



Бош илмий-методик
марказ

FARG'ONA DAVLAT
UNIVERSITETI HUZURIDAGI
PEDAGOG KADRLARNI QAYTA
TAYYORLASH VA ULARNING
MALAKASINI OSHIRISH



“ZAMONAVIY FIZIKAVIY KIMYO”
MODULI BO‘YICHA
O‘QUV –USLUBIY MAJMUA

M.F.Nishonov – FarDU
professori, t.f.n.

2022

Modulning ishchi dasturi Oliy va oʻrta maxsus taʼlim vazirligining 2020 yil 7 dekabrda 648-sonli buyrugʻi bilan tasdiqlangan oʻquv dasturi va oʻquv rejasiga muvofiq ishlab chiqilgan va FarDU Ilmiy kengashining 2021 yil «30» dekabrda 5 -sonli qarori bilan tasdiqlangan.

Tuzuvchi: M.F.Nishonov – FarDU professori, t.f.n.

Taqrizchi: A.A.Ibragimov – FarDU professori, k.f.d.

MUNDARIJA

I. ISHCHI DASTUR	4
II. MODULNI O‘QITISHDA FOYDALANILADIGAN INTERFAOL TA’LIM METODLARI	14
III. NAZARIY MASHG‘ULOT MATERIALLARI.....	18
IV. AMALIY MASHG‘ULOTMATERIALLARI.....	48
V.GLOSSARIY	125
VI. ADABIYOTLAR RO‘YXATI.....	128

I. ISHCHI DASTUR

KIRISH

Dastur O‘zbekiston Respublikasining 2020 yil 23 sentyabrda 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 raxbar va pedagog kadrlarining o‘zluksiz malakasini oshirish tizimini joriy etish to‘g‘risida”gi PF-5789-son, 2019 yil 8 oktyabrdagi “O‘zbekiston Respublikasi oliy ta’lim tizimini 2030 yilgacha rivojlantirish konsepsiyasini tasdiqlash to‘g‘risida”gi PF-5847-son va 2020 yil 29 oktyabrdagi “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 o‘zluksiz ta’lim sifatini va ilm-Fan natijadorligini oshirish chora-tadbirlari to‘g‘risida”gi PK-4805-sonli hamda O‘zbekiston Respublikasi Vazirlar Maxkamasining 2019 yil 23 sentyabrdagi “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 xolda to‘zilgan 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 soxasi 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 xolda dasturda tinglovchilarning

mutaxassislik Fanlar doirasidagi bilim, ko'nikma, malaka xamda kompetensiyalariga quyiladigan talablar takomillashtirilishi mumkin.

MODULNING MAQSADI VA VAZIFALARI

Modulning maqsadi: “**Fizikaviy kimyoning zamonaviy muammolari**” moduli pedagog kadrlarni kayta tayyorlash va malaka oshirish kursi tinglovchilarini Fizikaviy, kolloid va polimerlar kimyosi xakidagi bilimlarini takomillashtirish, nazariy taxlil va Fizikaviy tadqiqot uslublarini amalda qo'llash, shuningdek, ularda Fizikaviy, kolloid va polimerlar kimyosi to'g'risida kunikma va malakalarini tarkib toptirish.

Modulning vazifalari: Fizikaviy va kolloid kimyo soxasidagi zamonaviy xolat bilan tanish bo'lish, tinglovchilarda nazariy taxlil 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 yutuklar, kimyo o'kitish usullari va texnologiyalari soxalari bo'yicha Respublikada ilmiy- tadqiqot va ilmiy-uslubiy ishlarini rivojlantirishning ustivor yo'nalishlari va ularning moxiyatini;

- yangi innovatsion va pedagogik texnologiyalarni va ularning xalkaro qiyosiy taxlilini;

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

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

- ilmiy-texnikaviy va ilmiy-uslubiy mavzularga mos jurnallarga maqolalar tayyorlash, ixtiro, ilmiy kashfiyotlarni patentlash, fundamental, amaliy, innovatsion va xalkaro loyixalar 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 mustakil olib borish hamda ilmiy jamoada ishlash;

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

- termodinamika konunlarilarini 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 xolda yangi pedogogik texnologiyalar asosida Fanni tushuntirish;

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

- bugungi raqamli texnologiyalar davrida jamiyatning rivojlanishidagi axborot texnologiyalarining mohiyati va axamiyatini 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 soxasi 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 surovlari, aqliy xujum, kichik guruxlar bilan ishlash, laboratoriya asbob-uskanalari bilan ishlash va boshka interaktiv ta'lim usullarini qo'llash nazarda tutiladi.

Modulning o'quv rejadagi boshka modullar bilan bog'liqligi va o'zviyligi

“Fizikaviy kimyoning zamonaviy muammolari” moduli o'quv rejadagi birinchi blok va mutaxassislik fanlarining barcha soxalari bilan uzviy bog'langan xolda pedagoglarning umumiy tayyorgarlik darajasini oshirishga xizmat kiladi.

Modulning oliy ta'limdagi o'rni

“Fizikaviy kimyoning zamonaviy muammolari” modulini o'zlashtirish orqali tinglovchilar ta'lim jarayonini tashkil etishdagi texnologik yondoshuv asoslarini, bu boradagi ilg'or tajriba va yangiliklarni o'rganadilar, ularni taxlil etish, amalda qo'llash va baholashga doir kasbiy yutuqlarga ega bo'ladilar.

Modul bo'yicha soatlar taqsimoti

№	Modul mavzulari	Tinglovchining o'quv yuklamasi, soat					
		Hammasi	Auditoriya o'quv yuklamasi				Mustaqil ta'lim
			Jami	jumladan			
				Nazariy	Amaliy mashg'ulot	Ko'chma mashg'ulot	
1.	Fizik kimyoning zamonaviy tushunchalari va asosiy konunlari.	2	2	2			
2.	Kimyoviy jarayonlarni nazariy jihatdan boshkarishda erishilgan yutuklar.	2	2	2			
3.	Termodinamik potentsiallar, harakteristik Funksiyalar va ular urtasidagi munosabatlar	2	2	2			
4.	Eritmalar termodinamikasi.	4	4		4		
5.	Elektrokimyoviy jarayonlar termodinamikasi.	4	4		4		
6.	Kimyoviy kinetika va kataliz muammolari.	2	2		2		
7.	Statistik termodinamika.	2	2		2		
8.	Nomuvozanat jarayonlar termodinamikasi.	2	2		2		
Jami:		20	20	6	14		

NAZARIY MASHFULOTLAR MAZMUNI

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

REJA:

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

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

REJA:

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

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

R E J A:

1. Termodinamik potentsiallar va harakteristik Funktsiyalar, kimyoviy potentsial.
2. Termodinamika konunlarini turli fizik-kimyoviy jarayonlarga qo'llash. Fazaviy muvozanatlar

AMALIY MASHFULOTLAR MAZMUNI

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

R E J A:

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

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

R E J A:

1. Elektr yurituvchi kuch
2. Elektrod tushunchasi. Elektrod potentsialining paydo bo'lishi
3. Standart potentsiallar. Nernst tenglamasi
4. DiFFuzion potentsial
5. Elektrodlarning tasniFlanishi

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

R E J A:

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

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

R E J A:

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

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

R E J A:

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

O'QITISH SHAKLLARI

Mazkur modul bo'yicha kuyidagi o'qitish shakllaridan Foydalaniladi:

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

ADABIYOTLAR RO'YXATI

I. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining asarlari

1. Mirziyoev SH.M. Buyuk kelajagimizni mard va olijanob xalkimiz bilan birga kuramiz. - T.: "O'zbekistan", 2017. - 488 b.
2. Mirziyoev SH.M. Milliy tarakkiyot yulimizni kat'iyat bilan davom ettirib, yangi boskichga kutaramiz. 1-jild. - T.: "O'zbekistan", 2017. - 592 b.
3. Mirziyoev SH.M. Xalkimizning roziligi bizning Faoliyatimizga berilgan eng oliy bauodir. 2-jild. T.: "O'zbekistan", 2018. - 507 b.
4. Mirziyoev SH.M. Niyati yayF xalkning ishi uam ulug, uayoti yoruF va kelajagi Farovon bo'ladi. 3-jild.- T.: "O'zbekistan", 2019. - 400 b.
5. Mirziyoev SH.M. Milliy tiklanishdan - milliy yuksalish sari. 4-jild.- T.: "O'zbekistan", 2020. - 400 b.

II. Normativ-uukukiy hujjatlar

6. O'zbekistan Respublikasining Konstitutsiyasi. - T.: O'zbekistan, 2018.
7. O'zbekistan Respublikasining 2020 yil 23 sentyabrda kabo'l kilingan "Ta'lim to'g'risida"gi URK-637-sonli Konuni.
8. O'zbekistan Respublikasi Prezidentining 2015 yil 12 iyun "Oliy ta'lim muassalarining raubar va pedagog kadrlarini kayta tayyorlash va malakasini oshirish tizimini yanada takomillashtirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi PF-4732-sonli Farmoni.
9. O'zbekistan Respublikasi Prezidentining 2017 yil 7 Fevral "O'zbekistan Respublikasini yanada rivojlantirish bo'yicha Xdrakatlar strategiyasi to'g'risida"gi 4947-sonli Farmoni.
10. O'zbekistan Respublikasi Prezidentining 2017 yil 20 aprel "Oliy ta'lim tizimini yanada rivojlantirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi PK— 2909-sonli Karori.
11. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2018 yil 21 sentyabr "2019-2021 yillarda O'zbekiston Respublikasini innovatsion rivojlantirish strategiyasini tasdiklash to'g'risida"gi PF-5544-sonli Farmoni.
12. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2019 yil 27 may "O'zbekiston Respublikasida korrupsiyaga karshi kurashish tizimini yanada takomillashtirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi PF-5729-son Farmoni.
13. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2019 yil 17 iyun "2019-2023 yillarda Mirzo Ulyg'bek nomidagi O'zbekiston Milliy universitetida talab yukori bo'lgan malakali kadrlar tayyorlash tizimini tubdan takomillashtirish va ilmiy salouiyatini rivojlantirish chora- tadbirlari to'g'risida"gi PK-4358-sonli Karori.
14. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2019 yil 27 avgust "Oliy ta'lim muassasalari raxbar va pedagog kadrlarining o'zluksiz malakasini oshirish tizimini joriy etish to'g'risida"gi PF-5789-sonli Farmoni.
15. O'zbekistan Respublikasi Prezidentining 2019 yil 8 oktyabr "O'zbekistan Respublikasi oliy ta'lim tizimini 2030 yilgacha rivojlantirish

konsepsiyasini tasdiklash tg'risida"gi PF-5847-sonli Farmoni.

16. O'zbekistan Respublikasi Prezidentining 2020 yil 12 avgust "Kimyo va biologiya yo'nalishlarida o'zluksiz ta'lim si'fatini va ilm-Fan natijadorligini oshirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi PK,-4805-sonli Karori.

17. O'zbekistan Respublikasi Prezidenti SHavkat Mirziyoevning 2020 yil 25 yanvardagi Oliy Majlisga Murojaatnomasi.

18. O'zbekistan Respublikasi Vazirlar Maxkamasining 2019 yil 23 sentyabr "Oliy ta'lim muassasalari raxbar va pedagog kadrlarining malakasini oshirish tizimini yanada takomillashtirish bo'yicha qo'shimcha chora- tadbirlar to'g'risida"gi 797-sonli Karori.

19. O'zbekistan Respublikasi Prezidentining 2020 yil 12 avgustdagi "Kimyo va biologiyani yo'nalishlarida o'zluksiz ta'lim si'fatini va ilm-Fan natijadorligini oshirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi PK-4805-sonli Karori.

III. Maxsus adabiyotlar

20. Akbarov X.I., Tillaev R.S., Sa'dullaev B.U. Fizikaviy kimyo. "Universitet", 2014, 436 b.

21. Akbarov X.I., Sagdullaev B.U., Xolikov A.J. Fizikaviy kimyo. "Universitet", 2019, 540 b.

22. Akbarov X.I. Fizikaviy kimyo kursidan seminarlar. Toshkent. 2018, 80 b.

23. Akbarov X.I. Fizikaviy kimyo Fanidan laboratoriya mashFulotlari. Toshkent, 2019, 96b .

24. Асекретов О.К., Борисов Б.А., Бугакова Н.Ю. и др. Современные образовательные технологии: педагогика и психология: монография. - Новосибирск: Издательство СРНС, 2015. - 318 с.
<http://science.vvsu.ru/Files/5040BC65-273B-44BB-98C4-CB5092BE4460.pdf>

25. Белогуров А.Ю. Модернизация процесса подготовки педагога в контексте инновационного развития общества: Монография. - М.: МАКС Пресс, 2016. - 116 с. ISBN 978-5-317-05412-0.

26. Gulobod Kudratullox qizi, R.Ishmuxamedov, M.Normuxammedova. An'anaviy va noan'anaviy ta'lim. - Samarkand: "Imom Buxoriy xalkaro ilmiy-tadqiqot markazi" nashriyoti, 2019. 312 b.

27. Muslimov N.A va boshkalar. Innovatsion ta'lim texnologiyalari. O'quv-metodik kullanma. - T.: "Sano-standart", 2015. - 208 b.

28. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: «Высшая школа». 2019.

29. Oliy ta'lim tizimini rakamli avlodga moslashtirish konsepsiyasi. Evropa IttiFoki Erasmus+ dasturining kumagida. <https://hiedtec.ecs.uniruse.bg/pimages/34/3.UZBEKISTAN-CONCEPT-UZ.pdf>

30. Tomina E.V. Modulnaya texnologiya obucheniya ximii v sovremennom obrazovatelnom protsesse: Uchebno-metodicheskoe posobie 2018. <http://bookzz.org/>

31. Tojimumammedov X.S. Zamonaviy organik kimyo. Malaka oshirish kursi tinglovchilari uchun o'quv kullanma. Toshkent, "Mumtoz so'z", 2019 y.
32. Tojimumammedov X., S. Organik barikmalarning to'zilishi va reaksiyaga kirishish kobilyati. Toshkent, "Mumtoz so'z", 2019 y.
33. Tojimumammedov X., S. NitrozoFenollarning sintezi va xossalari. Monografiya. Toshkent, "Mumtoz so'z", 2020 y.
34. Turabov N.T., Smanova Z.A., Kutlimuratova N.X. Analitik kimyo. // Toshkent 2019 y. 247 b.
35. Usmonov B.SH., Xabibo'llaev R.A. Oliy o'quv yurtlarida o'quv jarayonini kredit-modul tizimida tashkil kilish. O'quv kullanma. T.: "TaFakkur" nashriyoti, 2020 y. 120 bet.
36. Ibraymov A.E. MasoFaviy o'qitishning didaktik tizimi. Metodik kullanma/ to'zuvchi. A.E. Ibraymov. - Toshkent: "Lesson press", 2020. 112 bet.
37. Ishmukamedov R.J., Укув жараёнида инновацион М. Mirsolieva. ta'lim texnologiyalari. - T.: «Fan va texnologiya», 2014. 60 b.
38. Игнатова Н. Ю. Образование в цифровую эпоху: монография. М-во образования и науки РФ. - Нижний Тагил: НТИ (филиал) УрФУ, 2017. - 128 с. http://elar.urfu.ru/bitstream/10995/54216/1/978-5-9544-0083-0_2017.pdf
39. Золотов Ю.А. Аналитическая химия. Учебник для вузов. Кн. 1,2. - М.: Высшая школа. 2018. 615 с.
40. Shoxidoyatov X.M., Xujaniyozov X. U., Tojimumammedov X.S. Organik kimyo. Universitetlar uchun darslik. Toshkent, "Fan va texnologiya ". 2014 yil
41. Advances in Physical Organic Chemistry. Explore book series content. Latest volumes: Volume 53, pp. 2-104 (2019); Volume 52, pp. 2-143 (2018); Volume 51, pp. 2-219 (2017)
42. Steve Taylor "Destination" Vocabulary and grammar", Macmillan 2010.
43. David Spencer "Gateway", Students book, Macmillan 2012.
44. Скоог D.M. West. Fundamentals of Analytical Chemistry Brooks/Cole/ Cengage learning USA, 2014.
45. Mitchell H.Q., Marileni Malkogianni "PIONEER", B1, B2, MM Publications. 2015. 191.
46. Mitchell H.Q. "Traveller" B1, B2, MM Publications. 2015. 183.
47. Lindsay ClandField and Kate Pickering "Global", B2, Macmillan. 2013. 175.
48. English For Specific Purposes. All Oxford editions. 2010, 204.
49. Wolfgang Scharfe. Basic Physical chemistry. Germany, 2014.
50. Christian G.D., Analytical chemistry University of Washington, USA, 2009.

IV. Internet saytlar

51. <http://edu.uz> - O'zbekistan Respublikasi Oliy va urta maxsus ta'lim vazirligi
52. <http://lex.uz> - O'zbekistan Respublikasi Konun xujjatlari ma'lumotlari milliy bazasi
53. <http://bimm.uz> - Oliy ta'lim tizimi pedagog va raxbar kadrlarini kayta tayyorlash va ularning malakasini oshirishni tashkil etish bosh ilmiy-metodik markazi
54. <http://ziyonet.uz> - Ta'lim portali Ziyonet
54. <http://natlib.uz> - Alisher Navoiy nomidagi O'zbekiston Milliy kutubxonasi
55. www.chemnet.ru - ximicheskaya informatsionnaya set (Rossiya).
55. www.anchem.ru - Analiticheskaya ximiya i ximicheskii analiz. Portal ximikov- analitikov.
56. <http://www.chemspider.com/> - Ximicheskix soedineniy i smesey, prinadlezhayaya korolevskomu ximicheskomu obshchestvu Velikobritanii.
- <http://www.natlib.uz> - Alisher Navoiy nomidagi O'zbekiston Milliy kutubxonasi

II. MODULNI O‘QITISHDA FOYDALANILADIGAN INTERFAOLTA’LIM METODLARI

Xulosalash (Rezyume, Veer) metodi

Metodning maksadi: Bu metod murakkab, ko‘ptarmokli, mumkin kadar, muammoli harakteridagi mavzularni urganishga karatilgan. Metodning moxiyati shundan iboratki, bunda mavzuning turli tarmoklari bo‘yicha bir xil axborot beriladi va ayni paytda, ularning har biri aloxida aspektlarda muxokama etiladi. Masalan, muammo ijobiy va salbiy tomonlari, aFzallik, Fazilat va kamchiliklari, Foyda va zararlari bo‘yicha urganiladi. Bu interFaol metod tankidiy, taxlilii, anik mantikiy Fikrlashni muvaFFakiiyatli rivojlantirishga xamda o‘quvchilarning mustakil g‘oyalari, Fikrlarini yozma va og‘zaki shaklda tizimli bayon etish, ximoya kilishga imkoniyat yaratadi. “Xulosalash” metodidan ma’ruza mashFulotlarida individual va juFtliklardagi ish shaklida, amaliy mashFulotlarida kichik guruxlardagi ish shaklida mavzu yuzasidan bilimlarni mustaxkamlash, taxlili kilish va takkoslash maksadida Foydalanish mumkin.



Metodni amalga oshirish tartibi:



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



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



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

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

Namuna:

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

“FSMU” metodi

Texnologiyaning maksadi: Mazkur texnologiya ishtirokchilardagi umumiy Fikrlardan xususiyl xulosalar chikarish, takkoshlash, kiyoslash orkali axborotni o'zlashtirish, xulosalash, shuningdek, mustakil ijodiy Fikrlash kunikmalarini shakllantirishga xizmat kiladi. Mazkur texnologiyadan ma'ruza mashFulotlarida, mustaxkamlashda, utilgan mavzuni surashda, uyga vazifa berishda xamda amaliy mashFulot natijalarini taxlil etishda Foydalanish tavsiya etiladi.

Texnologiyani amalga oshirish tartibi:

- katnashchilarga mavzuga oid bo'lgan yakuniyl xulosa yoki Foya taklif etiladi;
- har bir ishtirokchiga FSMU texnologiyasining boskichlari yozilgan koFOZlarni tarkatiladi;
- ishtirokchilarning munosabatlari individual yoki guruxiyl tartibda takdimot kilinadi.

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

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

Namuna.

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

Topshirik: Mazkur Fikrga nisbatan munosabatingizni FSMU orkali taxlil kiling.

“Assesment” metodi

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

Metodni amalga oshirish tartibi:

“Assesment” lardan ma'ruza mashFulotlarida tinglovchilarning mavjud bilim darajasini urganishda, yangi ma'lumotlarni bayon kilishda, amaliy mashFulotlarda esa mavzu yoki ma'lumotlarni o'zlashtirish darajasini baxolash, shuningdek, o'z-o'zini baxolash maksadida individual shaklda Foydalanish tavsiya etiladi. SHuningdek, o'qituvchining ijodiy yondashuvi xamda o'quv maksadlaridan kelib chikib, assesmentga qo'shimcha topshiriklarni kiritish mumkin.

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



Test

- 1. Tizim qanday soʻzdan olingan?
- A. modulus
- V. modulis
- S. model



Qiyosiy tahlil

- Optner, Kveyd, YAng, SR, Golubkov modellarini oʻziga xos jixatlarini ajrating?



Тушунча таҳлили

- Механик тизим тушунчасини изоҳланг



Amaliy koʻnikma

Tizimli taxlilni amalga oshirish uchun mavjud taxlil modellarida “SR-modelini qoʻllash tartibini bilasizmi?

III.NAZARIY MASHFULOT MATERIALLARI

1-MAVZU. FIZIK KIMYONING ZAMONAVIY TUSHUNCHALARI VA ASOSIY QONUNLARI

REJA:

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

1.1. Fizik kimyoning zamonaviy tushunchalari

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

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

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

rishi. Fakat bopangich va oxirgi xolatlarigagina bog'liq bo'lib, jarayonning yuliga bog'liq bo'lmasa, bunday parametr xolat Funktsiyasi deyiladi.

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

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

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

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

qanday usullar mavjud emas. Ammo kimyoviy termodinamikani kimyoviy xodisalarni urganishga qo'llashda sistema bir xolatdan ikkinchisiga utayotgandagi ichki energiyaning o'zgarishini bilmok kiFoyadir. Ish yoki har qanday kurinishdagi energiya intensivlik va ekstensivlik Faktorlarining ko'paytmasi siFatida iFodalanadi.

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

Bosim - birlik sirt yuzasiga ta'sir kiluvchi kuch bo'lib, turli birliklarda iFodalanadi: *Paskal, n/m², bar va mm sim.ust.* Bunda doimo sistema bosimining atmosFera bosimi bilan Farki emas, balki absolyut bosim kursatiladi.

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

AtroF muxitda xech qanday o'zgarishlarsiz sistemaning boshlang'ich xolatga kaytish imkoniyatini beruvchi jarayon kaytar (muvozanat) jarayon deyiladi. Xossalari (harorat, bosim, tarkib, elektr potensiali) vakt o'tishi bilan o'z-o'zidan o'zgarmaydigan va aloxida Fazalarning barcha nuqtalarida bir xil kiymatga ega bo'lgan sistemaning xolatlari kaytar jarayonlar termodinamikasida kurib chikiladi. Sistemaning bunday xolatlari muvozanat xolatlar deyiladi. Muvozanat jarayonda sistema muvozanat xolatlarining o'zluksiz katoridan utadi va kvazistatik jarayon deb xam ataladi.

Harorat, bosim va Fazalarning ichki tarkibi teng taqsimlanmagan va vakt o'tishi bilan o'zgaruvchan bo'lgan xolatlar nomuvozanat xolatlar deyiladi. Ular kaytmas (nomuvozanat) jarayonlar termodinamikasida kurib chikiladi va unga termodinamikaning asosiy konunlaridan tashkari qator qo'shimcha postulatlar kiritiladi. Jarayonning termodinamik jixatdan kaytar yoki kaytmasligini kimyoviy reaksiyalarning kaytarligi yoki kaytmasligi tushunchalari bilan chalkashtirmaslik kerak. Kimyoda ushbu atamalar to'g'ri va teskari yo'nalishlarda borishi mumkin bo'lgan har qanday reaksiyalarga kullanishi mumkin bo'lib, bunda sistemaning boshlang'ich xolatga kaytib kelishida atroF muxitdagi o'zgarishlar e'tiborga olinmaydi.

1.2. Tadqiqotlarda zamonaviy fizik kimyoviy usullar

Termodinamika Fizik, texnik va kimyoviy termodinamikalariga bo'linadi. Termodinamika issiqlik bilan ishni o'zaro o'tish xodisalarini ifodalaydigan makroskopik nazariyadir. Termodinamikada kuriladigan makroskopik sistemalarning muxim tomoni shundan iboratki, ularning energiyasini bevosita o'lchab bo'lmaydi, fakat sistema aloxida zarrachalari (atom, molekula, ion) energiyasining o'zgarishini ulchash imkoniyati bor. Makroskopik sistema energiyasining o'zgarishi issiqlik yoki ish kurinishida aniklanadi. Avval issiqlik va ish bir-biridan mustakil ravishda kurib chikilar edi. Fakat XIX asrning urtalaridagina makroskopik sistemada ichki energiyaning qandaydir Fizik kattalik sifatida mavjud ekanligini urnatishga muvaffak bo'ldi. Buning uchun esa, avval noma'lum bo'lgan tabiiy - at konuni - termodinamikaning birinchi konunini ochish talab kilindi. Keyinchalik boshka o'lchab bo'lmaydigan kattaliklardan (entropiya, kimyoviy potensial) Foydalanish zarurati tug'ildi. Bunday o'lchab bo'lmaydigan katta- liklarning termodinamikaning matematik apparatida keng kullanilishi termodinamika Fanining o'ziga xos tomoni bo'lib, uni urganishni juda xam kiyinlashtiradi. Ammo, har bir o'lchab bo'lmaydigan kattalik termodinamikada ulchanadigan kattaliklarning funksiyalari sifatida anik belgilangan va termodinamikaning barcha xulosalarini tajribada tekshirish mumkin. Sistema xossalari ifodalash uchun maxsus termodinamik o'zgaruvchilardan yoki termodinamik parametrlardan Foydalaniladi. Ular yordamida issiqlik va ishning o'zaro o'tishlari bilan bog'liq bo'lgan xodisalar Fizik kattaliklar orkali ifodalanadi. Bo'larning xammasi makroskopik katta- liklar bo'lib, molekular katta guruxining xossalari ifodalaydi. Ushbu kattaliklarning xammasini bevosita o'lchab bo'lmaydi.

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

Termodinamika o'zining barcha jixatlari bo'yicha tula xayotiy Fandir. Termodinamikaning rivojlanishiga FalsaFa va shishasozlik san'atidan tortib nazariy mexanika, issiqlik texnikasi, Fizika va kimyo kabi Fanlargacha ta'sir kursatgan. Termodinamika tabiatning ikkita, nazariy tarzda ishlab chikish mumkin bo'lmay, balki insoniyatning ko'p asrlik tajribasini umumlashtirish natijasi bo'lgan, umumiy konunlarini qo'llashga asoslangandir. Ushbu konunlarning to'g'riligi tabiatda ularni inkor etuvchi jarayonlarning yukligi bilan tasdiklanadi. Termodinamikada borayotgan jarayonlarning mexanizmlarini, ularni keltirib chikarayotgan kuchlarning tabiatini bilish shart emas. Bunda urganilayotgan sistemaning bir xolatdan boshkasiga o'tish yuli emas, balki bochyangich va oxirgi xolatlarigina axamiyatlidir. SHuning uchun klassik termodinamikada jarayonlarning tezliklari urganilmaydi va uni kimyoviy kinetikaga kullab bo'lmaydi. Termodinamikaning bunday chegaralanganligi, vakt o'tishi bilan, albatta, yukotiladi. Xozirgi kunlardayok kaytmas jarayonlar termodinamikasi tezlik bilan rivojlanayotgan soxa bo'lib, kinetik masalalarni termodinamik nuqtai nazardan kurib chikmokda.

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

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

Haroratni tushunish manbai - issiqlikni "sezish"dir. Issiqlikni "sezish" orqali aniklash odamni aldab kuyishi mumkin, degan fikrlar noto'g'ri ekanligini kuyidagi tajribadan bilishimiz mumkin. Bir kulimizni issik suvli, ikkinchisini sovuq suvli idishga tikaylik, so'ngra ikkala kulimizni issik va sovuq suvlar aralashtirib yuborilgan idishga tikaylik. Birinchi 17 kulimiz uchun suv sovuq tuyulsa, ikkinchisi uchun issik bo'lib tuyuladi. Ushbu tajriba hakida fikr yuritgan buyuk A.Eynshteyn issiqlik tuyg'ularimizning ishonchsizligi hakidagi fkrni aytgan. Ammo, tajribaning noto'g'ri kuyilganligini shunday katta olim ham nazarga olmagan ekan. Uchta idishdagi suv bilan utkazilgan tajribada ikkala kulimizda, albatta, turlicha issiqlik

tuyg'ulari bo'ladi. Lekin haroratni ulchash yoki u hakida fikr yuritish uchun tajribani bunday o'tkazish mutlako noto'g'ridir. Mazkur tajribaning xatosi nimada? Haroratni termometr yordamida ulchaganimizda ham termometrda suyuqlik harakatdan tuxtaguncha kutib turishimiz shart. SHunda ikkala termometr ham uchinchi idishdagi suvning haroratini bir xilda kursatadi. Termometrda haroratni ulchayotganimizda qo'llashimiz zarur bo'lgan tartibni kulimiz orkali tajriba kilayotganimizda ham tatbik kilishimiz shartdir.

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

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

Xozirgi termometrlarning ko'pida termometrik suyuqlik siFatida simob ishlatiladi. Shkala normal bosimdagi suvning mo'zlash va kaynash

haroratlari bo'yicha belgilanadi. Farengeytning zamonaviy termometrlarida odam tanasining harorati (ogizda ulchangan) 96° ni emas, balki $98,6^\circ$ ni tashkil kiladi. Ilmiy tadqiqotlarda ishlatilayotgan zamonaviy termometr shved olimi Selsiy (1742) tomonidan yaratilgan. Unda doimiy nuqtalar siFatida 1 atm bosim ostidagi suvning mo'zlash (0°) va kaynash (100°) haroratlari olingan. SHuning uchun eski xalkaro shkala - Selsiy shkalasi yuz gradusli shkala deyiladi. Xozirgi kunda ikkinchi haroratlar shkalasi xam amaliyotda kullaniladi: 1954 yilda taklif kilingan haroratlarning absolyut termodinamik shkalasi bo'yicha asosiy reper (tayanch) nuqta siFatida suvning uchlamchi nuqtasi olingan va u anik $273,1600K$ ga teng deb belgilangan. SHunday kilib, zamonaviy harorat shkalasi bitta doimiy nuqtaga asoslangan (ikkinchi nuqta absolyut noldir). Birgina reper nuqtaga asoslangan harorat shkalasining prinsipial aFzalligini birinchi bo'lib Tomson (Kelvin) 1854 yilda aytgan va bu Fikrning to'g'riligi Fakat 100 yildan keyingina tan olingan. SHu sababli, haroratlarning absolyut termodinamik shkalasi Kelvin shkalasi deyiladi. Selsiy shkalasining $0^\circ S$ gradusi Kelvin bo'yicha anik $273,15K$ ga mos keladi. Kelvin shkalasining har bir gradusi absolyut noldan suvning uchlamchi nuqtasigacha bo'lgan haroratlar intervalining $1/273,15$ kismini tashkil kiladi. Eng yangi tadqiqotlarning kursatishicha, haroratlarning absolyut termodinamik shkalasi bo'yicha suvning normal kaynash harorati $373,148K$ ga, Selsiy shkalasining nol nuqtasi bilan suvning normal kaynash harorati orasidagi interval esa, anik $100K$ ga emas, balki $99,998K$ ga teng. Termodinamikaning ikkinchi konuni asosida keltirib chikarilgan termodinamik shkala va ideal gazning haroratlar shkalasi bir- biri bilan mos kelishini kursatib berish mumkin. Demak, ideal gazlarning xossalariga bo'Flamagan xolda, ular asosidagi harorat shkalasidan Foydalanish mumkin.

Xozir qo'llanilayotgan termometrlarni sozlash standart gaz termometrlari yordamida amalga oshiriladi, chunki vodorod va geliy gazlari keng haroratlar oralotida ideal gaz konunlariga buysinadi. Bu ikkita haroratlar shkalasi bir-biridan mustakil ravishda aniklangan bo'lib, 1 atm bosim ostidagi mo'zning suyuklanish va suvning kaynash haroratlari oralisida Kelvin shkalasidagi TK bilan Selsiy shkalasidagi $t^\circ C$ orasidagi bog'liqlik $T = 273,15 + t$ tenglama orkali katta aniklikda iFodalanadi. Ushbu tenglama SHarl va Gey-Lyussak konunining $V = V^\circ (1+at)$ tenglamasiga ekvivalentdir (bu tenglamada $a=1/273$). Termometrik modda siFatida ideal gazlarni kullab, termometrik shkalani to'zish imkoniyati bo'lganligining axamiyati juda kattadir. Aslida ideal gazlarning konunlaridan absolyut nol haroratning mavjudligi xakidagi tushuncha paydo bo'lgan, bu esa absolyut harorat xakidagi tushunchaning kiritilishiga olib kelgan. Gey-Lyussak gazlarning termik kengayish konunini ochayotganda haroratni ulchashda Selsiy shkalali simob termometridan Foydalangan. YUkori haroratlarda simob va gaz termometrlarining kursatkichlari orasi-dagi Fark ortib, Gey-Lyussak konuni tobora taxminiy bo'lib boradi.

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

Termometrik parametr sifatida haroratga bogʻliq boʻlgan har qanday fizikaviy kattalik olinmaydi. Buning uchun tanlangan funksiya uzluksiz, olingan natijalar qayta takrorlanuvchan va oʻlchash uchun qulay boʻlishi kerak. Bunday funksiyalar sifatida doimiy bosimdagi jismning xajmi, doimiy xajmdagi jismning bosimi, elektr utkazuvchanlik, termoelektr yurituvchi kuch kabi parametrlar olinadi. Doimiy haroratning etaloni, yaʼni reper nuqtalar sifatida fazaviy oʻtish haroratlaridan foydalaniladi. Haroratlarning har qanday empirik shkalasini tuzish uchun quyidagi shartlardan foydalaniladi: gradusning oʻlchami ikkita reper harorat nuqtalari orasidagi farqning qiymati boʻyicha tanlanadi; empirik shkalalarda nol haroratning xolati ixtiyoriydir; ushbu haroratlarda intervalda termometrik funksiya chizikli deb qabul qilinadi. Ammo termometrik funksiyalarning koʻpchiligi chizikli emas, shu sababli nazariy termodinamikada haroratlarning empirik shkalasi koʻllanilmaydi.

Nazariy tarzda aniqlangan (yoki absolyut) har qanday termometrik foydalanib, obʼektiv fizikaviy harorat shkalasini toʻzish funksiyadan mumkin. Bunday maksad uchun termodinamikada ideal gaz xolati tenglamasi qullaniladi:

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

Agar p , V va n tajribadan maʼlum boʻlsa, ushbu sharoitlar uchun T ni xisoblash oson. Lekin hech bir real gaz ushbu tenglama orkali anik foydalanmaydi. Tenglama faqat bosim nolga intilgan chegaraviy xolat uchungina bajariladi:

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

Bunda pV kattalikning oʻzi haroratdan chiziksiz va bir tekis boʻlmagan ravishda bogʻlangan boʻlishi mumkin. Kichik bosimlarga ekstrapolyasiya qilish esa, juda ogʻir tajribaviy masaladir. SHuning uchun gaz termometrining shkalasi boʻyicha haroratni aniklash ancha murakkab ish boʻlib, bunday tajribalarni etalon uchun qabul qilingan fazaviy oʻtish reper nuqtalarining absolyut haroratlarini urnatish uchungina utkaziladi. Oralik haroratlarda, odatda, empirik termometrik usullarda aniklanadi.

1954 yilda qabul qilingan termodinamik shkala hozirgi boskichda haroratlarning absolyut shkalasiga eng anik yaqinlashishdir. (I.2) tenglamadan boshqa maʼlumotlarni ishlatish zaruriyati $(pV)_{p \rightarrow 0}$ ning chegaraviy qiymatini tajribaviy aniklash xatoligi bilan bogʻliq. Bunday tajribalarning anikligi oʻzluksiz ortib bormokda, bu esa ulchanayotgan haroratlarning qiymatiga doimo aniklik kiritib borishni talab qiladi. Reper haroratlari son qiymatlarining bunday oʻzgaruvchanligini 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 anikligi ortib borishiga karab boshqa barcha reper nuqtalari haroratlarning son qiymatlari oʻzluksiz oʻzgartirilmokda. 1968 yilda haroratlarning etalon nuqtalari sifatida vodorodning uchlamchi nuqtasidan boshlab oltinning suyuklanish haroratigacha boʻlgan oralikni oʻz ichiga oluvchi un 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 xolatlardagi individual xossalarni xolat tenglamasi deb ataluvchi $p(V,T)$ Funksiyaning kurinishi belgilaydi. Xozirgi kunda juda ko'p, turli kurinishdagi xolat tenglamalari kullaniladi. Gazlar uchun (I.1) tenglama bo'xangichdir.

1.3. Kvantokimyoviy tasavvurlarni takomillashtirish muammolari.

Sistemaning barcha termodinamik parametrlarini o'zaro bo'Flab turuvchi birgina umumiy differensial tenglamadan kelib chikadigan natijalar taxlili termodinamikaning matematik apparati yordamida amalga oshiriladi. Bu tenglama Gibbsning Fundamental tenglamasi deb ataladi. Ammo, ushbu umumiy tenglamani yozish uchun, avvalambor, tajribada o'lchab bo'lmaydigan ikkita juda xam muxim kattalik - energiya va entropiya tushunchalarini kiritishimiz shart. Buni termodinamikaning birinchi va ikkinchi konunlari yordamida amalga oshirishimiz mumkin. Nazariyani to'zish uchun termodinamikaning konunlaridan tashkari, qo'shimcha isbotlarsiz, apriori ravishda kabo'l kilinadigan kator Farazlardan Foydalaniladi. Avvalambor sistemaning termodinamik muvozanati xakidagi postulat kiritiladi. Ushbu postulat bo'yicha sistemaning tashki parametrlari vakt o'tishi bilan o'zgarmasa, muvozanat o'z-o'zidan bo'zilmaydigan xolatga keladi. Ushbu xolatni statsionar (vaktga bog'liq bo'lmagan, lekin nomuvozanat) deyiladi. Klassik termodinamika Fakat muvozanat xolatidagi sistemalarni urganadi. Statsionar sistemalarning nomuvozanat (kaytmas) jarayonlar termodinamikasi usullarida ifodalanadi. Ikkinchi postulat haroratning mavjudligi yoki termik muvozanat xakidagi postulat bo'lib, yukorida ta'kidlaganimizdek, uni termodinamikaning nolinci konuni xam 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. Nixoyat, urganilayotgan sistemaning barcha xossalari tashki parametrlar, harorat va sistema tarkibining bir kiyvatli Funksiyasidir.

Sistemaning asosiy parametrlari bevosita tajribada aniklanadigan parametrlardir. Bo'lar bosim (birlik yuzaga ta'sir kiluvchi kuch), harorat (sistemadagi molekularlar issiqlik harakati jadalligining ulchovi) va molyar xajmlar xamda chin eritmalarda asosiy parametrlarga konsentratsiya xam kiradi. Kolgan parametrlar asosiy parametrlarning Funksiyalari xisoblanadi. Sistemaning parametrlari xolat tenglamalari orkali o'zaro bo'Flangan bo'lib, Fizikaviy kimyoning asosiy vazifalaridan biri sistemaning xolat tenglamalarini topishdan iboratdir. Ushbu muammo xal bo'lganda edi, har qanday sistemani termodinamik ifodalash masalasi echilgan bo'lardi. Sistemaning xolat tenglamasini keltirib chikarish uchun uni tashkil kilgan zarrachalar orasidagi o'zaro ta'sir kuchlarini bilish shartdir. Xozircha x,olat tenglamasining anik kurinishi Fakag ideal gazlar uchun ma'lum (I.1). Agar xolat tenglamasi ma'lum bo'lsa, individual moddaning xossalarni ifodalash uchun ikkita parametrning kiyvatlarini bilish kiFoya kiladi, uchinchisini xolat tenglamasidan xisoblasa bo'ladi. Sistemaning parametrlari sistema ushbu xolatga qanday yul bilan kelganiga bog'liq bo'lmaganligi sababli, ushbu kattaliklarning cheksiz kichik

o'zgarishi dz tulik differensialdir (kolgan ikkita parametrlarning cheksiz kichik o'zgarishlari bo'yicha). Ushbu xususiyat termodinamikaga tulik differensiallar xossalari asoslangan matematik apparatni beradi. Tulik differensiallarning keyingi muxokamalarda keng ishlatiladigan ayrim xossalari kurib chikamiz. Kuyidagi

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

Funksiya tulik differensial bo'lsin. Unda

$$dz = \left(\frac{dz}{dx}\right)_y dx + \left(\frac{dz}{dy}\right)_x dy \quad (I.4)$$

bo'ladi. (I. 4) dan $A = \left(\frac{dz}{dx}\right)_y$ va $B = \left(\frac{dz}{dy}\right)_x$ yoki $\left(\frac{dA}{dy}\right)_x = \frac{d^2z}{dxdy}$ va $\left(\frac{dB}{dx}\right)_y = \frac{d^2z}{dydx}$.

Xosilaning qiymati differensiallash tartibiga bog'liq bo'lmaganligi sababli $\left(\frac{dA}{dy}\right)_x = \left(\frac{dB}{dx}\right)_y$

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

$$\left(\frac{dz}{dx}\right)_y(dx)_z + \left(\frac{dz}{dy}\right)_x(dy)_z = 0 \quad (I.6)$$

yoki dy ga bo'lib yuborsak

$\left(\frac{dz}{dx}\right)_y \left(\frac{dx}{dy}\right)_z + \left(\frac{dz}{dy}\right)_x = 0$, bundan $-\left(\frac{dz}{dy}\right)_x = \left(\frac{dz}{dx}\right)_y \left(\frac{dx}{dy}\right)_z$ YUkoridagini $\left(\frac{dy}{dz}\right)_x$ ga ko'paytirsak

$$\left(\frac{dz}{dx}\right)_y \left(\frac{dy}{dz}\right)_x \left(\frac{dx}{dy}\right)_z = -1 \quad (I.7)$$

ni olamiz, ya'ni aylana bo'yicha olingan uchta xususiylar xosilalarning ko'paytmasi doimo -1 ga teng. Tulik differensiallarning boshqa xossalari kuyidagilari

$$\int dz = z_2 - z_1 = F(x_2, y_2) - F(x_1, y_1) \quad (I.8)$$

xam ishlatiladi, ya'ni (I. 8) dagi integral jarayon borayotgan yulga bog'liq bo'lmagan, sistemaning faqat boplangich va oxirgi xolatlari bilan belgilanadi. Buning aksini xam kursatish oson. Agar integralning qiymati yulga bog'liq bo'lmasa, u xolda integral ostidagi kattalik tulik differensial bo'ladi. (I.8) tenglamadan $\int dz = 0$ ekanligi kelib chikadi, ya'ni tulik differensialdan yopik aylana bo'yicha olingan integral nolga tengdir. Barcha mana shu xossalari termodinamik sistemalarning parametrlariga tavsifli bo'lib, kelgusida qullaniladi.

Nazorat savollari:

1. Kimyoviy termodinamikaning asosiy vazifalari nimadan iborat?
2. Termodinamikaning qullanilish chegaralari qanday ?
3. Termodinamikada qanday matematik apparat qullaniladi?
4. Issiqlik bilan harorat tushunchalari orasida qanday farq bor ? Ichki energiya deganda nimani tushunasiz ?

5. Termodinamikaning nolinchi konunini tushuntiring.
6. Termodinamikaning birinchi konuni nimani urgatadi? Uning qanday ta'riflari bor?
7. Sistema xolatining cheksiz kichik o'zgarishlari va oxirgi o'zgarishi uchun termodinamika 1-konunining ifodalarini keltiring.
8. Izolyasiyalangan sistemada vodorodning yonish reaksiyasi natijasida suyuq suv hosil bo'lsin. Sistemaning ichki energiyasi va entalpiyasi qanday o'zgaradi?
9. Termodinamikaning 1-konuniga binoan issiqlik jarayonning funksiyasi. Gess konuni esa kimyoviy reaksiyaning issiqlik effekti jarayonning yuliga bog'liq emas, deydi. Ushbu karama-karshilikni tushuntiring.
10. Berilgan termodinamik sistemaning entalpiyasi va ichki energiyasi qanday munosabatda ekanligini kursatuvchi formulani yozing. Kimyoviy reaksiya uchun bu munosabat qanday bo'ladi?
11. Individual moddaning ichki energiyasi yoki entalpiyasi haroratdan qanday bo'lgan? Ushbu bo'lanishlarning matematik ifodasini yozing.
12. Ideal gaz uchun S_r va S_v orasidagi bo'lanish qanday?
13. X,olat tenglamalari deganda nimani tushunasiz?
14. Termik koeffitsientlarning ma'nosi nima?
15. Kalorik koeffitsientlar nimani tushuntiradi?
16. Termik va kalorik koeffitsientlar orasida qanday bog'liqlik bor?

2-MAVZU. KIMYOVIY JARAYONLARNI NAZARIY JIXATDAN BOSHQARISHDA ERISHILGAN YUTUQLAR

REJA:

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

Tabiatda o'z-o'zidan boruvchi jarayonlarning yo'nalishi konuniyatlarini termodinamikaning ikkinchi konuni kursatib beradi. Termodinamikaning birinchi konuni sistemada turli energiyalarning ekvivalentligini hamda sistema kabo'l kilayotgan yoki berayotgan issiqlik, bajarilayotgan ish va ichki energiyaning o'zgarishi orasidagi bo'lanishlarni kursatib, har qanday jarayonlarning energetik balansini urnatsada, bu jarayonlarning o'z-o'zidan borishi mumkinligi va yo'nalishi hakida hech qanday ma'lumot bermaydi. Termodinamikaning birinchi konuniga binoan issiqlikning issik jismdan sovuq jisimga va aksincha o'tish imkoniyati bir xildir. Ammo tabiatda hakikatdan ham boruvchi real jarayonlar ma'lum yo'nalishga ega ekanligi bizlarga ayon. Masalan, issiqlik issik jismdan sovuqqa o'z-o'zidan utadi, suyuqlik balandlikdan kuyiga okadi, gaz yukorirok bosimdan kamrokka utadi, sistemada doimo konsentratsiyalarning tenglashishi (diffuziya) ko'zatiladi va etarli darajadagi katta sistemalarda¹ boruvchi real jarayonlarda hech kanon teskari jarayon o'z-

¹ Termodinamikaning ikkinchi konunini kam sonli zarrachalardan iborat sistemalarga kullash mumkin emas, chunki u statistik xususiyatga ega.

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

Jarayonlar kaytar va kaytmas bo'lishi mumkin. Agar jarayonni to'g'ri tomongagina emas, balki teskari tomonga ham olib borish mumkin bo'lsa va bunda sistema ham atroF muhit ham o'zining ilgarigi holatiga kaytib kelsa, bunday jarayon kaytar jarayon deyiladi. Jarayon sodir bo'lgandan keyin sistemani va atroF muhitni bir vaktning o'zida avvalgi holatiga kaytarish mumkin bo'lmagan jarayonlar kaytmas deyiladi. Kaytmas jarayonda sistemani avvalgi holatga kaytarish mumkin, lekin atroF muhitda qandaydir o'zgarishlar koladi (masalan, atroF muhitda jismlarning energiyasi o'zgaradi).

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

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

Shunday qilib, kaytar jarayonni teskari yo'nalishda borishga majbur kilish mumkin, bunda qandaydir mustakil o'zgaruvchini (masalan, bosimni) cheksiz kichik kiymatga o'zgartiriladi. Kaytar jarayonlar real jarayonlarning ideallashtirilishidir. Amalda unga yaqinlashish mumkin, lekin etishish mumkin emas, chunki, masalan, vaznga ega bo'lmagan va ishkalanishsiz ishlaydigan porshenni yaratib bo'lmaydi. Maksimal ish Fakat kaytar jarayonda hosil bo'ladi. Buning ma'nosi shuki, sistema kanchalik muvozanatga yaqin bo'lsa, shunchalik

katta ish olish mumkin. Bunda ushbu o'zgarish kanchalik kaytarlikka yaqin bo'lsa, ish shunchalik sekin ishlab chikiladi, chunki kaytar kengayish cheksiz sekin boradi, lekin maksimal miqdorda ish bajariladi.

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

Ayrim jarayonlar hakikiy kaytmas bo'ladi. Ularni hech qanday yul bilan kaytar o'tkazish mumkin emas. Bu shunday jarayonlarki, ularning borishida birdan-bir natija ishning issiqlikka aylanishidir: kattik sirtlarning mexanik ishkalanishi, suyuklik va gazlardagi ichki ishkalanish, issiqlik utkazuvchanlik va boshkalar.

Har qanday kaytmas jarayonlarda sistemadagi bosim, harorat, konsentratsiya va boshka intensiv parametrlarning tenglashuvi sodir bo'ladi, ya'ni energiya va modda tengrok taksimlanishga intiladi. Bunday jarayonlar yaqinlashtirish yo'nalishida boradi. Bundan tashkari, ushbu jarayonlar issiqlik o'zatilishi yoki molekulalarning tartibsiz harakati bilan bog'liq. Murakkab o'z-uzidan boruvchi qaytmas jarayonlar sistemani muvozanat xolatiga jarayonda bitta boskich kaytmas bo'lsa, butun jarayon ham kaytmas bo'ladi.

Real jarayonlarda bunday boskichlar ishkalanish, issiqlik o'zatishtirish yoki massa o'zatishtirish (diffuziya, konveksiya) jarayonlaridir. Ularning natijasida real jarayonlar kaytmas bo'ladi.

2.2. Kimyoviy termodinamika.

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

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

energiyaning sochilish konuni - statistik tabiatga ega va ko'p sonli zarrachalardan iborat, ya'ni statistika konunlariga buysinuvchi, sistemalargagina tadbik kilinishi mumkin. Juda ko'p molekulalardan iborat termodinamik sistema uchun termodinamikaning ikkinchi konuni ishonchlidir. Ammo u kam sonli zarrachalardan iborat sistemalarga kullanganda o'zining ma'nosini yukotadi. Bunday sistemalarda termodinamikaning ikkinchi konuniga zid bo'lgan jarayonlar tajribada ko'zatiladi. Xakikatdan xam, molekulalarning issiqlik ta'siridagi xaotik harakati natijasida, ularning juda kichik xajmdagi soni doimo o'zgarib turadi. Bunday "tasodifiy" o'zgarishlar natijasida sistemaning zichligi o'zgaradi - Flukuatsiyalar ko'zatiladi. Termodinamik sistemalarda (makrosistemalarda) Flukuatsiyalarning deyarli ta'siri yuk va ular xech qanday rol uynamaydi. Termodinamikaning ikkinchi konuni statistik termodinamikada tularok Fizikaviy nuqtai nazardan tushuntiriladi. U statistik termodinamika postulotlaridan keltirib chikarilishi mumkin.

Termodinamika ikkinchi qonunining umumiy ta'riflari Karno va Klauziusning tadqiqotlarida berilgan. XIX asrning urtasida Klauzius, Maksvell va Kelvinlar ushbu konunning olamshumul axamiyatini kursatdilar. Termodinamikaning ikkinchi konuniga yakin Fikrlarni birinchi bor M.V.Lomonosov aytib utgan. XIX asrning oxirida Maksvell, Bolsman va Gibbslar termodinamika ikkinchi konunining statistik xususiyatini urnatdilar va statistik mexanikaga asos soldilar. Termodinamikaning ikkinchi konunini asoslash dvigatellarning siFatini yaxshilashga karatilgan urinishlar bilan xam bog'liq. Abadiy dvigatelni kurish mumkin emasligi anik bo'lgandan sung, olimlarning Fikrini boshka bir, ya'ni jismning ichki energiyasini ishga aylantirib beruvchi, davriy ravishda ishlaydigan mashinani kurish mumkinmikan, degan g'oya egallab oldi (masalan, okeanning suvidan energiyani (issiqlikni) olib ishlaydigan dvigatelli paroxod kurish Fikri). Termodinamika birinchi konuni, ya'ni energetik balans nuqtai nazaridan bunday dvigatelni kurish mumkin. Bu Foya amalga oshishining axamiyati abadiy dvigatel yaratish bilan barobar bo'lar edi. Xakikatdan xam, odamzot okean suvlarida, atmosFerada va er kobinida mujassamlashgan issliklik energiyasining cheksiz zaxiralarini ishga aylantirish imkoniyatiga ega bo'lganda edi, bu abadiy dvigatel kurish bilan teng axamiyatli bo'lardi. Masalan, okeanlarning suvlarini 0,01 darajaga sovo'tish xisobiga Er sharidagi sanoat korxonalarini 1500 yil davomida ta'minlaydigan energiyaga ega bo'lar edik. SHuning uchun xam bunday mashinani ikkinchi tur abadiy dvigatel deb atashdi va uni kurishga harakat kilishdi. Ammo bu urinishlar muvaFFakiyatsizlikka uchradi.Tabiatning qandaydir umumiy konuni borligi va u ikkinchi tur abadiy dvigatelni yaratishga tuskinlik kilayotgani ma'lum bo'lib koldi. Ushbu xulosani termodinamika ikkinchi konunining umumiy ta'riFi desa bo'ladi:

-sistemada hech qanday o'zgarishsiz, Fakatgina issiqlik rezervuarining issikligi hisobiga davriy ravishda ishlaydigan mashinani, ya'ni ikkinchi tur

abadiy dvigatelni kurib bo'lmaydi yoki ikkinchi tur abadiy dvigatel, ya'ni hech qanday qo'shimcha energiya sarf kilmay turib, Fakat atrofdagi muhitning issikligi hisobiga ish bajaruvchi mashinaning bo'lishi mumkin emas (Ostvald ta'rifi).

Umumiy ta'rifdan kuyidagi xulosa kelib chikadi:

-issiqlik kamrok kizdirilgan jismdan ko'prok kizdirilgan jismga o'z-o'zicha uta olmaydi yoki qandaydir mikdordagi ishni issiqlikka aylantirmay turib, issiqlikni sovuqrok jismdan issikrok jismga o'tkazish uchun siklik jarayondan foydalanib bo'lmaydi.

Ushbu ta'rif 1850 yil Klao'zius tomonidan termodinamika ikkinchi konunining asosiy ta'riFi siFatida taklif kilingan. Tomson (Kelvin) tomonidan esa kuyidagi ta'rif taklif kilingan:

-issiqlikni ishga aylantirish uchun jismni sovo'tishning o'zi kiFoya emas, ishning issiqlikka aylanishi esa jarayonning birdan-bir natijasidir.

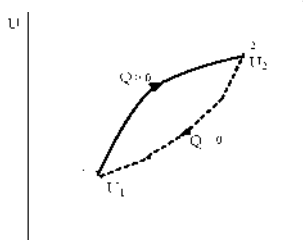
Termodinamika ikkinchi konunining yukoridagi uchchala ta'riFi ekvivalentdir, ulardan kator xulosalar kelib chikadi. Masalan, izotermik siklning ishi nolga tengdir, aks holda ushbu jismning issikligini ishga aylantirish, ya'ni ikkinchi tur abadiy dvigatel kurish mumkin bo'lib koladi. Termodinamikaning birinchi konuni ikki xil ma'noli ta'riflarga ega bo'lsa, ya'ni "hech narsadan ish paydo bo'la olmaydi" va "ish hech qanday izsiz yukolib ketmaydi", termodinamika ikkinchi konunining ta'riflari birgina ma'noga ega: "rezervuar issikligini ishga tulik aylantirib bo'lmaydi". Teskari ta'kidlash noto'g'ri, chunki ishni tulik ravishda issiqlikka aylantirib bo'ladi. Bu xulosa issiqlik energiyasining o'ziga xosligidan kelib chikadi, ya'ni u zarrachalarning xaotik harakatining mahsulidir. Energiyaning boshka turlari esa (masalan, elektr, yoruflik) zarrachalarning tartibli harakati bilan bog'liq. Issiqlik energiyasi energiyaning eng kam samaraga ega kurinishi ekanligi tabiiydir. Xuddi shuning uchun energiyaning barcha turlari tulikligicha issiqlik energiyasiga aylanishi mumkin (tartibli harakatdan ehtimoli yukorirok bo'lgan xaotik harakatga). Issiqlik esa energiyaning samaralirok turlariga tulik uta olmaydi, chunki bunday o'tish xaotikdan tartibli harakatga o'z-o'zidan o'tish kabi ehtimoli bo'lmagan holga, ya'ni sistemaning ehtimoli ko'prok holatdan ehtimoli kamrok holatga o'z-o'zidan o'tishiga mos kellar edi. Umuman olganda, termodinamikaning ikkinchi konuni aynan sistemaning u yoki bu holatining ehtimolliigi bilan bog'liqdir. Termodinamikaning ikkinchi konunini, yukorida ta'kidlanganidek, turli kurinishdagi energiyalarning issiqlik energiyasiga sekin-asta o'tishi ko'zatiluvchi energiyaning sochilish konuni, deb ham ta'riflashimiz mumkin. Termodinamika ikkinchi konunining ushbu ta'rifidan noto'g'ri xulosalarga kelish ham mumkin, masalan, termodinamikaning ikkinchi konunini cheksiz 27

sistemalarga kullaganda. Butun olamni yoki biror sayyorani chegaralangan termodinamik sistema deb kabo‘l kilish va unga termodinamikaning ikkinchi konunini qo‘llash noto‘g‘ri bo‘ladi, chunki energiyaning issiqlikka tulik aylanishi va issiqlikning o‘z-o‘zidan ishga aylana olmagan sababli, olamda x,arokat tuxtaydi, x,arorat oshib ketib issiqlik kalokatiga olib keladi, degan noto‘g‘ri fikrlar tug‘iladi.

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

Aslida termodinamikaning ikkinchi konuni issiqlik mashinalari uchun ta’riFlangan va ularning ishida ushbu konun ayniksa yakkol kurinadi. SHu sababdan kozir kam termodinamika ikkinchi konunini karab chikish issiqlik mashinalarini taklil kilishdan boshlanadi (Karno sikli). Bu esa, ikkinchi konun fakat issiqlik mashinalari ishini iFodalaydigan xususiy konuniyat degan fikr tuFdiradi. Aslida esa, bu tabiatning umumiy konuni bo‘lib, energiyaning saklanish konunidan keyingi fundamental konundir.

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



Жараён ийлу

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

1.1-rasm. Karateodori prinsipini keltirib iicipiini.

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

$$\text{Bo'lardan aylanma jarayon uchun: } Q = (W_1 + W_2) \quad (\text{I.127})$$

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

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

Karateodori prinsipidan Fakat yangi xolat Funksiyasi borligi emas, balki bu Funksiyaning issiqlik bilan bog'liqligi xam kelib chikadi. Xakikatdan xam, agar sistema 1-xolatdan 2-xolatga issiqlik yutish bilan utgan bo'lsa, nima uchun bochoangich xolatga issiqlik almashmasdan kela olmaydi? Issiqlik xolat Funksiyasi emas, balki u energiya o'zotishning xilidir. Sistemaga issiqlik kurinishidagi ma'lum mikdordagi energiya o'zotilgan bo'lsa, unda sistemadan xuddi shu mikdordagi energiyani ish kurinishida olish va shu bilan sistemani avvalgi xolatiga keltirish mumkindek tuyuladi. Ammo Karateodori prinsipi buning mumkin emasligini, ya'ni Tomson ta'riFIGa zid jarayonni sodir bo'la olmasligini kursatadi. Demak, issiqlikning o'zi xolat Funksiyasi bo'lmasa xam, sistemaga berilgan issiqlik xolat Funksiyasini, ya'ni entropiyani o'zgartiradi. Entropiyani esa sistemaga issiqlik o'zatmasdan turib avvalgi kiymatiga keltirib bo'lmaydi. Bundan entropiyaning o'zgarishi sistemaga berilayotgan issiqlikning Funksiyasi ekanligi $AS = F(Q)$ kelib chikadi.

Karno sikli va entropiya. YUkorida ta'kidlanganidek, termodinamik jarayonlarni tulik tushuntirish uchun energiyaning saklanish konuni kiFoya kilmaydi. Tajriba kursatishicha, termodinamikaning 1-konuniga buysungan ayrim jarayonlarni amalga oshirib bo'lmaydi. Buning sababi sistemada yana qandaydir xolat parametrlarining mavjudligi bo'lishi mumkin. Klao'zius bu yangi Funksiyani S entropiya deb atadi. Termodinamikaning 2-konuni va entropiya tushunchasi issiqlik mashinalarining ishini taxlil kilishda yakkol kurinadi, shuning uchun bu konun avvalambor issiqlik mashinalariga taallukli bo'lgan (Karno sikli). Lekin termodinamikaning 2-konuni tabiatning umumiy konuni ekanligini yana bir bor ta'kidlab utamiz. Uni issiqlik mashinalarining taxlilidan xoli ravishda xam keltirib chikarish mumkinligini Karateodori prinsipida kurdik. Ammo Karno siklining taxlili bizga termodinamika 2-konunining analitik iFodasini beradi va entropiya tushunchasining tub ma'nosini anglashga olib keladi.

Termodinamika 2-konunining urganilishi eng murakkab bo'lgan konunlarga kiritilishining kator sabablari mavjud. Ulardan birinchisi shundan iboratki, termodinamikaning 2-konunini avval ochish va qandaydir muloxaza yuritish, ya'ni issiqlik mashinalarining xossalari xakidagi postulat kurinishida ta'riFlash va undan xulosa siFatida yangi xolat Funksiyasi - S entropiyaning mavjudligini keltirib chikarish kerak edi. Bunday postulat siFatida yukorida

keltirilgan ta'riflar xizmat qiladi. Ammo ushbu ta'riflarning hech birida entropiya xakida biron so'z yuk. Termodinamika ikkinchi konuni tub ma'nosining, ya'ni yangi xolat Funksiyasining Fanga kiritilishi bo'lmaguncha postulatlardan ancha o'zun muloxazalar yuritish orkali amalga oshiriladi. Postulatning o'zidan esa yangi xolat Funksiyasining mavjudligi xakida xulosa chikarib bo'lmaydi. Bundan tashkari, birinchi karashda bir-biriga umuman uxshamagan kator ta'kidlashlar borki, ularning xammasi o'zaro ekvivalent bo'lib, termodinamika ikkinchi konunining ta'rif bo'la oladi. Bunday xolat kelib chikishining sababi, xakikatda xam bo'lmaguncha postulatlarga nisbatan ulardan kelib chikadigan

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

xulosaning axamiyati yukorirok ekanligidir. Entropiyani bevosita o'lchab bo'lmalik qo'shimcha kiyinchiliklarni yaratadi. Termodinamikada entropiya xakidagi axborotlarning birdan-bir manbai (I. 129) tenglamadir. Entropiyani Fizik parametr sifatida kabo'l kilish kiyinchiligining boshka sababi xam bor. Makroskopik sistema ichki energiyasining o'zgarishini, xuddi entropiya kabi, o'lchab bo'lmaydi, uni fakat xisoblab topish mumkin. SHunga karamasdan, termodinamikada energiyani tushuntirish kiyinchiliklar tufdirmaydi, chunki entropiya har bir aloxida zarracha uchun taalluklidir va butun bir sistemaning energiyasini qandaydir yigindi sifatida kabo'l kilish oson. Energiyadan farkli ularok, entropiya aloxida zarrachalarning xossalarini emas, balki molekullarning statistik tuplami xossalarini namoyon qiladi. Aloxida zarracha entropiyaga ega emas. Mana shu sababga kura, S entropiya nazariy Fizikaning eng murakkab parametrlaridan biri xisoblanadi.

Entropiyaning yangi termodinamik parametr sifatidagi matematik xossalari uning issiqlik almashinish xodisalarida xolat koordinatasi rolini uynashidadir. Bu esa issiqlikni xoxlagan turdagi umumlashgan ish kurinishida yozish imkoniyatini beradi va buning natijasida issiqlik va ishning ekvivalentligi xakidagi fikrlar yanada chukurlashadi. Issiqlik va ish na fakat bir-biriga uta oladi, balki sistemaning intensiv va ekstensiv parametrlari bilan bir xil bog langandir. Entropiyani yangi xolat Funksiyasi sifatida belgilovchi termodinamikaning asosiy tenglamasi (I. 129), yukorida ta'kidlaganimizdek, ancha murakkab usulda olingan. Entropiyani bevosita o'lchab bo'lmaganligi sababli, (I. 129) tenglama bilan ifodalanuvchi avval noma'lum bo'lgan tabiat konunining mavjudligi, ushbu konundan kelib chikkan xulosalardan foydalanib, issiqlik mashinalari nazariyasida ochilgan. Matematik nuqtai nazardan S xolat Funksiyasi mavjudligining zaruriy va etarli sharti

kuyidagicha:

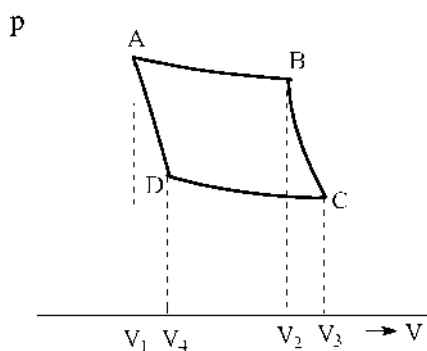
$$(I.130)$$

Bunday yozuv integral ostidagi ifoda qandaydir Funksiyaning differensial ekanligini bildiradi. Bunda integrali nolga teng bo'lmagan xoxlagan kiymatlarni kabo'l kilishi mumkin. Integrallarni sikl bo'yicha kurib chikish urganayotgan sistemalarning xossalarini tadqiqot kilayotganda entropiyani oshik kurinishda kiritmaslik imkoniyatini beradi. Mexanik va issiqlik

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

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

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



1. 2-rasm. Karno sikli.

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

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

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

$$Q_i = W_i = RT_i L \quad (W_i > 0) \quad (I.131)$$

(V.20)

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

va bajarilgan ish: $W_2 = -AU = C_v(T_1-T_2) \quad (W_2 > 0) \quad (I.133)$

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

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

$$-Q_2 = RT_2 \ln V_r = W_3 = -RT_2 \ln V_3^{v_3} V_4^{v_4} \quad (W_3 < 0) \quad (I.134)$$

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

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

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

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

Turtta jarayonni umumlashtirsak, ular tulik aylanma jarayonni tashkil etadi va shuning uchun gazning ichki energiyasi o'zgarmaydi. Isitgichdan olingan va sovutgichga berilgan issiqliklar ayirmasi bajarilgan umumiy ishga tengdir: $W = Q_i - Q_2 = W_i + W_2 + W_3 + W_4 \quad (I.136)$

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

$$W = Q_i - Q_2 = W_i + W_3 \quad (I.137)$$

$$Q_1 - Q_2 = RT_i \ln V - RT_2 \ln V_r \quad (I.138)$$

kelib chikadi. VS va DA adiabatik jarayonlarga Puasson Formulalarini tatbik kilsak, VS bo'yicha: $T_i V_i^{v_1} = T_2 V_3^{v_1} \quad (I.139)$

$$DA \text{ bo'yicha: } T_i V_i^{v_1} = T_2 V_4^{v_1} \quad (1.140)$$

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

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

$V_1 V_4$ ekanligi isbot kilinadi. Buni

(I.138) ga kuysak, $W = Q_1 - Q_2 = R (T_1 - T_2) \ln V V_r$ dosil bo'ladi. Bu ish $ABCD$ yuzaga tengdir. $(I.142)$

$$(V.20)$$

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

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

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

Shuning uchun $s = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{W}{Q_1}$ (I.144) bo'ladi. FIK 0 dan 1 gacha o'zgaradi: $T_1 = T_2$ da $W=0$ va $T_2=0$ da $\eta=1$ bo'ladi. Ammo s hech kachon 1 ga teng bo'la olmaydi, chunki sovutgichning harorati T_2 absolyut nolga erisha olmaydi (termodinamikaning 3-konuni bo'yicha). Demak, ideal gaz uchun Karno siklida mashinaning Foydali ish koeffitsienti faqatgina T_1 va T_2 haroratlargagina bog'liq ekan (Karno lemmasi).

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

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

(V.20)

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

REJA:

3.1. Termodinamik potentsiallar va karakteristik Funktsiyalar, kimyoviy potentsial.

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

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

Kimyoviy texnologiyadagi ko'pgina jarayonlar ochik apparatlarda olib borilganda o'zgarmas bosim va haroratda, agar yopik apparatlarda olib borilsa (masalan, avtoklavda), o'zgarmas xajm va haroratda sodir bo'ladi. Bunda jarayonning yo'nalishini va sistemada muvozanat xolatini $p=const$ va $T=const$ da Gibbs energiyasi orkali, $V=const$ va $T=const$ da Gelmgols energiyasi bo'yicha belgilanadi. Buning sababi izolyasiyalanmagan sistemalarda entropiyani muvozanatning va jarayon yo'nalishining mezonini sifatida ishlatishning noqulayligidir, chunki izolyasiyalanmagan sistemalarni kurib chikish katta kiyinchiliklarni tuFdiradi. Ammo, entropiya yordamida boshka Funktsiyalarni, ya'ni Gibbs va Gelmgols energiyalarini xisoblash mumkin, ular esa muvozanatning va jarayon yo'nalishining mezonlaridir. Ko'p adabiyotlarda Gibbs energiyasi G va Gelmgols energiyasi F harFlari orkali 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 xajmdagi energiya, erkin ichki energiya, izoxor-izotermik potentsial $F=F(V, T)$ yoki termodinamik potentsiallar deyiladi. Ularning va boshka termodinamik potentsiallarning ma'nosini taxlil kilamiz.

Barcha kurib chikilgan termodinamik potentsiallar tabiiy sharoitlarda karakteristik Funktsiyalar bo'ladi. Ularning bunday nomlanishiga sabab, Funktsiyaning o'zi yoki uning tabiiy parametrlar bo'yicha xosilalari orkali moddaning barcha termodinamik xossalarini ochik iFodalash mumkinligidir. Lekin karakteristik Funktsiyalarni 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 karakteristik Funktsiya sifatida foydalanish kiyinchilik tuFdiradi, chunki entropiyani to'g'ridan-to'g'ri ulchash imkoniyatiga ega emasmiz. Xuddi shunday entropiyadan xam karakteristik Funktsiya sifatida foydalanish noqulay, chunki $S=F(V, U)$ bo'lgani uchun, ichki energiyani bevosita aniklash imkoniyati yuk. SHuning uchun karakteristik Funktsiya sifatida ko'pincha Gibbs va Gelmgols energiyalaridan foydalaniladi, chunki ular aniklash oson bo'lgan tabiiy

$$V, p, T \tag{V.20}$$

kattaliklarning Funktsiyalaridir.

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

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

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

Kdytar jarayonda Foydali ish eng katta kiymatga ega:

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

Umumiy holda maksimal Foydali ish jarayonning qanday utkazilishiga bog'liq, u tulik differensial emas. Ayrim sharoitlarda kaytar jarayonning maksimal Foydali ishi yulga bog'liq bo'lmasdan, Fakat sistemaning boshla^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 kurinishi jarayonlarni amalga oshirish sharoitlariga bog'liq.

Termodinamikaning birinchi va ikkinchi konunlaridan:

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

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

V va $S = const$ da:

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

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

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

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

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

da karor topadi.

r va $S = const$ da (4) dan:

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

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

ya'ni entalpiya izobar-izoentropiya termodinamik potentsialdir.

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

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

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

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

$V = const$ va $T = const$ da (4) tenglama kuyidagi kurinishni oladi:

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

bu erda

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

x,olat Funksiyasi, izoxor-izotermik potentsial, sistemaning erkin energiyasi (13) ataladi. Ushbu nom ichki energiyani $U = F + TS$ (13), kurinishida xam ifodalash

mumkinligidan kiritilgan: F -izotermik ravishda tulix ishga aylantirish mumkin bo'lgan ichki energiyaning bir xismi; TS -bo'Flangan energiya, u ishga aylana olmaydi. (12) dan:

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

va termodinamika xonunlaridan $dU = TdS - pdV$ bo'lgani uchun, ushbu xiymatni (I.223) ga xuyib xishartirishlarni amalga oshirsak,

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

termodinamikaning Fundamental tenglamalaridan birini keltirib chiharamiz. (12) tenglamadan

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

va $SW_{Mx} = -AF$ ekanligi kelib chixadi. $dF < 0$ bo'lganda jarayon o'z-o'zidan boradi va $F = \min$ xiymatga erishganda muvozanat haror topadi va $dF = 0$, $d^2F > 0$ bo'ladi. $r = \text{const}$ va $T = \text{const}$ da (14) tenglama xuyidagi kurinishni oladi: $SW_{Mx} = -dU + d(TS) - d(pV) = -d(U - TS + pV) = -dG$ (17)

bu erda

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

xolat Funksiyasi, izobar-izotermik potensial. (18)ni differensiallasak, $dG = dU - TdS -$

$$SdT + pdV + Vdp \quad (19)$$

va termodinamika xonunlaridan $dU = TdS - pdV$ xiymatni (I.228) xuyib xishartirishlarni amalga oshirsak, $dG = -SdT + Vdp$ (20)

termodinamikaning yana bir Fundamental tenglamasini keltirib chiharamiz. (28) tenglamada $H = U + pV$ (21)

deb belgilasak, izobar-izotermik potentsalning yana bir kurinishini

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

va uni o'zgarishi uchun

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

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

Fazaviy muvozanatning asosiy xonuni. Moddalarning bir Fazadan ikkinchisiga o'zaro o'tishi xamda kimyoviy reaksiyalar xam ko'zatilishi mumkin bo'lgan geterogen sistemalar Fazaviy muvozanatning asosiy xonuni orxali iFodalanadi, bu esa termodinamika ikkinchi xonunining muxim xullanishlaridan biridir. Ushbu xonun ko'pincha Gibbsning Fazalar xoidasi deb ataladi.

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

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

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

(V.2) katorlar esa ayniy katorlarni iFodalamaydi, chunki bittagina komponentning turli Fazalardagi kimyoviy potentsiali konsentratsiyalar, harorat va bosimning turli Funksiyalari bilan iFodalanadi (masalan, suyuk Fazadagi

komponentning kimyoviy potentsiali aktivlik yoki konsentratsiya bilan iFodalansa, gaz Fazadagi komponentning kimyoviy potentsiali bosim yoki Fugitivlik bilan iFodalanadi). Ushbu katorlar asosida mustakil tenglamalar to‘zish mumkin.

Ma’lumki, kimyoviy potentsial Fakat harorat va bosimning Funksiyasi emas, balki urganilayotgan Fazani tashkil kiluvchi barcha moddalar konsentratsiyalarining ham Funksiyasidir. Ushbu Funksiyaning xossasi umumiy holda ma’lum emas, ammo bir Fazadan ikkinchisiga utayotganda biror komponent kimyoviy potentsialining tarkib, harorat va bosimga bog‘liqligini iFodalovchi Funksiyaning kurinishi o‘zgaradi deb ta’kidlashimiz mumkin va (V.2) dagi $L_i = L_i$; $rF = rF_i$ va boshka tengliklarning har biri mustakil tenglamalardir. Kuyida keltirilgan hisoblar (V.2) tengliklar asosida bunday tenglamalarni to‘zish uchun prinsipial imkoniyat mavjudligiga asoslangan. Bunday tenglamalar sistemasining umumiy xossalarini urgana borib, xohlagancha komponentlardan iborat bo‘lgan muvozanat holatidagi sistemalar buysinadigan ayrim umumiy konuniyatlarni topish mumkin.

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

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

$$k(F-1) \quad (V.3) \text{ ga teng bo‘ladi.}$$

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

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

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

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

ga teng bo‘ladi.

$$(V.20)$$

Agar mustaqil o‘zgaruvchilar soni ularni bo‘lab turuvchi tenglamalar soniga

teng bo'lsa quyidagini yozishimiz mumkin

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

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

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

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

(V.5) tenglama o'zgartirishlardan sung quyidagi

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

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

Agar sistemaning mavjudlik sharoitlari bosim va haroratlardan tashkari yana qandaydir o'zgaruvchan intensivlik Faktorlari bilan belgilansa, masalan elektr potentsiali bilan, u xolda mustakil o'zgaruvchilar soni ko'payadi. Agar, aksincha, sistemaning xolat parametrlaridan ayrimlari doimiy kilib ushlab turilsa, unda mustakil o'zgaruvchilar soni kamayadi.

Shuning uchun umumiy holda tashki Faktorlarning sonini n bilan belgilab, Gibbsning Fazalar koidasini quyidagi

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

tenglama bilan ifodalanadi.

Klapeyron-Klao'zius tenglamasi. Toza moddaning ikkita Fazasi muvozanatda bo'lsa, ushbu T va r da ularning kimyoviy potentsiallari bir xil bo'ladi. Agar o'zgarmas r da T ni o'zgartirilsa yoki o'zgarmas T da r ni o'zgartirilsa Fazalardan biri yukoladi. Lekin, bir vaktning o'zida T ni ham r ni ham shunday o'zgartirsakki, bunda ikkala Fazaning kimyoviy potentsiallari bir xil bo'lib kolsa, sistemada avvalgidek ikkita Faza saklanib koladi. Bunday dp/dT bo'lanish uchun tenglamani Klapeyron keltirib chikargan. Klao'zius esa, Klapeyronning tenglamasini bu'lanish va sublimatlanish uchun soddalashtirish yulini kursatdi, bunda u buF ideal gaz konuniga buysunadi, deb taxmin kildi va suyuqlikning molyar hajmi h'_{uyuk} bu'nikidan V_{6yF} juda kichik bo'lganligi sababli uni hisobga olmasa bo'ladi, degan Fikrdan kelib chikdi.

Kaytar jarayonlar uchun $dG = -SdT+Vdp$ va $dG_{p,T} = (Zp_i dn J_{pj})$ tenglamalardan 1 mol toza moddaning ($n = 1$ da, $dG_i = dp_i$) 1- va 2-Fazalari uchun Gibbs energiyasi urniga kimyoviy potentsialni yozishimiz mumkin:

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

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

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

o'zgartirishlardan sung muvozanatdagi Fazalar uchun quyidagi (V.20)

tenglamani olamiz, bu erda $AS = S^{(2)} - S^{(1)}$; $AV = V^{(2)} - V^{(1)}$.

Kaytar izotermik jarayonlar uchun termodinamikaning 2-konunidan AS

$$\frac{dp}{dT} = \frac{AH}{-mAu} \quad (V.10)$$

= $AN_{F.o'tish}/T$, bu erda $AN_{F.o'tish}$ - Fazaviy o'tish issikligi, T - Fazaviy o'tish harorati. AS ning qiymatini (V.9) ga qoysak, iFodani olamiz. Bu tenglama Klapeyron tenglamasi deyiladi va Fazalar orasidagi muvozanatni iFodalovchi tenglamaning anik kurinishini iFodalaydi. Suyuklikning molyar hajmi buFnikidan juda kichik ekanligini ($V_{suyuk} \ll V_{but}$) hisobga olib, (V.10) tenglamadagi $AV = V_{but} - h_{Auyuk}$ urniga $AV \ll V_{eyr}$ deb olsak va V_{bug} urniga ideal gaz holat tenglamasidagi RT/p ni kuysak, quyidagilarni keltirib chikaramiz:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{AH_{\phi, ymuu}}{-mAu} = \frac{AH_{\phi yz\eta} \cdot p}{RT^2}$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{d \ln p}{p} = \frac{R_y dT}{RT^2} \quad (V.12) \text{ yoki} \quad \frac{dn p}{p} = \frac{AN_{bugl}}{RT} \quad (V.13)$$

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

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

(V.13) tenglamadan buFlanish issikligi uchun quyidagi iFodani keltirib chikaramiz:

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

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

BuFlanish issikligining T ga bog'liqligi ma'lum bo'lsa, (V.12) ni integrallash mumkin (bunda $AN_{F.o'tish}$ ni $const$ deb olamiz):

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

(V.15) tenglamaning ung tomonidagi integral ostidagi iFoda $\int \frac{1}{T^2} dT = -\frac{1}{T} + s$ ga

teng bo'lgani uchun:

$$\ln p = -\frac{AN_{bugl}}{RT} + s \quad (V.16)$$

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

$$p = \frac{AN_{bugl}}{2,303RT} + s, \quad (V.17)$$

bu erda S va S' integrallash doimiysi.

$$(V.17) \text{ ni kuyidagi kurinishda yozsak bo'ladi: } \lg p = -A + B \quad (V.18)$$

bu erda $A = \frac{2,303R}{AN_{bu}}$ va $V = S'$.

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

Haroratning keng oradisida chizikli bo'lanishdan chetlanishlar ko'zatiladi, chunki ayrim taxminlar (tenglamani chikarayotganda kilingan) o'z kuchini yukotadi. $\lg p = F(1/T)$ chizikli bo'lanishdagi burchakning tangensi $tga = DN_{bugl}/2,303K$ ga va ordinata uki bilan kesishgan nuqta S' ga teng bo'ladi. Bundan bo'lanish issikligi uchun $AN_{bu} \wedge = tga - 2,303R$ 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:

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

$$= \frac{2,303R \cdot \lg p_2 / pi \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \quad (V.22)$$

$$-R \int_{T_1}^T dT \quad (V.19) \quad \ln P_2 - \ln P_1 = R$$

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

$$\frac{2,303R \lg p_2 / pi \cdot T_1 \cdot T_2}{\delta v_{21}} \quad (V.23)$$

massasiga bo'lib yuboriladi:

Klapeyron-Klaozius tenglamasini kondensirlangan sistemalardagi Fazaviy o'tishlarga xam qo'llash mumkin. Suyuklanish jarayoni uchun (V.i0) tenglamani kuyidagi kurinishda yozib olamiz:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{TAV}{AH_{suyukl.}} \quad (V.24)$$

bu erda: dT/dp - bosimning bir birlikka o'zgarishida suyuklanish haroratining o'zgarishi; T - suyuklanish harorati, K ; $DN_{u_{yu}}$ - suyuklanish issikligi; $AV = V_c - V$ — kattik xolatdan suyuk xolatga o'tish jarayonidagi xajm o'zgarishi.

dT/dp xosilasining ishorasi suyuklanish jarayonida xajm o'zgarishining ishorasiga bog'liq bo'ladi. Agar $V > V_c$ va $AV > 0$ bo'lsa, $dT/dp > 0$ bo'ladi, ya'ni suyuklanish jarayonida suyuk Fazaning xajmi kattik Fazanikidan katta bo'lsa bosim ortishi bilan suyuklanish harorati ortadi. Agar $AV < 0$ bo'lsa bosim ortishi bilan suyuklanish harorati pasayadi. Suv, vismut va boshka ayrim moddalargina bunday xossalarni namoyon kiladi.

Kondensirlangan Fazalardagi o'zaro o'tish haroratining bosimga nisbatan kuchsiz bog'liqligini xisobga olib kuyidagi

$$\frac{dT}{dp} = \frac{TAV}{AH_{suyukl.}} \quad (V.25)$$

tenglamani yozishimiz mumkin. Ushbu tenglamadan suyuklanish issikligi aniklanadi.

Nazorat savollari:

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

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

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

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

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

6. Kimyoviy reaksiya Gibbs energiyasining o'zgarishi haroratga qanday bog'liq? Javobingizni asoslab bering.

7. Gibbs energiyasining o'zgarish haroratda (Fakat kengayish ishi bajarilsa) bosimga bog'liqligini ifodalovchi tenglamaning differensial kurinishini yozing. Gelmgols energiyasi o'zgarish haroratda xajmga qanday bog'liq (Fakat kengayish ishi bajarilsa)?

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

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

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

11. Klapeyron-Klaozius tenglamasini tushuntiring.

12. Suyuklikning tuyingan bufi deb nimaga aytiladi?

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

14. Bir komponentli sistemaning xolat diagrammasidagi uchlamchi nuqta nima?

15. $26,6 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ bosim ostida siklogeksan va etilatsetat bir xil haroratda kaynaydi. Nima uchun normal bosimda siklogeksanning kaynash harorati etilatsetatnikidan $3,6^\circ\text{C}$ yukori?

16. Fazaviy muvozanatning umumiy termodinamik sharti qanday?

17. Kattik jism ustidagi tuyingan bufi bosimi haroratga qanday bog'langan?

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

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

20. Tashki bosim o'zgartirilganda suyuqlikning kaynash harorati o'zgaradi. BuFlanish issikligining kaynash haroratiga bog'liqligini kaysi tenglama bilan iFodalash mumkin va nima uchun?
- 21.Suvning oddiy va yukori bosimlardagi xolat diagrammalari.
- 22.Birinchi va ikkinchi tur Fazaviy o'tishlarni tushuntiring.
- 23.ErenFest tenglamalarini tushuntiring.
- 24.Oltingugurt va FosForning xolat diagrammalari.
- 25.Fizik-kimyoviy analiz va termik analiz tushunchalari.
- 26.Sovish diagrammasini tushuntiring.
- 27.Monotrop va enantiotrop Fazaviy o'tishlar qanday bo'ladi?
- 28.Konnoda chizini, kristallanish yuli tushunchalari.
- 29.Ikki komponentli sistemalarning xolat diagrammasi.
- 30.Suyuk xolatda cheksiz eriydigan va kattik eritma xosil kilmaydigan ikki komponentli sistemaning xolat diagrammasi.
- 31.Inkongruent suyuqlanuvchi kimyoviy birikma tutgan ikki komponentli sistemalarning x,olat diagrammasi.
- 32.Evtektik, peritektik, singulyar va distektik nuqtalar.
- 33.Likvidus va solidus chiziklarining ma'nosi qanday?
- 34.Kattik va suyuq xolatlarda cheksiz eriydigan ikki komponentli sistemalar.
- 35.Peritektik nuqta bilan evtektik nuqta orasida qanday Farklar bor?
- 36.Uch komponentli sistemalar. Rozebum va Gibbs usullari.
- 37.Erkinlik darajasi va sistemaning variantligi tushunchalari.
- 38.Kattik eritmalar. CHekli va cheksiz eruvchanlikka ega bo'lgan kattik eritmali sistemalar.
- 39.Bir komponentli sistemalarda geterogen muvozanatlarni iFodalovchi tenglamani keltirib chikaring.
- 40.Klapeyron-Klao'zius tenglamasining anik, takribiy va integral kurinishlarini yozing.
- 41.Kongruent ravishda suyuqlanuvchi kimyoviy birikma tutgan ikki komponentli sistemalarning xolat diagrammasini tushuntiring.
- 42.Ikki komponentli sistemalarda uchraydigan xolat diagrammalarining turlarini kursating.
- 43.Polimorf o'tishlarni tushuntiring.
- 44.Elka koidasini tushuntiring.
- 45.Evtektik nuqtali va evtektik nuqtaga ega bo'lmagan ikki komponentli sistemalarning xolat diagrammalari.

AMALIY MASHFULOTLAR MAZMUNI

1-AMALIY MASHFULOT. ERITMALAR TERMODINAMIKASI (4 soat)

REJA:

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

T opshiriklar:

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

Xdsoblash Formulalari:

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

S_k - kalorimetrik sistemaning issiqlik sisimi;

$C_{p,i}$ - kalorimetr kismlarining solishtirma issiqlik sotimlari; g_i - kalorimetr kismlarining massalari.

$$A_{N_{erish}} = S_k \Delta T / g \quad (2),$$

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

ΔT - boshlaetich va yakuniy davrlardagi Bekman termometri kursatkichlarining Farki;

M - moddaning molekulyar massasi;

g - olingan moddaning massasi.

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

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

$A N_{\text{suvsiz}}$ — kuruk toʻzning erish issikligi;
 $A N_{\text{krist.gidr}}$ - kristallogidratning erish issikligi.

$$A N_{\text{ol}} = \frac{A N_{\text{ol}}}{g_{\text{kisl.}}} \quad (4),$$

$A I_{\text{so.}}$ - kislotani iskor bilan neytrallash solishtirma issikligi;
 $A N_{\text{K=S}} A T$ - kislotaning iskor bilan aralashish issiqlik effekti;
 $A N_{\text{suyult.}}$ - kislotani suv bilan suyultirish issikligi; $g_{\text{kisl.}}$ - kislotaning massasi.

$$A N_{\text{m}} = A h^{\text{TM}} \cdot \frac{100}{M} \text{ yoki } A N_{\text{m}} = \frac{A N_{\text{K}} - A N_{\text{suyult.}}}{V_{\text{kisl.}} \cdot m_{\text{kisl.}}} \quad (5),$$

$M_{\text{kisl.}}$ - kislotaning molyar massasi;
 P - kislotaning protsent konsentratsiyasi;
 $V_{\text{raai.}}$ - kislotaning kajmi;
 $t_{\text{kisl.}}$ - kislotaning molyar konsentratsiyasi.

Ishning bajarilishi:

1. Kalorimetrik sistemaning issiqlik aniqlash

Kalorimetrik sistemaning issiqlik sigʻimini kalorimetrik suyuklik va u bilan tutashgan kalorimetrning barcha kislari (stakan, aralashirgich, termometr, modda) yigindisi sifatida (1) tenglamadan hisoblanadi. Termometrning issiqlik sigʻimi uning kalorimetrik suyuklikka tushirilgan kismi egallagan kajmini shisha va simobning urtacha hajmiy issiqlik sotimiga koʻpaytirish orkali hisoblanadi: 1,925 J/sm³K. Termometrning suyuklikka botirilgan kajmini ulchov silindrida aniqlab olinadi. Kullanylalotgan materiallarning solishtirma issiqlik sotimlarini darslikdan karang.

2. Bekmanning metastatik termometrda simob satkini urnatish

Bekmanning metastatik termometrining oddiy termometrdan farki shundaki, uning kapillyari yukori kismidagi simob uchun muljallangan qoʻshimcha rezervuar bilan ulangan boʻladi. Ushbu moslama termometrning pastki kismidagi simobning mikdorini oʻzgartirishga va kapillyarda simobning bizga kerak boʻlgan satkini urnatishga imkoniyat beradi. Termometrning shkalasi odatda 5-6 gradusga boʻlingan va kar bir kichik boʻlakchalar 0,01 gradusni tashkil kiladi. SHuning uchun lupadan foydalanib ulchashlarni 0,002-0,003 gradus aniklikda oʻtkazish mumkin. Bekman termometrini kalorimetrik suyuklikka botirilganda simobning satki shkalaning urta kismida boʻlishini taʼminlaydigan kilib sozlanadi. Agar u shkalaning pastki kismida yoki shkaladan pastda tuxtab kolsa, yukori rezervuardan pastki asosiy rezervuarga qoʻshimcha simob utkaziladi.

3. A T ni aniqlash

Kalorimetr doimiysi S_k ni aniqlagandan, Bekman termometrini sozlagandan va kalorimetrik kurilmani yotgandan keyin bevosita A T ni aniqlashga utiladi. Tajriba vaktida tashki kobik bilan issiqlik almashinishi, shuningdek aralashirish natijasida isishi kisobiga

kalorimetrik sistemaning temperaturasi o'zgarishi tu Fayli, $A T$ ning xakikiy qiymati ulchangan $A T$ dan Fark kiladi. Issiqlik almashinishidagi o'zgarishlarni $T=f(t)$ bog'liqlikni urganib to'zatma kiritish orkali xisobga olinadi (rasmga karang). Barcha tajriba 3ta davrga bo'linadi: dastlabki (kamida 5 minut), asosiy (jarayon tezligiga bog'liq) va yakuniy (kamida 5 minut). $T=f(t)$ bog'liqlikni to'zish uchun har 30sek da termometrning kursatkichlari yozib boriladi. Grafik 1-2mm $0,01^{\circ}\text{C}$ ga mos kelgan masshtabda chiziladi (temperaturalar ukida o'zlash kilish mumkin). $A T$ ni grafik yordamida bunday aniklash issiqlik almashinishida yukotilgan va aralastirish natijasida kabo'l kilingan issiqlikning qiymatini xisobga olishga imkon beradi.

4. To'zning suvda integral erish issikligini ulchash

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

5. Kristallogidratlarning xosil bo'lish issikligini ulchash

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

6. Neytrallanish issikligini ulchash

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



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

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

Kislota eritmasini ishxori eritmasiga xuygandagi umumiy issixlikka neytrallanish

issixligidan tashhari kislotani ishxorda suyultirish issixligi xam kiradi (ishxor eritmasining xajmi katta bo‘lganligi sababli Faxat kislotaning suyultirish issixligini xisobga olamiz). Kislotaning suyultirish issixligi $A_{N_{suyul}}$ ni 10sm^3 5,0 N li kislotani 500 sm^3 distillangan suvga (ishxor eritmasiga emas!) xushgandagi issixlik effektini o‘lchab topamiz. SulFat kislotaning suyultirish issixligi xam ekzotermik bo‘lganligi sababli, uning xiymatini umumiy neytrallanish issixligi A_{N_k} dan ayirib tashlanadi.

Olingan natijalar jadvalga tushiriladi.

1-jadval

Kalorimetrik sistemaning issixlik CUFUMUHU xisoblash

Sistema sismlari	g, gramm	S_k	
		Solishtirma, J/g*K	Umumiy, J/K
Stakan.....			
Aralashtirigich.....			
Kalorimetrik suyuxlik (suv yoki 0,1 N li ishxor)			
Modda mixdori yoki 5 N li kislotaning xajmi . .			
Bekman termometrining suyuxlikka botgan xismining xajmi			
$C_k = LC_{p,i} g_i$			

2-jadval

Erish, kristallogidrat xosil bo‘lish va neytrallanish issixliklarini ulchash natijalari

$$T^S = ; V_{KM. \text{ suyux.}} = 500\text{ ml}; m_{NaOX} = 0,1\text{ N}; V_{kisl.} = 10\text{ ml}; m_{kisl.} = 5,0\text{ N}.$$

Moddaning nomi	Modda mikdori, g	M	AT	$A_{N_{erish}}$	$A_{N_{suyult.}}$	$A_{N_{kr}}$	$A_{N_{gidr.x.b}}$	A_{N_k}	$A_{N_{suyult.}}$	$A_{N_{neyt}}$	$A_{sol.}$ J/g
				J/mol							
$K_2Cr_2O_7$	5,0	328,8	$A_{T_{erish}}$								
$CuSO_4$	5,0	159,5	$A_{T_{erish}}$								
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$		249,5	$A_{T_{erish}}$								
NH_4OH	500 ml	40	$A_{T_k} =$ $A_{T_{suyult}}$								
H_2SO_4	10 ml	96									
N_2O	500 ml	18									

2-AMALIY MASHGULOT. ELEKTROKIMYOVIY JARAYONLAR TERMODINAMIKASI (4 soat).

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

Elektr yurituvchi kuch

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

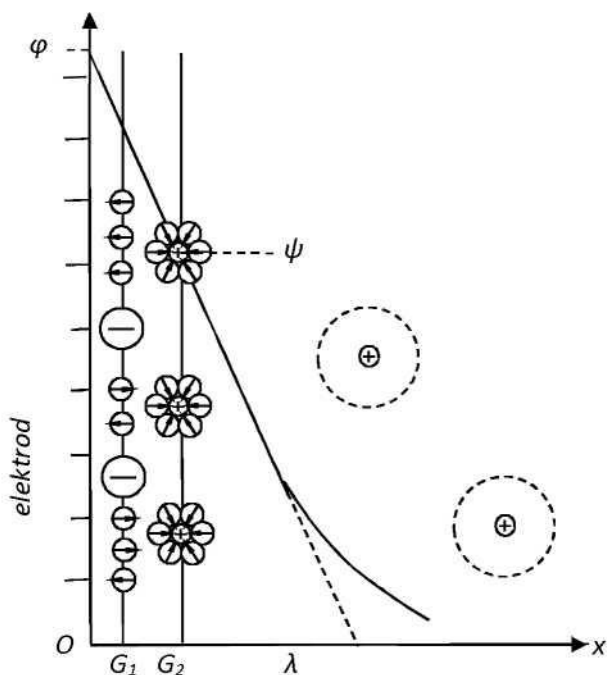
Volta 1799 yilda elektr energiyaning birinchi kimyoviy manbaini yaratdi: turli metallar tutashgan chegarada potentsiallar Farqi paydo bo'ladi, buni voltapotensial deyiladi (Voltaning kontakt nazariyasi Fanda uzoq vaqt xukm surgan). 1889 yilda Nernst galvanik element elektr yurituvchi kuchi (*EYuK*) ning "osmotik" nazariyasini yaratgan. Nernst nazariyasi Voltaning kontakt nazariyasini butunlay inkor etib, elektrod-eritma chegarasida potentsiallar sakrashi (galvanik potentsial) paydo bo'lishining yagona sababi qo'sh elektr qavatining hosil bo'lishidir, deb tushuntirgan. Agar elektrod potentsialining paydo bo'lishiga faqatgina elektrod-elektrolit chegarasidagi qo'sh elektr qavat sababchi bo'lganda, ayrim metallarning standart solishtirish elektrodiga nisbatan o'lgangan "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 atrofidan 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 orientatsiyalashgan 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^- , J^- va Cs^+ ionlarining adsorbilanishi, K^+ , Na^+ va F^- ionlarining adsorbilanmasligi aniqlangan.

Maxsus adsorbilanishning paydo bo'lishi ionning gidratlanish darajasiga va kattaligiga bog'liq. Masalan, Ftor ioni

vodorod bog'lari bilan bog'lanadi va bu hol Ftor ionining eritma hajmidan elektrodning sirtiga chiqishiga halaqit beradi. Adsorbilangan ionlarning markazlaridan G_1 masofada o'tkazilgan tekislik Gelmgol'sning ichki tekisligi deb ataladi. Bu tekislikdan keyin gidratlangan kationlarning markazlaridan G_2 masofada o'tkazilgan Gelmgol'sning tashqi tekisligi keladi. Gidratlangan ionlar- 10-rasm. **Qo'sh elektr qavatining tuzilishi.** Manfiy belgili aylanalar bilan spesifik adsorbilangan anionlar ko'rsatilgan; musbat belgi bilan gidratlangan kationlar; shtrixlangan aylanalar bilan-diffuzion qavatdan tashqarida joylashgan gidrat qavat; o'qli aylanalar bilan-suvning dipollari; F va F lar bilan esa, ichki va tashqi potentsiallar ko'rsatilgan.

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

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

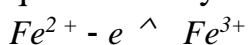
Diffuzion qavat eritmaning ichiga tomon ancha cho'zilgan, lekin uning 2 masofadagi G_2 tekisligidan samarali qismni ajratish mumkin. 2 ning uzunligi kuchli elektrolit eritmasidagi ion atmosferasi radiusining analogidir. Xuddi shu radius kabi, 2 ham konsentrasiya bo'yicha olingan kvadrat ildizga teskari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

unda ular elektrod sirtidagi zaryadlarni neytrallaydi.

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

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

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



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

Standart potentsiallar. Nernst tenglamasi

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

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 elementning EYuK ni hisoblab topish mumkin:

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

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

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

$A = zFE$ ekanligini hisobga olsak:

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

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

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

(1) va (3) tenglamalardan

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

(4) tenglamada aktivliklarni o'nli logarifmlarda ifodalasak,

$$E = E^0 + \frac{2,303}{zF} RT \lg |a_{red}| \quad \text{va} \quad (5)$$

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

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

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

Bu tenglama Nernst tenglamasi bo'lib, EYuK (yoki potentsial) bilan eritmaning konsentratsiyasi (aktivligi) orasidagi bog'lanishni ko'rsatadi. Demak E^0 eritmada ionlarning aktivligi 1 ga teng bo'lgandagi standart EYuK va E_0 eritmada ionning aktivligi 1 ga teng bo'lgandagi standart potentsialdir.

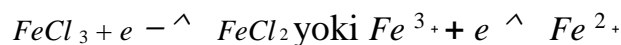
Diffuzion potentsial

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 konsentratsiyali eritmada kam konsentratsiyali eritma tomon harakatlanadi. NO_3^- anionlarning harakatchanligi Ag^+ kationiga nisbatan yuqori bo'lganligi sababli NO_3^- ionlarining konsentratsiyasi kam konsentratsiyali eritmada ortib ketadi. Natijada turli konsentratsiyali eritmalarining chegarasida manfiy va musbat zaryadlangan sohalar paydo bo'ladi. Ushbu elektr qavatining hosil bo'lishi eritmalarining chegarasida potentsiallar farqini vujudga keltiradi. Mana shu

potensiallar Farqi diFFuzion potensial deb ataladi. DiFFuzion potensial Faqat turli konsentrsiyali eritmalar chegarasidagina emas, balki har qanday ikki elektrolit eritmasi chegarasida ham hosil bo'ladi. DiFFuzion potensialning miqdori aktivliklarning yoki eritmalar konsentrsiyasining o'zaro nisbatiga va ionlarning tashish sonlari ayirmasiga proporsionaldir. DiFFuzion potensialning ishorasi tashish sonlarining miqdoriga bog'liq bo'ladi. Amaliyotda diFFuzion potensial 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 eritmada 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 eritmada musbat ionlarni tortib, qo'sh elektr qavatini hosil qiladi.

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

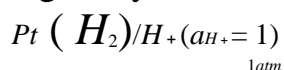
Vodorod elektrodi

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 elektrodi adsorbilanib, uning sirtiga o'tirib qoladi. *Pt* ning sirtida quyidagi muvozanat o'rnatiladi:



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

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



Vodorod elektrodining potentsiali etalon siFatida qabul qilingan. Boshqa hamma elektrodning standart potentsiallarining qiymatlari normal vodorod elektrodi 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 tegishli bo'lib, bunday elektrodlardan tashkil topgan zanjirlar gazli zanjirlar deyiladi. Bunday zanjirlarda qo'llanilayotgan metall o'tkazgich vazifasini bajaradi va ushbu metallning sirtida adsorbilangan gazlarning ionlanishi natijasida hosil bo'lgan elektronlarni olib o'tadi. Agar oddiy metallardan iborat elektrod-larda elektrokimyoviy jarayon elektrod materialining oksidlanishi yoki qaytarilishi bilan

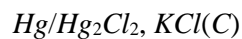
bog'liq bo'lsa, gazli elektrodalarda oksidlanish-qaytarilish jarayonida adsorбилangan gazlar qatnashadi, metall elektrodi-ning o'zi esa, ushbu jarayonda bevosita ishtirok etmaydi.

Standart (solishtirish) elektrodlar

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

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

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



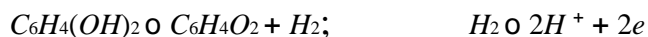
Kalomel elektrodi simob elektrodi hisoblanadi, uning potentsiali simob ionlarining aktivligiga bog'liq. Ammo Hg_2Cl_2 eritmasi to'yingan bo'lganligi sababli, $a_{H^+} = const$ bo'ladi va elektrodning potentsiali faqat Cl^- ionlarining aktivligi bilan belgilanadi. Cl^- ionlarining konsentratsiyasi qanchalik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



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

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

Eritmaga o'tkazgich vazifasini bajaruvchi platina simi tushiriladi. Bunday elektrodni normal kalomel elektrodi bilan tutashtiriladi va zanjirning *EYuK* o'lchanadi. *EYuK* ni bilgan holda eritmaning pH ni hisoblash mumkin. Xingidron xionon bilan gidroxinonning ekvimolekulyar birikmasidir: $C_6H_4O_2 \rightleftharpoons C_6H_4(OH)_2$, u suvda yomon eriydi. Eritmada xionon 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 gidroksinonning ishqoriy tuzlari hosil bo'lishi natijasida xinon bilan gidroksinonning nisbati ekvimolekulyar bo'lmay qoladi. Xinon bilan gidroksinonning nisbati kuchli elektrolit tuzlari ishtirokida ham o'zgarib qolishi mumkin. Xingidron elektrodni vodorod elektrodga nisbatan oksidlovchilarga chidamli bo'ladi. Kalomel va xingidron elektrodlaridan iborat bo'lgan galvanik elementda xingidron elektrodni musbat bo'ladi.

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

Hozirgi vaqtda eritmalarning pH ni o'lchash uchun shisha elektrodlardan (ionsektiv elektrodlar) keng foydalanilmoqda. Ushbu elektrodlar alohida tarkibli shishalardan tayyorlanadi va ularning tarkibiga ko'p miqdorda ishqoriy metallar kiradi, shuning uchun ular oddiy shishaga nisbatan kichik elektr qarshiligiga ega. Ushbu 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 elektrodning potentsiali tez o'rnatiladi va eritmadagi oksidlovchilar va platina elektrodni zaharlaydigan qator moddalarga bog'liq emas. Shisha elektrodning kamchiliklari ham bor, masalan, shisha membrananing yuqori omik qarshiligi E_{YuK} ni o'lchayotganda sezgir asboblardan foydalanishni talab qiladi (pH -metrlar). Bundan tashqari, shisha elektrodni pH ning 0-12 oralig'ida qo'llash mumkin.

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

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

elektrodlarga suv bilan aralashmaydigan dielektrik doimiysi kichik bo'lgan organik erituvchilar kiradi (xlorbenzol, toluol), ularda kerakli ionogenlar eritilgan bo'ladi (FosFat kislotaning dieFirlari, aliFatik kislotalar, aminlar, kraun-eFirlar).

Elektrokimyoviy yacheykalar

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

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

Ishchi elektrodni boshqa elektrodlar bilan birlashtirib bo'lmaydi.

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

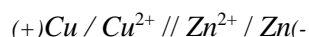
Galvanik elementlar.

Qaytar va qaytmas elektrokimyoviy zanjirlar.

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

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

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



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

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

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

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

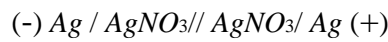
Yakobi-Daniel elementida Zn eritmaga nisbatan manfiy, Cu esa musbat zaryadlanadi. Agar elektrodni metall o'tkazgich bilan ulasak, elektronlar Zn dan Cu ga o'qib boshlaydi, bunda metallarning eritmaga nisbatan zaryadi yo'qoladi va ionlarni elektrodlar yonida ushlab turgan kuchlar ham yo'qolib, ionlar 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 $i_{.,,m} ps-t/l$.

Konsentrasiya zanjirlari

Ma'lumki, metall elektrodning potentsiali uni eritmadagi ionlarining konsentraciyasi (aktivligi) ortib borishi bilan ortadi. Shu sababli, ikkita bir xil metall elektrodleri ushbu metallar tuzlarining turli konsentraciyali 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 konsentraciya elementlari deyiladi. Ularning ishlash mexanizmini kumush konsentraciya elementi



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

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_1; \text{Konsentraciya elementlarining } E_{YuK} \text{ boshqa zanjirlardagi kabi elektrod potentsiallarining algebraik yig'indisiga teng:}$$

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

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

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_2}{C_1} \quad (8)$$

tenglamani yozishimiz mumkin.

Shuni ta'kidlab o'tishimiz kerakki, yuqorida keltirilgan (7) tenglama tajriba natijalari bilan to'la kelishmaydi, chunki uni keltirib chiqarayotganda turli konsentraciyali eritmalar chegarasidagi potentsiallar sakrashi hisobga olinmagan, u esa elementning E_{YuK} 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 qarasdan turli hisoblashlarda uni e'tiborga olish kerak. Yuqorida aytganimizdek, diffuzion potentsial kimyoviy zanjirlarda ham paydo bo'ladi. Shuning uchun konsentraciya yoki kimyoviy zanjirlarning E_{YuK} ni aniqlayotganda

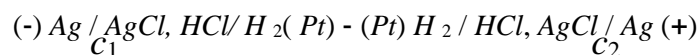
diFFuzion potensialni iloji boricha kamaytirish choralari ko'riladi. DiFFuzion potensial paydo bo'luvchi galvanik elementlar ionlarni tashib o'tuvchi zanjirlar deb ataladi.

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

Turli konsentrasiyali 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 konsentrasiyali 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 eritmada 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'tilmaydigan konsentrasyon zanjirlarda diFFuzion potentsial bo'lmaydi, chunki ularda turli konsentrasiyali eritmalar orasida hech qanday kontakt yo'q (yuqorida aytganimizdek, ularda Pt elektrodleri metall o'tkazgich yordamida ulanadi).

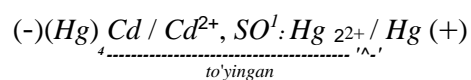
Ionlarni tashib o'tilmaydigan konsentrasyon zanjirlarga amalgamali elementlarni ham misol qilishimiz mumkin. Ularning zanjirlari simobda eriydigan qator aktiv metallardan tuzilishi mumkin. Simob eritmada deyarli ionlanmagani sababli, ko'pgina metallarning amalgamalari o'zini mos metall elektrod kabi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

Normal element

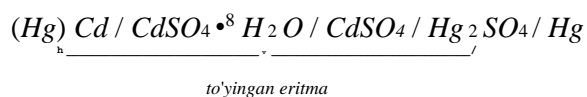
Galvanik elementning E_{YuK} ni oddiy voltmetr yordamida o'lchash mumkin emas, chunki voltmetr elementning E_{YuK} ni emas, balki voltmetrning qarshiligiga bog'liq bo'lgan potentsiallar Farqini o'lchaydi. E_{YuK} galvanik elementda tok bo'lmaganda (yoki cheksiz kichik bo'lganda) o'lchanishi kerak. Bu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

galvanik element bilan akkumulyatorning yoki yordamchi batareyaning (*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'zgarish qiymatga ega bo'lganligi sababli, xalqaro etalon sifatida qabul qilingan. Veston elementida katod vazifasini (manfiy qutb) kadmiyning to'yingan amalgamasi (tarkibida 12,5 % Cd tutgan), anod vazifasini (musbat qutb) sirtiga Hg_2SO_4 va Hg larning aralashmasidan iborat pasta bilan qoplangan toza simob

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

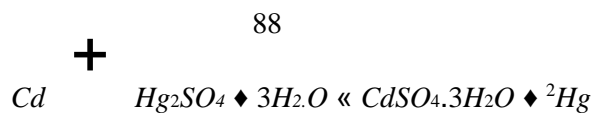


yoki to'liq ko'rinishda



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

$Cd + Hg_2^{2+} \rightleftharpoons 2Hg + Cd^{2+}$ yoki to'liq holda reaksiyani quyidagicha yozish mumkin:



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

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

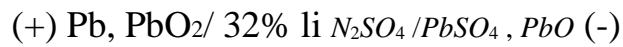
Akkumulyatorlar

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

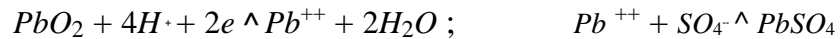
Umuman, prinsip jihatdan olganda, hamma qaytar galvanik elementlar akkumulyator bo'la olishi mumkin. Lekin ba'zi sabablarga binoan, masalan, elektr sig'imi kichik bo'lishi, moddalar Fizik holatining to'la qaytar bo'lmasligi, saqlab qo'yganda ba'zi kimyoviy va boshqa o'zgarishlar bo'lishi tuFayli, qaytar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

Hozir amalda ikki xil - kislotali (qo'rg'oshinli) va ishqorli akkumulyatorlar

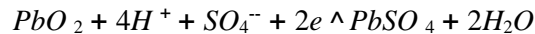
ko'p tarqalgan. Kislotali akkumulyator ikki qo'rg'oshin elektrodan iborat. Bu elektrodlarning biri qo'rg'oshin (IV)-oksid bilan qoplangan bo'ladi. Elektrolit sifatida sulfat kislotaning 32 foizli eritmasi (zichligi taxminan 1,15) ishlatiladi. Sulfat kislotaga tushirilgan qo'rg'oshin plastinkalar $PbSO_4$ 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 elektrodga hosil bo'lgan potensial:

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Pb}^{2+}}}{a_{\text{PbO}_2} \cdot a_{\text{H}^+}^4 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}}$$

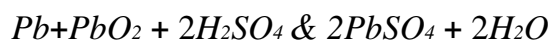
$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Pb}^{2+}}}{a_{\text{PbO}_2} \cdot a_{\text{H}^+}^4 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}} \text{ bo'ladi.}$$

Manfiy qutbda: $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$; $\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4$ jarayonlari boradi yoki umumiy ko'rinishda $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{e}^-$. Demak manfiy elektrodga hosil bo'lgan potensial: $E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Pb}^{2+}}$ bo'ladi. Elektrodlardagi reaksiyalar bir-biriga

qo'shilsa, akkumulyator borgan umumiy reaksiya chiqadi.

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

zaryadsizlanganda



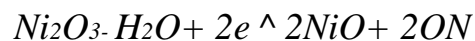
< zaryadlanganda

Kislotali akkumulyatorning elektr yurituvchi kuchi $E = n_1 + n_2 = 2,02B$ bo'ladi. Bu qiymatni yuqoridagi K_1 va K_2 ning tenglamalaridan hisoblab topish mumkin.

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

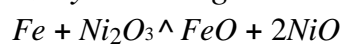


Akkumulyator zaryadsizlanganda quyidagi jarayonlar boradi:



Demak, umumiy reaksiya:

zaryadsizlanganda



< zaryadlanganda

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

TOPSHIRIQLAR

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

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

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

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

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

Gibbs-Gelmgols tenglamasidagi $\Delta G = \Delta H + T d\Delta G / dT$ Gibbs energiyasining

tenglamadagi qiymatni qo'ysak va

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

ekanligini hisobga olsak:

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

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

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 efferktini hisoblash imkoniyatini beradi.

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

ELEKTROKIMYOVIY REAKSIYANING MUVOZANAT KONSTANTASI (2 soat)

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

NAZARIY QISM

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

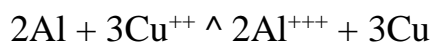
$$\ln K_a = zFE^0 / RT \quad \text{va} \quad \lg K_a = zFE^0 / 2,3RT \quad (1)$$

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

SEMINAR TOPSHIRIQLARI

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

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



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

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

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

Muvozanat qaror topganda:

$$E = E_i^0 - E_2^0 = [E_i^0 - (RT/z_i F) \ln a_i] - [E_2^0 - (RT/z_2 F) \ln a_2] = 0$$

bundan: $(E_i^0 - E_2^0) = (RT/z_i z_2 F)(z_2 \ln a_i - z_1 \ln a_2) = (0,05916/z_i z_2) \lg(a_i^{z_2} / a_2^{z_1})$

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

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 konstantalarini hisoblang. Standart elektrod potensialning ishorasi vodorod elektrodga nisbatan aniqlangan potensialning qiymatiga teskari olinadi. Reaksiya chapdan o'ngga o'z-o'zidan boruvchi deb hisoblanadi. Temperatura standart - 298K ga teng.

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

Jadval

Ayrim elektrodning standart potentsiallari va zaryadlari

№	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 topshiriqni bajarish elektrokimyoning nazariy tomonlarini talabalar tomonidan mustahkamlashdan tashqari muvozanat konstantalari qiymatlarining o'zgarish kattaligi bilan ham habardor qiladi va qaytaruvchining qanday darajada oksidlanishi haqida tasavvurni kengaytiradi.

Jadval

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

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

	4-9	0,924	2	31,20	1,60.10 ³¹
	4-10	1,257	2	42,50	3,00.10 ⁴²
	6-7	0,126	2	4,27	1,86.10 ⁴
Y	6-8	0,463	2	15,65	4,47.10 ¹⁵

Elektrod juftlik	Galvanik zanjirning EYuK	157-tenglama-dagi zaryad miqdori	lgK _a	K _a	
	6-9	0,647	2	21,85	7,10.10 ²¹
U	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

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

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

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

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

3-AMALIY MASHGULOT. KIMYOVIY KINETIKA VA KATALIZ MUAMMOLARI. (2 soat)

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

NAZARIY QISM

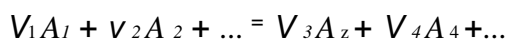
Kimyoviy reaksiyaning tezligi

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

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

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

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



bunda to'g'ri reaksiya tezligining $V = k C_1^{v_1} C_2^{v_2} \dots$ kinetik tenglamasi bo'yicha A_1, A_2 reaksiya tartibi ($v_1 + v_2 + \dots$) yig'indi orqali ifodalanadi.

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

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

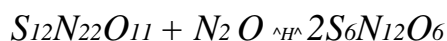
$$V = k C_1^{v_1} C_2^{v_2} \dots \quad (2)$$

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

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

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

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



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

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

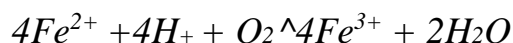
Tenglamadan ko‘rinib turibdiki, ayni reaksiyani uchinchi tartibli reaksiya deyish mumkin edi. Aslida esa reaksiyon aralashmadagi suvning miqdori erituvchi siFatida ortiqcha ekanligi va gidroksoniy ioni katalizator siFatida o‘zgarmas miqdorga ega bo‘lganligi sababli, reaksiya tezligini

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

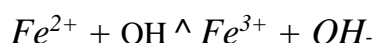
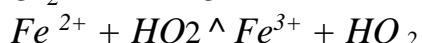
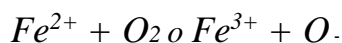
ko‘rinishda yozish kiFoya qiladi. Natijada yuqoridagi reaksiya birinchi tartibli reaksiya ekanligini ko‘ramiz.

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) $A + B \rightarrow L$; $2A \rightarrow L$ - bimolekulyar reaksiyalar;
- 3) $A + V \rightarrow S \rightarrow L$; $2A + V \rightarrow L$; $3A \rightarrow L$ - 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



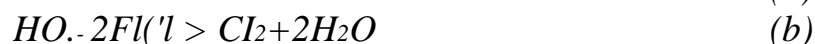
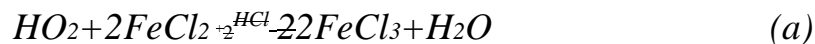
2. Yonma-yon (parallel) boruvchi reaksiyalar



3. Birgalikda boruvchi reaksiyalar

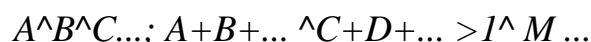


Bu turdagi reaksiyalar sodir bo'layotganda reaksiyalardan biri o'z-o'zicha boradi va uning mahsulotlaridan biri ikkinchi reaksiyaning sodir bo'lishiga sababchi bo'ladi. Masalan, bizning misolimizdagi (a) reaksiyada hosil bo'lgan L moddasi (b) reaksiyaning sodir bo'lishiga yordam beradi. Odatda, ikkala 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'zgarish haroratda reaksiyaning kinetik tenglamasini chiqarish uchun reaksiyada ishtirok etayotgan moddalardan birortasining konsentratsiyasi vaqtga bog'liqligini o'rganish kerak. Buning uchun (2) tenglamasidan foydalanamiz. Agarda (2) tenglamani integrallasak konsentratsiya bilan vaqt o'rtasidagi o'zaro bog'liqlik kelib chiqadi. Olingan natijalarni amaliy yo'l bilan aniqlangan konsentratsiyaning (C_i) vaqtga bog'liqlik egrilari bilan taqqoslash orqali reaksiya tartibi aniqlanadi.

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

Sxematik ravishda quyidagi reaksiya tenglamasini olaylik: $A \rightarrow L +$ (2) tenglamadagi moddalar konsentratsiyasi 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,

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

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

Olingan natijalarni (2) bilan taqqoslasak,

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

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

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

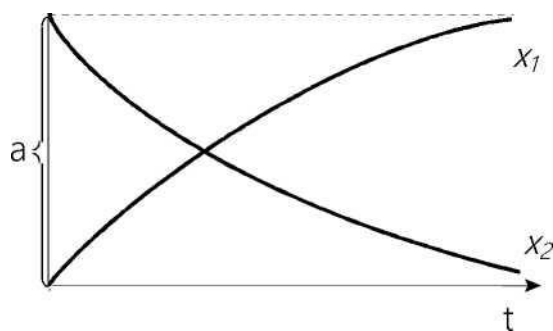
va uni 0 dan x va 0 dan t oralig'larida integrallasak

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

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

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

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



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

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

12-rasm.

**Dastlabki modda x_1 va
reaksiya mahsuloti x_2
konsentrasiyalari o'zgarishining
vaqtga bog'liqligi.**

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

$$-k_1 \quad k_1 \quad \frac{\ln 2}{0.693} t_{1/2} = \quad (6)$$

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.

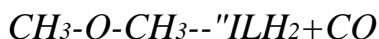
Birinchi tartibli reaksiyalarga quyidagilarni ko'rsatish mumkin:

1. Asetoxloranilinni paraxlorasetoanilidga izomerlanish reaksiyasi

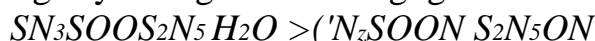


Cl

2. Ikkimetil eFiringning parchalanishi



3. Murakkab eFiringning suyultirilgan eritmadagi gidrolizi

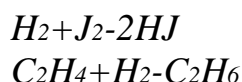


Bu reaksiyada suvning miqdori ko'p bo'lganligi sababli, uning konsentrasiyasi o'zgarmay qoladi deb hisoblanadi. Shuning uchun ham, bu kabi reaksiyalarni "pseudomonomolekulyar" reaksiyalar, deb ataladi.

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



Gaz fazada sodir bo'ladigan birikish reaksiyalari:



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

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

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

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

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k_2 t$$

(10) dan x va k_2 larning qiymatlarini topish mumkin: (11)

$$x = \frac{a^2 k_2 t}{1 + a k_2 t} \quad (12)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

bunda $\ln b$ integrallash doimiysi.

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

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

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:

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

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

Uchinchi tartibli reaksiyalar. Uchinchi tartibli reaksiyalar uchun dastlabki moddalar 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,

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

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

$$k_3 t = \frac{1}{2a^2} \ln \frac{a-x}{a-x}$$

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

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

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

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

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

Uchinchi tartibli reaksiyalarga quyidagilar misol bo'la oladi:



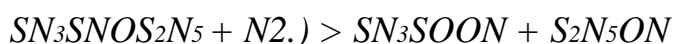
Umuman olganda, o'zaro ta'sirlashayotgan moddalar miqdorlari bir xil bo'lgan hol uchun n -tartibli reaksiyaning tezlik doimiysini yuqorida qilingan hisoblashlar asosida quyidagicha ifodalash mumkin:

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

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

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

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

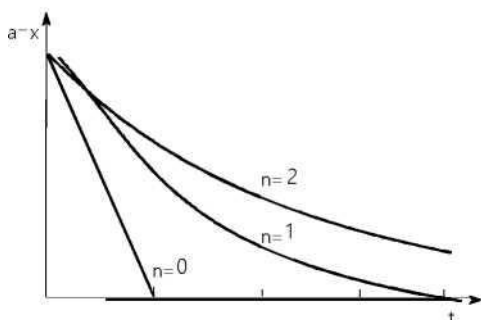


reaksiyasida eFirning miqdori ortiqcha olinsa, reaksiya natijasida sarFlanayotgan eFir o'rni eFir qatlamidan uzluksiz to'ldirilib borilganligi sababli, uning konsentrasiyasi doimiylicha qoladi. Natijada reaksiya tezligi o'zgarmaydi va bu kabi reaksiya nolinchii tartibga ega bo'ladi. Nolinchii tartibli reaksiyalar ko'pchilik geterogen va Fotokimyoviy jarayonlarda uchraydi. (21) tenglamaga $n=0$ ni qo'ysak va tegishli o'zgartirishlar kiritsak,

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

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

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



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

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

13-rasm.

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

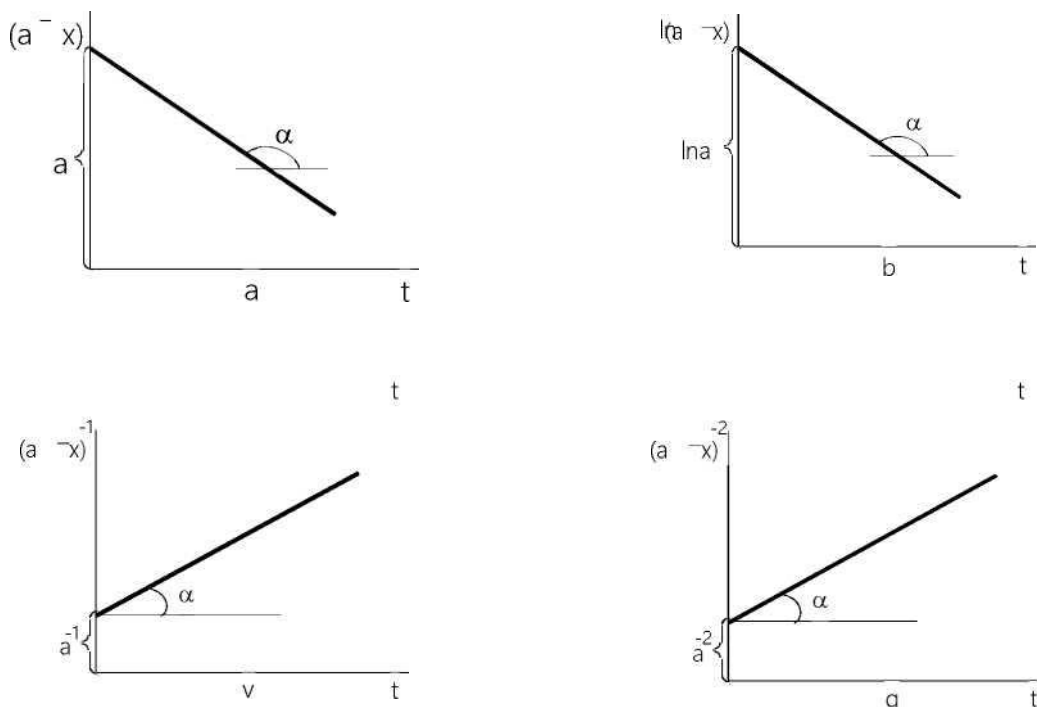
$n = 1$ va $n = 2$ bo'lganda bu bog'liqlik egri ko'rinishiga ega. Yuqorida keltirgan misolimizdan tashqari ko'pchilik radioaktiv parchalanish reaksiyalari ham nolinchii tartibli reaksiyalarga kiradi.

Reaksiya tartibini aniqlash usullari

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

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

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



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

14-rasm. Reaksiya tartibini grafik usulida aniqlash

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

$(a-x)^{-2}$ kattaliklarni vaqtga bog'liqlik chizmalari tuziladi. 14-rasmida ko'rsatilganidek, bog'liqlik to'g'ri chiziqdan iborat bo'lsa, ayni reaksiya shu tartibga

mos kelishini ko'rsatadi. a, b, v va g rasmlarning ordinata o'qidagi $a, \ln a, a^{-1}$ va a^{-2} kesmalar mos ravishda dastlabki modda miqdorlariga to'g'ri keladi. To'g'ri chiziqlarning og'ish burchaklaridan muvozanat doimiysini topish mumkin, ya'ni $n = 0$ va $n = 1$ bo'lganda $-tga = k_0$ va $-tga = k_1$ ga, $n = 2$ va $n = 3$ bo'lganda $tga = k_2$ va $tga = 2k_3$ ga teng bo'ladi.

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

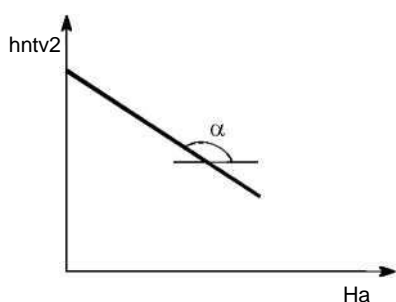
$$t_{1/2} a^{n-1} = \frac{2^{n-1} - 1}{k_n n - 1} \quad (25)$$

$t_{1/2} a^{n-1}$ ko'paytma o'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 $\frac{\ln(t_{1/2})_2 \cdot \ln(t_{1/2})_1 \ln a_2 - \ln a_1}{(n-1) \ln a}$ (27)

Reaksiya tartibini aniqlashning grafik usullaridan biri (22) tenglamaning logarifmlangan ko'rinishidan, ya'ni $\frac{\ln t_{1/2}}{k(n-1)} = \frac{\ln a}{(n-1)}$ (28)



15-rasm.

Yarim ajralish vaqtini moddaning boshlang'ich miqdoriga bog'liqligi.

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

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

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

ILOVADAGI JADVALDA keltirilgan.

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

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

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

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

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

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

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

(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'zgarimas 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,

$$\ln V_o^{(1)} - \ln V_o^{(2)} = n \ln \frac{A_1}{A_2} \quad (35)$$

logarifmlasak,

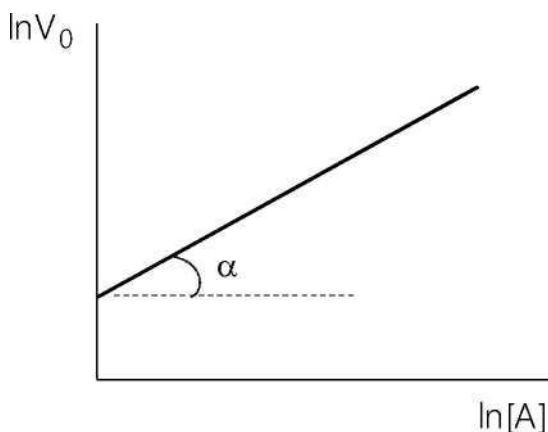
hosil bo'ladi.

(35) dan n ni topamiz:

$$n = \frac{\ln V_o^{(1)} - \ln V_o^{(2)}}{\ln [A_1] - \ln [A_2]} \quad (36)$$

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

$$m = \frac{\ln V_o^{(1)} - \ln V_o^{(2)}}{\ln [B_1] - \ln [B_2]} \quad (37)$$



A va 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 $tga = n$ bo'ladi.

16-rasm.

Vant-GoFF usuli bilan reaksiya tartibini aniqlash.

Reaksiya tezligining haroratga bog'liqligi

Vant-GoFF bo'yicha uncha yuqori bo'lmagan haroratlarda haroratni 10° ga oshirganda reaksiyaning tezligi 2-4 marta ortadi. Reaksiya tezligiga haroratning ta'siri tezlik konstantasining harorat koeffitsiyenti bilan o'lchanadi k_{t+10}/k . Yuqori haroratda Vant-GoFF qoidasi noto'g'ri natijalarni beradi. Shuning uchun bunday hollarda reaksiyaning tezlik konstantasiga haroratning ta'siri miqdoriy jihatdan Vant-GoFF-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'zgarib ketganida, haroratning kichik o'zgarishlari ham hayvonlar organizmidagi stasionar holatning hayot bilan uyg'un bo'lmagan buzilishlarga olib kelar edi. Fizikaviy jarayonlar tezligining (masalan, diffuziya) haroratga bog'liqligi kimyoviy jarayonlarga qaraganda ancha kam, bu esa fizikaviy jarayonlarning tabiatini va ularda kimyoviy ta'sirlarning rolini o'rnatishga imkon beradi.

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

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

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

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

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

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

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

$$d \ln k = \frac{E^T + B}{RT^2} dT \quad (42)$$

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,

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\ln k = -E_A/RT + C \quad (48)$$

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

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

$$tga = E_A/2,303R \text{ va } E_A = tga \cdot 2,303R \quad (49)$$

(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:

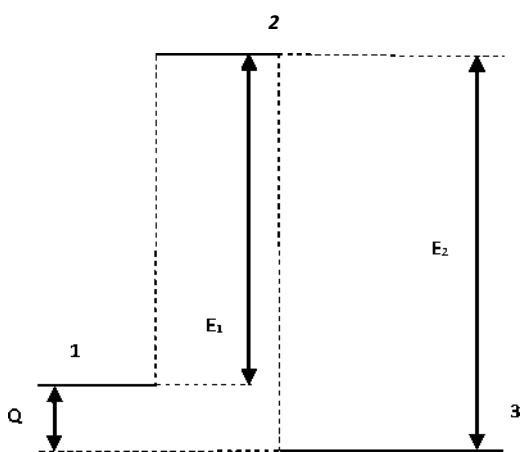
$$\ln k_2/k_1 = E_A/2,303R \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (50)$$

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



17-rasm. Faollanish energiyasi tushunchasining sxematik ifodasi.

Reaksiyon aralashmada Faol molekullar issiqlik harakati natijasida paydo bo‘ladi va kimyoviy ta’sirlar sodir bo‘layotganda sarflanadi. Zarrachalarning to‘qnashishlar natijasida Faollanish tezligi ularni reaksiyada sarflanish tezligidan ancha katta deb taxmin qilinadi. Demak, kimyoviy jarayon molekullarning tezliklar bo‘yicha maksvellcha muvozanat taqsimlanishini deyarli buzmaydi. Bolsman statistikasi bo‘yicha Faol to‘qnashishlar $Z_e F$, ya’ni Faol molekullarning to‘qnashishlari soni

$$Z_e F = Z_e E / RT \quad (51 \cdot 216)$$

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

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

bu erda A - doimiy kattalik. $\ln T$ ning qiymati haroratga deyarli bog'liq bo'lmagani sababli, ushbu tenglama bilan $\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$ 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:

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

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

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

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

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

GOMOGEN VA GETEROGEN KATALIZ NAZARIYALARI

Amaliy mashg'ulotning maqsadi: Kataliz va katalizatorlar 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 91

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

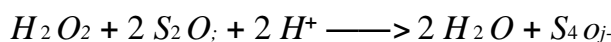


Shu reaksiya katalizator ishtirokida quyidagicha amalga oshadi:

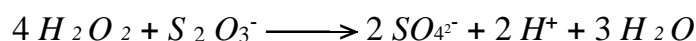


bunda K - katalizator. (b) va (v) reaksiyalarning tezligi (a) reaksiyasining tezligidan katta bo'ladi. Bu farq, asosan, ishtirok etayotgan katalizatorning faolligiga bog'liq.

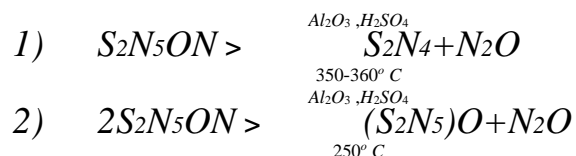
Katalizatorlarda tanlovchanlik (selektivlik) mavjud bo'lib, biror reaksiyani tezlatgan katalizator boshqa reaksiyaga ta'sir etmasligi mumkin yoki tezligi past bo'ladi. Agarda biror reaksiyaning tezligiga bir necha katalizator ta'sir eta olsa, bu ta'sirlanish turli usulda bo'lishi mumkin. Masalan, tiol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

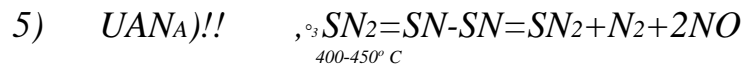
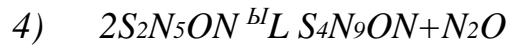
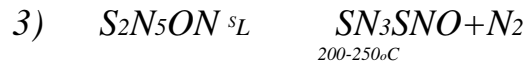


Agarda shu reaksiyani yod ionini o'rniga molibdat kislotasi ishtirokida olib borilsa, sulfat hosil bo'ladi:



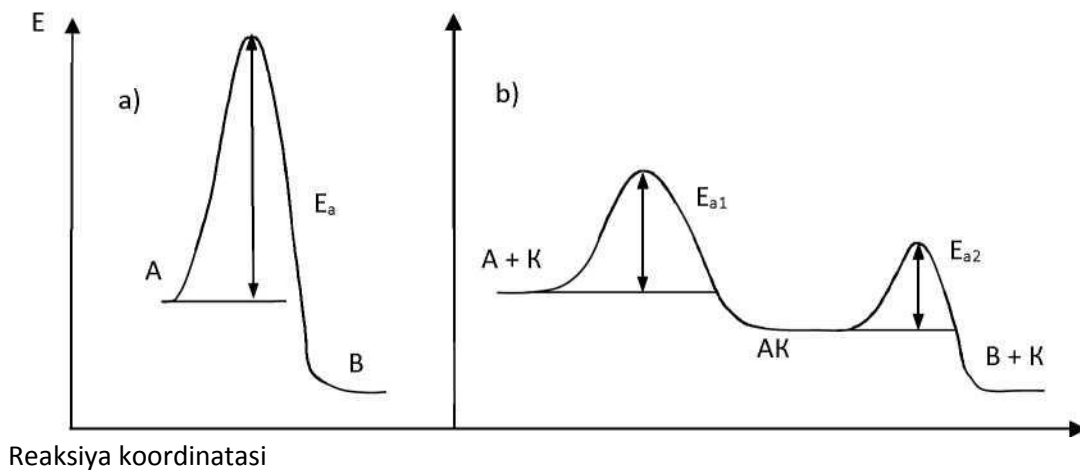
Reaksiya sharoiti va katalizator turini o'zgartirish orqali etil spirtidan turli mahsulotlar olish mumkin:





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

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



18-rasm. Kimyoviy reaksiyaning energetik diagrammasi:

a) katalizator ishtirokisiz; b) katalizator ishtirokida.

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

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

tenglamasi orqali ifodalashini hisobga olsak

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

tengligi hosil bo'ladi.

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

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

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

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

Geterogen kataliz nazariyalari

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

Keyinchalik ta'sirlashayotgan moddalarning Faqat Faol adsorbilanishi kuzatilgandagina katalitik jarayonning borishi aniqlandi. Demak, reagentlarning sirt bilan kimyoviy ta'sirlashishi katalizning zaruriy sharti ekan. Bunday ta'kidlash oraliq birikmalar nazariyasining asosida yotadi. Avvaliga katalizator ta'sirlashayotgan moddalarning biri bilan Fazaviy oraliq birikma hosil qiladi, u esa keyinchalik boshqa moddalar bilan ta'sirlashadi va bunda katalizator kimyoviy o'zgaruvchan 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 xossalari 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 molekulari bitta atomda emas, balki birdaniga multiplet tarkibiga kiruvchi bir nechta atomda adsorbilanadi. Bunda ta'sirlashayotgan moddalar molekularidagi valent bog'lar deformatsiyalanadi va ta'sirlashayotgan sirt bilan kimyoviy sorbilangan multiplet kompleks hosil bo'ladi. Uning parchalanishi reaksiya mahsulotlari hosil bo'lishiga olib keladi.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

molekulalar ionlanishi mumkin. Kislorod metallning sirt qavatidagi ozod elektronini tortib, O^- ioniga aylanadi, metallning o'zi musbat zaryadlanib qoladi va adsorbilanayotgan vodorod molekulalaridan elektronni tortib oladi. Ko'rsatilgan jarayonlarda katalizator elektronlarning donori yoki akseptori bo'lib xizmat qiladi. Uning sirtida adsorbilangan zarrachalar ionlanadi. Sirt bo'yicha migrasiyalanib, qarama-qarshi zaryadlangan ionlar bir-biri bilan oson ta'sirlashadi. Ma'lumki, bunday jarayonlarning 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 Faolliigi bilan ulardagi d -qobug'larning to'lish darajasi orasida bog'liqlik o'rganilgan. Shunday qilib, sirtidagi Faol markazda boruvchi ko'pchilik geterogen katalitik jarayonlardagi elementar aktning mexanizmi ta'sirlashayotgan moddalar va katalizator orasida sodir bo'luvchi elektron almashinuv bilan bog'liq ekan.

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

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

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

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

MUHOKAMAGA QO'YILADIGAN MAVZULAR

Katalizator xossalari

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

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

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

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

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

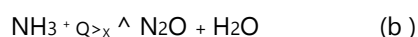
Katalizatorlarni o'zaro taqqoslashda ularning solishtirma Faolli-gidan Foydalaniladi. Gomogen katalizda sirt Faolligi o'rniga katalizatorning konsentrasiya birligi orqali ifodalangan reaksiya tezligi qo'llanilsa, geterogen katalizda berilgan haroratda katalizator sirt birligiga mos keluvchi reaksiya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

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

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

ekanligini ko'ramiz, bunda E -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:



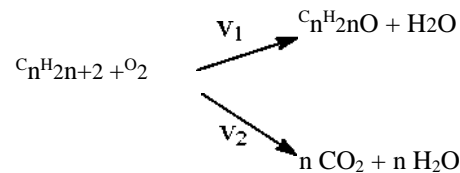
Agarda shu jarayon platina ishtirokida olib borilsa, Faqat (v) reaksiya sodir bo‘ladi. Qolgan reaksiyalar ayni sharoitda sodir bo‘lmaydi.

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:

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

bunda: m_i - asosiy mahsulot massasi; $\sum m_j$ - asosiy va qo‘shimcha mahsulotlar massasi.

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

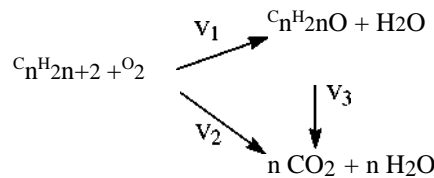


olaylik:

bunda: A - asosiy mahsulot, V - qo‘shimcha mahsulot. Natijada selektivlik quyidagicha ifodalanadi:

(7)

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



aylansa, ya‘ni:

bo'lsa, selektivlik quyidagicha ifodalanadi:

$$S_k = \quad (8)$$

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

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

bunda V_c - katalizatorning solishtirma hajmi.

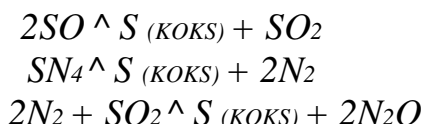
Katalizatorning ingibirlanishi va regenerasiyasi

Geterogen katalizda qo'llaniladigan qattiq holdagi katalizatorlarning ingibirlanishi ikki xil - Fizikaviy va kimyoviy bo'lishi mumkin.

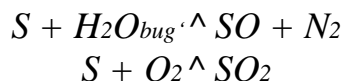
Fizikaviy ingibirlanishga katalizator g'ovaklarini berkilib qolishi, solishtirma sirt yoki Faza solishtirma Faolligining kamayishi (masalan, katalizator sirtiga qoplangan modda miqdorining kamayishi va kuyishi) kiradi.

Kimyoviy ingibirlanishlardan biri xomashyo tarkibidagi katalitik zaharlarni katalizator sirtiga adsorbilanishidir. Bu ingibirlanish qaytar jarayon bo'lib, xomashyo tarkibidagi katalitik zaharlardan tozalash orqali uning oldini olish mumkin. Masalan, neftning hidini yo'qotish jarayonida nikel, platina, palladiy va boshqa metallarga 0,41,0 % atrofida alyuminiy oksidi, seolitlar va boshqa moddalar shimdirilgan holda ishlatiladi. Bu moddalar oltingugurtli organik moddalar ta'siriga sezgir bo'lib, ularning ta'sirida katalizatorning Faolligi kamayadi.

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



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



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

TOPSHIRIQLAR

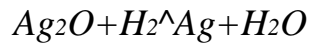
Katalizatorlarni tayyorlash

Gomogen katalizda ishlatiladigan katalizatorlar maxsus usullar bilan tayyorlanmaydi. Geterogen katalizda qo'llaniladigan katalizatorlar maxsus tayyorlanadi. Bunda ularning Fizikaviy va kimyoviy xossalari, tannarxi va mahalliy xomashyoligi kabi omillar e'tiborga olinadi. Katalizatorlarning Faolligi, selektivligi, chidamliligi, solishtirma sirt, mexanik mustahkamligi va boshqa xossalari ularni

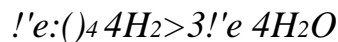
tayyorlash usullariga bog'liq. Katalizatorlarni tayyorlashning quyidagi usullari keng tarqalgan: cho'ktirish, aralashtirish va shimdirish.

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

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



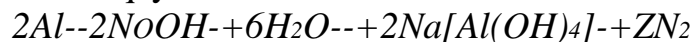
2. Ammiak sintezida ishlatiladigan temir katalizatorini olish uchun yuqori harorat va bosimda Fe_3O_4 dan tabletka tayyorlanadi va u qaytariladi:



1. Nodir metallar sim, to'r yoki yupqa gazlama holda 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 (Renei katalizatori).

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

1. Katalizatorning tuzilishini yaxshilaydiganlar.

2. Katalizatorning xossasini o'zgartiradiganlar.

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

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

Har ikkala tur promotorlarning kritik konsentrasiyalari mavjud.

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

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

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

Qaytmas zaharlanishda zahar molekulari barqaror sirt birikmalar hosil qiladi va natijada desorbilanmaydi. Bunda katalizator Faolligini tiklash uchun sirtida hosil

bo'lgan birikmalar parchalanishi kerak.

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

1. Reaksiyaning tartibi deb qanday kattaliklarga aytiladi va u qanday qiymatlarga ega bo'ladi?
2. Reaksiyaning molekulyarligi va ular qanday turdagi reaksiyalar uchun qo'llaniladi?
3. Reaksiya molekulyarligi qanday qiymatlarga ega bo'ladi?
4. Reaksiya tartibini aniqlashning qanday integral usullari bor?
5. Reaksiya tartibini aniqlashning differensial usullari qanday usullar?
6. $\lg K$ ning T^{-1} ga bog'liqlik chizmasi qanday ko'rinishga ega?
7. Tezlik doimiysining o'lchami qanday va u qanday kattaliklarga bog'liq?
8. Birinchi tartibli reaksiyaning tezlik doimiysi tenglamasini yozing.
9. Birinchi va ikkinchi tartibli reaksiyalar o'lchamlarini ko'rsating.
10. Kimyoviy reaksiyaning tezlik doimiysiga quyidagi omillarning qaysilari ta'sir etadi: reaksiyaning tabiati, moddalar konsentratsiyasi, katalizator ishtiroki, eritmaning tabiati, bosim va harorat.
11. Harorat 235 dan 305K gacha ko'tarilsa, reaksiya tezligi ikki marta ortadigan reaksiyaning faollanish energiyasini hisoblang.
12. Reaksiya tezligi logarifmining teskari harorat bilan bog'liqlik grafigi qanday ko'rinishga ega bo'ladi?
13. Reaksiyaning tajribaviy faollanish energiyasi nima?
14. Agar 293K da reaksiya 2 soat davom etsa, shu reaksiya 15 minutda tugashi uchun, Vant-Goff qoidasiga ko'ra, harorat nechaga teng bo'lishi kerak? Reaksiyaning harorat koeffitsiyenti 3 ga teng.
15. Birinchi reaksiyaning faollanish energiyasi ikkinchi reaksiya-nikidan katta. T_1 haroratda bu reaksiyalarning tezlik doimiylari teng. Agar $T_2 > T_1$ bo'lsa, T_2 haroratda reaksiyalarning tezlik doimiylari nisbati qanday bo'ladi?
16. Faollanish energiyasini hisoblash uchun qanday tajribaviy qiy-matlar kerak?
17. Zanjir reaksiyalar va ularning turlari.
18. Zanjir reaksiyalarning tezligi va tezlik tenglamasi.
19. Tarmoqlangan zanjir reaksiyalarda faol markazning hosil bo'lish miqdori nimaga bog'liq?
20. Tarmoqlangan zanjir reaksiyalari.
21. Fotokimyoviy reaksiyalarning turlarini ko'rsating.
22. Fotokimyoviy reaksiyalarda muhit qatlamiga tushayotgan nur jadalligining reaksiya unumiga bog'liqligi.
23. Fotokimyoviy reaksiyalarning sinflari.
24. Foto qayta guruhlanish reaksiyalari.
25. Fotosensibillanish reaksiyalari.
26. Parallel va konsekutiv reaksiyalar.
27. Faollashgan komplekslar nazariyasi.
28. Faol to'qnashuvlar nazariyasi.
29. O'tar holat nazariyasi.

30. Reaksiyalarning absolyut tezliklari nazariyasi.
 31. Reaksiyalarning psevdomolekulyarligi va psevdotartibi tushunchalari.
 32. Kimyoviy reaksiyalarning kinetik tenglamalari.
 33. Reaksiya mexanizmini iFodalovchi kinetik egrilar.
 34. Geterogen sistemalardagi reaksiyalar kinetikasining o'ziga hos to-monlari qanday?
 35. Kimyoviy reaksiyaning limitlovchi bosqichi tushunchasi.
 36. Geterogen jarayonlarning diFFuzion mexanizmi.
 37. Kinetik sohada boruvchi reaksiyalar.
38. Gomogen katalizatorlarning reaksiya tezligini oshirishdagi ta'sirining mohiyati nimada?
39. Gomogen katalitik reaksiya tezligi gomogen katalizatorning reaksiyadagi boshlang'ich 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 ?

4-AMALIY MASHFULOT. STATISTIK

TERMODINAMIKA. (2soat)

1. Entropiya va sistema holatining tartibsizligi

Termodinamikaning ikkinchi konuni sistemaning qandaydir S xossasi borligini va u issiqlik almashinishi xamda ushbu issiqlik almashi-nishidagi dQ harorat bilan bog'liqligini ta'kidlaydi: $dS > -$ (III.1)

yoki issiqlik almashinishi bo'lmagan xolda izolyasiyalangan sistemalar uchun

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

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

SHunday kilib, entropiya bir taraFdan issiqlik almashinishi bilan, ikkinchi taraFdan esa kaytmaslik bilan bog'liq bo'lgan xossa. Mana shunda entropiyaning dualistik tabiati kurinadi, bu esa ushbu juda muhim termodinamik Funksiyaning Fizik ma'nosini tushinishni kiyinlashtiradi. Xuddi shu dualistik tabiat entropiyani

tushinishga ham yordam beradi, ammo Klao‘ziusning klassik nuqtai nazaridan emas, balki keyin rivojlantirilgan molekulyar-statistik nuqtai nazardan.

Entropiyaning dualistik tabiatini materiyaning atom-molekulyar to‘zilishi hakidagi tasavvurlardan Foydalanib, sistemaning holatini uni tashkil qilgan zarrachalarning harakati yoki holatining tartibsizligi nuqtai nazaridan karash orkali tushinsa bo‘ladi.

Ideal tartiblangan molekulyar strukturaga toza modda to‘g‘ri to‘zilgan 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 kiladi. Plank bo‘yicha (termodinamikaning uchinchi konuni) bunday kristallning entropiyasi nolga tengligini muhokama kilganmiz. Jism issiqlik yutib kiziganda ideal tartiblilik bo‘ziladi. Mu’tadil kizdirilganda tartiblilikning bo‘zilishi turli energiyalarda tebranayotgan zarrachalarning ko‘payishida iFodalanadi. Ammo zarrachalarning panjara tugunlaridagi urtacha holati hamon saklanib koladi. Jismning kizdirilishi bilan bog‘liq bo‘lgan tartiblilikning bo‘zilishi yoki tartibsizlikning ortishi uning entropiyasi ortishiga olib

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

bu erda S - issiqlik sig‘imi.

K,attik jism-suyuklik va suyuklik-buF Fazaviy o‘tishlari kristall strukturaning bo‘zilishi (suyuklanish) va buFlanish jarayonida kuchsiz ta’sirlashuvchi xaotik harakatlanuvchi zarrachalarning hosil bo‘lishi bilan bog‘liq bo‘lib, bunda izotermik

ЭНТРОПИЯСИНИНГ КЕСКИН ОРТИШИ КУЗАТИЛАДИ:

$$\frac{\Delta H_{\text{суюкл.}}}{AS_{\text{суюкл.}} \frac{T}{T_0}} \quad \text{ва} \quad \frac{\Delta H_{\text{бузл.}}}{AS_{\text{бузл.}}} \quad (\text{III.4})$$

ravishda issiqlik yutilishi va modda

ΔS ning kiymati eng tartibsiz xaotiklashgan agregat holat bo‘lgan buF yoki gaz holatida ayniksa katta bo‘ladi.

SHunday kilib, sistema yutgan issiqlik, uni molekulyar holati tartibsizligining ko‘payishi va entropiyaning ortishi urtasida o‘zviy bog‘liqlik borligi hakida tasavvur paydo bo‘ladi. YUkorida keltirilgan barcha jarayonlar muvozanat sharoitida ham utkazilishi mumkin, shu sababli ular uchun (III.1) munosabat tenglik belgisi bilan kullanilishi mumkin.

Ammo (III.2) iFodaga binoan sistema entropiyasining ortishi nomuvo- zanat jarayon borishida issiqlik almashinishsiz ham ko‘zatilishi mumkin. Har qanday nomuvozanat kaytmas jarayonda qandaydir tartibli energiya turi tartibsiz xaotik energiyaga, molekulalarning issiqlik harakatiga aylanadi (lekin ushbu tartibli energiya kaytar ish bajarib, energiyaning boshka tartibli kurinishiga ham o‘tishi mumkin). Demak, kaytmas jarayonda molekulyar kaos, ya’ni sistema molekulyar holatining tartibsizligi ortadi.

SHunday kilib, sistema molekulyar holati tartibsizligining ortishi bilan (ushbu tartibsizlik issiqlik yutilishi yoki tartibli energiyaning issiqlikka aylanishi bilan bog‘liq bo‘lishidan kat’iy nazar) parallel ravishda sistemaning entropiyasi ham

ortadi. Demak, entropiyaga sistema molekulyar holati tartibsizligining siFat jihatdan ulchovi deb karashimiz mumkin. SHunday kilib, molekulyar sistemaning asosiy termodinamik xossalaridan biri bo‘lmish entropiya sistemani tashkil qilgan zarrachalarning mikroskopik tavsiflari bilan bog‘liq ekan.

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

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

Termodinamikaning birinchi konuni ko‘p zarrachalardan iborat sistemalarga ham, kam zarrachalardan iborat sistemalarga ham tadbik etiladi. Ikkinchi konun esa, statistik tabiatga ega bo‘lib, Fakat ko‘p zarrachalardan iborat sistemalargagina tadbik kilinishi mumkin. Termodinamikaning ikkinchi konunida statistik tabiat borligini XIX asrning oxirida Bolsman va Gibbslar aytgan. Termodinamikaning asosiy parametrlari bo‘lgan harorat bilan bosim statistik tabiatga ega. Masalan, avval ta’kidlaganimizdek, harorat gaz molekulalari ilgarilanma harakatining urtacha kinetik energiyasiga bog‘liq. Tashki sharoitlar o‘zgarmas bo‘lganda harorat doimiy bo‘lib koladi, bu esa molekulalarning tezliklar bo‘yicha statsionar taksimlanganligi bilan bog‘liq, ammo bunda ayrim molekulalar turli tezliklarga ega bo‘ladi. Xuddi shunday, molekulalarning idish devorlariga urilish effektlarining yisindisi 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 boshkalar xam statistik kattaliklar, ya’ni harorat, bosim va xajmlar bilan o‘zviy bo‘Flangan.

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

Kam sonli zarrachalardan iborat sistemalarga termodinamikaning ikkinchi konunini kullab bo‘lmaslikning sababi, bunday sistemalarda issiqlik va ish tushunchalari orasidagi Fark yukolib ketadi. SHu bilan birga, termodinamikaning ikkinchi konuniga asoslanib, jarayonning ma’lum tomonga yo‘nalishini ta’kidlab

bo'lmay qoladi va yo'nalishlardan birining mutlak o'zgarishi xakidagi xulosa qarama-qarshi yo'nalishlarning nisbiy extimolligini baxolashga o'zgartiriladi. Nixoyat, molekulalarning soni juda kam bo'lgan xolda jarayonning ikkala yo'nalishi xam barobar imkoniyatga ega bo'lib koladi. Aloxida molekulalarning mexanik harakati kaytar bo'lib, ma'lum yo'nalishga ega emas. Ushbu fikrlarni kuyidagi tajribada kursatish mumkin.

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

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

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

Ma'lum termodinamik parametrlar bilan tavsiflanuvchi ko'zatilayotgan makroskopik xolat molekulalarning turli taksimlanishida mavjud bo'lishi 108

mumkin, ya'ni ushbu makroskopik xolat turli mikroholatlar orkali amalga oshadi. Demak, har qanday sistemaning xolatini ikki xil ifodalash mumkin:

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

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

T, r va V termodinamik parametrlari berilgan ma'lum mikrodagi gazda tashki sharoitlar o'zgarmas bo'lganda makroxolat o'zgarmaydi, ammo gazning molekulari doimiy harakatda bo'ladi va ularning xolati va tezligi o'zluksiz o'zgarib turadi. SHuning uchun ushbu makroxolatga ko'p sonli mikroholatlar javob beradi, buni termodinamik extimollik W deyiladi. Ushbu makroxolatning extimollik ulchovi W bo'lib, uning qiymati kanchalik katta bo'lsa, sistemaning ushbu xolatda bo'lishining termodinamik extimolligi shunchalik yukori bo'ladi. Demak, termodinamik extimollik ushbu makroxolatga mos keluvchi mikroholatlarning sonidir. Termodinamik extimollik butun musbat son bilan ifodalanadi. Termodinamik extimollikni matematik

extimollik bilan chalkashtirib yuborish kerak emas. Matematik extimollik deganda ushbu xodisaning bo'lishi mumkin bo'lgan qulay xollar sonini barcha mumkin bo'lgan xollarning soniga nisbati tushuniladi. Matematik extimollik nol bilan bir oraligida o'zgaradi va u doimo 1 dan kichik bo'ladi. Ammo extimolliklarni kushish va ko'paytirish xakidagi teoremlar bu erda: N - molekularning umumiy soni; $N_1, N_2, \dots, N_n - 1, 2, \dots, n$ - yacheykalardagi molekularning soni. Masalan, idishning ikki kismi urtasida turtta molekula kuyidagicha taksimlanishi mumkin: 4-0; 3-1 va 2-2.

термодинамик эхтимоллик учун ҳам туғридир. Умумий ҳолда термодинамик эхтимоллик, яъни ушбу макрохолоатга жавоб берувчи микрохолоатнинг сони куйидаги тенглама билан ифодаланади: $N!$

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

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

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

Juda ko'p sonli molekularlardan iborat moddiy sistemalar uchun utkazilgan xuddi shunday xisoblarning kursatishicha, xajmning katta kismlarida teng taksimlanishdan xattoki nisbatan kichik chetlanishlar xamjuda kichik extimollikka ega ekan. Masalan, 1 mm^3 xajmdagi gazning zichligi 1 sm^3 xajmdagi ushbu gazning

urtacha zichligidan $0,01\%$ ga Fark kilishining matematik extimolligi 10^{-60} ga teng, ya'ni juda xam kichikdir. Lekin $0,2 \cdot 10^{12} \text{ sm}^3$ xajmda urtacha zichlikdan 1% ga chetlanish urta xisobda har 10^9 sek da ko'zatiladi, ya'ni juda tez takrorlanadi.

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

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

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

Makroxolatga javob beruvchi mikroxiolatlarning sonini topish uchun statistik termodinamikada Fazaviy Fazo (G -Fazo yoki $_Q$ Fazo, yoki r Fazo) tushunchasi kiritilgan. Mikroskopik xolat sistemani tashkil kiluvchi barcha zarrachalar uchun vaktga bog'liq bo'lgan barcha umumlashgan kuchlarning ushbu ondagi kiymatlari bilan tavsiflanadi. Masalan, erkinlik darajasi $n=3$ bo'lgan bir atomli molekulaning xolati vaktga 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 xolati 6 ulchovli Fazaviy Fazoning nuqtasiga mos keladi. Fazaviy Fazoni yoki G -Fazoni Fazaviy yacheykalarga bo'lib, har bir yacheykadagi molekularlarning soni xisoblanadi; turli yacheykalardagi molekularlarning soni N_1, N_2, \dots, N_k ushbu makroxolatga mos keladi.

Agar sistemada har biri m ta atomlardan iborat N ta molekula bo'lsa, u xolda molekularlarning Fazodagi joylashishi yadrolarning $3Nm$ koordinatlari bilan aniklanadi. Klassik mexanikada molekularlarning harakati $3Nm$ tezlik 110

va impulsning koordinatlari bilan ifodalanadi. Dinamik o'zgaruvchilarning $6Nm$ mujassamlashgan qiymatlari vaktning har bir onida sistema mikroholatini aniq belgilaydi va Faza deb ataladi. Ushbu qiymatlarga mos keluvchi $3Nm$ impuls va $3Nm$ koordinata uchun bo'lib xizmat qiluvchi $6Nm$ ulchamli Fazoni Fazaviy Fazo yoki G -Fazo deyiladi.

Kvant mexanikada xuddi shu sistemaning holati $3Nm$ kvant sonlari yordamida ifodalanadi, ular barcha molekullarning $3Nm$ erkinlik darajasini aniq tavsiflaydi. Kvant sonlarining fazosini odatda \square -Fazo orqali ifodalanadi, u G -Fazoga nisbatan ikki marta kam ulchamlarga ega, chunki zarrachaning impulsi bilan koordinatasini bir vaktning o'zida aniq topib bo'lmaydi (Geyzenbergning noanizlik munosabatlariga asosan).

Kvaziklassik yaqinlashish kvant mexanikadagi muvofiklik prinsipiga javob beradi. U klassik G -Fazo va kvant \square -Fazolarni o'zaro moslashtiradi. Bu esa ilgari 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 tufayli r Fazo ham kullaniladi. r Fazo deganda bitta zarrachaning barcha dinamik o'zgaruvchilarining fazosi tushuniladi. Demak, r -Fazo alohida molekulaning fazosidir. Ideal gaz molekullarini kurayotganda Bolsman statistikasidan, ya'ni klassik statistik mexanikadan foydalaniladi:

- Fazaviy fazoda molekullarning barcha joylashishlari bir xil ehtimollikka ega (ergoidlik gipotezasi);
- molekullarning fazaviy yacheykalarga taksimlanishi mikroholatni hosil qiladi;
- molekullarning 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 molekullarning har biri xohlagan onda 3 ta yacheykalarning birida bo'lishi mumkin, chunki molekullarning harakati xotik va barcha joylashishlar teng ehtimollikdir.

Molekullarning yacheykalarga turlicha taksimlanishining termodinamik ehtimollikini, ya'ni ushbu makroholatga javob beruvchi mikroholatlarning sonini aniqlaymiz. Agar barcha molekullar 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 vaktning o'zida yoki birinchi, yoki ikkinchi, yoki uchinchi yacheykada bo'lishi mumkin.

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

Bunda 6 ta makrox,olat bo‘ladi: har bir makroxolatga 3 ta mikroxolat mos keladi (jami bo‘lib 18 ta mikroxolat).

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

Bu xolda 1 ta makroxolatga mos keluvchi 6 ta mikroxolat mavjud. Molekulalarning teng taxsimlanish extimolliigi eng kattadir.

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

bu erda nolning Faktoriali 1 ga tengligini e’tibordan chiharmaslik kerak.

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

N zarrachalarning n ta yacheykalarga teng taxsimlanganida maksimal 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 $W_{max}=1,17310^{10}$ ga teng bo‘ladi.

термодинамик эхтимоллик (III. 6)

$$\max \left[\left(\frac{N}{n} \right)! \right]$$

Molekulalarning soni ortishi bilan teng taxsimlanishning termodinamik extimolliigi juda xam tez ortib ketadi, shuning uchun oddiy gaz (1 mol da $6,022 \cdot 10^{23}$ ta zarracha) berilgan hajmni bir tekisda tuldiradi. Gaz muvozanat xolatida bo‘ladi.

Statistik termodinamikaning postulati bo‘yicha har bir o‘z xoliga xuyilgan izolyasiyalangan sistema extimoli eng katta xolatga o‘tishga intiladi, bunda izolyasiyalangan sistemaning termodinamik extimolliigi maksimumga yaxinlashadi. Demak, termodinamik extimollikning maksimumiga sistemaning muvozanat xolati mos keladi.

Statistik termodinamikaning postulatlaridan termodinamikaning ikkinchi xonuni xulosa bo‘lib chixadi. Statistik termodinamikaning asosiy

$$S = k \ln W$$

(III.7) tenglamasi termodinamika ikkinchi konunining asosiy Funksiyasi - entropiyani (5) statistik termodinamikaning asosiy kattaligi -termodinamik extimollik (W) bilan Bolsman doimiysi (k) orkali bo‘Flab turadi.

Ideal kristall modda uchun $T = 0$ da termodinamik extimollik $W_0 = 1$, chunki absolyut nolda ideal kristall molekulalarning Fakat birgina taksimlanishi orkali amalga oshirilishi mumkin. Demak, statistik termodinamikaning asosiy tenglamasi absolyut nolda $S_0 = 0$ ekanligini kursatadi.

3. Molekulalarning energiyalar bo'yicha taqsimlanishi.

Bolsman konuni

Fizikaviy kimyoning ko'pgina kismlarida muvozanat xolatidagi molekulyar sistemada molekulalarning energiyalar bo'yicha taksimlanishini ifodalaydigan konun ishlatiladi. Ko'pincha muvozanat xolatidan unchalik katta Fark kilmaydigan nomuvozanat sistemalarda xam ushbu konunning ishlatilishi Foydali bo'ladi. Masalan, kimyoviy kinetika nazariyasida kator xollarda oxirgi maxsulotga nisbatan sekinrok o'zgaruvchi qandaydir oralik maxsulot (yoki xolat) xosil bo'lishi xakidagi tasavvurdan Foydalaniladi. SHu sababli, bunday oralik maxsulotning konsentratsiyasi muvozanat xolatdagidan unchalik Fark kilmaydi va termodinamik usullarda taxminiy xisoblanishi mumkin. Umuman, xuddi shu yul bilan kinetika va termodinamika urtasida bog'liqlik paydo bo'ladi. SHuning uchun aloxida molekulalarning tavsifi asosida ko'p sonli molekulalardan iborat bo'lgan sistemaning termodinamik Funksiyalarini xisoblashga yul beruvchi statistik termodinamika usullari (spektroskopik, elektronograFik) Fakat termodinamika soxasidagina axamiyatli emas. Ular kimyoviy kinetikada xam, avvalambor, reaksiya tezligini statistik xisoblashda (absolyut tezliklar nazariyasi) katta axamiyatga ega.

Ushbu usullar asosida molekulalarning energiyalar bo'yicha taksimlanish konuni - Bolsman konuni yotadi. Bolsman konunini keltirib chikarish uchun 1 mol ideal gaz tutgan izolyasiyalangan sistemani kurib chikamiz. Gazning $N_1, N_2, N_3, \dots, N_i$ molekulalari $s_1, s_2, s_3, \dots, s_n$ energiyalarga ega bo'lsin. Aloxida molekulalarning energiyalari Fakat diskret $s = hv$ kiymatlarni kabo'l kiladi, deb xisoblaymiz. Izolyasiyalangan sistemada molekulalarning umumiy soni va sistemaning ichki energiyasi o'zgarmas kattaliklardir:

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

Termodinamik muvozanatda sistemaning extimolligi eng yukori xolatda bo'ladi. Izolyasiyalangan sistema uchun termodinamik extimollik W va entropiya S maksimal kiymatga ega bo'ladi.

Sistema muvozanat xolatida ideal gaz zarrachalarining energiyalar bo'yicha taksimlanish konunini keltirib chikaramiz.

ТЕНГЛАМАГА КУЯМИЗ $S = k \ln \frac{N!}{\prod N_i!}$ ёки $S = k \ln N_A! - k \ln \prod N_i!$ ва СТИРЛИНГ

Termodinamik extimollik tenglamasidan W ning kiymatini $S = k \ln W$

$S = (k N_A \ln N_A - N_A) - k \sum N_i \ln \frac{N!}{N_i!}$ ифодани ёзишимиз мумкин. Бу тенгламада N_A tenglamasini $\ln N! = N \ln N - N$ xisobga olib, $N = N_A = \sum N_i$ da:

$= \sum N_i \ln N_i$ ekanligini xisobga olib, kiskartirishlarni 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 xadi nolga aylanib ketadi va quyidagi ifoda $dS = -k \sum N_i \ln N_i + dN_i \ln N_i = -k \sum (\ln N_i + 1) dN_i$ kelib chikadi:

Maksimumga mos keladigan entropiyani aniklash uchun N_i ni o'zgaruvchan kattalik deb xisoblab, (SH.9) tenglamaning differensialini nolga tenglashtiramiz: $dS = -k(\ln N_i + 1) dN_i = 0$ (SH.10)

In N_i ni katta son deb olsak, (SH.10) ni urniga $-k dS = -\ln N_i dN_i = 0$ (SH.11) deb yozishimiz mumkin.

Izolyasiyalangan sistema uchun (III.8) tenglamalarga binoan (s_i larni o'zgarimas kattalik deb olamiz): $dN_A = -dN = 0$ (III.12)

$$dU = \sum N_i ds_i = 0 \quad (III.13)$$

S ni maksimumga aylantiruvchi N_i ning qiymati (SH.11-SH.13) tenglamalarni birgalikda echib aniklanadi. Lagranjning ixtiyoriy ko'paytuvchilar usulidan foydalanib, (III.12) ni 2 ga va (III.13) ni ν ga ko'paytiramiz, so'ngra uchchala tenglamani kushamiz:

$$-(\ln N_i + 2 + \nu s_i) dN_i = 0 \quad (III.14)$$

bu erda 2 va ν - ixtiyoriy ko'paytuvchilar. (III.14) tenglama faqat dN_i oldidagi koeffitsientlar yisindining har bir kushiluvchisi uchun nolga teng bo'lgandagina adolatlidir, chunki N_i zarrachalarning soni ixtiyoriy o'zgarishi mumkin: $\ln N_i + 2 + \nu s_i = 0$ (III.15)

$$\text{Bundan} \quad N_i = e^{-2 - \nu s_i} \quad (III.16)$$

2 va ν ko'paytuvchilarni aniklash uchun (III.16) ni (III.8) ga kuyib

$$e^{-2 - \nu s_i} = \frac{N_A}{Q} \quad (III.17)$$

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

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

(III.17) va (III.18) dan 2 uchun kuyidagini olamiz: $e^{-2 - \nu s_i} = \frac{N_A}{Q}$

$$Q = N_A e^{\nu s_i} \quad (III.19)$$

(III.19) ni (III.16) ga kuysak $N_i = N_A e^{-\nu s_i}$

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

ifodalar kelib chikadi. (III.20) tenglama Bolsman taksimotini yoki Bolsmanning molekullarni energiyalar bo'yicha taksimlanishini ifodalovchi tenglamadir.

Muvozanatdagi 1 mol ideal gaz sistemasining ichki energiyasini va uning entropiyasini xolatlar bo'yicha yisindi orkali ifodalaymiz. (III.20) tenglamani xisobga olsak, (III.8) tenglama U uchun kuyidagi kurinishni oladi:

$$U = N_A \sum s_i e^{-\nu s_i} \quad (III.21)$$

Entropiya uchun esa, (III.9) tenglamadan quyidagi ifodani olamiz $kNA -vS - kNA -vS$

$$S = kNA \ln \frac{NA}{AAQA} + \frac{kNA}{q} \ln \frac{Te}{Ti} + \frac{kNA}{qi} \ln \frac{Te}{Ti} + \frac{kNA}{qi} \ln \frac{Te}{Ti}$$

va (III.18) tenglamani hisobga olsak va kator kiskartirishlar kilsak,

$$S = kNA \ln Q + kvU \quad (III.22)$$

tenglamani olamiz.

V ning termodinamik ma'nosini aniqlash uchun (III.22) ifodadan $V dS = kNA$

(III.23) ni soddalaштириш мақсадида (III.18) tenglamadan V буйича dS (III.23)

оламиз:

$$\frac{dQ}{dv} = -TS \quad (III.24)$$

(III.21) ni hisobga olsak, (III.24) quyidagi kurinishga keladi: $dQ = Q U dv$ (III.25)

$dQ = k dU = kv dv + kU dv$ bo'yicha hosil olamiz: $dQ = Q' dv + kU dv + kU dv$

(III.25) ni (III.23) ga kuysak, statistik termodinamikadan dS/dv uchun quyidagi $dS = dU/dv$ (III.26)

ifodani olamiz.

Klassik termodinamikadan hajm o'zgarish bo'lganda $dS = dU/T$ (kaytar jarayon uchun) ifodadan kaytar jarayon uchun dv bo'yicha hosila olsak:

$$\frac{dS}{dv} = \frac{dU}{dv} \quad (III.27)$$

келиб чиқади.

(III.26) va (III.27) tenglamalarнинг uNG tomonlarini tenglashtirsak, $v = k^v = 1$; W

$$dV = T dV$$

ning qiymatini topamiz:

(III.28) tenglamadan $\epsilon = kT$ bo'ladi, ya'ni v ko'paytuvchining teskari qiymati absolyut haroratga proporsional, bunda proporsionallik koeffitsientini R Bolsman DOIMIYSI uynaydi $k N$.

(III.28) dan v ning qiymatini (III.18, III.19, III.20, III.21, III.22) tenglamalarga kuysak, holatlar bo'yicha yisindinish- ifodasi uchun:

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

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

$$N_i = N e^{-\epsilon_i/kT} \quad (III.30)$$

ички энергия учун:

$$S = k N \ln Q + U \quad (III.31)$$

энтропия учун:

$$S = k N \ln Q + U \quad (III.32)$$

$e^{-\epsilon_i/kT}$ kattalikning ayrim muxim xossalari kurib chikamiz. Buning uchun Bolsman teglamasidan (III.30) Foydalanamiz. Uni quyidagi kurinishga

keltiramiz:

$$N = A e^{-\epsilon_i/kT} \quad (SH.33)$$

bu erda $A = N A_i / Q = const$. (III.33) dan: $T \rightarrow 0$ da $e^{-\epsilon_i/kT} \rightarrow 0$ va $N_i = 0$. Bu absolyut nolga yakinda ko'z falgan (1, 2, 3, ...) poFonalarda molekulalar yukligini kursatadi, ularning xammasi ko'z falagan nolnchi poFonada bo'ladi. $T \rightarrow \infty$ da $e^{-\epsilon_i/kT} \rightarrow 1$

va $N_i = A = const$, ya'ni yukori haroratlarda molekulalarning ko'z falgan energetik poFonalarga taksimlanishi bir tekis bo'ladi: $N_1 = N_2 = \dots = N_i = const$. Kurib

chikilgan Bolsmanning taksimlanishini keltirib chikarishning yacheykalar usuli (Bolsman usuli) juda xam anik emas va kator e'tirozlarni keltirib chikaradi: yacheykalararo ayniy zarrachalarning almashinishi yangi mikroxolatni keltirib chikarmaydi; zarrachalarni rakamlab bo'lmaydi; Stirling tenglamasini qo'llash xam unchalik to'g'ri emas, chunki ba'zi yacheykalarda zarrachalarning soni unchalik katta bo'lmasligi mumkin. SHunga karamasdan, Bolsman taksimlanishi ideal gazning xossalarini to'g'ri iFodalaydi.

Bizning vazifalarimizga mos keluvchi taksimlanish konunining kurinishini olish uchun tajriba natijalaridan xamda kvant nazariyasidan kelib chikadigan molekulalar energiya satxlarning ayrim qo'shimcha tavsiflarini xisobga olamiz. Gap shundaki, ma'lum energiyali molekulaning xolati boshkacha belgilar yoki xossalar bilan tavsiflanishi mumkin ekan, masalan, magnit (Zeeman effekti) yoki elektr (Stark effekti) maydonlari ta'sirida bunday xossalar namoyon bo'ladi. Demak, molekula energiyasining bir xil kiymatiga turli yullarda erishish mumkin, ya'ni kvant mexanika tili bilan aytsak, molekulaning bittagina energiyasiga bir necha xususiy ϵ_l xolatlar javob berishi mumkin ekan.

Yuqoridagi fikrlardan, molekulada bittagina energiyaga ega bo'lgan bir necha energiya poFONalarining mavjudligi xakida gapirishimiz mumkin. Bunday kaytariluvchi energetik poFONalarni ayniy poFONalar deyiladi, ayniqlik darajasini esa, energetik poFONaning statistik massasi yoki uning aprior extimolligi xam deb ataladi:

$$N = \sum_{N_L = N_0} g_i e^{-\epsilon_i / kT} \quad (\text{SH.34})$$

bu erda: N - sistemadagi molekulalarning soni; N - ma'lum energiyaga ega bo'lgan molekulalarning soni; N_0 - kuyi energetik poFONadagi molekulalarning soni; ϵ_i - energetik poFONaning statistik massasi yoki uning a priori extimolligi.

(III.34) teglama barcha energetik pogonalardagi N molekulalarning $\sum_i \epsilon_i$

йигиндисидир, ундан

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

ga teng bo'lib, bu erda Q - xolatlar bo'yicha molekulyar yisindi yoki statistik yigindi deyiladi, u fakat ushbu modda molekulalarining ϵ_i va S_i xossalariga va haroratga bog'liq bo'lib, moddaning massasiga bog'liq emas.

Xolatlar bo'yicha molekulyar yisindi har bir modda uchun xos kattalik bo'lib, sistema molekulalarining energetik xolatlarini turli-tumanligini va ushbu xolatlarining nisbiy extimolligini (s_0 - eng kuyi energetik poFONaga nisbatan) iFodalaydi va harorat ortishi bilan ortadi. Q ning ulchov birligi yuk, uning kiymati moddaning molekulyar massasiga, xajm, harorat va molekulalarning harakat tavsifiga bog'liq. Noideal sistemalarda Q molekulalararo masofa va molekulalararo kuchlarga xam bog'liq. Q aloxida molekulalarning mikroskopik xossalarini (ya'ni energiyaning diskret poFONalarini, inersiya momentlarini, dipol momentlarini) moddaning makroskopik xossalari (ichki energiya, entropiya, issiqlik sig'imi) bilan bo'laydi. Oxirgi atamalar ayniy xolatlarda ushbu energiyaga ega bo'lgan satxlarning umumiy soni ko'payishi bilan va ushbu energiyali molekulalar paydo bo'lishining extimolligi ortishi bilan bog'liqdir. Ushbu muloxazalardan kelib chikkan xolda Bolsmanning taksimot konunini (III.30) yoki (III.33) tenglamalar urniga kuyidagi

kurinishda yozishimiz mumkin:
$$N_i = \frac{N}{N_A} e^{-\frac{Q_i}{kT}} \quad \text{(SH.36)} \quad \text{yoki} \quad N_i = N_A g_i e^{-\frac{Q_i}{kT}} \quad \text{(III.37)}$$

Bolsman konuni quyidagicha ta'riflanadi: muvozanatdagi molekulyar sistema uchun s_i energiyaga ega bo'lgan molekullarning soni Bolsman ko'paytiruvchisi

$e^{-\frac{Q_i}{kT}}$ ga proporsionaldir. Bolsmaning eksponensial konuni juda katta ahamiyat ko'zga tashlab, turli amaliy masalalarni hal qilishda xam qullanilmokda. U statistik termodinamikada va kimyoviy kinetika nazariyasida juda xam ahamiyatlidir. Bolsman tenglamasi eksponentasi oldidagi ko'paytiruvchi

N_A haroratga xamda sistemani tashkil qiluvchi molekullarning soni va tabiatiga bog'liq. Demak, N_A moddaning xossalari bog'liq bo'lsa, k - universal doimiydir.

$$Q_i = \frac{Q_i}{kT} \quad \text{yoki} \quad Q_i = kT \ln \frac{N_i}{N_A g_i} \quad \text{(III.38)}$$

Agar (III.36) tenglamani quyidagi N_i kurinishida yozsak, xolatlar bo'yicha yotindini molekullarning tulik N_A soniga nisbati g_i marta ko'prok olingan Bolsman ko'paytiruvchisining s_i energiyaga ega bo'lgan molekullarning N_i soniga nisbati kabi bo'ladi. SHunday kilib, xolatlar bo'yicha yigindiga sistemadagi ushbu turdagi molekullarning tulik sonini tavsiflovchi Bolsmaning umumlashtirilgan ko'paytiruvchisi kabi karash mumkin ekan. Yuqorida ta'kidlaganimizdek, Q_i ulchov birligiga ega emas, u sistemadagi molekullar urtasida energiyaning taksimlanishini qulay matematik kurinishda ifodalashga yordam beradi.

Yana bir bor (III.36) tenglamaga qaytamiz. Umuman, xolatlar bo'yicha yigindini sistemaning termodinamik xossalari bilan bog'lash mumkin. Ammo, ideal gazning termodinamik funksiyalarini xolatlar bo'yicha molekulyar yigindi orkali aniklasak konikarsiz natijalarga kelamiz. Xakikatdan xam, ichki energiya, issiqlik sig'imi va bosim uchun to'g'ri qiymatlar kelib chiksa, entropiya uchun xakikiy qiymatlardan kichikroq qiymatlarni olamiz. Masalani diqqat bilan karab chiksak, entropiyani va uni o'zida tutgan kator boshka termodinamik funksiyalarni xolatlar bo'yicha molekulyar yigindi asosida xisoblashga xakli emasligimizni kuramiz, chunki ular o'zining ma'nosi bo'yicha butun sistemaning xossalari ni ifodalaydi. Yuqoridagilarga asosan, sistemaning xolatlari bo'yicha yigindisi, degan kengrok tushunchani kiritishimiz shart bo'ladi.

Sistemaning bir butun xolatini uni tashkil qilayotgan zarrachalarning (molekullarning) funksiyasi sifatida kurib chikayotganda ikkita xolni bir-biridan

Farklash zarur. Birinchi xolda sistemaning xossalari xususan kaysi bir aloxida zarrachalar u yoki bu tavsiflarga ega ekanligiga bog'liq bo'ladi, ya'ni bu xolda zarrachalar bir-biridan Farklanadi. Ikkinchi xolda esa, sistemaning xossalari yukorida aytilgan tavsiflarga ega belgilarga karab guruxlarga taksimlangan zarrachalarning Farkat sonigagina bog'liq bo'ladi. Zarrachalarning o'zi esa bu xolda bir-biridan Fark kilmaydi.

Birinchi xol uchun sistemaning xolatlar bo'yicha yotindisi

$$Q_i = (X e^{kT})^N = Q^N \quad (\text{SH.39})$$

ga teng bo'ladi, bu erda Q_i - sistemaning i -xolatdagi xolatlar bo'yicha yigindisi; s_i - bitta molekulaning i -xolatdagi energiyasi; Q - xolatlar bo'yicha molekulyar yigindi. (III.39) tenglamani yozayotganda aloxida i - pogonalar bo'yicha yigindi nazarda tutiladi. Bir necha poFOnalarning bir xil energiyaga ega bo'lganligi okibatida xosil bo'lgan ayniylikni xisobga olganda, (III.39) tenglamani kuyidagi

$$Q_i = \left(\sum_{j=1}^N g_{ij} e^{kT} \right) \quad (\text{SH.40})$$

kurinishida yozish mumkin, bu erda g_{ij} ning ma'nosi xuddi avvalgidek, bir xil energiyali Farklanuvchi poFOnalarning soni. SHunday kilib, yukoridagi iFoda N ta Farxlanuvchi ta'sirlashmayotgan zarrachalardan iborat Maksvell-Bolsman sistemasining xolatlar bo'yicha yisindisidir.

Ikkinchi xolda Boze-Eynshteyn va Fermi-Dirak turidagi gazlar kurib chixiladi. Ushbu gazlarning xolati, turli xolatlarda bo'lishi mumkin bo'lgan zarrachalarning sonini kursatish bilangina belgilanadi. Bunda Maksvell- Bolsman statistikasi dan Farxli u yoki bu xolatda xususan xanday zarrachalar borligi Farxsizdir. Boshxacha aytganda, zarrachalar Farxsiz deb xisoblanadi, bunda sistemaning ayniy xolatlari mavjud bo'lishi mumkinligi xaxida gapiriladi. Ammo ushbu ayniylikning ma'nosi avval aytib utilgan ayniylikdan Farx xiladi va butun sistemaga taalluxli bo'ladi. Ushbu turdagi ayniylik past haroratlar va yuxori bosimlarda namoyon bo'ladi va zarrachalarning massasi xanchalik kichik bo'lsa, shunchalik oson ko'zatiladi. N ta bir xil molekulalardan iborat ideal gazning xolatlar bo'yicha yisindisi uchun xuyidagi

$$Q_i = N! \left(\frac{e^{kT}}{h^3} \right)^N = N! Q^N \quad (\text{III-41})$$

iFodani yozishimiz mumkin. (III.41) tenglamani (III.40) bilan solishtirsak, zarrachalarning Farxlanmaslik sharti sistemaning xolatlar bo'yicha yisindisi iFodasida xushimcha -1- ko'paytiruvchisining paydo bo'lishiga olib kelganini kuramiz.

(III.41) tenglamadagi Q ni logariFmlab, Stirling tenglamasini xullasak va N ni juda katta son deb olsak, xuyidagi iFodaga kelamiz:

$$\ln Q_i = N \ln N_e \quad (\text{SH.42})$$

Sistemaning xolatlar bo'yicha yisindisini xolatlar bo'yicha katta yigindi deb xam atashadi.

5-AMALIY MASHGULOT. NOMUVOZANAT JARAYONLAR TERMODINAMIKASI.

3. Nomuvozanat jarayonlarning tasniflanishi

Barcha real jarayonlar termodinamikada xaytar va xaytmas jarayonlarga ajratiladi. Oldingi boblarda kurib chixilgan klassik termodinamika Faxat cheksiz muvozanat xolatlaridan utuvchi xaytar jarayonlargagina xullanilishi mumkin. K,aytar jarayonlarning tezligi cheksiz kichik va sistemaning barcha parametrlari vaxtga bo'Flix emasdir. Klassik termodinamikada izolyasiyalangan sistemaning muvozanat xolatini izlab topish $dS=0$ bo'lgan xolatni topishdan iborat ekanligini kursatgan edik.

Klassik termodinamika nomuvozanat jarayonlar uchun Faxat yo'nalishni kursatadi va muvozanat xolati xachon haror topadi, sistema xanday tezlik bilan muvozanat xolatga xaytadi, degan savollarga xech xanday javob bera olmaydi. Avval kurib chixilgan termodinamikaning xonunlaridan kelib chixxan munosabatlarni Faxat muvozanat xolatidagi, ya'ni xaytar jarayonlarga qo'llash mumkin, chunki ularning xammasi tengliklar bilan iFodalangan. Klassik termodinamikani nomuvozanat jarayonlarga kullasak, tengsizliklar bilan iFodalangan munosabatlarni olamiz, shu sababli, uni bunday jarayonlarni xisoblashga kullab bo'lmaydi. Bunday imkoniyatni nomuvozanat, ya'ni kaytmas jarayonlarning termodinamikasi beradi.

Kaytar jarayonlar ilmiy abstraksiya bo'lib, amalda ko'zatiladigan barcha real jarayonlar nomuvozanat, ya'ni kaytmasdir. SHu sababli nomuvozanat jarayonlarning termodinamikasini yaratish zaruriyati paydo bo'lgan. Kaytmas jarayonlarning termodinamikasi tomonidan kiritilgan yangilik termodinamik sistemaning harakat tenglamalaridadir. Nomuvozanat jarayonlar ma'lum tezlikda boradi. Bunday real jarayonlarning tezliklarini iFodalash maksadida termodinamika usullarini kengaytirish mumkin emasmikan, degan Fikr tug'ildi. Bu esa, shiddat bilan rivojlanayotgan termodinamikaning yangi yo'nalishi - nomuvozanat jarayonlar termodinamikasining vaziFasi bo'lib koladi. Nomuvozanat jarayonlarning termodinamikasi relyativistik termodinamikadan xam yoshrok Fan, lekin xozirdayok amaliy axamiyat kasb etmokda. Klassik termodinamikaga qo'shimcha postulatlar kiritish va vakti yangi mustakil o'zgaruvchi siFatida ishlatish orkali nomuvozanat jarayonlarning umumiy termodinamikasini ishlab chikishga erishilmokda. Kuyidagi misolda kaytmas jarayonlar termodinamikasi xakida tasavvur berishga intilamiz. Biror eritma yopik sistemani tashkil kilsin. Sistemaga bir joydan issiqlikning statsionar okimi keladi, boshka joydan ketadi, deylik. Buning okibatida sistemada haroratlarning statsionar gradienti paydo bo'ladi va tajriba kursatishicha, haroratning statsionar gradienti ta'sirida eritma tarkibining statsionar gradienti karor topadi. Statsionar xolatda harorat gradienti bilan konsentratsiya gradienti orasida bogaanishni urnatish talab kilinadi. Kuyilgan masala klassik termodinamika usullari bilan xal kilinmaydi: kurulayotgan xolat Fakatgina statsionardir, lekin xech xam muvozanat emas. Nomuvozanat jarayonlar termodinamikasining prinsiplari bilan

tanishish oldidan ularning sinflanishini kurib chikamiz.

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

Kvazistatsionar jarayon kaytar jarayondir, u klassik termodinamika nuqtai nazaridan kurib chikiladi. Kvazistatsionar jarayon cheksiz sekin boradi, sistema muvozanat xolatida deb xisoblanadi. Kvazistatsionar jarayon karama-karshi yo'nalishlarda boruvchi ikkita jarayonning superpozitsiyasidan iborat bo'ladi.

Kaytar jarayonlarga eng yakin bo'lgan jarayon statsionar jarayondir. Ma'lum doimiy tezlikda borayotgan statsionar jarayonning, masalan, issiqlik, elektr toki yoki moddaning tashib utilishi jarayonlarining mavjudligidan kat'iy nazar sistemaning turli kismlarida turlicha bo'lgan termodinamik parametrlar vakt o'tishi bilan o'zgaras bo'lib koladi. Statsionar nomuvozanat jarayonlarning bunday xususiyati ularni termodinamik kaytar jarayonlar bilan umumlashtiradi. Bunday kaytmas statsionar jarayonlar tabiatda keng garkal mn va katta ahamiyatga ega. Statsionar jarayonlar ikki guruhga bo'linadi: bitta xossaning gradienti hisobiga okim ko'zatiladigan oddiy statsionar kaytmas jarayonlar hamda bir xossaning gradienti ikkinchi xossaning gradientini keltirib chikaruvchi va buning natijasida bir-biri bilan ta'sirlashuvchi ikkita okim paydo bo'ladigan murakkab statsionar nomuvozanat jarayonlar.

Oddiy statsionar nomuvozanat jarayonga misol tarikasida issiqlik utkazuvchanlik hisobiga issiqlikning tashib utilishini keltirish mumkin. Agar haroratlari T_1 va T_2 ($T_1 > T_2$) bo'lgan ikkita katta hajmdagi issiqlik rezervuarlari urtasida kichik issiqlik utkazuvchanlikka ega bo'lgan tusik joylashtirilgan bo'lsa, u holda tusik orkali issikrok rezervuardan kamrok kizdirilgan rezervuarga statsionar kaytmas ravishda issiqlik o'tish jarayoni ko'zatiladi, bunda rezervuarlarning haroratlarini doimiy deb hisoblaymiz. Tusikda haroratning vakt o'tishi bilan o'zgarmaydigan ma'lum gradienti hosil bo'ladi va tusikning har bir nuqtasida barcha xossalar vakt o'tishi bilan o'zgarmaydi (lekin turli nuqtalarda ular bir-biridan fark kiladi). Mana shunday jarayonlarga nomuvozanat jarayonlarning termodinamikasi kullaniladi. Ular sistemada modda, issiqlik, elektr okimi va boshka jarayonlar bilan tavsiflanadi. Yukorida ta'kidlaganimizdek, eng sodda hollarda birgina okim bo'lishi mumkin, masalan, haroratlar gradienti keltirib chikaradigan issiqlik okimi. Bunda utayotgan okimning statsionar kiymatini aniklash masalasi paydo bo'ladi.

Murakkab statsionar nomuvozanat jarayonlarda moddaning okimi boshka kattalikning, masalan, haroratning gradientini keltirib chikarishi mumkin. Unda sistemada ikki yoki undan ko'prok okimlar ko'zatiladi. Bunday hollarda nomuvozanat jarayonlar termodinamikasining vazifasi sistemadagi asosiy okim hosil kilayotgan gradientlarning tabiatini aniklashdan va sistemadagi barcha okimlarning statsionar kattaligini hisoblashdan iborat bo'ladi. Bunday jarayonlarga diffo'zion termoeffekt (DyuFur effekti), termodiffo'ziya hodisasi (Sore effekti), termoelektrik hodisalar (Zeebek va Pelte effektlari), diffo'zion potensial va konsentratsion kutblanishlarning hosil bo'lishini misol kilib keltirishimiz mumkin. Ushbu hodisalarning mohiyatini va nomuvozanat termodinamika yordamida bunday hodisalarni ifodalashni quyida kurib chikamiz.

Kaytmas jarayonlarning keyingi turi oddiy kaytmas jarayonlar bo'lib, ularga aksariyat kimyoviy va fizikaviy jarayonlarni kiritish mumkin, masalan, kimyoviy

reaksiyalarni. Oddiy kaytmas jarayonlar termodinamikasida vakti hisobga olish kerak. Bunday jarayonlarda sistemaning parametrlari vakt o'tishi bilan o'zgarib boradi. Yuqorida kurib chikilgan statsionar jarayonlarda esa, vakt sistemada borayotgan okim tezligining iFodasidagina e'tiborga olinadi, ammo ushbu iFodaga bevosita kirmaydi, sistemaning termodinamik xossalari esa, uning har bir nuqtasida vakt o'tishi bilan o'zgarimasdan koladi. ayt dr jarayonlardan eng o'zok bo'lgani zanjirli (kuchkisimon) jarayonlar bo'lib, ular avtokatalitik ravishda, ya'ni o'z-o'zidan tezlanish bilan boruvchi va ayrim xollarda portlashga olib keluvchi jarayonlardir.

4. Kompensatsiyalanmagan issiqlik tushunchasi

Nomuvozanat jarayonlarning termodinamikasini Klao'ziusdan boshlab (1850) xisoblasa bo'ladi, chunki u ushbu soxadagi eng asosiy tushuncha kompensatsiyalanmagan issiqlik tushunchasini fanga kiritgan:

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

bu erda $\delta Q'$ ni Klao'zius kompensatsiyalanmagan issiqlik deb atagan. Tomson (Kelvin) 1854 yilda birinchi bo'lib termodinamik munosabatlarni nomuvozanat jarayonlarga kullagan. 1922 yilda De Dondi termodinamikaning ikkinchi konunidagi tengsizlikni aytish bilan kiFoyalanmasdan, entropiya xosil bo'lishini anik mikdoran ta'riFlash mumkin, degan Foyani aytgan va Klao'ziusning kompensatsiyalanmagan issikligini kimyoviy moyillik bilan boFlagan.

(II.1) tenglama asosida ikkinchi konunni yanada umumiyrok kurinishda $dS - \delta Q$

ёзишимиз мумкин: $+ T$ (II.2)

Muvozanat jarayonlar uchun $dS = \delta Q/T$ bo'lgani uchun $\delta Q' = 0$, nomuvozanat jarayonlar uchun esa, $\delta Q' > 0$ (II.3) ya'ni $\delta Q'$ doimo musbat va sistemaning ichida nomuvozanat jarayonlar natijasida paydo bo'ladi va sistemani kaytmas o'zgarishlarga olib keladi.

Entropiyaning tulik o'zgarishini $dS = d_e S + d_i S$ (II.4) kurinishda yozsak, kompensatsiyalanmagan issiqlikning Fizik ma'nosi tushunarli bo'ladi. (II.4) da $d_e S$ - tashkaridan issiqlikning yutilishi bilan bog'liq bo'lgan entropiyaning tashki (*external*) o'zgarishi; $d_i S$ - sistema ichida nomuvozanat jarayonlar natijasida kelib chikadigan entropiyaning ichki (*internal*) o'zgarishi. (II.2) va (II.4) larni solishtirsak, kurinishda yozishimiz mumkin. (II.6) munosabat kompensatsiyalanmagan issiqlikni sistemada nomuvozanat jarayonlar borishi

$$d' = T \quad (II.5) \quad dS = \quad (II.6)$$

natijasida entropiyaning xosil bo'lishi bilan boFlaydi.

(II.3) II.6) munosabatlar har qanday nomuvozanat jarayonlar sistemaning molekulyar xolati tartibsizligining ortishini, uni yanada xaotik xolatga olib kelishini kursatadi. Mikdoran bu sistema xolatining termodinamik extimolligi ortishida, demak, sistemaning entropiyasi ortishida iFodalanadi.

SHunday kilib, kompensatsiyalanmagan issiqlik $\delta Q' = T d_i S$ (II.7) ga teng. Nomuvozanat jarayonlar ma'lum bir tezlikda boradi, shuning uchun ularni kurib chikishda vakt kiritiladi. Bu esa, aslida kimyoviy kinetikaning

vazifasidir. Agar dt vakt mobaynida dS entropiya hosil bo'lsa, u holda

$$\text{Энтропиянинг \oslashsil булиш тезлиги} \quad c - \frac{dS}{dt} > 0 \quad (\text{II.8})$$

Nomuvozanat termodinamikaning vazifasi xuddi shu s ning qiymatini hisoblab topishdan iboratdir.

Izolyasiyalangan sistemalar uchun (U va $V=const$) entropiyaning tulik o'zgarishi $dS_{UV} - d_i S > 0$ (II.9)
 ichki o'zgarishga tengligini ta'kidlamok lozimdir.

5. Okim va umumlashgan kuchlar. Entropiyaning uosil bo'lish tezligi

K,aytmas jarayonlarning termodinamikasi, yukorida ta'kidlaganimiz- dek, relyativistik termodinamikadan ham yoshrok Fan, lekin hozirdayok amaliy ahamiyatga ega bo'lmokda. K,aytmas chizikli jarayonlar termodinamikasi klassik termodinamika bilan chizikli konunlarning umumlashuvidir. Klassik termodinamikada izolyasiyalangan sistemaning muvozanat holatini izlab topish $dS=0$ bo'lgan holatni topishdan iboratdir. Ammo klassik termodinamika kachon muvozanat holat karor topadi, sistema qanday tezlik bilan muvozanat holatga kaytayapti, degan savollarga xech qanday javob bera olmaydi. K,aytmas jarayonlarning termodinamikasi tomonidan kiritilgan yangilik termodinamik sistemaning harakat tenglamalaridadir. K,aytar jarayon - ilmiy abstraksiya, amalda barcha jarayonlar kaytmas bo'ladi.

Termodinamik sistemaning harakatini ifodalash uchun okim (I) va umumlashgan kuchlar (X) tushunchalari kiritilgan:

-ma'lum yuzadan vakt birligida utayotgan elektr toki, issiqlik, moddaning mikdori okim deyiladi;

-jarayonni harakatlantiruvchi kuchi intensivlik Faktorlarining gradientlari bo'lib, ular umumiy holda umumlashgan kuchlar deyiladi.

Fakat bitta xossaning gradienti ta'sirida boruvchi oddiy statsionar jarayonlarda okimning mikdori unga mos umumlashgan kuchga to'g'ri proporsionaldir:

$$I_i = L_i X_i \quad (\text{II.10})$$

Okimni harakatlantiruvchi kuchlar intensivlik Faktorlari (T, R, r) bo'lib

$$I_i = L_{ii}(-grad T) \quad \text{yoki} \quad I_i = L_{ii}(-grad s) \quad (\text{II 11})$$

ya'ni issiqlik okimi uchun $X_i = -grad T$, komponentning okimi uchun $X_i = -grad r$.

Agar sistemada turli tezlikdagi okim mavjud bo'lsa, bunday sistemaga muvozanat tushunchasini kullab bo'lmaydi. Agar okim doimiy tezlikka ega bo'lsa, bunday sistemaning holati statsionar bo'ladi va nomuvozanat jarayonlarning termodinamikasi ularni ifodalay oladi. Nomuvozanat chizikli jarayonlar termodinamikasi klassik termodinamika bilan chizikli konunlarning umumlashuvidir. Statsionar okimlar uchun bir kancha Fenomenologik (chizikli) konunlar urnatilgan, ular nomuvozanat chizikli termodinamika konunlarini ifodalaydi. Masalan, moddaning okimi uchun Fikning diffo'ziya konunlari, elektr okimi uchun Ohm va issiqlik okimi uchun Fure konunlari mavjud.

Termodinamikaga shunday Farazlar kiritilishi lozimki, ulardan yukorida kursatilgan Fenomenologik konunlar kelib chiksin. Nomuvozanat jarayonlar termodinamikasini to'zishning bir necha ekvivalent usullari bor, ulardan eng umumiy si Onzager tomonidan ishlab chikilgan.

Bir xossaning gradienti ikkinchi xossaning gradientini keltirib chikaradigan murakkab statsionar jarayonlar uchun (II. 10) tenglama urniga kuyidagi tenglamalarni yozishimiz mumkin:

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

(II.12) va (II.13) tenglamalarga termodinamik fo'ziya, Dyufur effekti, diffo'zion potensialning yoki konsentratsion kutblanishning hosil bo'lishi misol bo'ladi. (II.12) va (II.13) tenglamalarning kursatishicha, ikkala okim o'zaro bir-biriga ta'sir kiladi, uning okibatida harorat gradienti tarkib gradientini keltirib chikaradi.

Okimlar jarayonida sistemaning entropiyasi ortadi. Okimlar va

$$\text{бирлигида ортиши} \quad - = \int i_i X_i dt^{ii} \quad (\text{II.14})$$

umumlashgan kuchlar shunday tanlanishi mumkinki, unda entropiyaning vakt tenglama bilan ifodalanadi. Agar (II.14) tenglamaga rioya kilinsa, (II.12) va (II.13) tenglamalarning L Fenomenologik koeffitsientlari juda ham muhim munosabatni kanoatlantiradi. Bu munosabat Onzagerning o'zarolik munosabatidir (1931) yoki kinetik koeffitsientlarning simmetriklik prinsipi, deb ataladi:

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

(II.15) ga kura, I_i okimga I_k okimning X_k umumlashgan kuchi ta'sir kilsa, I_k okimga I_i okimning X_i umumlashgan kuchi ta'sir kiladi va ikkala holda ham proporsionallik koeffitsientlari bir xildir. Onzagerning o'zarolik munosabati chizikli sohada nomuvozanat jarayonlardagi bo'flanishlarni urganishning asosi bo'ldi. Nomuvozanat termodinamikaning keyingi rivojlanishi va uning asoslanishi Prigojin, GlansdorF, Kazimir, Patterson, Flori va boshka olimlarning nomlari bilan bog'liqdir. Masalan, Prigojinning ishlarida nomuvozanat jarayonlar termodinamikasining usullari okimlar va ularni keltirib chikaruvchi kuchlar orasidagi bo'flanish chizikli bo'lmagan sohaga tadbik kilingan. Ushbu ishlari uchun Ilya Prigojin 1977 yili Nobel mukofotini olgan.

6. Nomuvozanat jarayonlar termodinamikasining postulatleri

Agar sistemani muvozanatdan chikarib, o'z holiga kuyilsa, u muvozanat holatiga keladi. Ushbu jarayon relaksatsiya va unga ketgan vakt relaksatsiya vakti deyiladi. Sistema kanchalik katta bo'lsa, relaksatsiya vakti shunchalik o'zok bo'ladi. Ammo sistemaning shunday makroskopik alohida kislmlari bo'ladi, ular butun sistemaga karaganda oldinrok muvozanatga erishadi. Bunda lokal muvozanatlar hakida gapirish mumkin va ular termodinamik kattaliklar bilan tavsiflanadi. Lekin, lokal muvozanatlar hakida gapirganda, kuyidagilarni nazarda to'tish kerak:

-sistemaning kichik bir kisini olgan bo'lsak ham, ulardagi zarrachalarning soni ko'pdir;

-muvozanat holatidan chetlanish juda kichik bo'lishi shart.

Lokal muvozanat hakidagi taxmin kaytmas jarayonlar termodinamikasining 1-postulati rolini uynaydi.

Nomuvozanat jarayonlar termodinamikasini ishlab chikishda mikroskopik kaytarlik prinsipi ishlatilgan. Ushbu prinsip bo'yicha muvozanat holatida to'g'ri va teskari jarayonlarning tezliklari xohlagan yulda o'zaro tengdir va muvozanat makrojarayonda emas, balki har bir mikrojarayonda ko'zatiladi. Mikroskopik kaytarlik prinsipi nomuvozanat jarayonlar termodinamikasining ikkinchi postulatiidir.

Nihoyat, kinetik koeffitsientlarning simmetriklik prinsipi yoki Onzagerning o'zarolik prinsipi nomuvozanat jarayonlar termodinamikasining uchinchi postulatiidir. Ushbu postulat okim bilan haroratlantiruvchi kuch urtasida chizikli munosabat borligini kursatadi. Onzagerning o'zarolik munosabati chizikli sohada nomuvozanat jarayonlardagi bo'lanishlarni urganishning asosini tashkil kiladi.

5. Onzagerning o'zarolik munosabati

$$\text{Entropiyaning hosil bo'lish tezli} \quad a = - \frac{dS^i}{dt} \quad (\text{II.16})$$

$$\text{u doimo musbat} \quad a_s > 0 \quad (\text{IV.17})$$

Energiyaning minimal dissipatsiyasining ma'nosini aniklash uchun Onzager ikkita Funksiya kiritdi:

$$\text{-dissipativ potensial} \quad F(X, X) = 2L_{ik}X_iX_k > 0 \quad (\text{II.18})$$

$$\text{-okim Funksiyasi} \quad F(J, J) = 2L_{ik}J_iJ_k > 0 \quad (\text{II.19})$$

F, F va a lar okim va umumlashgan kuchlarning Funksiyasi

$$a(J, X) = 2^{-n} J_i X_i > 0 \quad (\text{II.20})$$

va kaytmaslikning lokal ulchovi hisoblanadi.

Onzager variatsion usulda ekstremumlarning shartini anikladi va okim I kuchga X_k to'g'ri proporsionalligini aytdi:

$$I = 2^{-n} L_{ik} X_k \quad (\text{II.21})$$

$$\text{Ekstremumlik sharti:} \quad \delta(\& \sim F)_i = 0 \quad (\text{II.22})$$

Onzager nazariyasi nomuvozanat jarayonlar termodinamikasining nazariy asosidir (Prigojin nazariyasi xususiy hol):

- harakat termodinamik tenglamalarining chizikli bo'lishi;
- i -xossa okimining sistemaga ta'sir kilayotgan barcha kuchlarga bog'liqligi;
- o'zarolik munosabati.

Ushbu munosabatlarni olishda molekulyar xossalar - mikroskopik kaytarlik xossasi asosiy manba bo'lgan: muvozanat xolatda t'ri va teskari jarayonlarning tezliklari xoxlagan yulda tengdir.

Murakkab jarayonlar uchun Onzager $L_{ik} = L_{ki}$ (II.23) ekanligini kursatdi. Ushbu tenglama Onzagerning mashxur o'zarolik munosabatidir.

Tashish xodisalarining nazariyasida murakkab xodisalarni - tashish- ning

chorraxaviy xodisalarini (termoelektrik xodisalar; termodiF-Fo‘ziya, diFFo‘zion termoeFFekt) iFodalashda yangi natijalarga erishilgan. Umumiy xolda chorraxaviy tashish xodisalarining tezligi kuyidagi kurinishdagi chizikli kinetik tenglamalar bilan iFodalanadi:

$$I_k = {}^2 L_{ik} g r^{ad} P_k \quad (II.24)$$

bu erda: $-grad P_k = X_k$, umumiy xolda xamma kuchlar va okimlar o‘zaro boglik emas, balki bir xil tenzor ulchoviga ega bo‘lganlarigina bog‘liqdir:

- termodiFFo‘ziyada massa va issiqlik okimlari va unga javob beruvchi X_k kuchlar vektorlardir;
- anizotrop sistemalarda diFFo‘ziya va issiqlik o‘tkazish koeffitsientlari 2-rangdagi tenzorlardir;
- gomogen sistemalardagi kimyoviy reaksiyalar tezliklari skalyar kattaliklardir.

SHu sababli, (II.24) tenglamada turli tenzor ulchamlaridagi okimlar uchun barcha L_{ik} lar nolga teng. Masalan, komponentning diFFo‘zion tashilish tezligining kimyoviy reaksiya tezligiga ta’siri kutilmaydi.

Demak, kaytmas jarayonlar chizikli termodinamikasining usullari kuyidagi shartlar bajarilganda tashish xodisalarini iFodalashga kullanishi mumkin:

- sistemada lokal muvozanatlar urnatilishi;
- “yukotilgan ishning” issiqlikka tulik o‘tishi;
- okim va kuchlarni boFlovchi chizikli kinetik konunlarning bajarilishi;
- Onzagerning o‘zarolik munosabatini ishlatish mumkinligi.

Kaytmas jarayonlarning termodinamik analizida Prigojin teoremasi muximdir, u nomuvozanat sistemaning statsionar xolati bilan nostatsionar xolati orasidagi Farkni kursatadi: agar sistema yukoridagi turtta talabga javob bersa, barcha L_{ik} koeffitsientlar o‘zgarmas bo‘lsa, P_k ning doimiy kiymatlarini statsionar xolatda ushlab turganda entropiyaning xosil bo‘lishi & minimal bo‘ladi.

6. Kompensatsiyalanmagan issiqlikning termodinamik Funksiyalarning o‘zgarishi bilan bog‘liqligi

Termodinamikaning birinchi va ikkinchi konunlari va $ds = \frac{Q}{T} + \frac{Q}{T}$ tenglamalaridan

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

$$(II.25) \text{ tenglamadan ichki energiya } dU = TdS - pdV - SQ_I \quad (II.26)$$

$$\text{va } V \text{ va } S = \text{const da} \quad dU_{S,V} = -SQ^I < 0 \quad (II.27)$$

ya'ni kompensatsiyalanmagan issiqlik ichki energiyaning kamayishiga teng. (II.27) tenglama klassik termodinamikada jarayonning o'z-o'zidan borishining x,amda uning nomuvozanatligining ulchovi xdmidir.

Entalpiyaning $H=U+pV$ kurinishini differensiallab, dU urniga uning (II.26) dagi qiymatini kuysak

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

$$dH_{S,P} = -SQ < 0 \quad (II.29),$$

ya'ni kompensatsiyalanmagan issiqlik S va $p = \text{const}$ da entalpiyaning kamayishiga teng.

Gibbs va Gelmgols energiyalari uchun

$$dG_{T,P} = -SQ_I < 0 \quad (II.30)$$

$$dF_{T,V} = -SQ^I < 0 \quad (II.31)$$

(II.30) va (II.31) tenglamalar kimyoviy reaksiyada komponentlarning moyilligini baxolashga imkon beradi:

$$-W_{max} < AG; \quad -W_{max} < AF; \quad (II.32)$$

Maksimal ish esa, kimyoviy moyillikning ulchovidir.

7. Kimyoviy o'zgaruvchi, kimyoviy moyillik va termodinamikaning birinchi konuni

1922 yilda De Donde kimyoviy moyillik (A) ni Klao'ziusning kompensatsiyalanmagan issikligi orkali quyidagicha ifodaladi:

$$SQ^I = Ad \xi > 0 \quad (II.33)$$

bu erda: $d\xi = dn_i/v_i$ ga teng; ξ - kimyoviy o'zgaruvchi bo'lib, uning o'zgarishi $d\xi$ reaksiyaning «tulik» borishini kursatadi; dn_i - reaksiya davomida modda mollar sonining o'zgarishi; v_i - stexiometrik koeffitsient. Agar $Ad=1$ bo'lsa, «reaksiya bitta yugurish kildi» deyiladi. (II.33) munosabat De Donde tengsizligi deyiladi. Ushbu munosabat kimyoviy moyillikning klassik

ta'rifidan unchalik Fark kilmaydi. Masalan, $dG_{T,p} = -SQ_I < 0$ va $= P_i$

lardan:

$$= -S_{V-H} \quad (II.34)$$

Klassik termodinamikada (Vant-GoFF, Gelmgols) kimyoviy moyillikning ulchovi sifatida maksimal Foydali ishni ($T, R = \text{const}$) kabo'l kilingan, bu esa $A\% = 1$ ga, ya'ni reaksiyaning 1 ta «yugurishiga» mos keladi.

Ushbu ish $-AG_{T,P}$ ga teng. De Donde bo'yicha moyillik klassik moyillikdan xuddi x,akikiy tezlik urtacha tezlikdan Fark kilgani kabi Farklanadi: De Donde bo'yicha moyillik klassikga karaganda anikrokdir.

8. Ochik sistemalar uchun termodinamikaning birinchi konuni

Tashqi muhit bilan energiya va modda almashinishi mumkin bo'lgan ochik sistemalarni kurib chikamiz.

Termodinamikaning birinchi konuni yopik sistema uchun $dU = \delta Q - pdV$ bo'lsa, ochik sistemalar uchun $dU = dF - pdV$ (II.35) bo'ladi. dF - energiya okimi (entalpiya okimi). Ochik sistema uchun pdV real ishga mos kelmasligi mumkin, chunki sistemaning xajmi konveksiya xisobiga xam o'zgarishi mumkin.

Entalpiyaning tulik o'zgarishi uchun (II.35) ni urniga

$$dH = dF + Vdp \quad (\text{II.36})$$

deb yozishimiz mumkin. $H = F(T, p, n_i)$ deb, dH ning tulik differensialini yozamiz

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, n_i} dn_i \quad (\text{II.37})$$

va termodinamikaning birinchi konuni kuyidagi kurinishni oladi:

$$d\Phi = dT +$$

tenglamaning ugar tarafidagi oxirgi xad sistema entalpiyasining moddalar mikdorining o'zgarishi bilan bog'liqligini kursatadi. i -modda uchun (dH^h)

парциал моляр энтальпия $\left(\frac{\partial H^h}{\partial n} \right)_{T, p, n_j} \quad (\text{II.38})$

belgisini kiritamiz va dn_i ni 2

kismga bo'lamiz: $d_{int}n_i$ va $d_{ext}n_i$. Energiyaning tulik okimi dF ni termo okim va konveksion-differentsial ($k.d.$) okimga

$$dF_{k.d.} = dT + \sum_i h_i d_{int}n_i \quad (\text{II.39})$$

bo'lamiz:

$$dF_{k.d.} = \sum_i h_i d_{int}n_i \quad (\text{II.40})$$

(II.40) munosabat modda bilan tashkaridan 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 xosil bo'lish tezligi tushunchasining ma'nosi qanday?
5. Okim deganda nimani tushunasiz?
6. Umumlashgan kuchlarning ma'nosi qanday?
7. Onzagerning o'zarolik munosabatini tushuntiring.

8. Kompensatsiyalanmagan issiqlik termodinamik Funktsiyalar bilan qanday bog'langan?
9. Kimyoviy o'zgaruvchi deganda nimani tushunasiz?
10. Nomuvozanat termodinamikada kimyoviy moyillik nima?
11. Ochik sistemalar uchun termodinamikaning birinchi konunini yozing.
12. Kinetik koeffitsientlarning simmetriklik prinsipini tushuntiring.
13. Okimning harakatlantiruvchi kuchi nima?
14. Okim bilan umumlashgan kuch orasida qanday bog'liqlik bor?
15. Onzager nazariyasining asosiy tushunchalari qanday?
16. Lokal muvozanatlar deganda nimani tushunasiz?
17. Energiya okimi, termo va konveksion-diffuzion okimlar tushunchalarini izoxlab bering.
18. Energiya dissipatsiyasi, dissipativ potensial va okim Funktsiyasi tushunchalari.
19. Mikroskopik kaytarlik prinsipini izoxlab bering.
20. Kdymaslikning lokal ulchovlari qanday?
21. CHoraxaviy 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 sharui	Ingliz tilidagi sharui
Absolyut harorat	Bu, selsiy shkalasi bo‘yicha nuldandan 273.160 past bo‘lgan va absolyut nol deb ataluvchi gradusdan boshlab xisoblanadigan haroratdir.	This is a temperature below 273.160 degrees Celsius, which is calculated from the zero zero, and the absolute zero.
Adsorbsiya	modda zarrachalarining (molekula, atom, ionlarning) ikkinchi modda yuzasiga shimilish jarayoni.	The process of absorbing particles (molecules, atoms, ions) into the surface of the second substance.
Agregat xolat	moddalar odatda gaz, suyuq va katik xolatda bo‘ladi, bo‘larni moddalarning agregat xolati deyiladi.	Substances are usually gas, liquid, and solid, which is called aggregate state of matter.
Agregatsiya	yukori dispers zarrachalarni o‘zaro birikib, kyirik zarrachalar xosil kilishiga aytiladi.	highly dispersed particles that are bonded together to form
Additiv xossalar	Biror sistema, modda yoki eritmaning ba’zi xossalariga ularning tarkibiy xossalarining yigindisidai iborat bo‘lishi.	The presence of a particular system, substance, or solution with some of its constituent properties.
Gomogen sistema	bir fazadan iborat sistemalarga aytiladi.	single phase systems.
Geterogen sistema	turli fizik va kimyoviy xossalarga ega turli fazalardan iborat sistema.	system of different phases with different physical and chemical properties.
Gidratlar	ko‘pgina moddalar eriganda ularning molekulari erituvchi molekulari bilan birikadi, bu xosil bo‘lgan birikmalar solvatlar deyiladi, agarda erituvchi suv bo‘lsa gidratlar deyiladi. Ba’zi gidratlar etarli darajada barkaror bo‘lib ular eritmadan tashkarida xosil bo‘ladilar, bo‘larni	When most substances are dissolved, their molecules are combined with solvent molecules, the compounds that are formed are called solvates, and if solvent water is called hydrates. Some hydrates are stable enough to form outside the solution, which are called crystalloglycites, such as $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

	kristallogidroitlar deb ataladi, masalan, $\text{CuSO}_4 \cdot \text{N}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{O}$	
Gidratlanish issikligi	suv molekularini erigan modda molekulari bilan o'zaro bo'lanishi jarayonida ajralib chikadigan issiqlikka aytiladi	the heat released by the interaction of water molecules with dissolved molecules
Yonish issikligi	bir gramm (yoki 1 gramm molekula) tula yonganda ajralib chikadigan issiqlik.	one gram (or 1 gram of molecule) of heat that is completely dissolved in the combustion.
Diffuzion potensial	ikki eritmani ajratib turadigan yuza orkali ionlar diffuziyasi natijasida xosil bo'ladigan potensial.	potential due to ion diffusion through the surface separating the two solutions.
Yarim emirilishi davri	radiaktiv elementing boshda olingan miqdorining yarimisi emirilguncha ketgan vaqti, masalan i ning yarim emirilishi davri $4.6 \cdot 10^9$ yil.	the half-life of the radioactive element at the beginning of its decay, For example, the half-life of y is $4.6 \cdot 10^9$ years.
Izomorfizm	Kimyoviy tabiatlari jixatidan bir-birilariga yaqin bo'lgan moddalarni bir xil shakildagi kristallar xosil kilishiga aytiladi.	It is said that they have the same Form of crystals as substances that are close to each other in their chemical properties.
Izoterma	jarayonni o'zgarmas haroratda qanday konuniyat bilan borishini kursatuvchi matematik va geomerik ifodasi.	mathematical and geomerik expression of how the process proceeds at constant temperature.
Ichki energiya	moddani tashkil kilgan atom va molekular harakatining energiya zaxirasi.	energy reserve of movement of atoms and molecules that comprise matter.
Ionlar harakatchanligi	ionlarni eritmadagi harakat tezligini kursatadi.	indicates the velocity of the ions dissolved in the
Issiqlik sigim	a) solishtirma issiqlik sigim, bu 1 g modda	a) Specific heat capacity, which is the heat used to raise the

	haroratini 10S ga kutarish uchun sarflanadigan issiqlik; b) molyar issiqlik sitim, bu 1 mol modda haroratini 10S ga kutarish uchun sarflanadigan issiqlik	temperature of 1 g of the substance to 10 C; b) Molar heat capacity, which is the heat used to raise the Fahrenheit temperature of 1 mole to 10 C
Kataliz	Kimyoviy reaksiya tezligini ba'zi moddalar ya'ni katalizatorlar ishtirokida o'zgartirish jarayoni.	The process of changing the rate of a chemical reaction with the presence of certain substances, catalysts.
Krioskopik doimiy	1000 g erituvchida 1 mol modda erigan eritmaning toza erituvchining mo'zlash (kotish) haroratiga nisbatan pasayishini kursatuvchi kattalik. Bu kattalik turli erituvchilar uchun turlicha bo'ladi.	Size, indicating a decrease in the dissolved solvent per 1000 g of solvent Freezing (Freezing) temperature. This size varies for different solvents.
Ish	bir sistemadan ikkinchi sistemaga energiya o'zlatishning yana bir turi bo'lib, bunda ish bajarilayotgan sistemaning ichki energiyasi kamayadi, ta'sir kilinayotgan sistemaning energiyasi esa, bajarilgan ishga mos ravishda ortadi. Ish va issiqlik o'zaro ekvivalentdir. Issiqlikning ulchov birligi kaloriya va ishning ulchov birligi joul deb kabo'l kilingan	is another type of energy transfer from one system to another, where the internal energy of the system in which it operates is reduced, and the energy of the affected system increases accordingly. Work and heat are mutually equivalent. The unit of measure of heat is the calorie and the unit of measure is considered to be joule
Bosim	birlik sirt yuzasiga ta'sir kiluvchi kuch bo'lib, turli birliklarda ifodalanadi: <i>Paskal, n/m², bar va mm sim.ust.</i> Bunda doimo sistema bosimining atmosfera bosimi bilan Farki emas, balki absolyut bosim kursatiladi.	unit is the Force acting on the surface and expressed in various units: Pascal, n / m ² , bar and mm sim.ust. It always shows absolute pressure, not the difference of system pressure with atmospheric pressure.

VII. ADABIYOTLAR RUYXATI

III. O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining asarlari

6. Mirziyoev SH.M. Buyuk kelajagimizni mard va olijanob xalkimiz bilan birga kuramiz. - T.: “O‘zbekistan”, 2017. - 488 b.
7. Mirziyoev SH.M. Milliy tarakkiyot yulimizni kat’iyat bilan davom ettirib, yangi boskichga kutaramiz. 1-jild. - T.: “O‘zbekistan”, 2017. - 592 b.
8. Mirziyoev SH.M. Xalkimizning roziligi bizning Faoliyatimizga berilgan eng oliy bauodir. 2-jild. T.: “O‘zbekistan”, 2018. - 507 b.
9. Mirziyoev SH.M. Niyati yayF xalkning ishi uam ulug, uayoti yoruF va kelajagi Farovon bo‘ladi. 3-jild.- T.: “O‘zbekistan”, 2019. - 400 b.
10. Mirziyoev SH.M. Milliy tiklanishdan - milliy yuksalish sari. 4-jild.- T.: “O‘zbekistan”, 2020. - 400 b.

IV. Normativ-uukukiy uujjatlar

57. O‘zbekistan Respublikasining Konstitutsiyasi. - T.: O‘zbekistan, 2018.
58. O‘zbekistan Respublikasining 2020 yil 23 sentyabrda kabo‘l kilingan “Ta’lim to‘g‘risida”gi URK-637-sonli Konuni.
59. O‘zbekistan Respublikasi Prezidentining 2015 yil 12 iyun “Oliy ta’lim muassalarining raubar va pedagog kadrlarini kayta tayyorlash va malakasini oshirish tizimini yanada takomillashtirish chora-tadbirlari to‘g‘risida”gi PF-4732-sonli Farmoni.
60. O‘zbekistan Respublikasi Prezidentining 2017 yil 7 Fevral “O‘zbekistan Respublikasini yanada rivojlantirish bo‘yicha Xdrakatlar strategiyasi to‘g‘risida”gi 4947-sonli Farmoni.
61. O‘zbekistan Respublikasi Prezidentining 2017 yil 20 aprel "Oliy ta’lim tizimini yanada rivojlantirish chora-tadbirlari to‘g‘risida”gi PK— 2909-sonli Karori.
62. O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2018 yil 21 sentyabr “2019-2021 yillarda O‘zbekiston Respublikasini innovatsion rivojlantirish strategiyasini tasdiklash to‘g‘risida”gi PF-5544-sonli Farmoni.
63. O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2019 yil 27 may “O‘zbekiston Respublikasida korrupsiyaga karshi kurashish tizimini yanada takomillashtirish chora-tadbirlari to‘g‘risida”gi PF-5729-son Farmoni.
64. O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2019 yil 17 iyun “2019-2023 yillarda Mirzo UlyFbek nomidagi O‘zbekiston Milliy universitetida talab yukori bo‘lgan malakali kadrlar tayyorlash tizimini tubdan takomillashtirish va ilmiy salouiyatini rivojlantirish chora- tadbirlari to‘g‘risida”gi PK-4358-sonli Karori.
65. O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2019 yil 27 avgust “Oliy ta’lim muassalari raxbar va pedagog kadrlarining o‘zluksiz malakasini oshirish tizimini joriy etish t‘risida”gi PF-5789-sonli Farmoni.
66. O‘zbekistan Respublikasi Prezidentining 2019 yil 8 oktyabr “O‘zbekistan Respublikasi oliy ta’lim tizimini 2030 yilgacha rivojlantirish

konsepsiyasini tasdiklash t^hrisida”gi PF-5847-sonli Farmoni.

67. O‘zbekistan Respublikasi Prezidentining 2020 yil 12 avgust “Kimyo va biologiya yo‘nalishlarida o‘zluksiz ta’lim siFatini va ilm-Fan natijadorligini oshirish chora-tadbirlari to‘g‘risida”gi PK,-4805-sonli Karori.

68. O‘zbekistan Respublikasi Prezidenti SHavkat Mirziyoevning 2020 yil 25 yanvardagi Oliy Majlisga Murojaatnomasi.

69. O‘zbekistan Respublikasi Vazirlar Maxkamasining 2019 yil 23 sentyabr “Oliy ta’lim muassasalari raxbar va pedagog kadrlarining malakasini oshirish tizimini yanada takomillashtirish bo‘yicha qo‘shimcha chora- tadbirlar to‘g‘risida”gi 797-sonli Karori.

70. O‘zbekistan Respublikasi Prezidentining 2020 yil 12 avgustdagi “Kimyo va biologiyani yo‘nalishlarida o‘zluksiz ta’lim siFatini va ilm-Fan natijadorligini oshirish chora-tadbirlari to‘g‘risida”gi PK-4805-sonli Karori.

SH. Maxsus adabiyotlar

71. Akbarov X.I., Tillaev R.S., Sa’dullaev B.U. Fizikaviy kimyo. “Universitet”, 2014, 436 b.

72. Akbarov X.I., Sagdullaev B.U., Xolikov A.J. Fizikaviy kimyo. “Universitet”, 2019, 540 b.

73. Akbarov X.I. Fizikaviy kimyo kursidan seminarlar. Toshkent. 2018, 80 b.

74. Akbarov X.I. Fizikaviy kimyo Fanidan laboratoriya mashFulotlari. Toshkent, 2019, 96b .

75. Asekretov O.K., Borisov B.A., Bugakova N.YU. i dr. Современные образовательные технологии: педагогика и психология: монография. - Новосибирск: Издательство SRNS, 2015. - 318 s.

<http://science.vvsu.ru/Files/5040BC65-273B-44BB-98C4-CB5092BE4460.pdf>

76. Belogurov A.YU. Modernizatsiya protsessa podgotovki pedagoga v kontekste innovatsionnogo razvitiya obщestva: Monografiya. - M.: MAKS Press, 2016. - 116 s. ISBN 978-5-317-05412-0.

77. Gulobod Kudratullox kizi, R.Ishmuxamedov, M.Normuxammedova. An’anaviy va noan’anaviy ta’lim. - Samarkand: “Imom Buxoriy xalkaro ilmiy-tadqiqot markazi” nashriyoti, 2019. 312 b.

78. Muslimov N.A va boshkalar. Innovatsion ta’lim texnologiyalari. O‘quv-metodik kullanna. - T.: “Sano-standart”, 2015. - 208 b.

79. Stromberg A.G., Semchenko D.P. Fizicheskaya ximiya. M.: «Высшая школа». 2019.

80. Oliy ta’lim tizimini rakamli avlodga moslashtirish konsepsiyasi. Evropa IttiFoki Erasmus+ dasturining kumagida. <https://hiedtec.ecs.uni->

81. Tomina E.V. Modulnaya texnologiya obucheniya ximii v sovremennom obrazovatelnom protsesse: Uchebno-metodicheskoe posobie 2018. <http://bookzz.org/>

82. Tojimumammedov X.S. Zamonaviy organik kimyo. Malaka oshirish kursi tinglovchilari uchun o'quv kullanna. Toshkent, "Mumtoz so'z", 2019 y.

83. Tojimumammedov X., S. Organik barikmalarning to'zilishi va reaksiyaga kirishish kobiliyati. Toshkent, "Mumtoz so'z", 2019 y.

84. Tojimumammedov X., S. NitrozoFenollarning sintezi va xossalari. Monografiya. Toshkent, "Mumtoz so'z", 2020 y.

85. Turabov N.T., Smanova Z.A., Kutlimuratova N.X. Analitik kimyo. // Toshkent 2019 y. 247 b.

86. Usmonov B.SH., Xabibo'llaev R.A. Oliy o'quv yurtlarida o'quv jarayonini kredit-modul tizimida tashkil kilish. O'quv kullanna. T.: "TaFakkur" nashriyoti, 2020 y. 120 bet.

87. Ibraymov A.E. MasoFaviy o'qitishning didaktik tizimi. Metodik kullanna/ to'zuvchi. A.E. Ibraymov. - Toshkent: "Lesson press", 2020. 112 bet.

88. Ishmukamedov R.J., Укув жараёнида инновацион M.Mirsolieva.

ta'lim texnologiyalari. - T.: «Fan va texnologiya», 2014. 60 b.

89. Ignatova N. YU. Obrazovanie v siFrovuyu epoxu: monografiya. M-vo obrazovaniya i nauki RF. - Nijniy Tagil: NTI (Filial) UrFU, 2017. - 128 s. http://elar.urFiu.ru/bitstream/10995/54216/1/978-5-9544-0083-0_2017.pdf

90. Zolotov YU.A. Analiticheskaya ximiya. Uchebnik dlya vo'zov. Kn. 1,2. - M.: Vysshaya shkola. 2018. 615 s.

91. SHoxidoyatov X.M., Xujaniyozov X. U., Tojimumammedov X.S. Organik kimyo. Universitetlar uchun darslik. Toshkent, "Fan va texnologiya ". 2014 yil

92. Advances in Physical Organic Chemistry. Explore book series content. Latest volumes: Volume 53, pp. 2-104 (2019); Volume 52, pp. 2-143 (2018); Volume 51, pp. 2-219 (2017)

93. Steve Taylor "Destination" Vocabulary and grammar", Macmillan 2010.

94. David Spencer "Gateway", Students book, Macmillan 2012.

95. Ckoog D.M. West. Fundamentals oF Analytical Chemistry Brouks/Cole/ Cengage learning USA, 2014.

96. Mitchell H.Q., Marileni Malkogianni "PIONEER", B1, B2, MM Publiciations. 2015. 191.

97. Mitchell H.Q. "Traveller" B1, B2, MM Publiciations. 2015. 183.

98. Lindsay ClandField and Kate Pickering "Global", B2, Macmillan. 2013. 175.

99. English For Specific Purposes. All Oxford editions. 2010, 204.
100. Wolfgang Scharfe. Basic Physical chemistry. Germany, 2014.
101. Christian G.D., Analytical chemistry University of Washington, USA, 2009.

IV. Internet saytlar

102. <http://edu.uz> - O'zbekiston Respublikasi Oliy va urta maxsus ta'lim vazirligi
 103. <http://lex.uz> - O'zbekiston Respublikasi Konun xujjatlari ma'lumotlari milliy bazasi
 104. <http://bimm.uz> - Oliy ta'lim tizimi pedagog va raxbar kadrlarini kayta tayyorlash va ularning malakasini oshirishni tashkil etish bosh ilmiy-metodik markazi
 105. <http://ziyonet.uz> - Ta'lim portali Ziyonet
 106. <http://natlib.uz> - Alisher Navoiy nomidagi O'zbekiston Milliy kutubxonasi
 107. www.chemnet.ru - ximicheskaya informatsionnaya set (Rossiya).
 108. www.anchem.ru - Analiticheskaya ximiya i ximicheskii analiz. Portal ximikov- analitikov.
 109. <http://www.chemspider.com/> - Ximicheskix soedineniy i smesey, prinadlezhashaya korolevskomu ximicheskomu obshchestvu Velikobritanii.
- <http://www.natlib.uz> - Alisher Navoiy nomidagi O'zbekiston Milliy kutubxonasi