boshqa termodinamik funksiyalarni holatlar bo'yicha molekulyar yig'indi asosida hisoblashga haqli emasligimizni ko'ramiz, chunki ular o'zining ma'nosi bo'yicha butun sistemaning xossalari ifodalaydi. Yuqoridagilarga asosan, sistemaning holatlari bo'yicha yig'indisi, degan kengroq tushunchani kiritishimiz shart bo'ladi.

Sistemaning bir butun holatini uni tashkil qilayotgan zarrachalarning (molekulalarning) funksiyasi sifatida ko'rib chiqayotganda ikkita holni bir-biridan farqlash zarur. Birinchi holda sistemaning xossalari xususan qaysi bir alohida zarrachalar u yoki bu tavsiflarga ega ekanligiga bog'liq bo'ladi, ya'ni bu holda zarrachalar bir-biridan farqlanadi. Ikkinchi holda esa, sistemaning xossalari

yuqorida aytilgan tavsiflarga ega belgilarga qarab guruhlarga taqsimlangan zarrachalarning faqat sonigagina bog‘liq bo‘ladi. Zarrachalarning o‘zi esa bu holda bir-biridan farq qilmaydi.

Birinchi hol uchun sistemaning holatlar bo‘yicha yig‘indisi

$$Q_i = \left(\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \right)^N = Q^N$$

(III.39)

ga teng bo‘ladi, bu yerda Q_i – sistemaning i -holatdagi holatlar bo‘yicha yig‘indisi; ε_i – bitta molekulaning i -holatdagi energiyasi; Q – holatlar bo‘yicha molekulyar yig‘indi. (III.39) tenglamani yozayotganda alohida i -pog‘onalar bo‘yicha yig‘indi nazarda tutiladi. Bir necha pog‘onalarning bir xil energiyaga ega bo‘lganligi oqibatida hosil bo‘lgan ayniylikni hisobga olganda, (III.39) tenglamani quyidagi

$$Q_i = \left(\sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \right)^N$$

(III.40)

ko‘rinishida yozish mumkin, bu yerda g_i ning ma‘nosi xuddi avvalgidek, bir xil energiyali farqlanuvchi pog‘onalarning soni. Shunday qilib, yuqoridagi ifoda N ta farqlanuvchi ta’sirlashmayotgan zarrachalardan iborat Maksvell-Bolsman sistemasining holatlar bo‘yicha yig‘indisidir.

Ikkinchi holda Boze-Eynshteyn va Fermi-Dirak turidagi gazlar ko‘rib chiqiladi. Ushbu gazlarning holati, turli holatlarda bo‘lishi mumkin bo‘lgan zarrachalarning sonini ko‘rsatish bilangina belgilanadi. Bunda Maksvell-Bolsman statistikasidan farqli u yoki bu holatda xususan qanday zarrachalar borligi farqsizdir. Boshqacha aytganda, zarrachalar farqsiz deb hisoblanadi, bunda sistemaning ayniy holatlari mavjud bo‘lishi mumkinligi haqida gapiriladi. Ammo ushbu ayniylikning ma‘nosi avval aytib o‘tilgan ayniylikdan farq qiladi va butun sistemaga taalluqli bo‘ladi. Ushbu turdagi ayniylik past haroratlar va yuqori bosimlarda namoyon bo‘ladi va zarrachalarning massasi qanchalik kichik bo‘lsa, shunchalik oson

kuzatiladi. N ta bir xil molekulalardan iborat ideal gazning holatlar bo'yicha yig'indisi uchun quyidagi

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

ifodani yozishimiz mumkin. (III.41) tenglamani (III.40) bilan solishtirsak, zarrachalarning farqlanmaslik sharti sistemaning holatlar bo'yicha yig'indisi ifodasida qo'shimcha $\frac{1}{N!}$ ko'paytiruvchisining paydo bo'lishiga olib kelganini ko'ramiz.

(III.41) tenglamadagi Q ni logarifmlab, Stirling tenglamasini qo'llasak va N ni juda katta son deb olsak, quyidagi ifodaga kelamiz:

$$\ln Q_i = N \ln \frac{Q}{N} \quad (\text{III.42})$$

Sistemaning holatlar bo'yicha yig'indisini holatlar bo'yicha katta yig'indi deb ham atashadi.

5-amaliy mashg'ulot. Nomuvozanat jarayonlar termodinamikasi (2 soat)

1. Nomuvozanat jarayonlarning tasniflanishi

Barcha real jarayonlar termodinamikada qaytar va qaytmaz jarayonlarga ajratiladi. Oldingi boblarda ko'rib chiqilgan klassik termodinamika faqat cheksiz muvozanat holatlaridan o'tuvchi qaytar jarayonlargagina qo'llanilishi mumkin. Qaytar jarayonlarning tezligi cheksiz kichik va sistemaning barcha parametrlari vaqtga bog'liq emasdir. Klassik termodinamikada izolyatsiyalangan sistemaning muvozanat holatini izlab topish $dS=0$ bo'lgan holatni topishdan iborat ekanligini ko'rsatgan edik.

Klassik termodinamika nomuvozanat jarayonlar uchun faqat yo'nalishni ko'rsatadi va muvozanat holati qachon qaror topadi, sistema qanday tezlik bilan muvozanat holatga qaytadi, degan savollarga hech qanday javob bera olmaydi.

Avval ko'rib chiqilgan termodinamikaning qonunlaridan kelib chiqqan munosabatlarni faqat muvozanat holatidagi, ya'ni qaytar jarayonlarga qo'llash mumkin, chunki ularning hammasi tengliklar bilan ifodalangan. Klassik termodinamikani nomuvozanat jarayonlarga qo'llasak, tengsizliklar bilan ifodalangan munosabatlarni olamiz, shu sababli, uni bunday jarayonlarni hisoblashga qo'llab bo'lmaydi. Bunday imkoniyatni nomuvozanat, ya'ni qaytmas jarayonlarning termodinamikasi beradi.

Qaytar jarayonlar ilmiy abstraksiya bo'lib, amalda kuzatiladigan barcha real jarayonlar nomuvozanat, ya'ni qaytmasdir. Shu sababli nomuvozanat jarayonlarning termodinamikasini yaratish zaruriyati paydo bo'lgan. Qaytmas jarayonlarning termodinamikasi tomonidan kiritilgan yangilik termodinamik sistemaning harakat tenglamalaridadir. Nomuvozanat jarayonlar ma'lum tezlikda boradi. Bunday real jarayonlarning tezliklarini ifodalash maqsadida termodinamika usullarini kengaytirish mumkin emasmikan, degan fikr tug'ildi. Bu esa, shiddat bilan rivojlanayotgan termodinamikaning yangi yo'nalishi – nomuvozanat jarayonlar termodinamikasining vazifasi bo'lib qoladi. Nomuvozanat jarayonlarning termodinamikasi relyativistik termodinamikadan ham yoshroq fan, lekin hozirdayoq amaliy ahamiyat kasb etmoqda. Klassik termodinamikaga qo'shimcha postulatlar kiritish va vaqtni yangi mustaqil o'zgaruvchi sifatida ishlatish orqali nomuvozanat jarayonlarning umumiy termodinamikasini ishlab chiqishga erishilmoqda. Quyidagi misolda qaytmas jarayonlar termodinamikasi haqida tasavvur berishga intilamiz. Biror eritma yopiq sistemani tashkil qilsin. Sistemaga bir joydan issiqlikning statsionar oqimi keladi, boshqa joydan ketadi, deylik. Buning oqibatida sistemada haroratlarning statsionar gradiyenti paydo bo'ladi va tajriba ko'rsatishicha, haroratning statsionar gradiyenti ta'sirida eritma tarkibining statsionar gradiyenti qaror topadi. Statsionar holatda harorat gradiyenti bilan konsentratsiya gradiyenti orasida bog'lanishni o'rnatish talab qilinadi. Qo'yilgan masala klassik termodinamika usullari bilan hal qilinmaydi: ko'rilayotgan holat faqatgina statsionardir, lekin hech ham muvozanat emas. Nomuvozanat jarayonlar

termodinamikasining prinsiplari bilan tanishish oldidan ularning sinflanishini ko'rib chiqamiz.

Barcha jarayonlar to'rt guruhga bo'linadi, ularni jarayonlarning murakkabligi ortib borishi tartibida quyidagicha joylashtirish mumkin: kvazistatsionar, statsionar, oddiy va zanjirli.

Kvazistatsionar jarayon qaytar jarayondir, u klassik termodinamika nuqtai nazaridan ko'rib chiqiladi. Kvazistatsionar jarayon cheksiz sekin boradi, sistema muvozanat holatida deb hisoblanadi. Kvazistatsionar jarayon qarama-qarshi yo'nalishlarda boruvchi ikkita jarayonning superpozitsiyasidan iborat bo'ladi.

Qaytar jarayonlarga eng yaqin bo'lgan jarayon statsionar jarayondir. Ma'lum doimiy tezlikda borayotgan statsionar jarayonning, masalan, issiqlik, elektr toki yoki moddaning tashib o'tilishi jarayonlarining mavjudligidan qat'iy nazar sistemaning turli qismlarida turlicha bo'lgan termodinamik parametrlar vaqt o'tishi bilan o'zgarmas bo'lib qoladi. Statsionar nomuvozanat jarayonlarning bunday xususiyati ularni termodinamik qaytar jarayonlar bilan umumlashtiradi. Bunday qaytmas statsionar jarayonlar tabiatda keng tarqalgan va katta ahamiyatga ega. Statsionar jarayonlar ikki guruhga bo'linadi: bitta xossaning gradiyenti hisobiga oqim kuzatiladigan oddiy statsionar qaytmas jarayonlar hamda bir xossaning gradiyenti ikkinchi xossaning gradiyentini keltirib chiqaruvchi va buning natijasida bir-biri bilan ta'sirlashuvchi ikkita oqim paydo bo'ladigan murakkab statsionar nomuvozanat jarayonlar.

Oddiy statsionar nomuvozanat jarayonga misol tariqasida issiqlik o'tkazuvchanlik hisobiga issiqlikning tashib o'tilishini keltirish mumkin. Agar haroratlari T_1 va T_2 ($T_1 \neq T_2$) bo'lgan ikkita katta hajmdagi issiqlik rezervuarlari o'rtasida kichik issiqlik o'tkazuvchanlikka ega bo'lgan to'siq joylashtirilgan bo'lsa, u holda to'siq orqali issiqroq rezervuardan kamroq qizdirilgan rezervuarga statsionar qaytmas ravishda issiqlik o'tish jarayoni kuzatiladi, bunda rezervuarlarning haroratlarini doimiy deb hisoblaymiz. To'siqda haroratning vaqt o'tishi bilan o'zgarmaydigan ma'lum gradiyenti hosil bo'ladi va to'siqning har bir nuqtasida

barcha xossalar vaqt o'tishi bilan o'zgarmaydi (lekin turli nuqtalarda ular bir-biridan farq qiladi). Mana shunday jarayonlarga nomuvozanat jarayonlarning termodinamikasi qo'llaniladi. Ular sistemada modda, issiqlik, elektr oqimi va boshqa jarayonlar bilan tavsiflanadi. Yuqorida ta'kidlaganimizdek, eng sodda hollarda birgina oqim bo'lishi mumkin, masalan, haroratlar gradiyenti keltirib chiqaradigan issiqlik oqimi. Bunda o'tayotgan oqimning statsionar qiymatini aniqlash masalasi paydo bo'ladi.

Murakkabroq statsionar nomuvozanat jarayonlarda moddaning oqimi boshqa kattalikning, masalan, haroratning gradiyentini keltirib chiqarishi mumkin. Unda sistemada ikki yoki undan ko'proq oqimlar kuzatiladi. Bunday hollarda nomuvozanat jarayonlar termodinamikasining vazifasi sistemadagi asosiy oqim hosil qilayotgan gradiyentlarning tabiatini aniqlashdan va sistemadagi barcha oqimlarning statsionar kattaligini hisoblashdan iborat bo'ladi. Bunday jarayonlarga diffuzion termoeffekt (Dyufur effekti), termodiffuziya hodisasi (Sore effekti), termoelektrik hodisalar (Zeyebek va Pelte effektlari), diffuzion potensial va konsentratsion qutblanishlarning hosil bo'lishini misol qilib keltirishimiz mumkin. Ushbu hodisalarning mohiyatini va nomuvozanat termodinamika yordamida bunday hodisalarni ifodalashni quyida ko'rib chiqamiz.

Qaytmas jarayonlarning keyingi turi oddiy qaytmas jarayonlar bo'lib, ularga aksariyat kimyoviy va fizikaviy jarayonlarni kiritish mumkin, masalan, kimyoviy reaksiyalarni. Oddiy qaytmas jarayonlar termodinamikasida vaqtni hisobga olish kerak. Bunday jarayonlarda sistemaning parametrlari vaqt o'tishi bilan o'zgarib boradi. Ularda sistemani termodinamik xossalarning ifodasida vaqt koordinatasi bevosita kiritiladi. Yuqorida ko'rib chiqilgan statsionar jarayonlarda esa, vaqt sistemada borayotgan oqim tezligining ifodasidagina e'tiborga olinadi, ammo ushbu ifodaga bevosita kirmaydi, sistemaning termodinamik xossalari esa, uning har bir nuqtasida vaqt o'tishi bilan o'zgarmasdan qoladi.

Qaytar jarayonlardan eng uzoq bo'lgani zanjirli (ko'chkisimon) jarayonlar bo'lib, ular avtokatalitik ravishda, ya'ni o'z-o'zidan tezlanish bilan boruvchi va

ayrim hollarda portlashga olib keluvchi jarayonlardir. Bunday jarayonlarga zamonaviy nomuvozanat jarayonlarning termodinamikasini qoʻllab boʻlmaydi.

2. Kompensatsiyalanmagan issiqlik tushunchasi

Nomuvozanat jarayonlarning termodinamikasini Klauziusdan boshlab (1850) hisoblasa boʻladi, chunki u ushbu sohadagi eng asosiy tushuncha – kompensatsiyalanmagan issiqlik tushunchasini fanga kiritgan:

$$dS - \frac{\delta Q}{T} \equiv \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{IV.1})$$

bu yerda δQ ni Klauzius kompensatsiyalanmagan issiqlik deb atagan. Tomson (Kelvin) 1854 yilda birinchi boʻlib termodinamik munosabatlarni nomuvozanat jarayonlarga qoʻllagan. 1922 yilda De Dondi termodinamikaning ikkinchi qonunidagi tengsizlikni aytish bilan kifoyalanmasdan, entropiya hosil boʻlishini aniq miqdoran taʼriflash mumkin, degan gʻoyani aytgan va Klauziusning kompensatsiyalanmagan issiqligini kimyoviy moyillik bilan bogʻlagan.

(II.1) tenglama asosida ikkinchi qonunni yanada umumiyroq koʻrinishda

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{II.2})$$

yozishimiz mumkin:

Muvozanat jarayonlar uchun $dS = \delta Q/T$ boʻlgani uchun $\delta Q = 0$, nomuvozanat jarayonlar uchun esa,

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

yaʼni δQ doimo musbat va sistemaning ichida nomuvozanat jarayonlar natijasida paydo boʻladi va sistemani qaytmas oʻzgarishlarga olib keladi.

$$\text{Entropiyaning toʻliq oʻzgarishini} \quad dS = d_e S + d_i S \quad (\text{II.4})$$

koʻrinishda yozsak, kompensatsiyalanmagan issiqlikning fizik maʼnosi tushunarli boʻladi. (II.4) da $d_e S$ – tashqaridan issiqlikning yutilishi bilan bogʻliq boʻlgan entropiyaning tashqi (*external*) oʻzgarishi; $d_i S$ – sistema ichida nomuvozanat jarayonlar natijasida kelib chiqadigan entropiyaning ichki (*internal*) oʻzgarishi. (II.2) va (II.4) larni solishtirsak,

$$d_e S = \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{II.5})$$

$$d_i S = \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{II.6})$$

ko‘rinishda yozishimiz mumkin. (II.6) munosabat kompensatsiyalanmagan issiqlikni sistemada nomuvozanat jarayonlar borishi natijasida entropiyaning hosil bo‘lishi bilan bog‘laydi.

(II.3)–(II.6) munosabatlar har qanday nomuvozanat jarayonlar sistemaning molekulyar holati tartibsizligining ortishini, uni yanada xaotik holatga olib kelishini ko‘rsatadi. Miqdoran bu sistema holatining termodinamik ehtimolligi ortishida, demak, sistemaning entropiyasi ortishida ifodalanadi.

$$\text{Shunday qilib, kompensatsiyalanmagan issiqlik } \delta Q' = T d_i S \quad (\text{II.7})$$

ga teng. Nomuvozanat jarayonlar ma’lum bir tezlikda boradi, shuning uchun ularni ko‘rib chiqishda vaqt kiritiladi. Bu esa, aslida kimyoviy kinetikaning vazifasidir. Agar dt vaqt mobaynida $d_i S$ entropiya hosil bo‘lsa, u holda entropiyaning hosil

$$\text{bo‘lish tezligi } \sigma = \frac{d_i S}{dt} \geq 0 \quad (\text{II.8})$$

Nomuvozanat termodinamikaning vazifasi xuddi shu σ ning qiymatini hisoblab topishdan iboratdir.

Izolyatsiyalangan sistemalar uchun (U va $V = \text{const}$) entropiyaning to‘liq

$$\text{o‘zgarishi } dS_{U,V} = d_i S \geq 0 \quad (\text{II.9})$$

ichki o‘zgarishga tengligini ta’kidlamoq lozimdir.

3. Oqim va umumlashgan kuchlar. Entropiyaning hosil bo‘lish tezligi

Qaytmas jarayonlarning termodinamikasi, yuqorida ta’kidlaganimiz-dek, relyativistik termodinamikadan ham yoshroq fan, lekin hozirdayoq amaliy ahamiyatga ega bo‘lmoqda. Qaytmas chiziqli jarayonlar termodinamikasi klassik termodinamika bilan chiziqli qonunlarning umumlashuvidir. Klassik termodinamikada izolyatsiyalangan sistemaning muvozanat holatini izlab topish $dS=0$ bo‘lgan holatni topishdan iboratdir. Ammo klassik termodinamika qachon muvozanat holat qaror topadi, sistema qanday tezlik bilan muvozanat holatga qaytayapti, degan savollarga xech qanday javob bera olmaydi. Qaytmas jarayonlarning termodinamikasi tomonidan kiritilgan yangilik termodinamik

sistemaning harakat tenglamalaridadir. Qaytar jarayon – ilmiy abstraksiya, amalda barcha jarayonlar qaytmaz bo‘ladi.

Termodinamik sistemaning harakatini ifodalash uchun oqim (I) va umumlashgan kuchlar (X) tushunchalari kiritilgan:

–ma’lum yuzadan vaqt birligida o‘tayotgan elektr toki, issiqlik, moddaning miqdori oqim deyiladi;

–jarayonni harakatlantiruvchi kuchi intensivlik faktorlarining gradiyentlari bo‘lib, ular umumiy holda umumlashgan kuchlar deyiladi.

Faqat bitta xossaning gradiyenti ta’sirida boruvchi oddiy statsionar jarayonlarda oqimning miqdori unga mos umumlashgan kuchga to‘g‘ri proporsionaldir:

$$I_i = L_{ii} X_i \quad (\text{II.10})$$

Oqimni harakatlantiruvchi kuchlar intensivlik faktorlari (T, R, μ) bo‘lib $I_i = L_{ii}(-\text{grad } T)$ yoki $I_i = L_{ii}(-\text{grad } \mu)$ (II 11) ya’ni issiqlik oqimi uchun $X_i = -\text{grad } T$, komponentning oqimi uchun $X_i = -\text{grad } \mu$.

Agar sistemada turli tezlikdagi oqim mavjud bo‘lsa, bunday sistemaga muvozanat tushunchasini qo‘llab bo‘lmaydi. Agar oqim doimiy tezlikka ega bo‘lsa, bunday sistemaning holati statsionar bo‘ladi va nomuvozanat jarayonlarning termodinamikasi ularni ifodalay oladi. Nomuvozanat chiziqli jarayonlar termodinamikasi klassik termodinamika bilan chiziqli qonunlarning umumlashuvidir. Statsionar oqimlar uchun bir qancha fenomenologik (chiziqli) qonunlar o‘rnatilgan, ular nomuvozanat chiziqli termodinamika qonunlarini ifodalaydi. Masalan, moddaning oqimi uchun Fikning diffuziya qonunlari, elektr oqimi uchun Om va issiqlik oqimi uchun Fure qonunlari mavjud. Termodinamikaga shunday farazlar kiritilishi lozimki, ulardan yuqorida ko‘rsatilgan fenomenologik qonunlar kelib chiqsin. Nomuvozanat jarayonlar termodinamikasini tuzishning bir necha ekvivalent usullari bor, ulardan eng umumiyysi Onzager tomonidan ishlab chiqilgan.

Bir xossaning gradiyenti ikkinchi xossaning gradiyentini keltirib chiqaradigan murakkab statsionar jarayonlar uchun (II. 10) tenglama o'rniga quyidagi tenglamalarni yozishimiz mumkin:

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

(II.12) va (II.13) tenglamalarga termodiffuziya, Dyufur effekti, diffuzion potensialning yoki konsentratsion qutblanishning hosil bo'lishi misol bo'ladi. (II.12) va (II.13) tenglamalarning ko'rsatishicha, ikkala oqim o'zaro bir-biriga ta'sir qiladi, uning oqibatida harorat gradiyenti tarkib gradiyentini keltirib chiqaradi.

Oqimlar jarayonida sistemaning entropiyasi ortadi. Oqimlar va umumlashgan kuchlar shunday tanlanishi mumkinki, unda entropiyaning vaqt birligida ortishi

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

tenglama bilan ifodalanadi. Agar (II.14) tenglamaga rioya qilinsa, (II.12) va (II.13) tenglamalarning L fenomenologik koeffitsiyentlari juda ham muhim munosabatni qanoatlantiradi. Bu munosabat Onzagerning o'zarolik munosabatidir (1931) yoki kinetik koeffitsiyentlarning simmetriklik prinsipi, deb ataladi:

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

(II.15) ga ko'ra, I_i oqimga I_k oqimning X_k umumlashgan kuchi ta'sir qilsa, I_k oqimga I_i oqimning X_i umumlashgan kuchi ta'sir qiladi va ikkala holda ham proporsionallik koeffitsiyentlari bir xildir. Onzagerning o'zarolik munosabati chiziqli sohada nomuvozanat jarayonlardagi bog'lanishlarni o'rganishning asosi bo'ldi. Nomuvozanat termodinamikaning keyingi rivojlanishi va uning asoslanishi Prigojin, Glansdorf, Kazimir, Patterson, Flori va boshqa olimlarning nomlari bilan bog'liqdir. Masalan, Prigojinning ishlarida nomuvozanat jarayonlar termodinamikasining usullari oqimlar va ularni keltirib chiqaruvchi kuchlar orasidagi bog'lanish chiziqli bo'lmagan sohaga tadbiq qilingan. Ushbu ishlari uchun Ilya Prigojin 1977 yili Nobel mukofotini olgan.

4. Nomuvozanat jarayonlar termodinamikasining postulatları

Agar sistemani muvozanatdan chiqarib, o'z holiga qo'yilsa, u muvozanat holatiga keladi. Ushbu jarayon relaksatsiya va unga ketgan vaqt relaksatsiya vaqti deyiladi. Sistema qanchalik katta bo'lsa, relaksatsiya vaqti shunchalik uzoq bo'ladi. Ammo sistemaning shunday makroskopik alohida qismlari bo'ladiki, ular butun sistemaga qaraganda oldinroq muvozanatga erishadi. Bunda lokal muvozanatlar haqida gapirish mumkin va ular termodinamik kattaliklar bilan tavsiflanadi. Lekin, lokal muvozanatlar haqida gapirganda, quyidagilarni nazarda tutish kerak:

–sistemaning kichik bir qismini olgan bo'lsak ham, ulardagi zarrachalarning soni ko'pdir;

–muvozanat holatidan chetlanish juda kichik bo'lishi shart.

Lokal muvozanat haqidagi taxmin qaytmas jarayonlar termodinamikasining 1-postulati rolini o'ynaydi.

Nomuvozanat jarayonlar termodinamikasini ishlab chiqishda mikroskopik qaytarlik prinsipi ishlatilgan. Ushbu prinsip bo'yicha muvozanat holatida to'g'ri va teskari jarayonlarning tezliklari xohlagan yo'lda o'zaro tengdir va muvozanat makrojarayonda emas, balki har bir mikrojarayonda kuzatiladi. Mikroskopik qaytarlik prinsipi nomuvozanat jarayonlar termodinamikasining ikkinchi postulati.

Nihoyat, kinetik koeffitsiyentlarning simmetriklik prinsipi yoki Onzagerning o'zarolik prinsipi nomuvozanat jarayonlar termodinamikasining uchinchi postulati. Ushbu postulat oqim bilan haroratlantiruvchi kuch o'rtasida chiziqli munosabat borligini ko'rsatadi. Onzagerning o'zarolik munosabati chiziqli sohada nomuvozanat jarayonlardagi bog'lanishlarni o'rganishning asosini tashkil qiladi.

5. Onzagerning o'zarolik munosabati

$$\text{Entropiyaning hosil bo'lish tezli} \quad \sigma \equiv \frac{dS^i}{dt} \quad (\text{II.16})$$

$$\text{u doimo musbat} \quad \sigma_s \geq 0 \quad (\text{IV.17})$$

Energiyaning minimal dissipatsiyasining ma'nosini aniklash uchun Onzager ikkita funksiya kiritdi:

$$\text{--dissipativ potentsial} \quad \phi(X, X) = \frac{1}{2} \sum L_{ik} X_i X_k \geq 0 \quad (\text{II.18})$$

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

ϕ, Φ va σ lar oqim va umumlashgan kuchlarning funksiyasi

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

va qaytmalikning lokal o'lchovi hisoblanadi.

Onzager variatsion usulda ekstremumlarning shartini aniqladi va oqim I kuchga X_k to'g'ri proporsionalligini aytdi:

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

$$\text{Ekstremumlik sharti:} \quad \delta(\sigma - \phi)_i = 0 \quad (\text{II.22})$$

Onzager nazariyasi nomuvozanat jarayonlar termodinamikasining nazariy asosidir (Prigojin nazariyasi xususiy hol):

- harakat termodinamik tenglamalarining chiziqli bo'lishi;
- i -xossa oqimining sistemaga ta'sir qilayotgan barcha kuchlarga bog'liqligi;
- o'zarolik munosabati.

Ushbu munosabatlarni olishda molekulyar xossalar – mikroskopik qaytarlik xossasi asosiy manba bo'lgan: muvozanat holatda to'g'ri va teskari jarayonlarning tezliklari xohlagan yo'lda tengdir.

Murakkab jarayonlar uchun Onzager $L_{ik} = L_{ki}$ ekanligini ko'rsatdi. Ushbu tenglama Onzagerning mashhur o'zarolik munosabatidir.

Tashish hodisalarining nazariyasida murakkab hodisalarni – tashish-ning chorrahaviy hodisalarini (termoelektrik hodisalar; termodif-fuziya, diffuzion termoeffekt) ifodalashda yangi natijalarga erishilgan. Umumiy holda chorrahaviy

tashish hodisalarining tezligi quyidagi ko‘rinishdagi chiziqli kinetik tenglamalar bilan ifodalanadi:

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

bu yerda: - $\text{grad} P_k \equiv X_k$, umumiy holda hamma kuchlar va oqimlar o‘zaro bog‘liq emas, balki bir xil tenzor o‘lchoviga ega bo‘lganlarigina bog‘liqdir:

–termodiffuziyada massa va issiqlik oqimlari va unga javob beruvchi X_k kuchlar vektorlardir;

–anizotrop sistemalarda diffuziya va issiqlik o‘tkazish koeffitsiyentlari 2-rangdagi tenzorlardir;

–gomogen sistemalardagi kimyoviy reaksiyalar tezliklari skalyar kattaliklardir.

Shu sababli, (II.24) tenglamada turli tenzor o‘lchamlaridagi oqimlar uchun barcha L_{ik} lar nolga teng. Masalan, komponentning diffuzion tashilish tezligining kimyoviy reaksiya tezligiga ta’siri kutilmaydi.

Demak, qaytmas jarayonlar chiziqli termodinamikasining usullari quyidagi shartlar bajarilganda tashish hodisalarini ifodalashga qo‘llanishi mumkin:

- sistemada lokal muvozanatlar o‘rnatilishi;
- “yo‘qotilgan ishning” issiqlikka to‘liq o‘tishi;
- oqim va kuchlarni bog‘lovchi chiziqli kinetik qonunlarning bajarilishi;
- Onzagerning o‘zarolik munosabatini ishlatish mumkinligi.

Qaytmas jarayonlarning termodinamik analizida Prigojin teoremasi muhimdir, u nomuvozanat sistemaning statsionar holati bilan nostatsionar holati orasidagi farqni ko‘rsatadi: agar sistema yuqoridagi to‘rtta talabga javob bersa, barcha L_{ik} koeffitsiyentlar o‘zgarmas bo‘lsa, P_k ning doimiy qiymatlarini statsionar holatda ushlab turganda entropiyaning xosil bo‘lishi σ minimal bo‘ladi.

6. Kompensatsiyalanmagan issiqlikning termodinamik funksiyalarning o‘zgarishi bilan bog‘liqligi

Termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlari va $dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta Q^I}{T}$
 tenglamalaridan $\delta Q = dU + pdv = TdS - \delta Q^I$ (II.25)

$$(II.25) \text{ tenglamadan ichki energiya } dU = TdS - pdV - \delta Q^I \quad (II.26)$$

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

ya'ni kompensatsiyalanmagan issiqlik ichki energiyaning kamayishiga teng. (II.27)
 tenglama klassik termodinamikada jarayonning o'z-o'zidan borishining hamda
 uning nomuvozanatligining o'lchovi hamdir.

Entalpiyaning $N = U + pV$ ko'rinishini differensiallab, dU o'rniga uning (II.26)
 dagi qiymatini qo'ysak

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

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

ya'ni kompensatsiyalanmagan issiqlik S va $p = \text{const}$ da entalpiyaning kamayishiga
 teng.

Gibbs va Gelmgols energiyalari uchun

$$dG_{T,R} = -\delta Q^I \leq 0 \quad (II.30)$$

$$dF_{T,V} = -\delta Q^I \leq 0 \quad (II.31)$$

(II.30) va (II.31) tenglamalar kimyoviy reaksiyada komponentlarning
 moyilligini baholashga imkon beradi:

$$-W_{\max} \leq \Delta G; \quad -W_{\max} \leq \Delta F; \quad (II.32)$$

Maksimal ish esa, kimyoviy moyillikning o'lchovidir.

7. Kimyoviy o'zgaruvchi, kimyoviy moyillik va termodinamikaning birinchi qonuni

1922 yilda De Donde kimyoviy moyillik (A) ni Klauziusning
 kompensatsiyalanmagan issiqligi orqali quyidagicha ifodaladi:

$$\delta Q^I = Ad\xi \geq 0 \quad (II.33)$$

bu yerda: $d\xi = dn_i/\nu_i$ ga teng; ξ – kimyoviy o'zgaruvchi bo'lib, uning o'zgarishi $d\xi$
 reaksiyaning «to'liq» borishini ko'rsatadi; dn_i – reaksiya davomida modda mollar

sonining o'zgarishi; ν_i – stexiometrik koeffitsiyent. Agar $\Delta\xi=1$ bo'lsa, “reaksiya bitta yugurish qildi” deyiladi. (II.33) munosabat De Donde tengsizligi deyiladi. Ushbu munosabat kimyoviy moyillikning klassik ta'rifidan unchalik farq qilmaydi.

Masalan, $dG_{T,R} = -\delta Q^I \leq 0$ va $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T} = \mu_i$ lardan:

$$A = W = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = - \sum \nu_i \mu_i \quad (\text{II.34})$$

Klassik termodinamikada (Vant-Goff, Gelmgols) kimyoviy moyillikning o'lchovi sifatida maksimal foydali ishni ($T, R = \text{const}$) qabul qilingan, bu esa $\Delta\xi = 1$ ga, ya'ni reaksiyaning 1 ta “yugurishiga” mos keladi. Ushbu ish $-\Delta G_{T,P}$ ga teng. De Donde bo'yicha moyillik klassik moyillikdan xuddi haqiqiy tezlik o'rtacha tezlikdan farq qilgani kabi farqlanadi: De Donde bo'yicha moyillik klassikga qaraganda aniqroqdir.

8. Ochiq sistemalar uchun termodinamikaning birinchi qonuni

Tashqi muhit bilan energiya va modda almashinishi mumkin bo'lgan ochiq sistemalarni ko'rib chiqamiz.

Termodinamikaning birinchi qonuni yopiq sistema uchun $dU = \delta Q - pdV$ bo'lsa, ochiq sistemalar uchun $dU = dF - pdV$ (II.35) bo'ladi. dF – energiya oqimi (entalpiya oqimi). Ochiq sistema uchun pdV real ishga mos kelmasligi mumkin, chunki sistemaning hajmi konveksiya hisobiga ham o'zgarishi mumkin.

Entalpiyaning to'liq o'zgarishi uchun (II.35) ni o'rniga

$$dH = dF + Vdp \quad (\text{II.36})$$

deb yozishimiz mumkin. $H=f(T, p, n_i)$ deb, dH ning to'liq differensialini yozamiz va termodinamikaning birinchi qonuni quyidagi ko'rinishni oladi:

$$dF = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, n_i} - V \right] dP - \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_i \quad (\text{II.37})$$

(II.37) tenglamaning o'ng tarafidagi oxirgi xad sistema entalpiyasining moddalar miqdorining o'zgarishi bilan bog'liqligini ko'rsatadi. i -modda uchun parsial molyar

entalpiya $\left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \equiv h_i$ (II.38)

belgisini kiritamiz va dn_i ni 2 qismga bo'lamiz: $d_{int}n_i$ va $d_e n_i$. Energiyaning to'liq oqimi dF ni termo oqim va konveksion-diffuzion ($k.d.$) oqimga bo'lamiz:

$$dF_{termo} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, n_i} - V \right] dP + \sum_i h_i d_{int}n_i \quad (\text{II.39})$$

va $d\Phi_{k.d.} = \sum_i h_i d_e n_i$ (II.40)

(II.40) munosabat modda bilan tashqaridan keltirilgan entalpiyani ifodalaydi.

Nomuvozanat jarayonlar termodinamikasi bobini o'zlashtirilganlik darajasini tekshirish uchun savollar

1. Nomuvozanat jarayonlar qanday sinflarga bo'linadi?
2. Kompensatsiyalanmagan issiqlik deganda nimani tushunasiz?
3. Nomuvozanat jarayonlar termodinamikasi qanday postulatlariga asoslangan?
4. Entropiyaning hosil bo'lish tezligi tushunchasining ma'nosi qanday?
5. Oqim deganda nimani tushunasiz?
6. Umumlashgan kuchlarning ma'nosi qanday?
7. Onzagerning o'zarolik munosabatini tushuntiring.
8. Kompensatsiyalanmagan issiqlik termodinamik funksiyalar bilan qanday bog'langan?
9. Kimyoviy o'zgaruvchi deganda nimani tushunasiz?
10. Nomuvozanat termodinamikada kimyoviy moyillik nima?
11. Ochiq sistemalar uchun termodinamikaning birinchi qonunini yozing.
12. Kinetik koeffitsiyentlarning simmetriklik prinsipini tushuntiring.

13. Oqimning harakatlantiruvchi kuchi nima?
14. Oqim bilan umumlashgan kuch orasida qanday bog‘liqlik bor?
15. Onzager nazariyasining asosiy tushunchalari qanday?
16. Lokal muvozanatlar deganda nimani tushunasiz?
17. Energiya oqimi, termo va konveksion-diffuzion oqimlar tushunchalarini izohlab bering.
18. Energiya dissipatsiyasi, dissipativ potensial va oqim funksiyasi tushunchalari.
19. Mikroskopik qaytarlik prinsipini izohlab bering.
20. Qaytmaslikning lokal o‘lchovlari qanday?
21. Chorrahaviy xodisalar va murakkab jarayonlar uchun Onzagerning o‘zarolik munosabati.
22. Kimyoviy moyillik bilan kompensatsiyalanmagan issiqlik orasida qanday bog‘liqlik bor?

VI. GLOSSARIY

Termin	O‘zbek tilidagi sharhi	Ingliz tilidagi sharhi
Absolyut xarorat	Bu, selsiy shkalasi bo‘yicha nuldan 273.16^0 past bo‘lgan va absolyut nol deb ataluvchi gradusdan boshlab hisoblanadigan xaroratdir.	This is a temperature below 273.160 degrees Celsius, which is calculated from the zero zero, and the absolute zero.
Adsorbsiya	modda zarrachalarining	The process of absorbing

	(molekula, atom, ionlarning) ikkinchi modda yuzasiga shimilish jarayoni.	particles (molecules, atoms, ions) into the surface of the second substance.
Agregat xolat	moddalar odatda gaz, suyuq va qattiq holatda bo'ladi, ularni moddalarning agregat xolati deyiladi.	Substances are usually gas, liquid, and solid, which is called aggregate state of matter.
Agregatsiya	yuqori dispers zarrachalarni o'zaro birikib, qyirik zarrachalar hosil qilishiga aytiladi.	highly dispersed particles that are bonded together to form
Additiv xossalr	Biror sistema, modda yoki eritmaning ba'zi hossalriga ularning tarkibiy xossalrining yig'indisidan iborat bo'lishi.	The presence of a particular system, substance, or solution with some of its constituent properties.
Gomogen sistema	bir fazadan iborat sistemalarga aytiladi.	single phase systems.
Geterogen sistema	turli fizik va kimyoviy xossalrga ega turli fazalardan iborat sistema.	system of different phases with different physical and chemical properties.
Gidratlar	ko'pgina moddalar eriganda ularning molekulalari erituvchi molekulalari bilan birikadi, bu hosil bo'lgan birikmalar solvatlar deyiladi, agarda erituvchi suv bo'lsa gidratlar deyiladi. Ba'zi gidratlar yetarli darajada barqaror bo'lib ular eritmadan tashqarida hosil bo'ladilar, ularni kristallogidroitlar deb ataladi, masalan, $\text{CuSO}_4 \cdot \text{N}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{O}$	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 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Gidratlanish issiqligi	suv molekulalarini erigan modda molekulalari bilan o'zaro bog'lanishi jarayonida ajralib chiqadigan issiqlikka aytiladi	the heat released by the interaction of water molecules with dissolved molecules
Yonish issiqligi	bir gramm (yoki 1 gramm molekula) to'la yonganda ajralib chiqadigan issiqlik.	one gram (or 1 gram of molecule) of heat that is completely dissolved in the

		combustion.
Diffuzion potensial	ikki eritmani ajratib turadigan yuza orqali ionlar diffuziyasi natijasida hosil bo'ladigan potensial.	potential due to ion diffusion through the surface separating the two solutions.
Yarim yemirilishi davri	radiaktiv elementing boshda olingan miqdorining yarimisi yemirilguncha ketgan vaqti, masalan ν ning yarim yemirilishi davri $4.6 \cdot 10^9$ yil.	the half-life of the radioactive element at the beginning of its decay, for example, the half-life of y is $4.6 \cdot 10^9$ years.
Izomorfizm	Kimyoviy tabiatlari jixatidan bir-birlariga yaqin bo'lgan moddalarni bir xil shakildagi kristallar hosil qilishiga aytiladi.	It is said that they have the same form of crystals as substances that are close to each other in their chemical properties.
Izoterma	jarayonni o'zgarish xaroratda qanday qonuniyat bilan borishini ko'rsatuvchi matematik va geomerik ifodasi.	mathematical and geomerik expression of how the process proceeds at constant temperature.
Ichki energiya –	moddani tashkil qilgan atom va molekulalar xarakatining energiya zaxirasi.	energy reserve of movement of atoms and molecules that comprise matter.
Ionlar xarakatchanligi	ionlarni eritmadagi xarakat tezligini ko'rsatadi.	indicates the velocity of the ions dissolved in the
Issiqlik sig'im	a) solishtirma issiqlik sig'im, bu 1 g modda xaroratini 1°S ga ko'tarish uchun sarflanadigan issiqlik; b) molyar issiqlik sig'im, bu 1 mol moda xaroratini 1°S ga ko'tarish uchun sarflanadigan issiqlik	a) Specific heat capacity, which is the heat used to raise the 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
Kataliz	Kimyoviy reaksiya tezligini ba'zi moddalar ya'ni katalizatorlar ishtirokida o'zgartirish jarayoni.	The process of changing the rate of a chemical reaction with the presence of certain substances, catalysts.
Krioskopik doimiy	1000 g erituvchida 1 mol modda erigan eritmaning toza erituvchining muzlash (qotish)	Size, indicating a decrease in the dissolved solvent per 1000 g of solvent freezing (freezing)

	xaroratiga nisbatan pasayishini ko'rsatuvchi kattalik. Bu kattalik turli erituvchilar uchun turlicha bo'ladi.	temperature. This size varies for different solvents.
Ish	bir sistemadan ikkinchi sistemaga energiya uzatishning yana bir turi bo'lib, bunda ish bajarilayotgan sistemaning ichki energiyasi kamayadi, ta'sir qilinayotgan sistemaning energiyasi esa, bajarilgan ishga mos ravishda ortadi. Ish va issiqlik o'zaro ekvivalentdir. Issiqlikning o'lchov birligi kaloriya va ishning o'lchov birligi joul deb qabul qilingan	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 joul
Bosim	birlik sirt yuzasiga ta'sir qiluvchi kuch bo'lib, turli birliklarda ifodalanadi: <i>Paskal</i> , n/m^2 , <i>bar</i> va <i>mm sim.ust.</i> Bunda doimo sistema bosimining atmosfera bosimi bilan farqi emas, balki absolyut bosim ko'rsatiladi.	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.
Sintez	bu predmetning bilingan tomonlari, belgilari, xossalari va hokazolarni fikran birlashtirish, obektning tuzilishini uning barcha aloqalari, munosabatlari, rivojlanishi va faoliyatiga bog'lab tushunib yetishdir	
Ekspert	kasbiy bilim va aloqalari o'rganilayotgan masalada yo'nalishlarni belgilab olish imkonini beradigan shaxs. U mavjud muammoga yangicha qarashga o'rgatib, asosiy materiallarni beradi, axborotning noma'lum bo'lgan manbalarini ko'rsatib beradi	
Tajriba Eksperiment	xulosa va vaziyatlarning nazariy asosini tekshirish	

	maqsadida sun'iy vaziyatni yuzaga keltirish yo'li bilan tajriba o'tkazish uslubi tabiiy fanlardagi asosiy uslublardan biri	
Qaror qabul qilish	Muqobil variantlardan eng maqbulini tanlash, shakllantirilgan bilimlarni qo'llash konkret amaliy masalalarni yechish uchun tayyor model, usul, shakl, formulalardan foydalanishdir.	
Qaror qabul qilish texnologiyasi	axborot tizimlarida qaror qabul qilish to'g'risidagi shakllantirilgan bilimlarga asoslangan axborot texnologiyasi.	
Qaror qabul qilish mohiyati	alternativ qarorlar to'plamidan kerakli qismini tanlash yoki ularni tartibga solish	

VII. ADABIYOTLAR RO'YXATI

I. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining asarlari

1. Karimov I.A. O'zbekiston mustaqillikka erishish ostonasida. - T.: "O'zbekiston", 2011.
2. Mirziyoyev SH.M. Buyuk kelajagimizni mard va olijanob halqimiz bilan birga quramiz. – T.: "O'zbekiston". 2017. – 488 b.
3. Mirziyoyev SH.M. Milliy taraqqiyot yo'limizni qat'iyat bilan davom ettirib, yangi bosqichga ko'taramiz – T.: "O'zbekiston". 2017. – 592 b.

II. Normativ-huquqiy hujjatlar

4. O'zbekiston Respublikasining Konstitusiyasi. – T.: O'zbekiston, 2019.
5. O'zbekiston Respublikasining "Ta'lim to'g'risida"gi Qonuni.
6. O'zbekiston Respublikasining "Korrupsiyaga qarshi kurashish to'g'risida"gi Qonuni.
7. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2019 yil 27 avgustdagi "Oliy ta'lim muassasalari rahbar va pedagog kadrlarining uzluksiz malakasini oshirish tizimini joriy etish to'g'risida"gi PF-5789-sonli Farmoni.
8. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2015 yil 12 iyundagi "Oliy ta'lim muassasalarining rahbar va pedagog kadrlarini qayta tayyorlash va malakasini oshirish tizimini yanada takomillashtirish chora-tadbirlari to'g'risida" gi PF-4732-sonli Farmoni.
9. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2017 yil 7 fevraldagi "O'zbekiston Respublikasini yanada rivojlantirish bo'yicha Harakatlar strategiyasi to'g'risida"gi 4947-sonli Farmoni.
10. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2019 yil 17 iyundagi "2019-2023 yillarda Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston Milliy universitetida talab yuqori bo'lgan malakali kadrlar tayyorlash tizimini tubdan takomillashtirish va ilmiy salohiyatini rivojlantiri chora-tadbirlari to'g'risida"gi PQ-4358-sonli Qarori.
11. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2019 yil 11 iyuldagi «Oliy va o'rta maxsus ta'lim tizimiga boshqaruvning yangi tamoyillarini joriy etish chora-tadbirlari to'g'risida »gi PQ-4391- sonli Qarori.
12. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2019 yil 11 iyuldagi «Oliy va o'rta maxsus ta'lim sohasida boshqaruvni isloh qilish chora-tadbirlari to'g'risida»gi PF-5763-son farmoni.
13. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2019 yil 27 avgustdagi "Oliy ta'lim muassasalari rahbar va pedagog kadrlarining uzluksiz malakasini oshirish tizimini joriy etish to'g'risida"gi PF-5789-sonli farmoni.
14. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining "2019-2021 yillarda O'zbekiston Respublikasini innovatsion rivojlantirish strategiyasini tasdiqlash to'g'risida"gi 2018 yil 21 sentabrdagi PF-5544-sonli Farmoni.
15. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2019 yil 27 maydagi "O'zbekiston

- Respublikasida korrupsiyaga qarshi kurashish tizimini yanada takomillashtirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi PF-5729-son Farmoni.
16. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2017 yil 2 fevraldagi "Korrupsiyaga qarshi kurashish to'g'risida"gi O'zbekiston Respublikasi Qonunining qoidalarini amalga oshirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi PQ-2752-sonli qarori.
 17. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining "Oliy ta'lim tizimini yanada rivojlantirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi 2017 yil 20 apreldagi PQ-2909-sonli qarori.
 18. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining "Oliy ma'lumotli mutaxassislar tayyorlash sifatini oshirishda iqtisodiyot sohalari va tarmoqlarining ishtirokini yanada kengaytirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi 2017 yil 27 iyuldagi PQ-3151-sonli qarori.
 19. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining "Nodavlat ta'lim xizmatlari ko'rsatish faoliyatini yanada rivojlantirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi 2017 yil 15 sentabrdagi PQ-3276-sonli qarori.
 20. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining "Oliy ta'lim muassasalarida ta'lim sifatini oshirish va ularning mamlakatda amalga oshirilayotgan keng qamrovli islohotlarda faol ishtirokini ta'minlash bo'yicha qo'shimcha chora-tadbirlar to'g'risida"gi 2018 yil 5 iyundagi PQ-3775-sonli qarori.
 21. O'zbekiston Respublikasi Vazirlar Mahkamasining 2012 yil 26 sentabrdagi "Oliy ta'lim muassasalari pedagog kadrlarini qayta tayyorlash va ularning malakasini oshirish tizimini yanada takomillashtirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi 278-sonli Qarori.

III. Maxsus adabiyotlar

22. D.Imboden, S.Pfenninger Introduction to Systems Analysis: Mathematically Modeling Natural Systems, Springer: Heidelberg New York Dordrecht London, 2013
23. Systems Thinking: Managing Chaos and Complexity, Jamshid Gharajedaghi, Butterworth Heinemann, Oxford, 1999.
24. P.E.Wellstead Introduction to physical system modeling, Hamilton Institute, 2005
25. Eisenführ, Franz, Weber, Martin, Langer, Thomas Rational Decision Making. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2010.
26. Systems analysis and design / Alan Dennis, Barbara Haley Wixom, Roberta M. Roth. – 5 th ed., Printed in the United States of America, 2012, – 594 p.
27. Gary B. Shelly, Harry J. Rosenblatt. Systems analysis and design. – Ninth ed., Printed in the United States of America, 2012, - 248 p.
28. Tizimli tahlil: nazariya va amaliyot masalalari (pedagogik faoliyat misolida) / — Toshkent: «Adabiyot uchqunlari». 2017 - 208 b.
29. Xudaynazarov A. Tizimli tahlil asoslari / Darslik. – T.: TDYU, 2016. – 160 b.

30. Karimova V.A., Zaynutdinova M.B. Informatsionniye sistemi. T.: Aloqachi. 2017. 256 str.
31. Karimova V. Tizimli tahlil asoslari / Darslik. – T.: O'zbekiston faylasuflari milliy jamiyati, 2014. – 192 b.
32. Yusupbekov N.R., Aliyev R.A., Aliyev R.R., Yusupbekov A.N., Boshqarishning intellectual tizimlari va qaror qabul qilish. – T.: O'zbekiston milliy ensiklopediyasi DIN. 2015. 572 b.
33. Samarov R. Pedagogik faoliyat tizimi takomillashuvini ta'minlashda tizimli tahlil: funksional yondashuv // J. Zamonaviy ta'lim 2015, 12-son. 23-29 – betlar.
34. Foziyev E., Samarov R. Ilmiy ijod va olimning shaxsi // J. Ta'lim muammolari. 2014. 2 – son.
35. Volkova V.N. Sistemniy analiz informatsionnix kompleksov: Uchebnoye posobiye. - SPb.: Lan, 2016. - 336 c.
36. Kozlov, V.N. Sistemniy analiz, optimizatsiya i prinyatiye resheniy. - M.: Prospekt, 2016. - 176 c.
37. Andreychikov, A.V. Sistemniy analiz i sintez strategicheskix resheniy v innovatike: Matematicheskkiye, evristicheskkiye i intellektualniye metodi sistemnogo analiza i sinteza. - M.: Lenand, 2015. - 306 c
38. V.N. Chernishov, A.V. Chernishov Teoriya sistem i sistemniy analiz: Ucheb. posobiye. Tambov: TGTU, 2008
39. O'zbekiston milliy ensiklopediyasi. – T.: Davlat ilmiy nashriyoti, 2004.

IV. Internet saytlar

1. www.edu.uz
2. www.bimm.uz
3. www.ziyonet.uz
4. https://en.wikipedia.org/wiki/Systems_analysis
5. <http://www.physicalsystems.org/index04.02.engl.html>