

H. Akbarov,
B. Sagdullayev,
A. Xoliqov

FIZIKAVIY KIMYO



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

**MIRZO ULUG‘BEK NOMIDAGI
O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI**

**Hamdam Ikromovich Akbarov
Baxtiyor Ubaydullayevich Sagdullayev
Abduvali Jonizoqovich Xoliqov**

FIZIKAVIY KIMYO

Qayta ishlangan va to‘ldirilgan 2-nashri

**Toshkent
“Donishmand ziyosi”
2020**

UO'K 544(075)

KBK 24.5

A 40

Akbarov, H. Sagdullayev, B. Xoliqov, A.

Fizikaviy kimyo [Matn] / Akbarov Hamdam, Sagdullayev Baxtiyor, Xoliqov Abduvali. – Toshkent: «Donishmand ziyosi» MChJ, 2020. – 512 b.

Taqrizchilar:

G'affor Rahmonberdiyevich Rahmonberdiyev – *kimyo fanlari doktori, professor;*

Muxtor G'aniyevich Muhamediyev – *kimyo fanlari doktori, professor*

Ushbu darslik universitetlarning kimyo fakultetlarida o'qitiladigan fizikaviy kimyo fani o'quv dasturi asosida tayyorlangan bo'lib, unda kimyoviy termodinamika, statistik termodinamika, nomuvozanat jarayonlar termodinamikasi, gomon va getrogen muvozanatlar, kimyoviy kinetika va kataliz, eritmalar haqidagi ta'limot va elektrokimyo bo'limlari bayon etilgan. Uning har bir bobi fanning tugallangan mustaqil qismini tashkil qiladi va alohida ma'ruzaning mavzusi bo'lishi mumkin.

Darslik universitetlarning kimyo fakultetlarida tahsil olayotganlar uchun mo'ljallangan bo'lib, undan kimyo-texnologiya institutlarining talabalari hamda ilmiy xodimlar va o'qituvchilar ham foydalansalar bo'ladi.

O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta-maxsus ta'lim vazirligi tomonidan universitetlarning kimyo fakultetlarida 5140500 – Kimyo yo'nalishida tahsil olayotgan talabalar uchun darslik sifatida tavsiya etilgan

ISBN 978-9943-6865-0-2

© H.I. Akbarov va boshqalar, 2020

© “Donishmand ziyosi” nashriyoti, 2020

SO‘Z BOSHI

“Fizikaviy kimyo” fani zamonaviy kimyoning nazariy asosini tashkil etadi. Juda ham jadallik bilan rivojlanayotgan ushbu soha kimyo va fizika o‘rtasida chegaraviydir. Fizikaviy kimyo ikkala fanning nazariy va tajribaviy usullaridan hamda o‘zining xususiy usullaridan foydalanib, kimyoviy reaksiyalar va ular bilan birgalikda boruvchi fizikaviy jarayonlar ustida ko‘p qirrali tadqiqotlar o‘tkazadi. Ilm-fanning rivojlanishi bilan fizikaviy kimyo kursining ahamiyati tobora ortib bormoqda. Ushbu kursning asosiy vazifasi fanning zamonaviy holatini chuqur tushunish, talabalarda fikrlash qobiliyatini rivojlantirish va olingan nazariy bilimlarni amaliyotga tadbiq qilish ko‘nikmalarini hosil qilishdan iboratdir.

Ushbu darslik Mirzo Ulug‘bek nomidagi O‘zbekiston Milliy universitetining kimyo fakultetida fizikaviy kimyo umumiy kursidan o‘qilayotgan materiallar asosida tayyorlangan. Mualliflar fizikaviy kimyoni nisbatan qisqa va tushunarli ko‘rinishda yoritishni, hamda o‘quvchilarni fizikaviy kimyo kursini mustaqil ravishda chuqurroq o‘zlashtirishga yo‘naltirishni o‘zining oldiga maqsad qilib qo‘yganlar. Darslikda fizikaviy kimyoni fan sifatida tushunish uchun mukammal bilish talab qilingan eng muhim masalalarga ko‘proq e‘tibor qaratilgan.

Darslikni tayyorlashda shu kungacha bosmadan chiqqan qator darsliklardan unumli foydalanilgan. Darslik kimyoviy termodinamika, statistik termodinamika, nomuvozanat jarayonlar termodinamikasi, gomogen va geterogen muvozanatlar, eritmalar termodinamikasi, kimyoviy kinetika va kataliz hamda elektrokimyo bo‘limlarini o‘z ichiga qamrab olgan.

Mualliflar kitobxonlarning darslik haqidagi fikr-mulohazalarini va uni yanada takomillashtirish bo‘yicha istaklarini samimiyat bilan qabul qiladilar.

KIRISH

“Fizikaviy kimyo” kimyodagi ayrim muammolarni hal etishda termodinamik usullarni qo‘llash orqali XX asrning boshida fan sifatida vujudga keldi. Bunday yondoshuv juda ham samarali bo‘lib chiqdi va empirik kimyoning o‘rganib qolingan tamoyillarini tubdan o‘zgartirib yubordi. Bu esa kimyoviy o‘zgarishlar muammosiga umuman yangicha qarash hosil qildi. Moddalarning kimyoviy reaksiyalarga kirishi faqat reagentlarning tabiatigagina bog‘liq bo‘lmasdan, balki jarayonni olib borishning fizikaviy sharoitlariga, ya’ni bosim va haroratga ham bog‘liqligini isbotlab berishga muvaffaq bo‘lindi. Muvozanatdagi sistemalar uchun bunday bog‘lig‘likni miqdoran ifodalashga erishildi va bu zamonaviy kimyoviy texnologiyaning rivojlanishiga asos bo‘ldi. Termodinamikaning yutuqlaridan yana biri kimyoviy tajribalar o‘tkazmasdan turib kimyoviy muvozanatlarni hisoblash mumkinligini ko‘rsatilganidir. Alohida reagentlarning termodinamik xossalari haqidagi ma’lumotlarga asoslanib reaksiya mahsulotlarining unumlarini oldindan aytib berish imkoniyati paydo bo‘ldi. Modda tuzilishi nazariyasining rivojlanishi va kvant mexanikasining paydo bo‘lishi termodinamikaning kimyodagi o‘rnini kengaytirdi. Zamonaviy statistik termodinamika molekularlarning tuzilishi haqidagi ma’lumotlarni jalb qilgan holda xuddi shu muammolarni hal qiladi. Bu esa, moddaning kimyoviy o‘zgarishlari muammosini muhokama qilishda, reagent molekularlarining xossalari haqidagi model tushunchalarni reagentlarning termodinamik funksiyalari qiymatlariga tayanuvchi fenomenologik termodinamik yondoshuv bilan birlashtirishga olib keldi. Shu sababli zamonaviy fizikaviy kimyo kursi klassik va statistik termodinamika natijalarining umumlashuvidir, desak adashmaymiz. Nazariy fizikaning ushbu qismlari klassik bo‘lib, u hech qachon eskirmaydi, aksincha vaqt o‘tishi bilan ularni amaliyotga qo‘llash sohalari o‘zgaradi, xalos.

“Fizikaviy kimyo” fanining ta’rifi birinchi bor 1752-yil M.V.Lomonosov (1711-1765) tomonidan berilgan: *fizikaviy kimyo*

fani kimyoviy hodisalarni fizika fani yordamida o'rganuvchi va bu hodisalarning qonuniyatlarini nazariy jihatdan ochib beruvchi hamda tushuntiruvchi fandır. M.V.Lomonosov fizikaviy kimyoni "kimyoning falsafasi" deb aytgan. Uning nazariy va tajribaviy tadqiqotlari hozirda ham o'z ahamiyatini yo'qotmagan kashfiyotlarga olib kelgan. Lomonosovning atomistik tushunchalari issiqlikning kinetik tabiati haqidagi xulosaga olib keldi va u "eng katta va oxirgi sovuqlik darajasi" mavjudligini tahmin qildi, ya'ni zarrachalarning harakati to'liq to'xtashiga mos keluvchi juda kichik harorat borligini ta'kidladi hamda termodinamika ikkinchi qonunining ta'riflaridan biri bo'lmish "issiqlik sovuqroq jismdan issiqroq jisimga o'z-o'zidan o'ta olmasligini" ta'kidlagan.

XIX asrning boshlarida Angliyada Daltonning (1801), Fransiyada Gey-Lyussakning (1802), Italiyada Avogadroning (1811) ishlari natijasida gazsimon holatning qonunlari kashf etiladi va atomistik tushunchalar yana ham rivojlandi. Gessning termokimybo bo'yicha qilgan ishlari ham ushbu davrga tegishlidir. Galvanik elementlar, elektroliz, elektrolitlarda tokni tashib o'tish tadqiqotlari tufayli elektrokimyoning asoslari tashkil etiladi. 1799-yilda Italiyada Galvani va Volt galvanik element yaratdilar. 1802- yil V.V.Petrov elektr yoyi hodisasini ochdi. 1805- yil Grotgus (Rossiya) elektroliz nazariyasining asoslarini ishlab chiqdi. 1800- yil Devi moddalar ta'sirlashishining elektrokimyoviy nazariyasini ilgari surdi va kimyoviy tadqiqotlarda elektrolizni keng qo'lladi. Faradey 1833-1834- yillarda elektrolizning miqdoriy qonunlarini ta'rifladi. Yakobi 1836- yil elektroliz jarayonini tajribaga qo'llab, galvanoplastikani kashf etadi.

XIX asrning ikkinchi yarmida Guldberg va Vaage hamda Gibbs kimyoviy muvozanat haqidagi ta'limotni rivojlantirdilar. Le Shatele tashqi sharoit o'zgarishi bilan muvozanatning siljishi haqidagi umumiy prinsiplarini yaratdi. Vant-Goff kimyoviy muvozanat nazariyasini rivojlantirdi. U suyultirilgan eritmalarning miqdoriy nazariyasini ham ishlab chiqqan. Gittorf va Kolraush (Germaniya) eritmalarda elektr tokini tashib o'tishni o'rgandilar. S. Arrenius 1883-1887- yillarda elektrolitik dissotsilanish nazariyasini rivojlantirdi.

XIX asrning oxiridagi buyuk kashfiyotlar atom tuzilishining murakkabligini isbotladi va fizikaviy kimyoning rivojlanishiga juda katta hissa qo'shdi. Ularga Perren (1895) va Tomson (1897) tomonidan elektronning kashf qilinishi, 1895- yil Rentgen X-nurlarni va 1896- yil Bekkerel radioaktivlik hodisasini kashf etishini aytish mumkin. Bundan tashqari Plank (1900) nurning kvant tabiatini, Lebedev (1889) nur bosimi mavjudligini hamda Per Kyuri va Mariya Kyuri (Skladovskaya) (1905-1920) tomonidan radioaktivlik hodisasini o'rganishni misol qilsa bo'ladi.

XX asrning boshiga kelib fizikaviy kimyo modda tuzilishi, kimyoviy termodinamika, eritmalar, kimyoviy kinetika va elektrokimyolarni o'rganuvchi fan sifatida namoyon bo'ldi. Yangi nazariy usullarning qo'llanilishi bilan atom, molekula va kristallarning tuzilishini tadqiqot qilish birinchi o'ringa chiqdi. Ushbu sohada Rezerford tomonidan taklif qilingan atomning yadro tuzilishi (1911) va Bor (1913) tomonidan vodorod atomining birinchi miqdoriy nazariyasining yaratilishi juda katta yutuq bo'ldi. Kimyoviy bog'ning tabiati va molekularning tuzilishini o'rganish atom tuzilishini o'rganish bilan birgalikda olib borildi. 1920-yillarda Kossel va Lyuis kimyoviy bog'ning elektron nazariyasini ishlab chiqdilar. 1927-yilda Geytler va London kimyoviy bog'ning kvant-mexanik nazariyasini rivojlantirdilar.

XX asrning o'rtalarida kimyoviy reaksiyaning tezligi haqidagi ta'limot, ya'ni kimyoviy kinetika jadal rivojlandi va u molekular tuzilishi va molekuladagi atomlararo bog'larning mustahkamligi bilan bog'liq ravishda olib borildi. Fizikaviy kimyoning yangi bo'limlari paydo bo'ldi va muvaffaqiyatli rivojlandi. Ularning ayrimlari alohida fan sifatida universitetlarda o'rganilmoqda. Masalan, kvant kimyo, modda tuzilishi, kinetika va kataliz, elektrokimyo, radiatsion kimyo, radiokimyo, magnetokimyo, yuqori molekulyar birikmalarning fizik kimyosi, silikatlarining fizik kimyosi va boshqalar.

Fizikaviy kimyoning hozirgi vaqtda ham jadal rivojlanayotganligini qator olimlarning Nobel mukofoti laureati bo'lganligidan ham bilib olish mumkin. Masalan, energiyaning kalta impulsi ta'sirida muvozanatni siljitish orqali o'ta tez boruvchi

kimyoviy reaksiyalar ustida olib borgan tadqiqotlari uchun (M.Eygen va R.Norrish, 1967) hamda kimyoviy reaksiyalar mexanizmlarining nazariyasini rivojlantirgani (K.Fukui, R.Xofman, 1981); metallarning komplekslarida elektron o'tishlari bilan boruvchi reaksiyalarning mexanizmlarini o'rgangani (G.Taube, 1983); polimer sistemalarining termodinamikasiga skeyling konsepsiyasini qo'llagani (De Jen, 1987), fotosintetik reaksiya markazining uch o'lchamli strukturasi aniqlagani (Y.Dayzenxofer, R.Xuber, X.Mishel, 1988), magnit maydoni yuqori kuchlanganlikka ega bo'lgan YaMR-spektroskopiya metodologiyasini rivojlantirishga qo'shgan hissasi uchun, (R.Ernst, 1991), fullerenni kashf etgani (X.Kroto, 1996), kvant kimyoning hisoblash usulini ishlab chiqqani (A.Zevayl, 1999), biologik makromolekulalarning eritmalaridagi uch o'lchamli strukturasi aniqlash uchun YaMR-spektroskopiya usulini ishlab chiqqani (K.Vyuxrich, 2002), xujayra membranalarida kanallarni, suv kanallarini ochgani (P.Egr, 2002), ion kanallarni strukturaviy va mexanistik o'rgangani (R.MakKinnon, 2003) va qattiq yuzalarda boruvchi kimyoviy jarayonlar sohasidagi tadqiqotlari uchun (G.Ertl, 2007) oliy darajadagi mukofotga sazavor bo'ladilar.

Hozirgi kunda "Kvant kimyo", "Modda tuzilishi", "Kolloid kimyo", "Fizikaviy tadqiqot usullari" va "Yuqori molekulyar birikmalar kimyosi" kurslari mustaqil fanlar sifatida universitetlarda alohida o'qitilayotganligi tufayli, zamonaviy fizikaviy kimyoning asosiy bo'limlari quyidagilardan iboratdir: kimyoviy termodinamika (fenomenologik termodinamika, kimyoviy muvozanat, statistik termodinamika, nomuvozanat jarayonlarning termodinamikasi), eritmalar temodinamikasi, geterogen fazaviy muvozanatlar, kimyoviy reaksiyalarning kinetikasi va kataliz, elektrokimyo.

Ushbu darslik universitetlarning kimyo fakultetlari uchun fizikaviy kimyo kursi bo'yicha tuzilgan dastur asosida yozilgan. Darslik fizikaviy kimyoda hozirgi kunda tashkil topgan holatni aks ettiradi va O'zbekiston Milliy universitetining fizikaviy kimyo kafedrasida professor-o'qituvchilarining ko'p yillik ilmiy-pedagogik tajribasiga asoslangan.

I BOB. KIMYOVIY TERMODINAMIKA

I.1. Termodinamikaning rivojlanish bosqichlari, vazifalari va qo'llanilish chegaralari

Termodinamika *fizik, texnik va kimyoviy* termodinamikaga bo'linadi. Termodinamika issiqlik bilan ishni o'zaro o'tish hodisalarini o'rganadigan makroskopik nazariyadir. Termodinamikada tadqiq etiladigan makroskopik sistemaning muhim tomoni shundan iboratki, bunda sistemaning energiyasini bevosita o'lchab bo'lmaydi, faqat sistema alohida zarrachalari (atom, molekula, ion) energiyasining o'zgarishini o'lchash imkoniyati bor. Makroskopik sistema energiyasining o'zgarishi issiqlik yoki ish ko'rinishida aniqlanadi. Avval issiqlik va ish bir-biridan mustaqil ravishda ko'rib chiqilardi. XIX asrning o'rtalariga kelib makroskopik sistemada ichki energiyaning qandaydir fizik kattalik sifatida mavjud ekanligini o'rnatishga muvaffaq bo'lindi. Buning uchun esa, avval noma'lum bo'lgan tabiat qonuni – termodinamikaning birinchi qonunini ochish talab qilindi. Keyinchalik boshqa o'lchab bo'lmaydigan kattaliklardan (entropiya, kimyoviy potensial) foydalanish zarurati tug'ildi. O'lchab bo'lmaydigan bunday kattaliklar termodinamikaning matematik apparatida keng qo'llanilishi termodinamika fanining o'ziga xos jihati bo'lib, uni o'rganishni juda ham qiyinlashtiradi. Ammo, har bir o'lchab bo'lmaydigan kattalik termodinamikada o'lchanadigan kattaliklarning funksiyasi sifatida aniq belgilangan. Shu sababli 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 hodisalar fizik kattaliklar orqali ifodalanadi. Bularning hammasi makroskopik kattalik bo'lib, molekulalar katta guruhining xossalarini ifodalaydi. Ushbu kattaliklarning hammasini bevosita o'lehab bo'lmaydi.

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

Termodinamikaning rivojlanishiga falsafa va shishasozlik san'atidan tortib nazariy mexanika, issiqlik texnikasi, fizika va kimyo kabi fanlargacha ta'sir ko'rsatgan. Termodinamika tabiatning ikkita, nazariy tarzda ishlab chiqish mumkin bo'lmay, balki insoniyatning ko'p asrlik tajribasini umumlashtirish natijasi bo'lgan, umumiy qonunlarini qo'llashga asoslangandir. Ushbu

qonunlarning to'g'riligi tabiatda ularni inkor etuvchi jarayonlarning yo'qligi bilan tasdiqlanadi. Termodinamikada borayotgan jarayonlarning mexanizmlarini, ularni keltirib chiqarayotgan kuchlarning tabiatini bilish shart emas. Bunda o'rganilayotgan sistemaning bir holatdan boshqasiga o'tish yo'li emas, balki boshlang'ich va oxirgi holatlarigina ahamiyatlidir. Shuning uchun klassik termodinamikada jarayonlarning tezligi o'rganilmaydi va uni kimyoviy kinetikaga tadbiq etib bo'lmaydi. Termodinamikaning bunday chegaralanganligi vaqt o'tishi bilan yo'qotiladi.

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

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

Haroratni tushunish manbai – issiqlikni "sezish"dir. Issiqlikni "sezish" orqali aniqlash odamni aldab qo'yishi mumkin, degan

fikrlar noto'g'ri ekanligini quyidagi tajribadan bilishimiz mumkin. Bir qo'limizni issiq suvli, ikkinchisini sovuq suvli idishga, so'ngra ikkala qo'limizni issiq va sovuq suv aralashtirib qo'yilgan idishga tiqaylik. Birinchi qo'limiz uchun suv sovuq tuyulsa, ikkinchisi uchun issiq bo'lib tuyuladi. Ushbu tajriba haqida fikr yuritgan A.Eynshteyn issiqlik tuyg'ularimizning ishonchsizligi haqidagi fikrni aytgan. Ammo tajribaning noto'g'ri qo'yilganligini buyuk olim ham nazarga olmagan ekan. Uchta idishdagi suv bilan o'tkazilgan tajribada ikkala qo'limizda, turlicha issiqlik tuyg'ulari bo'ladi. Lekin haroratni o'lchash yoki u haqida fikr yuritish uchun tajribani bunday o'tkazish mutlaqo noto'g'ridir. Mazkur tajribaning xatosi nimada? Haroratni termometr yordamida o'lchaganimizda ham termometrda suyuqlik harakatdan to'xtaguncha kutib turishimiz shart. Shunda ikkala termometr ham uchinchi idishdagi suvning haroratini bir xilda ko'rsatadi. Termometrda haroratni o'lchayotganimizda qo'llashimiz zarur bo'lgan tartibni qo'limiz orqali tajriba qilayotganimizda ham tatbiq qilishimiz shartdir.

Birinchi termometrni italiyalik olim G. Galiley yaratgan. Uni termoskop deb atagan va unda termometrik modda sifatida havo olingan. Termometrik shkala hali o'ylab topilmagani sababli, bir haroratni ikkinchisiga solishtirish uslubidan foydalanilgan. Keyinroq G.Galiley shogirdlari bilan birga hozirgi termometrga o'xshash termometrni yaratdi va termometrik shkala tuzish uchun ikkita doimiy nuqtalarni: quyi nuqta sifatida qorning va yuqori nuqta sifatida hayvonlar tanasining haroratini taklif etdi. Farengeyt tomonidan kiritilgan termometr (1714) da quyi nuqta sifatida muz, tuz va novshadilning aralashmasi olingan va ushbu harorat sun'iy ravishda erishish mumkin bo'lgan eng quyi harorat deb hisoblangan va nol sifatida qabul qilingan. Yuqori doimiy nuqta sifatida odam tanasining harorati olingan bo'lib, uni Farengeyt 12 deb belgiladi. Ikkita doimiy nuqtalar oralig'i 12 ta teng qismlarga bo'lingan va xuddi shunday teng bo'limlar doimiy nuqtalarning ikki tarafiga ham belgilangan. Keyinchalik, har bir gradusning qiymatini qulayroq

qilish maqsadida, ushbu sonlar 8 ga ko'paytirilgan. Shundan so'ng, yangi shkala bo'yicha suvning muzlash harorati $32^{\circ}F$ ga ($0^{\circ}C$), qaynash harorati esa $212^{\circ}F$ ga ($100^{\circ}C$) teng bo'ldi: $1F = 9/5C + 32$ va Farengeytdan Selsiyga o'tish $C = 5/9 (F - 32)$ orqali amalga oshiriladi.

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

Hozirgi termometrlarning ko'pida termometrik suyuqlik sifatida simob ishlatiladi. Shkala normal bosimdagi suvning muzlash va qaynash harorati bo'yicha belgilanadi. Farengeytning zamonaviy termometrlarida odam tanasining harorati (og'izda o'lchangan) 96° ni emas, balki $98,6^{\circ}$ ni tashkil qiladi. Ilmiy tadqiqotlarda ishlatilayotgan zamonaviy termometr shved olimi Selsiy (1742) tomonidan yaratilgan. Unda doimiy nuqtalar sifatida $1 atm.$ bosim ostidagi suvning muzlash (0°) va qaynash (100°) harorati olingan. Shuning uchun eski Xalqaro shkala–*Selsiy shkalasi* yuz gradusli shkala deyiladi. Hozirgi kunda ikkinchi harorat shkalasi ham amaliyotda qo'llaniladi: 1954-yilda taklif qilingan haroratlarning absolyut termodinamik shkalasi bo'yicha asosiy reper (tayanch) nuqta sifatida suvning uchlamchi nuqtasi olingan va u $273,1600K$ ga teng deb belgilangan. Shunday qilib, zamonaviy harorat shkalasi

bitta doimiy nuqtaga asoslangan (ikkinchi nuqta absolyut noldir). Birgina reper nuqtaga asoslangan harorat shkalasining prinsipial afzalligini birinchi bo‘lib Tomson (Kelvin) 1854-yilda aytgan va bu fikr to‘g‘riligi faqat 100 yildan keyingina tan olingan. Shu sababli, haroratlarning absolyut termodinamik shkalasi *Kelvin shkalasi* deyiladi. Selsiy shkalasining $0^{\circ}C$ gradusi Kelvin bo‘yicha $273,15K$ ga mos keladi. Kelvin shkalasining har bir gradusi absolyut noldan suvning uchlamchi nuqtasigacha bo‘lgan haroratlar intervalining $1/273,15$ qismini tashkil etadi. Eng yangi tadqiqotlardan ma‘lumki, haroratlarning absolyut termodinamik shkalasi bo‘yicha suvning normal qaynash harorati $373,148K$ ga, Selsiy shkalasining nol nuqtasi bilan suvning normal qaynash harorati orasidagi interval esa $100K$ ga emas, balki $99,998K$ ga teng. Termodinamikaning ikkinchi qonuni asosida keltirib chiqarilgan termodinamik shkala va ideal gazning haroratlar shkalasi o‘zaro mos kelishini ko‘rsatib berish mumkin. Demak, ideal gazlarning xossalriga bog‘lamagan holda, ular asosidagi harorat shkalasidan foydalanish mumkin.

Hozir ishlatilayotgan termometrlarni sozlash standart gaz termometrlari yordamida amalga oshiriladi, chunki vodorod va geliy gazlari haroratlarning keng oralig‘ida ideal gaz qonunlariga bo‘ysinadi. Bu ikkita harorat shkalasi bir-biridan mustaqil ravishda topilgan bo‘lib, 1 atm bosim ostidagi muzning suyuqlanish va suvning qaynash haroratlari oralig‘ida Kelvin shkalasidagi TK bilan Selsiy shkalasidagi $t^{\circ}C$ orasidagi bog‘liqlik $T = 273,15 + t$ tenglama orqali yuqori aniqlikda ifodalanadi. Ushbu tenglama Sharl va Gey-Lyussak qonunining $V = V_0 (1 + \alpha t)$ tenglamasiga ekvivalentdir (bu tenglamada $\alpha = 1/273$). Termometrik modda sifatida ideal gazlarni qo‘llab, termometrik shkalani tuzish imkoniyati bo‘lganligining ahamiyati juda katta. Aslida ideal gazlarning qonunlaridan absolyut nol haroratning mavjudligi haqidagi tushuncha paydo bo‘lgan. Bu esa absolyut harorat haqidagi tushunchaning kiritilishiga olib keldi. Gey-Lyussak gazlarning termik kengayish qonunini yaratganda haroratni o‘lchashda Selsiy shkalali simob termometridan

foydalangan. Yuqori haroratda simob va gaz termometrlarining ko'rsatkichi orasidagi farq ortib, Gey-Lyussak qonuni tobora taxminiy bo'lib boradi.

Termometrning yaratilishi termik muvozanat haqidagi qonunning kashf etilishiga olib keldi. Termik muvozanat haqidagi qonun termodinamikaning nolinchi qonunidir. Haroratni termometrlar yordamida o'lchash ushbu qonunning qo'llanishiga bir misoldir.

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

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

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

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

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

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

1954-yilda qabul qilingan termodinamik shkala hozirgi bosqichda haroratlarning absolyut shkalasiga eng aniq yaqinlashishdir. (I.2) tenglamadan boshqa ma'lumotlarni ishlatish zaruriyati $(pV)_{p \rightarrow 0}$ ning chegaraviy qiymatini tajribaviy aniqlash xatoligi bilan bog'liq. Bunday tajribalarning aniqligi uzluksiz ortib bormoqda. Bu esa o'lchanayotgan haroratlarning qiymatiga doimo aniqlik kiritib borishni talab qiladi. Reper haroratlari son qiymatlarining bunday o'zgaruvchanligini oldini olish uchun reper nuqtalardan birining qiymatini doimiy deb qabul qilishga qaror qilindi. Bunday nuqta sifatida suvning uchlamchi nuqtasi haroratidan foydalanildi. Gaz termometri bilan ishlash aniqligi ortib borishiga qarab boshqa barcha reper nuqtalari haroratlarning son qiymati uzluksiz o'zgartirilmoqda. 1968 yilda haroratlarning etalon nuqtalari sifatida vodorodning uchlamchi nuqtasidan boshlab oltinning suyuqlanish haroratigacha bo'lgan oraliqni o'z ichiga oluvchi o'n ikkita boshqa reper nuqtalaridan foydalanish tavsiya qilingan.

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

I. 2. Asosiy tushunchalar

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

Agar sistema barcha nuqtalarda bir jinsli bo'lsa, uni gomogen deyiladi, aks holda fazalar haqida so'z yuritiladi. Bir necha fazalardan tuzilgan sistema geterogen deyiladi. Sistemaning boshqa qismlaridan sirt chegarasi bilan ajratilgan gomogen sistemaning bir jinsli gomogen material qismlarning to'plami *faza* deyiladi. Sistemani ifodalovchi fizikaviy va kimyoviy xossalarning to'plami sistemaning holatidir. Termodinamik sistema holatning termodinamik parametrlari (T, P, V, C, U, S va boshqalar) bilan tavsiflanadi. Termodinamikaning asosiy qonunlarini tushunish va talqin qilishni ta'minlaydigan umumiy belgilariga qarab termodinamik parametrlar sinflarga birlashtirilgan. Son qiymati jihatdan doimiy kimyoviy tarkibli *sis*-temaning massasiga proporsional bo'lgan termodinamik parametrlar *ekstensiv parametrlar* deyiladi. Ekstensiv parametrlarga hajm (V), massa (m), elektr zaryadining miqdori (Z), ichki energiya (U), entropiya (S) va boshqalar misol bo'ladi. Son qiymati jihatidan sistemaning massasiga bog'liq bo'lmagan parametrlar *intensiv parametrlar* deyiladi. Intensiv parametrlarga bosim, harorat, elektr zaryadining potentsiali, solishtirma ekstensiv kattaliklar (moddaning birlik miqdori uchun olingan) hamda barcha umumlashgan kuchlar kiradi. Umumlashgan kuchlar va umumlashgan koordinatalar ham

termodinamik parametrlar bo'lib, mexanik kuch (yoki bosim), elektr potentsiali, kimyoviy potentsial va boshqalar umumlashgan kuchlarga va geometrik koordinata, hajm, zaryad, ma'lum komponentning massasi umumlashgan koordinatalarga kiradi. Termodinamik parametrlarning hattoki bittasining o'zgarishi bilan bog'liq bo'lgan sistemadagi har qanday o'zgarish *termodinamik jarayon* deyiladi. Agar parametrlarning o'zgarishi faqat boshlang'ich va oxirgi holatlargagina bog'liq bo'lib, jarayonning yo'liga bog'liq bo'lmasa, bunday parametr *holat funksiyasi* deyiladi.

Harorat – termometriyada aniqlanadigan obyekt, uni bevosita o'lchab bo'lmaydi, faqat issiqroq yoki sovuqroq jism haqida tushuncha hosil qilish mumkin. Harorat sistema zarrachalarining o'rtacha kinetik energiyasi hisoblanadi. U jism qanchalik isitilganligining o'lchovidir. U haroratga bog'liq boshqa fizikaviy parametrlarning son qiymati bo'yicha aniqlanadi. Bu esa, yuqorida ta'kidlaganimizdek, empirik harorat shkalalarini tuzishning asosi hisoblanadi.

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

Ish – bir sistemadan ikkinchi sistemaga energiya uzatishning yana bir turi bo'lib, bunda ish bajarilayotgan sistemaning ichki energiyasi kamayadi, ta'sir qilinayotgan sistemaning energiyasi esa bajarilgan ishga mos ravishda ortadi. Ish va issiqlik o'zaro ekviva-

lentdir. Issiqlikning o'lchov birligi *kaloriya* ishning o'lchov birligi *joul* deb qabul qilingan. $1\text{kal.} = 4,1875\text{ J}$ teng bo'lib, issiqlikning mexanik ekvivalenti deyiladi.

Ichki energiya—jism barcha zarrachalarining bir-biri bilan o'zaro ta'sirlashish potensial energiyasi va alohida zarrachalar harakatining kinetik energiyalari yig'indisidan iborat. Demak, molekullarning ilgarilanma va aylanma harakati energiyasi molekulaning tashkil qilgan atom va atom guruhlarining ichkimolekulyar tebranma harakati energiyasi, atomlardagi elektronlarning aylanish energiyasi, atom yadrolaridagi energiya, molekullararo o'zaro ta'sirlashish energiyasi va mikrozarachalarga tegishli boshqa turdagi energiyalardan iboratdir. Ichki energiya sistema energiyasining umumiy zaxirasi bo'lib, uning tarkibiga to'liq, bir butun sistemaning kinetik energiyasi va uni holatining potensial energiyasi kirmaydi. Jism ichki energiyasining absolyut qiymati ma'lum emas, uni to'g'ridan-to'g'ri o'lchab bo'lmaydi. Sistema energiyasini bir butunligicha bevosita o'lchaydigan usul yo'q. Ammo kimyoviy termodinamikani kimyoviy hodisalarni o'rganishga qo'llashda sistema bir holatdan ikkinchisiga o'tayotgandagi ichki energiyaning o'zgarishini bilish kifoyadir. Ish yoki har qanday ko'rinishdagi energiya intensivlik va ekstensivlik omillarining ko'paytmasi sifatida ifodalanadi.

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

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

Termodinamik sistema qandaydir boshlang'ich holatdan chiqib, qator o'zgarishlarga uchragandan so'ng yana avvalgi holatiga qay-

tadigan jarayon *aylanma* yoki *siklik jarayon* deyiladi. Bunday jarayonda har qanday holat parametrlarining o'zgarishi nolga teng. Jarayonning borishi sharoitlariga qarab izobarik, izotermik, izoxorik, adiabatik bo'lishi mumkin. Ularda mos ravishda bosim, harorat, hajm yoki entropiya o'zgarmas bo'ladi. Adiabatik sharoitda sistema tashqi muhit bilan issiqlik almashmasligi sababli termodinamikaning ikkinchi qonunidan entropiyaning o'zgarmas bo'lishi kelib chiqadi.

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

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

I. 3. Termodinamikaning matematik apparati

Sistemaning barcha termodinamik parametrlarini o'zaro bog'lab turuvchi birgina umumiy differensial tenglamadan kelib chiqadigan natijalar tahlili termodinamikaning matematik apparati yordamida

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

Sistemaning asosiy parametrlari bevosita tajribada aniqlanadigan parametrlardir. Bular bosim (birlik yuzaga ta'sir qiluvchi kuch), harorat (sistemadagi molekullar issiqlik harakati jadalligining o'lchovi) va molyar hajmlar hamda chin eritmalarda asosiy parametrlarga konsentratsiya ham kiradi. Qolgan parametrlar asosiy parametrlarning funksiyalari hisoblanadi. Sistemaning parametrlari holat tenglamalari orqali o'zaro bog'langan bo'lib, fizikaviy kimyoning asosiy vazifalaridan biri sistemaning holat tenglamalarini topishdan iboratdir. Ushbu muammo hal bo'lganda edi, har qan-

day sistemani termodinamik ifodalash masalasi yechilgan bo'lardi. Sistemaning holat tenglamasini keltirib chiqarish uchun uni tashkil qilgan zarrachalar orasidagi o'zaro ta'sir kuchlarini bilish shartdir. Hozircha holat tenglamasining aniq ko'rinishi faqat ideal gazlar uchun ma'lum (I.1). Agar holat tenglamasi ma'lum bo'lsa, individual moddaning xossalarini ifodalash uchun ikkita parametrning qiymatini bilish kifoya qiladi, uchinchisini holat tenglamasidan hisoblasa bo'ladi. Sistemaning parametrlari sistema ushbu holatga qanday yo'l bilan kelganiga bog'liq bo'lmaganligi sababli, ushbu kattaliklarning cheksiz kichik o'zgarishi dz to'liq differensialdir (qolgan ikkita parametrlarning cheksiz kichik o'zgarishlari bo'yicha). Ushbu xususiyat termodinamikaga to'liq differensiallar xossalariga asoslangan matematik apparatni beradi. To'liq differensiallarning keyingi mavzularda keng ishlatiladigan ayrim xossalarini ko'rib chiqamiz. Quyidagi

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

funksiya to'liq differensial bo'lsin. Unda

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

bo'ladi. (I. 4) dan

$$A = (\partial z/\partial x)_y \quad \text{va} \quad B = (\partial z/\partial y)_x$$

yoki

$$(\partial A/\partial y)_x = \partial^2 z/\partial x \partial y \quad \text{va} \quad (\partial B/\partial x)_y = \partial^2 z/\partial y \partial x.$$

Hosilaning qiymati differensiallash tartibiga bog'liq bo'lmaganligi sababli

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

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

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

yoki dy ga bo'lib yuborsak

$$(\partial z/\partial x)_y (\partial x/\partial y)_z + (\partial z/\partial y)_x = 0$$

bundan

$$-(\partial z/\partial y)_x = (\partial z/\partial x)_y (\partial x/\partial y)_z \text{ kelib chiqadi.}$$

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

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

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

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

ham ishlatiladi, ya'ni (I. 8) dagi integral jarayon borayotgan yo'lga bog'liq bo'lmasdan, sistemaning faqat boshlang'ich va oxirgi holatlari bilan belgilanadi. Buning aksini ham ko'rsatish oson. Agar integralning qiymati yo'lga bog'liq bo'lmasa, u holda integral ostidagi kattalik to'liq differensial bo'ladi. (I.8) tenglamadan $\oint dz = 0$ ekanligi kelib chiqadi, ya'ni to'liq differensialdan yopiq aylana bo'yicha olingan integral nolga tengdir. Barcha mana shu xossalari termodinamik sistemalarning parametrlariga tegishli bo'lib, kelgusi mavzularda qo'llaniladi.

I. 4. Ichki energiya va termodinamikaning birinchi qonuni

Ichki energiya, ish va issiqlik orasidagi o'zaro bog'lanish termodinamikaning birinchi qonuni asosida o'rnatiladi. Termodinamika birinchi qonunining bir necha ta'riflari bo'lib, ular o'zaro ekvivalent va bir-biridan kelib chiqadi. Agar ulardan birini boshlang'ich deb olsak, boshqalari uning xulosasi sifatida paydo bo'ladi.

Termodinamikaning birinchi qonuni energiyani saqlanish qonuni bilan bevosita bog'langan: har qanday izolyatsiyalangan sistemada energiya zaxirasi doimiydir. Ushbu ta'rifdan energiyani turli ko'rinishi bir-biriga qat'iy ekvivalent miqdorda ortishi kelib chiqadi. Termodinamikaning birinchi qonunini quyidagicha ta'rif-

lash ham mumkin: energiya sarf qilmasdan turib, ish bajara oladigan mashina yasab bo‘lmaydi. Texnika rivojlanishining boshlang‘ich davrida energiya sarflamasdan turib, foydali ish beradigan mashinani yaratish g‘oyasi paydo bo‘lgan edi. Hozir bunday mashina birinchi tur abadiy dvigatel, ya‘ni “*perpetuum mobile*” deb ataladi. Termodinamikaning ikkinchi qonuni bayon etilayotganda boshqa bir fantastik mashina—ikkinchi tur abadiy dvigatelni yaratib bo‘lmasligi haqida to‘xtab o‘tamiz.

Kimyoviy termodinamika uchun juda ham muhim bo‘lgan ta‘riflardan biri ichki energiya orqali ifodalanadi: ichki energiya holat funksiyasi bo‘lib, uning o‘zgarishi jarayonning yo‘liga bog‘liq bo‘lmasdan, sistemaning boshlang‘ich va oxirgi holatlarigagina bog‘liqdir. Sistema ichki energiyasining o‘zgarishi dU atrof muhit bilan issiqlik Q va ish W almashinish hisobiga sodir bo‘lishi mumkin. Agar sistema olgan issiqlikni va sistema bajargan ishni musbat desak, unda termodinamikaning birinchi qonunidan sistemaning tashqaridan olgan issiqligi ichki energiyaning o‘zgarishiga va sistema bajargan ishga sarflanadi. Termodinamika birinchi qonunini matematik nuqtai nazardan integral ko‘rinishda

$$Q = \Delta U + W \quad (I.9)$$

differensial ko‘rinishda

$$\delta Q = dU + \delta W \quad (I.10)$$

va faqat tashqi bosimga qarshi kengayish ishi bajarilayotgan xususiy hol uchun

$$\delta Q = dU + pdV \quad (I.11)$$

ko‘rinishlarda analitik ifodalash mumkin. (I.10) va (I.11) tenglamalarda dU sistema ichki energiyasining to‘liq differensialidir, to‘liq differensialning xossalari esa, holat funksiyasining xossalariiga mos keladi. Bunda funksiyaning o‘zgarishi faqat boshlang‘ich va oxirgi shartlarga bog‘liqligini va jarayonning yo‘liga bog‘liq emasligini ta‘kidlab o‘tamiz. Ichki energiyadan farqli, issiqlik va ish holat

funksiyalari emas, ular jarayonning yo‘liga bog‘liq, ammo ularning ayirmasi jarayonning yo‘liga bog‘liq emasligi yuqoridagi tenglamalardan kelib chiqadi.

I. 5. Holat tenglamalari va termik koeffitsiyentlar

Holat tenglamasi sistemaning termodinamik tenglamalari va uning fazalari bilan chambarchas bog‘langan. Ammo uni aniq ko‘rishda termodinamikaning asosiy tenglamalaridan chiqarib bo‘lmaydi. Holat tenglamasi tajriba yo‘li bilan yoki statistik fizika usullarida alohida molekulalarning tuzilishi va xossalarini ifodalovchi kattaliklar orqali keltirib chiqariladi. Eng sodda holat tenglamalari past bosimlardagi gazlar uchun topilgan: Klapeyron-Mendeleyev, Van-der-Vaals, Bertlo va boshqa tenglamalardir. Vaqt o‘tishi bilan massasi va tarkibi doimiy va bir jinsli eng sodda sistemaning holatini aniqlash uchun uchta mustaqil o‘zgaruvchidan ikkitasini bilish kifoya. Murakkabroq sistemalarda mustaqil o‘zgaruvchilarga konsentratsiya, elektr zaryadi, elektrostatik potensial, magnit maydonining kuchlanganligi va boshqalar kirishi mumkin.

Eng sodda sistemaning p, V, T o‘zgaruvchilarini bog‘lab turuvchi holat tenglamasining mavjudligiga asoslanib, holat parametrlarining xususiy xossalari orasidagi munosabatlarni topamiz. Holat tenglamasining umumiy ko‘rinishi qo‘yidagicha bo‘ladi:

$$f(p, V, T) = 0 \quad (I.12)$$

Ushbu tenglamani hajmga nisbatan yozsak:

$$V = f_1(p, T) \quad (I.13)$$

Ikkita o‘zgaruvchining to‘liq differensialini topamiz:

$$dV = (\partial V / \partial p)_T dp + (\partial V / \partial T)_p dT \quad (I.14)$$

$V = const$ shartini kiritamiz ($dV = 0$):

$$(\partial V / \partial p)_T dp + (\partial V / \partial T)_p dT = 0 \quad (I.15)$$

(I.15) ni dT ga bo'lamiz:

$$(\partial V/\partial p)_T \cdot (\partial p/\partial T)_V + (\partial V/\partial T)_p = 0 \quad (I.16)$$

(I.16) ni quyidagi ko'rinishga keltiramiz:

$$(\partial V/\partial p)_T \cdot (\partial p/\partial T)_V = -(\partial V/\partial T)_p \quad (I.17)$$

(I.17)ning ikkala tarafini $(\partial T/\partial V)_p$ ga ko'paytiramiz va quyidagini olamiz:

$$(\partial V/\partial p)_T \cdot (\partial p/\partial T)_V \cdot (\partial T/\partial V)_p = -1 \quad (I.18)$$

(I.18) tenglama umumiy xususiyatga ega. Xuddi shunday ifodalar o'zaro funksional bog'langan xohlagan uchta o'zgaruvchiga ham olinishi mumkin. (I.18) tenglama ideal gaz holat tenglamasining differensial ko'rinishi bo'lib, unga kiruvchi xususiy hosilalar fazalarning ma'lum muhim xossalari bilan bog'langan. Masalan, jismning termik kengayish koeffitsiyenti α xususiy hosilalar bilan quyidagicha bog'langan:

$$\alpha \equiv (\partial V/\partial T)_p \cdot 1/V_0 \quad (I.19)$$

bu yerda: V_0 —standart T_0 haroratdagi (odatda $0^\circ C$) fazaning hajmi.

Bosimning ortish β (yoki gazning elastiklik koeffitsiyenti) va izotermik siqilish γ koeffitsiyenti bilan xususiy hosilalar o'rtasida quyidagicha bog'liqlik mavjud:

$$\beta \equiv (\partial p/\partial T)_V \cdot 1/p_0 \quad (I.20)$$

$$\gamma \equiv -(\partial V/\partial p)_T \cdot 1/V_0 \quad (I.21)$$

bu yerda: p_0 —standart bosim (odatda 1 atm);

V_0 —berilgan harorat va p_0 bo'lgandagi jismning hajmi.

(I.19-I.21) tenglamalardan (I.18) tenglamaga xususiy hosilalarining qiymatlarini qo'ysak, α , β va γ termik koeffitsiyentlar orasidagi o'zaro munosabatni keltirib chiqaramiz:

$$\beta p_0 \gamma V_0 / \alpha V_0 = 1 \quad (I.22)$$

V_0 va V_0 kattaliklar qattiq jism va suyuqliklar uchun oddiy haroratlarda yaqin, shu sababli qisqartirilishi mumkin va $p_0 = 1$ da

$$\beta\gamma / \alpha = 1 \quad (I.23)$$

tenglama kelib chiqadi. (I.23) tenglama termik koeffitsiyentlar orasidagi munosabatni ko'rsatadi va ularning ikkitasi tajribada topilsa (odatda α va β), uchinchisini ushbu tenglamadan hisoblasa bo'ladi.

Termik koeffitsiyentlarni bilish ideal gaz qonunlarini va absolyut haroratning kelib chiqishini tushunishga yordam beradi. Masalan, termik kengayish koeffitsiyentini holat tenglamasidan va Sharl-Gey-Lyussakning qonuni $V=V_0(1+\alpha t)$ tenglamasidan aniqlash bir xil natijaga olib keladi.

I. 6. Termodinamikaning birinchi qonuni va kalorik koeffitsiyentlar

Sistemaning holatini aniqlash va termodinamikaning birinchi qonunini (I.9–I.11) tenglamalardagidan boshqacharoq ko'rinishda analitik ifodalash uchun kalorik koeffitsiyentlardan foydalaniladi. Ichki energiya holat funksiyasi bo'lib, sistemaning mustaqil o'zgaruvchilarining (holat parametrlarining) funksiyasidir. Eng sodda sistemalarda u quyidagicha yoziladi:

$$U = f(V, T) \quad (I.24)$$

$$dU = (\partial U / \partial V)_T dV + (\partial U / \partial T)_V dT \quad (I.25)$$

(I.25) tenglamadan dU ning qiymatini $dU = \delta Q - \delta W$ ga qo'ysak:

$$\delta Q = (\partial U / \partial V)_T dV + (\partial U / \partial T)_V dT + \delta W \quad (I.26)$$

Agar faqat kengayish ishi bajarilsa $\delta W = p dV$:

$$\delta Q = [(\partial U / \partial V)_T + p] dV + (\partial U / \partial T)_V dT \quad (I.27)$$

Mustaqil o'zgaruvchilar differensial oldidagi koeffitsiyentlarni l va C_V lar bilan belgilasak:

$$\delta Q = l dV + C_V dT \quad (I.28)$$

(I.27) va (I.28) dan:

$$(\partial Q/\partial V)_T = l = (\partial U/\partial V)_T + p; (\partial Q/\partial T)_V = (\partial U/\partial T)_V = C_V \quad (I.29)$$

$(\partial Q/\partial V)_T$ va $(\partial Q/\partial T)_V$ qandaydir funksiyaning hosilalarini ifodalamaydi (issiqlik holat funksiyasi emas). $(\partial Q/\partial V)_T$ jismning izotermik kengayish issiqligidir (ayrim hollarda yashirin issiqlik, masalan, yashirin suyuqlanish issiqligi, deyiladi). Shu sababli l ni kengayishning yashirin issiqligi deyiladi. Ushbu atama teplorod zamonining qoldig'idir, undan foydalanish kerak emas. l kalorik koeffitsiyent bo'lib, o'zgarmas haroratda sistemaning hajmini bir birlik o'zgartirish uchun sarf bo'lgan issiqlik miqdorini ko'rsatadi. Ushbu kattalik tashqi bosim va $(\partial U/\partial V)_T$ yig'indidan iborat. $(\partial U/\partial V)_T$ molekularning o'zaro tortilishini ko'rsatadi va ichki bosim deb atalishi mumkin. U real gazlar uchun kichik va suyuqlik, qattiq jismlar uchun juda kattadir.

(I.29) va (I.25) tenglamalardan

$$dU = (l-p)dV + C_V dT \quad (I.30)$$

kelib chiqadi. Bu yerda: $(\partial U/\partial V)_T = l-p$ ichki bosim (Joul qonuni bo'yicha ideal gazlar uchun nolga teng) hisoblanadi.

Mustaqil o'zgaruvchilar sifatida p va T yoki V va p ni tanlab, ichki energiyani shu juft o'zgaruvchilarning funksiyasi hisoblab, xuddi yuqorida ko'rsatilgandek

$$\delta Q = hdp + C_p dT \quad (I.31)$$

$$\delta Q = \chi dV + \lambda dp \quad (I.32)$$

ni olamiz, bu yerda: h , C_p , χ , λ ichki energiyaning hosilalari bilan (I.29) ga nisbatan murakkabroq bog'langan $C_p = (\partial Q/\partial T)_p$ – o'zgarmas bosimdagi issiqlik sig'imi; h – o'zgarmas haroratda sistemaning bosimini bir birlik o'zgartirish uchun kerak bo'lgan issiqlik miqdori bo'lib yuqori manfiy qiymatlarni qabul qiladi.

l , h , C_V , C_p , χ , λ kalorik koeffitsiyentlar deyiladi. Ular mustaqil ravishda fizik ma'noga ega bo'lgan holda termodinamik xulosalar va hisoblarda juda foydalidir.

$$\text{Shunday qilib, } \delta Q = l dV + C_V dT = h dp + C_p dT \quad (I.33)$$

(I.33) dan kalorik koeffitsiyentlar oʻrtasida bogʻliqlik oʻrnatish mumkin. Haqiqatdan, p va T mustaqil oʻzgaruvchilarda:

$$dV = (\partial V/\partial p)_T dp + (\partial V/\partial T)_p dT \quad (I.34)$$

(I.34) dagi dV ning qiymatini (I.33) ga qoʻysak,

$$l(\partial V/\partial p)_T dp + l(\partial V/\partial T)_p dT + C_v dT = hdp + C_p dT \quad (I.35)$$

va

$$l(\partial V/\partial p)_T dp + [C_v + l(\partial V/\partial T)_p] dT = hdp + C_p dT \quad (I.36)$$

Bundan

$$l(\partial V/\partial p)_T = h; \quad C_p = C_v + l(\partial V/\partial T)_p; \quad (I.37)$$

yoki l oʻrniga (I.29) ni qoʻysak,

$$C_p = C_v + [(\partial U/\partial V)_p + p](\partial V/\partial T)_p \quad (I.38)$$

(I.37) tenglamadan

$$C_p - C_v = l(\partial V/\partial T)_p \quad (I.39)$$

hosil boʻladi. Ushbu tenglama tajribada aniqlanuvchi C_p ning qiymatlaridan suyuq va qattiq jismlarning C_v qiymatini hisoblash uchun foydalidir. (I.37) tenglamadagi munosabat termodinamik tadqiqotlarda koʻp qoʻllaniluvchi koeffitsiyentlarni solishtirish usulida keltirib chiqarilgan.

I.7. Termik va kalorik koeffitsiyentlar orasidagi bogʻliqlik

Termodinamikaning 1-va 2-qonunlarining birlashgan tenglamalarini qoʻllash dU va dS kattaliklarning toʻliq differensial ekanligiga asoslangan. Bu moddalarning xossalari tavsiflovchi turli kattaliklar orasida oʻzaro bogʻliqlikni topishga yordam beradi. Termik va kalorik koeffitsiyentlar oʻrtasidagi bogʻliqlikni koʻrib chiqamiz.

Mustaqil oʻzgaruvchilar deb V va T ni qabul qilamiz

$$\text{Unda} \quad \delta Q = l dV + C_v dT \quad (I.40)$$

bu yerda: l va C_v – kalorik koeffitsiyentlar; $l = (\partial Q/\partial V)_T$ – izotermik

kengayish issiqligi; $C_v = (\partial Q / \partial T)_v$ – o‘zgarmas hajmdagi issiqlik sig‘imi. Ushbu qiymatni termodinamikaning 1- va 2-qonunlarining tenglamalariga qo‘ysak,

$$dU = \delta Q - p dV = C_v dT + (l-p) dV \quad (1.41)$$

va

$$dS = \delta Q / T = l dV / T + C_v dT / T \quad (1.42)$$

dU va dS ning to‘liq differensialligini hisobga olib, quyidagicha yozish mumkin (xususiyl hosilalarning yig‘indisi to‘liq differensialni beradi, ularning o‘rnini almashtirish mumkin).

(1.41) dan:

$$(\partial C_v / \partial V)_T = \partial(l-p)_v / \partial T = (\partial l / \partial T)_v - (\partial p / \partial T)_v \quad (1.43)$$

(1.42) dan:

$$(\partial / \partial T)(l/T)_v = \partial(C_v / T)_T / \partial V$$

yoki

$$[T(\partial l / \partial T)_v - l] / T = (\partial C_v / \partial V)_T \quad (1.44)$$

bundan:

$$(\partial C_v / \partial V)_T = (\partial l / \partial T)_v - l / T \quad (1.45)$$

(1.43) dan (1.45) ga $(\partial C_v / \partial V)_T$ ning qiymatini qo‘yamiz:

$$(\partial l / \partial T)_v - (\partial p / \partial T)_v = (\partial l / \partial T)_v - l / T \quad (1.46)$$

bundan:

$$l = T(\partial p / \partial T)_v \quad (1.47)$$

yoki

$$\beta = (l/p_0)(\partial p / \partial T)_v; \quad l = \beta p T.$$

Ideal gaz uchun $(\partial p / \partial T)_v = R/V$ bo‘lgani bois (1.47) dan:

$$l = RT/V = p \quad (1.48)$$

(1.48) va (1.40) tenglama quyidagi ko‘rinishni oladi:

$$\delta Q = p dV + C_v dT \quad (1.49)$$

(1.46) tenglamani differensiallaymiz:

$$(\partial l / \partial T)_v = (\partial p / \partial T)_v + T(\partial^2 p / \partial T^2)_v \quad (1.50)$$

(I.50) va (I.45) tenglama bilan solishtiramiz:

$$(\partial C_v / \partial V)_T = T(\partial^2 p / \partial T^2)_v \quad (I.51)$$

(I.51) tenglama C_v ning hajmga bog'liqligini ifodalaydi.

Uni ideal gaz uchun qo'llab, $p = RT/V$; $(\partial p / \partial T)_v = R/V$ va $(\partial^2 p / \partial T^2)_v = 0$, bundan $(\partial C_v / \partial V)_T = 0$ ekanligi, ya'ni ideal gazning issiqlik sig'imi hajmga bog'liq emasligi kelib chiqadi.

Mustaqil o'zgaruvchilar p va T bo'lganda,

$$\delta Q = hdp + C_p dT \quad (I.52)$$

va

$$dS = hdp/T + C_p dT/T \quad (I.53)$$

bundan

$$\partial(h/T)_p / \partial T = 1/T \cdot (\partial C_p / \partial p)_T \quad (I.54)$$

yoki

$$(\partial h / \partial T)_p - h/T = (\partial C_p / \partial p)_T \quad (I.55)$$

hosil bo'ladi.

Birinchi qonunga binoan $h = l(\partial V / \partial p)_T$ ekanligin etiborga olib, (I.46) va (I.47) tenglamalarni hisobga olsak,

$$h = T(\partial p / \partial T)_v (\partial V / \partial p)_T \quad (I.56)$$

Ammo

$$(\partial p / \partial T)_v (\partial V / \partial p)_T (\partial T / \partial V)_p = -1,$$

undan

$$(\partial p / \partial T)_v (\partial V / \partial p)_T = -(\partial V / \partial T)_p$$

va

$$h = T(\partial V / \partial T)_p = -\alpha VT \quad (I.57)$$

Ideal gaz uchun $(\partial V / \partial T)_p = \partial / \partial T (RT/p) = R/p$, shuning uchun $h = -RT/p = -V$ va $\delta Q = C_p dT - V dp$. (I.57) tenglamani T bo'yicha differensiallaymiz:

$$(\partial h / \partial T)_p = -T(\partial^2 V / \partial T^2)_p - (\partial V / \partial T)_p$$

U holda (I.55) tenglamadan foydalanib,

$$(\partial C_p / \partial p)_T = -T(\partial^2 V / \partial T^2)_p \quad (I.58)$$

ni olamiz.

Ideal gaz uchun $(\partial^2 V / \partial T^2)_p = 0$ va $(\partial C_p / \partial p)_T = 0$, ya'ni ideal gazning C_p si bosimga bog'liq emas.

Xuddi shunday mustaqil o'zgaruvchilar sifatida sistemaning boshqa 2 ta parametrini olib (masalan, V va p), barcha kalorik va termik koeffitsiyentlar orasida o'zaro bog'lanishni topish mumkin.

1.8. Ideal gazning turli jarayonlardagi kengayish ishi, jarayon issiqligi va ichki energiyaning o'zgarishi

Izobarik jarayon uchun:

$$W_p = p\Delta V = nR(T_2 - T_1) \quad (1.59)$$

$$Q_p = nC_p(T_2 - T_1) = \Delta H \quad (1.60)$$

$$\Delta U = nC_v(T_2 - T_1) \quad (1.61)$$

O'zgarmas bosimda sistemaga berilgan issiqlik sistemaning ichki energiyasini o'zgartiradi va ish bajaradi:

$$\delta Q_p = dU + pdV \quad (1.62)$$

$$dU = C_v dT \quad (1.63)$$

$$\delta Q_p = C_v dT + pdV \quad (1.64)$$

Izotermik jarayon uchun:

$$W_T = nRT \ln(V_2/V_1) = nRT \ln(p_1/p_2) \quad (1.65)$$

$$Q_T = W_T; \quad (1.66)$$

$$\Delta U = 0 \quad (1.67)$$

Adiabatik jarayon uchun:

$$W_s = -\Delta U \quad (1.68)$$

$$\Delta U = nC_v(T_2 - T_1) \quad (1.69)$$

$$Q_s = 0 \quad (1.70)$$

$$W_s = nC_v(T_1 - T_2) \quad (1.71)$$

Izoxorik jarayonda kengayish ishi bajarilmaydi:

$$W_v = 0 \quad (1.72)$$

Ideal gazning ichki energiyasi faqat haroratning funksiyasidir. Joul qonuni bo'yicha

$$(\partial U/\partial V)_T = (\partial U/\partial p)_T = 0; \quad U_T = \text{const} \quad (I.73)$$

Ichki energiyaning o'zgarishi izobarik va izoxorik jarayonlarda bir xil bo'ladi:

$$\Delta U = nC_V(T_2 - T_1) \quad (I.74)$$

Jarayon issiqligi ichki energiyaning o'zgarishiga teng bo'ladi:

$$Q_V = \Delta U = nC_V(T_2 - T_1) \quad (I.75)$$

I.9. Puasson tenglamalari

Ideal gazning adiabata tenglamasini chiqarish uchun $\delta Q = pdV + C_V dT$ dan $\delta Q = 0$ bo'lganligi sababli, $-nC_V dT = pdV$ tenglamadan:

$$pdV + C_V dT = 0 \quad (I.76)$$

(I.76) ga $p = RT/V$ qo'yib, T ga bo'lsak, $(RdV/V) + C_V dT/T = 0$ va $R = C_p - C_V$ bo'lgani uchun

$$(C_p - C_V)dV/V + C_V dT/T = 0 \quad (I.77)$$

(I.77) ni C_V ga bo'lib, $C_p/C_V = \gamma$ deb belgilaymiz:

$$(\gamma - 1)dV/V + dT/T = 0 \quad (I.78)$$

(I.78) ni integrallasak,

$$\ln V^{\gamma-1} + \ln T = \text{const}$$

yoki

$$TV^{\gamma-1} = \text{const} \quad (I.79)$$

hosil bo'ladi.

Xuddi shu yo'l bilan

$$Tp^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{const} \quad (I.80)$$

tenglamasini chiqaramiz. (I.79) ni (I.80) ga bo'lsak,

$$pV^\gamma = \text{const} \quad (I.81)$$

ni olamiz. (I.79), (I.80) va (I.81) tenglamalar *Puasson tenglamalari* deyiladi.

I.10. Issiqlik sig'imi va uning haroratga bog'liqligi

Termokimyoviy va termodinamik hisoblarda gazsimon, qattiq va suyuq jismlarning issiqlik sig'imlaridan foydalaniladi. Bir birlik moddani IK ga isitish uchun zarur bo'lgan issiqlik miqdori *issiqlik sig'imi* deyiladi. Solishtirma va molyar issiqlik sig'imlari bor. Fizik-kimyoviy va termodinamik hisoblarda molyar issiqlik sig'imlaridan foydalaniladi. Gazsimon moddalar uchun o'zgarmas hajmdagi C_v va o'zgarmas bosimdagi C_p issiqlik sig'imlari farqlanadi.

Dyulong va Pti qonuni kristall oddiy moddalarning (metallar-ning) issiqlik sig'imi C_p bir xil va taxminan $\sim 6,4$ kall/(g.atom.grad) ga tengligini ko'rsatadi. Ammo Dyulong va Pti qonuni taxminiydir. Bundan tashqari, Dyulong va Pti bo'yicha issiqlik sig'imi haroratga bog'liq emas. Ushbu qonun faqat yuqori haroratlardagina to'g'ri natijalarga olib keladi. Harorat pasayganda, ayniqsa absolyut nol yaqinida, kristall moddalarning issiqlik sig'imi C_v keskin kamayadi. Juda kichik haroratlarda kinetik nazariyaning xulosalaridan foydalanib bo'lmaydi. Ushbu natijalarni kvant nazariyasi asosidagina tushuntirish mumkin. 1907- yilda Eynshteyn kvant nazariyasini qattiq jismlarning issiqlik sig'imlarini hisoblash uchun qo'llagan. Keyinchalik Debay uni rivojlantirgan va tajriba bilan juda yaqin natijalarni olgan. Eynshteyn va Debay formulalaridan turli qattiq moddalar uchun C_v ni yetarli aniqlikda hisoblash mumkin. C_v ning qiymatlaridan empirik tenglamalar yordamida C_p ni topish mumkin (masalan, $C_p = C_v + \alpha T^{3/2}$ tenglamadan).

Suyuqliklar uchun issiqlik sig'imi nazariyasi hozircha yaratilmagan bo'lib, faqat ayrim qonuniyatlar mavjud. Suyuqliklarning issiqlik sig'imlari qattiq moddalarnikidan yuqori. Suyuqliklar kichik haroratlar oralig'ida mavjud bo'lganligi sababli ularni issiqlik sig'imlarining haroratga bog'liqligini hisobga olmasa ham bo'ladi (juda ham aniq bo'lmagan hisoblarda).

Chin va o'rtacha issiqlik sig'imlari mavjud.

1 mol moddaga berilishi kerak bo'lgan cheksiz kichik issiqlik miqdorini haroratning cheksiz kichik ortishiga nisbati *chin molyar issiqlik sig'imi* deyiladi:

$$C = \delta Q/dT, \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K}) \quad (1.82)$$

1 mol moddaga berilgan ma'lum miqdordagi issiqlikni T_2-T_1 haroratlarning farqiga nisbati T_1 dan T_2 gacha bo'lgan haroratlarda o'rtacha molyar issiqlik sig'imi \bar{C} deyiladi:

$$\bar{C} = Q/T_2-T_1 \quad (1.83)$$

O'zgarmas hajmda jismga uzatilgan issiqlik miqdori uni ichki energiyasining ortishiga teng:

$$Q_v = \Delta U \quad (1.84)$$

O'zgarmas bosimda jismga uzatilgan issiqlik miqdori uning entalpiyasi ortishiga teng:

$$Q_p = \Delta H \quad (1.85)$$

Bundan o'zgarmas hajm va bosimda chin molyar issiqlik sig'imi uchun:

$$C_v = (\partial U/\partial T)_v; C_p = (\partial H/\partial T)_p \quad (1.86)$$

kelib chiqadi.

Agar hajm va bosimning o'zgarmasligi ko'rsatilgan bo'lsa, harorat bo'yicha xususiy hosilani to'liq differensial bilan almashtirsa bo'ladi va *n mоль* modda uchun:

$$V = \text{const da:} \quad dQ_v = dU = nC_v dT \quad (1.87)$$

$$p = \text{const da:} \quad dQ_p = dH = nC_p dT \quad (1.88)$$

deb yozish mumkin. Yoki integral ko'rinishda:

$$Q_v = \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \quad Q_p = \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (1.89)$$

Agar ko'rilayotgan haroratlar oralig'ida issiqlik sig'imini o'zgarimas deb (taqriban) hisoblasak,

$$Q_v = \Delta U = nC_v(T_2 - T_1); \quad Q_p = \Delta H = nC_p(T_2 - T_1) \quad (I.90)$$

Hisob-kitoblarda C_p ni tajribada aniqlangan C_v ning qiymatlarini bo'yicha va aksincha, topiladi. Buning uchun ($C_p - C_v$) issiqlik sig'imlarining farqini bilish kerak.

Buning uchun $H = U + pV$ tenglamadan harorat bo'yicha ($p = const$) da xususiy hosila olamiz (1 mol modda uchun):

$$(\partial H / \partial T)_p = (\partial U / \partial T)_p + p(\partial V / \partial T)_p \quad (I.91)$$

kelib chiqadi.

Yuqoridagi $C_v = (\partial U / \partial T)_v$; $C_p = (\partial H / \partial T)_p$ tenglamalardan

$$C_p - C_v = (\partial H / \partial T)_p - (\partial U / \partial T)_v \quad (I.92)$$

hosil qilamiz va (I.91) qiymatni (I.92) ga qo'ysak:

$$C_p - C_v = (\partial U / \partial T)_p - (\partial U / \partial T)_v + p(\partial V / \partial T)_p \quad (I.93)$$

hosil bo'ladi.

Qattiq va suyuq moddalar uchun $C_p - C_v$ farq kichik, chunki ularning hajmlari harorat ta'sirida deyarli o'zgarmaydi.

Gazlar uchun $C_p - C_v$ farq katta va uni hisobga olish kerak. Ideal gazning ichki energiyasi hajm va bosimga bog'liq emas. Shuning uchun (I.93) tenglamaning o'ng tarafidagi 1- va 2-xadlar orasidagi farq nolga teng.

1 mol ideal gazning holat tenglamasini T bo'yicha differensiallasak,

$$\bullet \quad (\partial V / \partial T)_p = R \quad (I.94)$$

kelib chiqadi.

Ushbu (I.94) tenglamani (I.93) ga qo'yib, ideal gaz uchun $C_p - C_v = R = 8,314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ ni hosil qilamiz.

Termodinamik hisoblarda reaksiyada qatnashayotgan moddalarning issiqlik sig'imini va uning haroratga bog'liqligini bilish kerak. Turli haroratlar uchun issiqlik sig'imi tajribada aniqlanadi yoki nazariy hisoblanadi.

Issiqlik sig'iminin turli haroratlardagi tajribaviy qiymati quyidagi empirik darajali qatorlar bilan ifodalanadi (interpolyasion tenglamalar):

$$C_p = a + \epsilon T + c/T^2 \quad (1.95)$$

yoki
$$C_p = a + \epsilon T + cT^2 + dT^3 \quad (1.96)$$

bu yerda: a, ϵ, c, d – empirik konstantalar.

I. 11. Gaz va qattiq jismlar issiqlik sig'iminin molekular harakati bilan bog'liqligi

Ideal gazning o'zgarish hajmdagi molyar issiqlik sig'imini quyidagicha ifodalash mumkin:

$$C_v = C_{il.} + C_{ayl.} + C_{tebr.} + C_{el.o'nsh} \quad (1.97)$$

bu yerda: $C_{il.}$ – molekularning ilgarilanma harakati bilan bog'liq bo'lgan gazning issiqlik sig'imi; $C_{ayl.}$ – molekularning aylanma harakati bilan bog'liq issiqlik sig'imi; $C_{tebr.}$ – molekular-dagi atomlarning tebranma harakati bilan bog'liq issiqlik sig'imi; $C_{el.o'nsh}$ – molekularlardagi elektronlarning o'tishi bilan bog'liq issiqlik sig'imi.

Elektronlarning yuqoriroq energiyali pog'onaga o'tishi nisbatan yuqori haroratlarda sodir bo'ladi ($2000K$ dan katta). Bunday haroratlar bilan amalda duch kelmaganligimiz sababli (1.97) dagi oxirgi qo'shiluvchini e'tiborga olmasak bo'ladi. Molekulyar-kinetik nazariyaga binoan 1 mol gaz uchun 1 ta erkinlik darajasiga to'g'ri keladigan issiqlik sig'imi $\frac{1}{2} R$ ga teng. Molekulyar kinetik nazariyada erkinlik darajasi deb, molekulaning murakkab harakatidagi alohida ajratib qarash mumkin bo'lgan mustaqil harakat turlarining soni tushiniladi. Gazlarning molekulari 3 ta ilgarilanma erkinlik darajasiga (3 ta perpendikulyar yo'nalishlardagi koordinata o'qlari) ega. Shuning uchun gazning molyar issiqlik sig'imi $\frac{2}{3} R$ ga teng

(ilgarilanma harakat uchun). Chiziqli bo‘lmagan ko‘p atomli molekular 3 ta ilgarilanma erkinlik darajasidan tashqari 3 ta aylanma erkinlik darajasiga ega. Shuning uchun ko‘p atomli chiziqli bo‘lmagan molekullardan iborat gazning molyar issiqlik sig‘imi $\frac{6}{2}R$ ga teng. 2 atomli va 3 atomli chiziqli molekular 2 ta aylanma erkinlik darajasiga ega, chunki atomlarning markazidan o‘tuvchi o‘qning atrofidagi molekulaning inersiya momenti juda kichik va uni hisobga olmasa ham bo‘ladi. Shuning uchun chiziqli molekullardan iborat aylanma harakat bilan bog‘liq gazning issiqlik sig‘imi R ga teng.

Shunday qilib, chiziqli bo‘lmagan molekullarning molyar issiqlik sig‘imi

$$C_V = 3R + C_{tebr}, \quad (I.98)$$

va chiziqli molekular uchun

$$C_V = \frac{5}{2}R + C_{tebr}. \quad (I.99)$$

bo‘ladi.

Molekuladagi atomlarning tebranma harakati bilan bog‘liq bo‘lgan gazning issiqlik sig‘imi C_{tebr} kvant mexanika qonunlariga bo‘y-sinadi va energiyaning erkinlik darajalari bo‘yicha teng taqsimlanish qonuniga bo‘ysinmaydi (juda kichik haroratda molekulaning aylanma harakati ham molekulyar-kinetik nazariyaga bo‘ysinmaydi).

Gazning C_{tebr} bilan bog‘liq issiqlik sig‘imi Eynshteyn keltirib chiqargan tenglama yordamida hisoblanadi (ushbu mavzu kvant mexanikada batafsil yoritiladi).

I. 12. Entalpiya

Faqat kengayish ishi bajariladigan jarayonlar uchun termodinamikaning 1-qonunidan:

$$\delta Q = dU + pdV \quad (I.100)$$

$V = const$ da (I.100) ni integrallasak,

$$Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U \quad (I.101)$$

$p = \text{const}$ da (I.100) ni integrallab, o'zgartirish kiritsak,

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) \text{ yoki } Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \quad (I.102)$$

Qavs ichidagi ifodani H bilan belgilasak,

$$H \equiv U + pV \quad (I.103)$$

Ushbu funksiya *entalpiya* deyiladi. Uni ko'pincha *issiqlik saqlami* deb ham atashadi. Ammo ushbu atama unchalik to'g'ri emas, chunki absolyut nolda ham $H_0 > 0$, ammo issiqlik yutilmaydi va chiqarilmaydi. Entalpiya ichki energiya kabi holat funksiyasidir (chunki pV ham holat funksiyasi). (I.102) va (I.103) dan:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (I.104)$$

Shunday qilib, izobar jarayonning issiqligi sistema entalpiyasining o'zgarishiga teng. Issiqlikning juda kichik o'zgarishlari (izoxor va izobar jarayonlar) uchun:

$$\delta Q_v = dU \quad \text{ba} \quad \delta Q_p = dH \quad (I.105)$$

(I.101) va (I.104) tenglamalardan jarayonning issiqligi holat funksiyasi xossasiga ega bo'lib qoladi, ya'ni u jarayonning yo'liga bog'liq bo'lmasdan sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatlariga bog'liq bo'ladi.

H funksiyasining to'liq differensialini topish uchun (I.103) tenglamani differensiallaymiz:

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad (I.106)$$

dU ning o'rniga (I.100) tenglamadan, so'ngra δQ ning o'rniga $\delta Q = hdp + C_p dT$ tenglamadan qiymatlarini qo'yib ushbuni olamiz:

$$dH = \delta Q + Vdp = hdp + C_p dT + Vdp = (h + V)dp + C_p dT \quad (I.107)$$

Agar bosim o'zgarmas bo'lsa, funksiyaning to'liq differensialni quyidagiga teng bo'ladi:

$$dH = C_p dT \quad (I.108)$$

Entalpiyaning o'zgarishi ko'pincha oson o'lchanishi mumkin, shuning uchun ushbu funksiya termodinamik tadqiqotlarda ko'p

qoʻllaniladi. Termodinamikaning tenglamalaridan foydalanib, entalpiyaning absolyut qiymatini hisoblab boʻlmaydi, chunki u oʻz ichida ichki energiyaning absolyut qiymatini saqlaydi.

I. 13. Gess qonuni

Gess qonuni termodinamika 1-qonunining matematik ifodasi boʻlib, termokimyoning nazariy asosini tashkil qiladi. Gess qonunining quyidagi taʼriflari bor:

-kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti (ichki energiya oʻzgarishi) dastlabki va oxirgi moddalar holati bilan tarkibiga bogʻliq boʻlib, reaksiya olib borilgan yoʻlga bogʻliq emas;

-har qanday yopiq jarayon uchun (sistema dastlabki holatga qaytadigan) izoxorik yoki izobarik jarayonlarda chiqarilgan yoki yutilgan issiqlikning algebraik yigʻindisi har doim nolga teng.

Yopiq siklik sistemalarda holat funksiyalari oʻzgarmaganligidan

$$\oint dU = 0 ; \quad \oint dH = 0 \quad (I.109)$$

yuqoridagi taʼriflar kelib chiqadi.

Termokimyoviy tadqiqotlarda termodinamikaning 1-qonunini turli fizik-kimyoviy jarayonlarning (kimyoviy reaksiyalar, fazaviy oʻtishlar, kristallanish jarayonlari, erish, boʻkish, hoʻllanish va boshqa) issiqlik effektlarini hisoblashga tatbiq qilinishi koʻrib chiqiladi.

Izoxorik va izobarik jarayonlardagi reaksiya issiqligi *reaksiyaning issiqlik effekti deyiladi* (ushbu jarayonlarda faqat kengayish ishi bajarilishi mumkin). Endotermik reaksiya issiqlik yutilishi bilan boradi va musbat boʻladi. Ekzotermik reaksiya issiqlik chiqishi bilan boradi va manfiy deb qabul qilingan.

(I.103) tenglamadan $p = const$ da

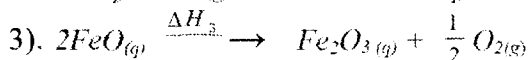
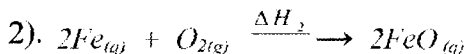
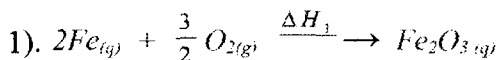
$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad \text{ba} \quad W = \Delta nRT \quad (I.110)$$

tenglamadan:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \quad (I.111)$$

Agar reaksiya kondensirlangan (suyuq va qattiq) fazalarda borayotgan bo'lsa, ΔH va ΔU lar orasidagi farqni hisobga olmasa bo'ladi, chunki hajm o'zgarishi deyarli kuzatilmaydi.

Termokimyoviy tenglamalarni yozayotganda reagentlarning ag-regat holati va reaksiyaning issiqlik effekti ko'rsatiladi:



$$\Delta H_1 = -821 \text{ kJ}; \Delta H_2 = -527 \text{ kJ}; \Delta H_3 = -294 \text{ kJ}.$$

Gess qonuni bo'yicha ikkita reaksiyaning issiqlik effekti ma'lum bo'lsa, uchinchisini aniqlash mumkin:

1-yo'l bo'yicha borayotgan reaksiyaning issiqlik effekti 2-yo'l-dan borayotgan 2 ta reaksiya issiqlik effektlarining yig'indisiga teng.

Gess qonunidan quyidagi xulosalar kelib chiqadi.

– *Lavuaзыe-Laplas qonuni*. Kimyoviy birikmaning parchalanish issiqlik effekti ΔH_{21} uning hosil bo'lish issiqlik effekti ΔH_{12} ga absolyut son jihatidan teng bo'lib, ishora unga qarama-qarshi qiymatga egadir. Yopiq jarayon bo'lgani uchun (1-2-1), Gess qonuni bo'yicha:

$$\Delta H = \Delta H_{12} + \Delta H_{21} = 0$$

bundan

$$\Delta H_{12} = -\Delta H_{21} \quad (I.112)$$

– Ikkita reaksiya borayotgan bo'lsa va u har xil oxirgi holatga olib kelsa, bu ikki reaksiya issiqlik effektlarining ayirmasi 1-oxirgi holatdan 2-siga o'tish issiqlik effektiga ΔH_{32} teng.

Gess qonunini ta'rifidan:

$$\Delta H = \Delta H_{12} + \Delta H_{23} + \Delta H_{31} = 0; \Delta H_{12} - \Delta H_{13} = -\Delta H_{23},$$

chunki 1-xulosadan

$$\Delta H_{31} = -\Delta H_{13}; -\Delta H_{23} = \Delta H_{32}.$$

Shuning uchun,
$$\Delta H_{12} - \Delta H_{13} = \Delta H_{32} \quad (I.113)$$

– Har xil boshlang‘ich holatga ega bo‘lgan ikki reaksiya issiqlik effektlarining ayirmasi bir boshlang‘ich holatdan ikkinchisiga o‘tish issiqlik effektiga teng.

Yopiq sikl (I-3-2-1) uchun Gess qonuni bo‘yicha

$$\Delta H = 0 \quad \text{yoki} \quad \Delta H_{13} + \Delta H_{32} + \Delta H_{21} = 0$$

bundan

$$\Delta H_{13} - \Delta H_{23} = \Delta H_{12} \quad (I.114)$$

– Kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti mahsulotlar hosil bo‘lish issiqliklarining yig‘indisi bilan boshlang‘ich moddalar hosil bo‘lish issiqliklari yig‘indisi orasidagi ayirmaga teng:

$$\Delta H_{reaksiya}^0 = \sum v_{mahs.} \Delta H_f^{mahs.} - \sum v_{b.m.} \Delta H_f^{b.m.} \quad (I.115)$$

Bu yerda: $\Delta H_{reaksiya}^0$ – reaksiyaning issiqlik effekti; $\sum v_{mahs.} \Delta H_f^{mahs.}$ – mahsulotlarning hosil bo‘lish issiqliklari yig‘indisi; $\sum v_{b.m.} \Delta H_f^{b.m.}$ – boshlang‘ich moddalar hosil bo‘lish issiqliklari yig‘indisi; $v_{mahs.}$ va $v_{b.m.}$ – stexiometrik koeffitsiyentlar.

– Har qanday reaksiyaning issiqlik effekti boshlang‘ich moddalar yonish issiqliklari yig‘indisi bilan mahsulotlar yonish issiqliklari yig‘indisining ayirmasiga teng:

$$\Delta H_{reaksiya} = \sum v_{b.m.} \Delta H_f^{b.m.} - \sum v_{mahs.} \Delta H_f^{mahs.} \quad (I.116)$$

I. 14. Kirxgoff qonuni

Kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti faqat ta’sirlashayotgan moddalarning tabiatigagina emas, balki tashqi sharoitga ham bog‘liq, avvalambor haroratga. Kirxgoff qonuni jarayon issiqlik effektining haroratga qarab o‘zgarishini ko‘rsatadi va unga ko‘ra biror jarayon issiqlik effektining termik koeffitsiyenti sistema umu-

miy issiqlik sig'imini o'zgarishiga tengdir. Kirxgoff tenglamasini keltirib chiqarish uchun

$$Q_v = -\Delta U_v = -(U_2 - U_1) \quad (\text{I.117})$$

deb qabul qilamiz, bu yerda, U_2 va U_1 – sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatlari ichki energiyasi. (I.117) tenglamadan harorat bo'yicha xususiy hosilasini olsak,

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_v = -\left[\frac{\partial U_2}{\partial T}\right]_v - \left(\frac{\partial U_1}{\partial T}\right)_v = -[\Sigma C_v^I - \Sigma C_v^I] = -\Delta C_v \quad (\text{I.118})$$

bo'ladi, bu yerda ΣC_v^I va ΣC_v^I – reaksiya tenglamasidagi stexiometrik koeffitsiyentlarni hisobga olgan holda, reaksiya mahsulotlari va boshlang'ich moddalarning o'zgarish hajmdagi issiqlik sig'imlarining yig'indilari; $\Delta C_v = \Sigma C_v^I - \Sigma C_v^I$ – issiqlik sig'imlarining algebraik yig'indisi bo'lib, reaksiyaga kirishayotgan moddalarning issiqlik sig'imlari manfiy ishora bilan, hosil bo'layotganlarniki musbat ishora bilan olinadi. Issiqlik effektining absolyut qiymati o'zgarish hajmda ichki energiyaning o'zgarishiga tengligi (I.117) ni hisobga olib, (I.118) tenglamani integrallasak,

$$\Delta U_v = \Delta U_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_v dT \quad (\text{I.119})$$

hosil bo'ladi, bu yerda ΔU_{298}^0 – harorat 298K bo'lganda sistema ichki energiyasining o'zgarishidir. O'zgarish bosimda boruvchi jarayonlar uchun xuddi yuqoridagiga o'xshash:

$$Q_p = -\Delta H_p = -(H_2 - H_1) \quad (\text{I.120})$$

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = -\left[\frac{\partial H_2}{\partial T}\right]_p - \left(\frac{\partial H_1}{\partial T}\right)_p = -[\Sigma C_p^I - \Sigma C_p^I] = -\Delta C_p \quad (\text{I.121})$$

Issiqlik effektining absolyut qiymati o'zgarish bosimda entalpiyaning o'zgarishiga tengligini (I.120) hisobga olib, (I.121) tenglamani integrallasak:

$$\Delta H_p = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (\text{I.122})$$

Kirxgoffning I. 119 va I. 122 tenglamalari kimyoviy termodinamikada keng qo'llaniladi, chunki ular standart sharoitdagi ma'lumotlar asosida turli haroratdagi issiqlik effektlarni topish imkoniyatini beradi. Kirxgoff tenglamalarini yechish uchun ta'sirlashayotgan moddalar C_V va C_P qiymatlarining haroratga bog'liqligini (I.95, I.96) bilish kifoyadir.

Issiqlik effektining berilgan T haroratdagi qiymatini aniqlash uchun yuqoridagi integralning quyi va yuqori chegaralari qo'yidagi tenglamalardan foydalanib hisoblanadi

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta a \cdot dT + \int_{298}^T \Delta b \cdot T dT + \int_{298}^T \Delta c \cdot T^2 dT + \int_{298}^T \Delta c' \cdot T^2 dT + \int_{298}^T \Delta d \cdot T^3 dT \quad (\text{I.123})$$

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta a \cdot T - \Delta a \cdot 298 + \Delta b \cdot \frac{T^2}{2} - \Delta b \cdot \frac{298^2}{2} - \Delta c' \cdot T + \frac{\Delta c'}{298} +$$

$$+ \frac{\Delta c \cdot T^3}{3} - \Delta c \cdot \frac{298^3}{3} + \Delta d \cdot \frac{T^4}{4} - \Delta d \cdot \frac{298^4}{4} \quad (\text{I.124})$$

va ularning farqi standart sharoitda aniqlangan issiqlik effektiga tuzatma sifatida qo'shiladi.

I. 15. Jarayonlarning o'z-o'zidan borishi va yo'nalishi

Tabiatda o'z-o'zidan boruvchi jarayonlarning yo'nalishi qonuniyatini termodinamikaning ikkinchi qonuni ko'rsatib beradi. Termodinamikaning birinchi qonuni sistemada turli energiyalarning ekvivalentligini hamda sistema qabul qilayotgan yoki berayotgan issiqlik, bajarilayotgan ish va ichki energiyaning o'zgarishi orasidagi bog'lanishlarni ko'rsatib, har qanday jarayonlarning energetik balansini o'rnatmada, bu jarayonlarning o'z-o'zidan borishi mumkinligi va yo'nalishi haqida hech qanday ma'lumot bermaydi. Bu qonunga binoan issiqlikning issiq jismdan sovuq jisimga va aksincha o'tish imkoniyati bir xildir. Ammo tabiatda haqiqatdan ham boruvchi real jarayonlar ma'lum yo'nalishga ega ekanligi ma'lum. Masalan, issiqlik issiq jismdan sovuqqa o'z-o'zidan o'tadi, suyuqlik balandlikdan

quyiga oqadi, gaz yuqoriroq bosimdan kamroqqa o'tadi, sistemada doimo konsentratsiyalarning tenglashishi (diffuziya) kuzatiladi va yetarli darajadagi katta sistemalarda¹ boruvchi real jarayonlarda hech qachon teskari jarayon o'z-o'zidan bormaydi. Barcha real jarayonlar nomuvozanat (qaytmas)dir. Ular yuqori, ayrim hollarda katta tezlikda boradi. Bunda nomuvozanat holatdagi sistema o'zgarib, muvozanatga yaqinlashadi. Muvozanat holatda jarayon to'xtaydi. Hamma nomuvozanat jarayonlar muvozanatga erishish yo'nalishida o'z-o'zicha, ya'ni tashqi kuchlar ta'sirisiz boradi. Teskari yo'nalishdagi jarayonlar sistemani muvozanatdan uzoqlashtiradi va ularning tashqi kuchlar ta'sirisiz borishi mumkin emasligi aniq.

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

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

Shunday qilib, qaytar jarayonni teskari yo'nalishda borishga majbur qilish mumkin, bunda qandaydir mustaqil o'zgaruvchini

¹Termodinamikaning ikkinchi qonunini kam sonli zarrachalardan iborat sistemalarga qo'llash mumkin emas, chunki u statistik xususiyatga ega.

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

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

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

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

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

I. 16. Termodinamikaning ikkinchi qonuni

Jarayonlarning yoʻnalishi va borish chegaralarini aniqlash uchun termodinamikaning birinchi qonuni yetarli emasligi haqidagi xulosa termodinamikaning ikkinchi qonunini oʻrnatishga olib keldi. Termodinamikaning ikkinchi qonuni tabiatning umumiy qonunidir va u birinchi qonunga oʻxshab postulat hisoblanadi. Bu qonun sistemada ayni harorat, bosim va konsentratsiyada qaysi jarayon oʻz-oʻzidan keta olishini, uning qancha ish bajarishini, ayni sharoitda sistemaning muvozanat holati qanday ekanligini koʻrsatadi. Termodinamikaning ikkinchi qonunidan foydalanib, biror jarayonni amalga oshirish uchun qanday sharoit yaratish lozimligini aniqlash mumkin. Agar termodinamikaning birinchi qonuni har qanday sistemalarga tadbiiq qilinishi mumkin boʻlgan absolyut qonun boʻlib, makro- va mikrosistemalardagi har qanday jarayonlarga tegishli boʻlsa, ikkinchi qonun – energiyaning sochilish qonuni–statistik tabiatga ega va koʻp sonli zarrachalardan iborat, yaʼni statistika qonunlariga boʻysinuvchi sistemalargagina tadbiiq qilinishi mumkin. Juda koʻp molekulalardan iborat termodinamik sistema uchun termodinamikaning ikkinchi qonuni ishonchlidir. Ammo u kam sonli zarrachalardan iborat sistemalarga qoʻllanganda oʻzining maʼnosini yoʻqotadi. Bunday sistemalarda termodinamikaning ikkinchi qonuniga zid boʻlgan jarayonlar tajribada kuzatiladi. Haqiqatdan ham, molekulalarning issiqlik taʼsiridagi xaotik harakati natijasida, ularning juda kichik hajmdagi soni doimo oʻzgarib turadi. Bunday “tasodifiy” oʻzgarishlar natijasida sistemaning zichligi oʻzgaradi – fluktuatsiyalar kuzatiladi. Termodinamik sistemalarda (makrosistemalarda) fluktuatsiyalarning deyarli taʼsiri yoʻq va ular hech qanday ahamiyatga ega emas. Termodinamikaning ikkinchi qonuni statistik termodinamikada fizikaviy nuqtai nazardan toʻliqroq tushuntiriladi. U statistik termodinamika postulotlaridan keltirib chiqarilishi mumkin.

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

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

– sistemada hech qanday o'zgarishsiz, faqat issiqlik rezervuarining issiqligi hisobiga davriy ravishda ishlaydigan mashinani, ya'ni ikkinchi tur abadiy dvigatelni qurib bo'lmaydi yoki bunday dviga-

tel, ya'ni hech qanday qo'shimcha energiya sarf qilmay turib, faqat atrof-dagi muhitning issiqligi hisobiga ish bajaruvchi mashinaning bo'lishi mumkin emas (Ostvald ta'rifi).

Umumiy ta'rifdan quyidagi xulosa kelib chiqadi:

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

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

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

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

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

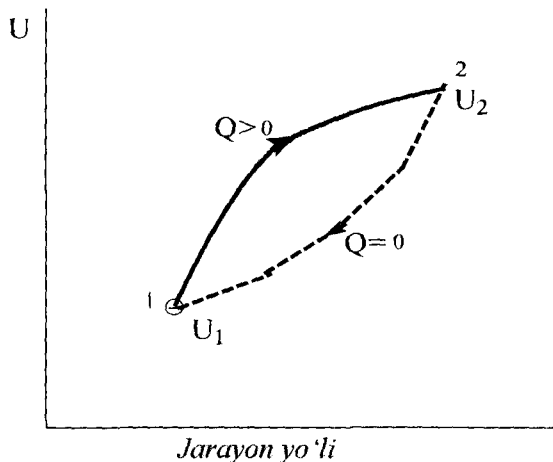
Termodinamikaning ikkinchi qonunidan termodinamik sistemalarda yangi holat funksiyasining mavjudligi kelib chiqadi. Termodinamik jarayonlarning tahlili ularni to'liq ifodalash uchun termodinamikaning birinchi qonuni yetarli emasligini ko'rsatdi (birinchi qonunga ko'ra energiya-ni saqlanish qonuniga bo'ysingan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

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

(Karno sikli). Bu esa ikkinchi qonun faqat issiqlik mashinalari ishini ifodalaydigan xususiy qonuniyat degan fikr tugʻdiradi. Aslida esa bu tabiatning umumiy qonuni boʻlib, energiyaning saqlanish qonunidan keyingi fundamental qonundir.

I. 17. Karateodori prinsipi va entropiya

Termodinamikaning ikkinchi qonunini issiqlik mashinalarini taxlil qilmasdan ham chiqarish mumkin. Termodinamik sistemada yangi holat funksiyasi borligini Karateodori prinsipi (ayrim holatlarga adiabatik yetisha olmaslik) yaxshi tushuntiradi. Quyidagi jarayonni koʻrib chiqamiz (I.1-rasm).



I.1-rasm. Karateodori prinsipini keltirib chiqarish.

Sistema bir holatdan ikkinchiga issiqlik yutilishi bilan oʻtsin. Ikkinchi holatdan birinchiga adiabatik jarayonda oʻtish mumkin, deb tasavvur qilamiz. Toʻgʻri va teskari yoʻllar uchun termodinamikaning birinchi qonuni boʻyicha,

$$Q = \Delta U + W_1 \quad (I.125)$$

$$0 = -\Delta U + W_2 \quad (I.126)$$

Bulardan aylanma jarayon uchun:

$$Q = (W_1 + W_2) \quad (I.127)$$

Ko'rilayotgan jarayonda issiqlik yutilayotgani uchun ($Q > 0$), siklik jarayondagi umumiy ish noldan katta

$$(W_1 + W_2) > 0 \quad (I.128)$$

bo'ladi.

Shunday qilib, siklik jarayonning natijasi: sistema boshlang'ich 1-holatga qaytdi va sistema yutgan issiqlikning hammasi to'liq ishga aylandi. Bu esa termodinamikaning ikkinchi qonunini Tomson ta'rifiga qarama-qarshidir (issiqlikning hammasi ishga aylanishi mumkin emas). Demak, termodinamik sistemaning xohlagan holati yaqinida shunday boshqa holatlar bo'ladiki, ularga adiabatik yo'l bilan, ya'ni issiqlik uzatmasdan o'tib bo'lmaydi.

Karateodori prinsipidan faqat yangi holat funksiyasi borligi emas, balki bu funksiyaning issiqlik bilan bog'liqligi ham kelib chiqadi. Haqiqatdan ham, agar sistema 1-holatdan 2-holatga issiqlik yutish bilan o'tgan bo'lsa, nima uchun boshlang'ich holatga issiqlik almashmasdan kela olmaydi? Issiqlik holat funksiyasi emas, balki u energiya uzatishning xilidir. Sistemaga issiqlik ko'rinishidagi ma'lum miqdordagi energiya uzatilgan bo'lsa, unda sistemadan xuddi shu miqdordagi energiyani ish ko'rinishida olish va shu bilan sistemani avvalgi holatiga keltirish mumkindek tuyuladi. Ammo Karateodori prinsipi buning mumkin emasligini, ya'ni Tomson ta'rifiga zid jarayonni sodir bo'la olmasligini ko'rsatadi. Demak, issiqlikning o'zi holat funksiyasi bo'lmasa ham, sistemaga berilgan issiqlik holat funksiyasini, ya'ni entropiyani o'zgartiradi. Entropiyani esa sistemaga issiqlik uzatmasdan turib avvalgi qiymatiga keltirib bo'lmaydi. Bundan entropiyaning o'zgarishi sistemaga berilayotgan issiqlikning funksiyasi ekanligi $\Delta S = f(Q)$ kelib chiqadi.

I. 18. Karno sikli va entropiya

Yuqorida ta'kidlanganidek, termodinamik jarayonlarni to'liq tushuntirish uchun energiyaning saqlanish qonuni yetarli emas. Tajriba ko'rsatishicha, termodinamikaning 1-qonuniga bo'ysungan ayrim jarayonlarni amalga oshirib bo'lmaydi. Buning sababi sistemada yana qandaydir holat parametrlarining mavjudligi bo'lishi mumkin. Klauzius bu yangi funksiyani S entropiya deb atadi. Termodinamikaning 2-qonuni tabiatning umumiy qonuni ekanligini yana bir bor ta'kidlab o'tamiz. Uni issiqlik mashinalarining tahlilidan xoli ravishda ham keltirib chiqarish mumkinligini Karateodori prinsipida ko'rdik. Ammo Karno siklining tahlili bizga termodinamikaning 2-qonunini analitik ifodasini beradi va entropiya tushunchasining tub ma'nosini anglashga olib keladi.

Bu qonunning o'rganilishi eng murakkab bo'lgan qonunlarga kiritilishining qator sabablari mavjud. Ulardan birinchisi shundan iboratki, termodinamikaning 2-qonunini avval ochish va qandaydir mulohaza yuritish, ya'ni issiqlik mashinalarining xossalari haqidagi postulat ko'rinishida ta'riflash va undan xulosa sifatida yangi holat funksiyasi – S entropiyaning mavjudligini keltirib chiqarish kerak edi. Bunday postulat sifatida yuqorida ta'riflar keltirildi. Ammo ushbu ta'riflarning hech birida entropiya haqida biron so'z yo'q. Termodinamikaning 2-qonuni tub ma'nosining, ya'ni yangi holat funksiyasining fanga kiritilishi boshlang'ich postulatdan ancha uzun mulohazalar yuritish orqali amalga oshiriladi. Postulatning o'zidan esa yangi holat funksiyasining mavjudligi haqida xulosa chiqarib bo'lmaydi. Bundan tashqari, birinchi qarashda bir-biriga umuman o'xshamagan qator ta'kidlashlar borki ularning hammasi o'zaro ekvivalent bo'lib, termodinamikaning 2-qonuni ta'rifi bo'la oladi. Bunday holat kelib chiqishinining sababi haqiqatda ham boshlang'ich postulatlarga nisbatan ulardan kelib chiqadigan

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

xulosaning ahamiyati yuqoriroq ekanligidadir. Entropiyani bevo-

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

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

Entropiyani yangi holat funksiyasi sifatida belgilovchi termodinamikaning asosiy tenglamasi (I. 129) ancha murakkab usulda olingan. Entropiyani bevosita o'lchab bo'lmaganligi sababli (I. 129) tenglama bilan ifodalanuvchi avval noma'lum bo'lgan tabiat qonunining mavjudligi, ushbu qonundan kelib chiqqan xulosalardan foydalanib, issiqlik mashinalari nazariyasida ochilgan. Matematik nuqtai nazardan S holat funksiyasi mavjudligining zaruriy va yetarli sharti quyidagicha

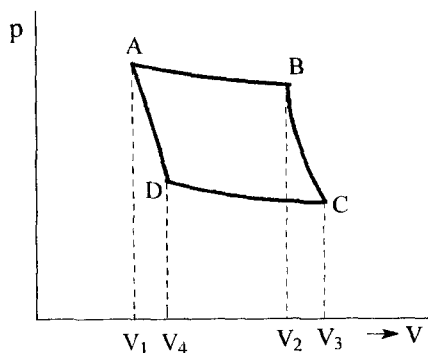
$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (\text{I.130})$$

Bunday tenglama integral ostidagi ifoda qandaydir funksiyaning differensial ekanligini bildiradi. Bunda $\oint \delta Q$ integrali nolga teng

bo'lmagan xohlagan qiymatni qabul qilishi mumkin. Integrallarni sikl bo'yicha ko'rib chiqish o'rganayotgan sistemalarning xossalari-
rini tadqiqot qilayotganda entropiyani ochiq ko'rinishda kiritmas-
lik imkoniyatini beradi. Mexanik va issiqlik erkinlik darajasiga ega
sistemalar uchun \oint integral ifodasiga sikl bo'yicha ishlaydigan is-
siqlik mashinasi mos keladi. Ish va issiqlikni aniq hisoblash mum-
kin bo'lgan qaytar siklik jarayonlarni ko'rib chiqamiz. Ideal gaz,
Van-der-Vaals gazi va holat tenglamalari ma'lum bo'lgan boshqa
gazlar uchun to'g'ridan-to'g'ri hisoblashlardan ma'lumki, xohlagan
sikl bo'yicha ushbu integral nolga teng. 1864-yil Klauzius siklik
jarayonda qo'llanilayotgan moddaning tabiatidan qat'iy nazar ush-
bu natijani umumiy ko'rinishda olish mumkin ekanligini ko'rsatib
berdi. Dastlab Karnoning 1824-yildagi issiqlik mashinasining foy-
dali ish koeffitsiyenti haqidagi tadqiqotiga va hozir Karno sikli deb
atalgan maxsus siklga murojaat qilamiz. Ushbu sikl issiqlik va ishni
hisoblashning soddaligi bilan esda qoladi va termodinamikada do-
imo muhokama qilinadi, vaholanki Karno sikli ideal bo'lib, hech
qanday real issiqlik mashinasi bunday sikl bo'yicha ishlamasligini
ta'kidlashimiz zarur (texnik termodinamikada porshenli bug' mas-
hinalarida Renkin sikli va ichki yonish dvigatellarida Dizel sikli
ko'rib chiqiladi).

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

Ideal issiqlik mashinasi bor deb faraz qilaylik, unda ideal gazdan
foydalanaylik. Mashina ma'lum bir isitgichdan olinayotgan issiqlik
hisobiga ish bajarayotgan bo'lsin. Ish siklik bajarilsin va undagi har
bir jarayon ketma-ket sodir bo'ladigan quyidagi 4 qismdan iborat
deylik (I.2-rasm):



I. 2-rasm. Karno sikli.

1. Gazning izotermik kengayishi: AB egri.
2. Gazning adiabatik kengayishi: BC egri.
3. Gazning izotermik siqilishi: CD egri.
4. Gazning adiabatik siqilishi: DA egri.

Jarayonda 1 mol ideal gaz qatnashyapti. Boshlang'ich holatda (A) gazning harorati T_1 , bosimi p_1 va hajmi V_1 bo'lsin. Harorati T_1 bo'lgan isitgichdan olinayotgan issiqlik hisobiga gaz V_1 dan V_2 gacha izotermik kengaysin. Kengayish izotermik bo'lgani uchun gazning ichki energiyasi o'zgarmaydi, kengayish ishi (W_1) esa isitgichdan olinayotgan issiqlik (Q_1) hisobiga bajariladi:

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

Rasmda bu ish AB $V_2 V_1$ yuzaga teng. Ushbu jarayon AB izoterma bilan ko'rsatilgan.

B nuqtaga kelgan gazni isitgichdan ajratib, adiabatik kengaytiramiz. Adiabatik jarayonda gaz issiqlik ololmaydi va barcha ish gaz ichki energiyasining kamayishi hisobiga bajariladi. Ichki energiyaning kamayishi natijasida gazning harorati T_2 ga tushadi, hajm esa V_3 bo'lib qoladi. Haroratning kamayishi uncha katta bo'lmagani uchun bu intervalda issiqlik sig'imi C_V ni o'zgarimas deb olish mumkin. U holda ichki energiyaning o'zgarishi:

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

va bajarilgan ish:

$$W_2 = -\Delta U = C_V(T_1 - T_2) \quad (W_2 > 0) \quad (I.133)$$

bo'ladi. Ish BCV_3V_2 yuzaga teng. Jarayon BC adiabat bilan ifodalangan.

Gazga harorati T_2 bo'lgan sovutgichni yaqinlashtiramiz va uni shu haroratda CD bo'yicha izotermik siqamiz. Siqishni gazning hajmi V_4 ga qadar kamayguncha, ya'ni D nuqttagacha davom ettiramiz. Gaz izotermik siqilgani uchun uning ichki energiyasi o'zgar olmay qoladi. Gazni siqish uchun sarf qilingan W_3 ish to'liq issiqlikka aylanadi va sovutgichga yutiladi. Uning miqdori:

$$-Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_1}{V_3} = W_3 = -RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \quad (W_3 < 0) \quad (I.134)$$

bo'ladi. Rasmda W_3 ish CDV_4V_3 yuzaga teng. CD izoterma ushbu jarayonni ifodalaydi. D nuqtada gazdan sovutgichni ajratib, gazni adiabatik siqamiz. Natijada gaz hajmi V_1 , harorati T_1 , bosimi p bo'lgan boshlang'ich holatga keladi.

Adiabatik siqish vaqtida bajarilgan ish W_4 gazning ichki energiyasini oshirishga ketadi:

$$W_4 = \Delta U = C_V(T_1 - T_2) \quad (W_4 < 0; \Delta U > 0) \quad (I.135)$$

W_4 ish rasmda DAV_1V_4 yuzaga teng, jarayon DA adiabat bilan ifodalangan.

To'rtta jarayonni umumlashtirsak, ular to'liq aylanma jarayonni tashkil etadi va shuning uchun gazning ichki energiyasi o'zgar olmaydi. Isitgichdan olingan va sovutgichga berilgan issiqliklar ayirmasi bajarilgan umumiy ishga tengdir:

$$W = Q_1 - Q_2 = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 \quad (I.136)$$

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

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

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

kelib chiqadi. BC va DA adiabatik jarayonlarga Puasson formulalarini tatbiq qilsak,

$$BC \text{ bo'yicha: } T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \quad (\text{I.139})$$

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

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

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

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

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

hosil bo'ladi. Bu ish $ABCD$ yuzaga tengdir.

Bu ifodaning chap tomonini Q_1 ga, o'ng tomonini esa unga teng bo'lgan $RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$ ga bo'lib, quyidagini hosil qilamiz:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}}{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

yoki

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (\text{I.143})$$

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

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

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

Keyinchalik Klauzius (I.144) ifodaning (I.130) ga ekvivalent ekanligini va foydali ish koeffitsiyenti bilan yangi holat funksiyasi bo'lgan entropiyaning bog'liqligini ko'rsatib berdi. Entropiyaning xossalari o'rganayotganda yopiq kontur bo'yicha integraldan (I.130) issiqlik mashinasining foydali ish koeffitsiyenti (I.144) ga o'tishimizning ma'nosi ham yangi holat funksiyasining mavjudligini tajribada tasdiqlashdan iborat edi. Klauzius 1864-yili ideal gazlar uchun olingan munosabatlar issiqlik mashinalarida qo'llangan boshqa moddalar uchun ham adolatli ekanligini o'zining teoremasida ta'kidladi: qaytar ishlaydigan issiqlik mashinasining foydali ish koeffitsiyenti qo'llanilayotgan moddaning tabiatiga bog'liq bo'lmasdan, faqat isitgich va sovutgichning haroratiga bog'liq.

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

I. 19. Qaytar va qaytmas jarayonlar uchun termodinamikaning ikkinchi qonuni

Qaytar jarayonlar uchun entropiyaning issiqlikka bog'liqligini ko'rib chiqamiz. Termodinamikaning 1-qonunidan

$$\delta Q_{qaytar} = dU + \delta W_{qaytar} \quad (I.145)$$

Agar faqat tashqi bosimga qarshi mexanik ish bajarilsa,

$$\delta W_{qaytar} = p dV \quad (I.146)$$

1 mol ideal gaz uchun (I.89) tenglamadan $dU = nC_v dT$ bo'lgani uchun (I.145) tenglama quyidagi ko'rinishga keladi:

$$\delta Q_{qaytar} = C_v dT + p dV \quad (I.147)$$

bu yerda: δQ – to'liq differensial emas. Ideal gaz uchun C_v hajmdan bog'liq bo'lmagani uchun $\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = 0$ ideal gaz holat tenglamasi $pV = RT$ dan $p = RT/V$ va $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V}$. Bu ifoda ham nolga teng bo'lganda to'liq differensiallik sharti bajarilar edi.

Demak,
$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T \neq \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (I.148)$$

Shuning uchun δQ_{qaytar} to'liq differensial emas^{2*}.

Ideal gaz misolida (I. 147) tenglamaning ikki tarafini T ga bo'l-sak, u holda $\delta Q_{qaytar}/T$ to'liq differensial xossasiga ega bo'lib qolis-hini isbotlaymiz.

Ideal gaz uchun $pV = nRT$ dan $\frac{p}{T} = \frac{nR}{V}$. U holda (I.147) tenglama 1 mol ideal gaz uchun

² Matematikadan ma'lumki, agar $\delta Z = Mdx + Ndy$ ifodada $\delta Z = dZ$ bo'lsa, yani δZ_x va y o'zgaruvchilar bo'yich to'liq differensial bo'lsa, unda M va N koeffitsiyentlar orasida quyidagi tenglik bajariladi: $(\partial M / \partial y) = (\partial N / \partial x)$. Aks holda δZ to'liq differensial emas.

$$\delta Q_{qaytar} = C_V dT + \frac{RT}{V} dV \quad (I.149)$$

ko‘rinishga keladi. (I.149) tenglamaning ikkala tarafini T ga bo‘lsak,

$$\frac{\delta Q_{qaytar}}{T} = C_V d \ln T + R d \ln V \quad (I.150)$$

kelib chiqadi, bu yerda: $\delta Q_{qaytar}/T$ – keltirilgan issiqlik. (I.150) tenglamadan

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial \ln V} \right)_T = \left(\frac{\partial R}{\partial \ln T} \right)_T = 0 \quad (I.151)$$

ekanligi ko‘rinib turibdi.

Shunday qilib, keltirilgan issiqlik $\delta Q_{qaytar}/T$ ideal gaz uchun holat funksiyasi, ya‘ni entropiyaning to‘liq differensialidir

$$dS = \frac{\delta Q_{qaytar}}{T} \quad (I.152)$$

Agar matematik nuqtai nazardan termodinamikaning birinchi qonuni ichki energiya holat funksiyasi ekanligi haqidagi hulosa-ga olib kelsa, termodinamikaning ikkinchi qonuni entropiyaning holat funksiyasi ekanligini ko‘rsatadi. Shuni ta‘kidlash lozimki, termodinamikaning 1-qonunining matematik ifodasi qaytar va qaytmas jarayonlar uchun birdek adolatli bo‘lsa, (I.152) tenglama faqat qaytar jarayonlar uchun adolatlidir. Bu hulosa qaytar siklik jarayonda bajarilgan ish maksimal ekanligidan kelib chiqadi. (I.152) tenglama “absolyut harorat” tushunchasining ham aniq mazmunini ko‘rsatish imkoniyatini beradi. δQ kattalik to‘liq differensial emas, dS esa termodinamikaning 2-qonuniga binoan, sistemaning bir qiymatli holat funksiyasining to‘liq differensialidir. Shuning uchun $1/T$ kattalik integrallovchi ko‘paytiruvchi bo‘lib, haroratlarning termodinamik shkalasini aniqlab beradi. Termodinamikaning ikkinchi qonuni haroratning eng quyi chegarasi $T = 0$ va bu haroratda foydali ish koeffitsiyenti $\eta = 1$ ekanligini ham ko‘rsatadi.

Entropiya ekstensiv kattaliq bo'lib, sistemadagi moddaning miqdoriga bog'liq. Agar (I.152) tenglamani $\delta Q_{qaytar} = TdS$ ko'rinishida yozsak, entropiyaning ekstensivlik xossasi yanada yaqqolroq bo'ladi. δQ_{qaytar} energiya o'lchoviga ega bo'lganligi sababli TdS ham energiya o'lchoviga ega bo'ladi. Ammo har qanday energiya intensivlik va ekstensivlik omillarining ko'paytmasiga tengligi ma'lum. Bu yerda T intensivlik omili bo'lsa, dS ekstensivlik omili bo'ladi.

(I.152) tenglama faqat ideal gazlar uchun emas, balki barcha moddalarga tegishlidir. Shuning uchun ushbu tenglama har qanday sistemaga taalluqli bo'lib, qaytar jarayonlar uchun termodinamikaning 2-qonunini matematik ifodasidir. Qaytar jarayonlar uchun $\delta Q_{qaytar} = 0$, shuning uchun

$$dS=0 \quad \text{va} \quad \Delta S=0 \quad (\text{I.153})$$

Bu esa muvozanat holatda entropiya maksimal ekanligini bildiradi (faqat qaytar jarayonlar borishi mumkin bo'lganda).

Agar qaytar jarayon sistema holatining chegarali o'zgarishida borayotgan bo'lsa, unda:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q_{qaytar}}{T} \quad (\text{I.154})$$

Agar jarayon izotermik bo'lsa, (I.154) tenglamadan

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \text{va} \quad T\Delta S = Q_{qaytar} \quad (\text{I.155})$$

ekanligi kelib chiqadi:

Aylanma jarayonlarda har qanday holat funksiyasi kabi entropiyaning o'zgarishi ham nolga teng:

$$\oint dS = 0 \quad (\text{I.156})$$

(I.156) va (I.152) tenglamalardan

$$\oint \frac{\delta Q_{qaytar}}{T} = 0 \quad (\text{I.157})$$

Qaytar jarayonlar uchun termodinamikaning 2-qonunini entropiyaning mavjudligi va saqlanib qolishi haqidagi qonun deyish mumkin. Qaytar jarayonlarda izolyatsiyalangan sistemalarda (I.157)

tenglamaga binoan entropiya doimiy bo'lib qoladi. Agar qaytar jarayon izolyatsiyalanmagan sistemada borsa, sistemaning entropiyasi o'zgarishi mumkin, u holda atrof muhitning entropiyasi ham o'zgaradi. Bunda qaytar jarayonda qatnashayotgan barcha jismlar entropiyalarining yig'indisi o'zgarmaydi.

Entropiyani tartibsizlik o'lchovi ham deyishadi: modda qanchalik tartibsiz bo'lsa, uning entropiyasi shunchalik katta bo'ladi. Masalan, 1 mol suvning standart sharoitdagi (298 K va $0,1013 \text{ MPa}$) entropiyasi turli agregat holatlar uchun quyidagicha: $[(\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K}))]$: $H_2O(\text{kr.})=39,3$; $H_2O(\text{s})=70,0$; $H_2O(\text{g})=188,7$.

Ma'lum miqdordagi moddaning entropiyasi molekulaning murakkablashishi bilan ortadi. Masalan, 298 K va $0,1013 \text{ MPa}$ da 1 mol CO (g) ning entropiyasi $197,4$ ga, $\text{CO}_2 (\text{g})$ niki esa $213 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ga teng. Sistemaning entropiyasi harorat ortishi bilan ham ortadi.

Qaytmas jarayonlar uchun termodinamikaning 2-qonunining matematik ifodasini chiqaramiz. 1-holatdan 2-holatga sistema qaytmas va qaytar jarayonlar orqali o'tsin. Termodinamikaning 1-qonuniga asosan qaytmas va qaytar jarayonlar uchun

$$\delta Q_{\text{qaytmas}} = dU + \delta W_{\text{qaytmas}} \quad (\text{I.158})$$

$$\delta Q_{\text{qaytar}} = dU + \delta W_{\text{qaytar}} \quad (\text{I.159})$$

ko'rinishdagi tenglamalarni yozsak va aylanma jarayon uchun (I.158) dan (I.159) ni ayirsak:

$$\delta Q_{\text{qaytmas}} - \delta Q_{\text{qaytar}} = \delta W_{\text{qaytmas}} - \delta W_{\text{qaytar}} \quad (\text{I.160})$$

ifodani olamiz. Ushbu ifoda 0 ga teng hamda katta yoki kichik bo'lishi mumkin. Agar ikkala jarayon (to'g'ri va teskari) qaytar bo'lsa, (I.160) tenglama nolga teng bo'ladi, chunki qaytar jarayonni to'g'ri va teskari yo'nalishlarda o'tkazilganda sistemaning o'zida ham, atrof muhitda ham hech qanday o'zgarish bo'lmaydi.

Agar (I.160) tenglamaning ikkala tarafi noldan katta bo'lsa, aylanma jarayonning birdan-bir natijasi atrof muhitdan issiqlikning yutilishi va sistema tomonidan ekvivalent miqdorda ish bajarilishi

bo'ladi, ya'ni issiqlikning ishga to'liq o'tishi kuzatiladi. Bu esa termodinamikaning 2-qonuniga ziddir (Tomson). Agar (I.160) tenglamada ikkala tomon noldan kichik bo'lsa, bu hol termodinamikaning 2-qonuniga zid bo'lmaydi, chunki birdan-bir natija ishning issiqlikka to'liq o'tishi bo'ladi. Shunday qilib, 2-qonunning bevosita natijasi va jarayonlarning qaytmasligini belgilovchi 2 ta tengsizlik quyidagilardir:

$$\delta Q_{qaytmas} < \delta Q_{qaytar} \quad \text{yoki} \quad Q_{qaytmas} < Q_{qaytar} \quad (\text{I.161})$$

$$\delta W_{qaytmas} < \delta W_{qaytar} \quad \text{yoki} \quad W_{qaytmas} < W_{qaytar} \quad (\text{I.162})$$

(I. 162) dan har qanday qaytmas jarayonlarning ishi doimo qaytar jarayonning ishidan kichikdir (sistemaning bir xil boshlang'ich va oxirgi holatlari uchun). Shuning uchun qaytar jarayonlardagi ishni maksimal deyiladi:

$$W_{qaytar} = \delta W_{max} \quad \text{va} \quad W_{qaytar} = W_{max} \quad (\text{I.163})$$

Bajarilgan ish maksimumdan qanchalik kichik bo'lsa, jarayon shunchalik qaytmas bo'ladi. Ish bajarilmasdan sodir bo'ladigan jarayonlar to'liq qaytmas deb ataladi.

Qaytmas jarayonda uzatilayotgan issiqlik bilan entropiyaning o'zgarishi orasidagi munosabatni topamiz. Qaytmas jarayondagi issiqlik (I.161) qaytar jarayondagidan kichikdir. (I.152) tenglamadan

$$dS > \frac{\delta Q_{qaytmas}}{T} \quad \text{yoki} \quad TdS > \delta_{qaytmas} \quad (\text{I.164})$$

yoki

$$\Delta S - S_2 - S_1 - \int_1^2 dS - \int_1^2 \frac{\delta Q_{qaytmas}}{T} \quad (\text{I.165})$$

Qaytmas, o'z-o'zidan boruvchi jarayonlar uchun izolyatsiyalangan sistemada $\delta Q_{qaytmas} = 0$. (I.164) va (I.165) tengsizliklardan

$$dS > 0 \quad \text{va} \quad \Delta S > 0 \quad (\text{I.166})$$

Bu tengsizliklarning ma'nosi shundan iboratki, nomuvozanat holatdagi izolyatsiyalangan sistemalarda barcha qaytmas jarayonlar entropiyaning ortishi bilan boradi. Izolyatsiyalangan sistemalarda

$\Delta S < 0$ bo'lgan jarayonlarning borishi mumkin emas. Bu faqat izolyatsiyalangan sistemalarga tegishlidir. Izolyatsiyalanmagan sistemalarda atrof muhit entropiyasining ortishi hisobiga $\Delta S < 0$ bo'lgan jarayonlar ham borishi mumkin.

Izotermik qaytmas jarayonlarda ($T = \text{const}$ da T ni integral ostidan chiqarish mumkin):

$$dS > \frac{\delta Q_{\text{qaytmas}}}{T} \quad \text{va} \quad T\Delta S > Q_{\text{qaytmas}} \quad (\text{I.167})$$

Qaytmas jarayonlarni tutuvchi aylanma jarayonlar uchun

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{qaytmas}}}{T} < 0 \quad (\text{I.168})$$

(I.164)–(I.168) tengsizliklar qaytmas jarayonlar uchun termodinamikaning 2-qonunini ifodasidir. Bunday jarayonlar uchun termodinamikaning ikkinchi qonuni entropiyaning mavjudligi va ortib borishi qonunidir.

Qaytar va qaytmas jarayonlar uchun

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad TdS \geq \delta Q \quad (\text{I.169})$$

deb umumlashtirishimiz mumkin.

Izolyatsiyalangan sistemalar uchun $\delta Q = 0$ bo'lgani uchun (I.169) dan

$$dS \geq 0; \quad \Delta S \geq 0 \quad (\text{I.170})$$

(I.169) ifodaga δQ ning qiymatini qo'ysak, termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlarining umumlashgan ifodasini olamiz:

$$TdS \geq dU + \delta W \quad (\text{I.171})$$

Sistemada qaytmas (cheksiz kichik) jarayon borsa, uning entropiyasi dS , birinchidan, atrof muhitdan issiqlik bilan ma'lum miqdordagi entropiya uzatilishi (dS_c), ikkinchidan, qaytmas jarayonda sistema ichida ma'lum miqdorda entropiya dS_i sodir bo'lishi hisobiga o'zgaradi. Paydo bo'lgan entropiya miqdori jarayon qaytmasligining o'lchovidir:

$$dS = -dS_c + dS_i \quad (\text{I.172})$$

Qaytar jarayonda $dS_i=0$ bo'ladi.

Entropiya jarayonlarning borish-bormasligi va yo'nalishining hamda izolyatsiyalangan yoki adiabatik-izolyatsiyalangan sistemalarda termodinamik muvozanat holatining o'lchovidir. Agar bu sistemada o'z-o'zidan boruvchi qaytmas jarayon o'tayotgan bo'lsa, $dS < 0$ va $\Delta S > 0$ tengsizliklardan entropiyaning ortishi kelib chiqadi. Ushbu shartlar izolyatsiyalangan sistemada jarayonning amalga oshirilishining shartidir. Entropiya kamayadigan $dS < 0$ jarayonlarni bu sistemada amalga oshirib bo'lmaydi. Chunki entropiya ortib borishi bilan bir vaqtning o'zida sistema muvozanat holatiga yaqinlashadi. Sistema muvozanatga erishganda barcha jarayonlar to'xtaydi va entropiya maksimal bo'ladi. Shunday qilib, izolyatsiyalangan sistemaning muvozanat holati maksimal entropiya holatidir.

"Izolyatsiyalangan sistema" tushunchasining ta'rifidan $\delta Q = 0$ va $\delta W = 0$ ekanligi va $\delta Q = dU + \delta W$; $\delta W = pdV$ ifodalardan ikkita tenglamaga kelib chiqadi:

$$dU = 0 \text{ va } dV = 0 \quad (\text{I.173})$$

Demak, izolyatsiyalangan sistemada jarayonlar $U = \text{const}$ da boradi. Bunday sistemadagi muvozanat sharoitini $dS \geq 0$ va $\Delta S \geq 0$ ifodalarga binoan, matematik nuqtai nazardan o'zgarish energiya va hajmdagi entropiyaning maksimumi sharti ko'rinishida yozish mumkin:

$$(dS)_{U,V} = 0; \quad (d^2S)_{U,V} < 0. \quad (\text{I.174})$$

I. 20. Turli jarayonlarda entropiyaning o'zgarishi

Qaytmas jarayonlar uchun olingan ma'lumotlardan entropiyani hisoblab bo'lmaydi. Ammo entropiya holat funksiyasi bo'lganligi uchun uning qaytar va qaytmas jarayonlardagi o'zgarishi bir xil. Demak, real qaytmas jarayonda entropiyaning o'zgarishini hisoblash maqsadida ushbu jarayonni xayolan qaytar o'tkaziladigan bosqichlarga bo'lish va qaytar jarayonlar tenglamalaridan entropi-

yaning o'zgarishini hisoblash kerak. Barcha bosqichlar entropiya o'zgarishlarining yig'indisidan qaytmas jarayondagi entropiyaning o'zgarishini olamiz.

Turli jarayonlardagi entropiyaning o'zgarishlarini xisoblash uchun uni sistemaning boshqa parametrlari bilan bog'lanishini topish zarur. Termodinamikaning 2-qonuni (I.129) tenglamasiga muvofiq jarayon issiqligi $\delta Q = TdS$. (I.129) ni termodinamikaning 1-qonuni (I.11) tenglamasiga qo'ysak,

$$TdS = dU + pdV \quad \text{yoki} \quad dU = TdS - pdV \quad (\text{I.175})$$

Xuddi shunday $H = U + pV$ tenglamani differensiallasak va $\delta Q = -dU + pdV$ ekanligini hisobga olsak, $dH = dU + pdV + Vdp = \delta Q + Vdp$ tenglama hosil bo'ladi yoki $\delta Q = TdS$ ekanligidan

$$dH = TdS + Vdp \quad (\text{I.176})$$

(I.175) va (I.176) tenglamalardan hech qanday farazlarsiz qator hulosalari olish mumkin. Entropiyaning sistemaning boshqa parametrlari bilan (p, V, T) bog'lovchi ifodalar bilan tanishamiz. O'zgaruvchilar sifatida S, V, T ni qabul qilamiz: $\phi(S, V, T) = 0$ (aylana bo'yicha 3 ta xususiy hosilalarning ko'paytmasi doimo minus birga teng):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = -1 \quad (\text{I.177})$$

(I.175) tenglamadan S bilan V orasidagi bog'liqlikni topamiz. (I.175) ga binoan,

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad \text{va} \quad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \quad (\text{I.178})$$

Olingan xulosalarni qarama-qarshi tenglab:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \cdot \partial V}\right) = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (\text{I.179})$$

Bundan:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = +\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V \quad (\text{I.180})$$

$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S$ qiymatini (I.177)ga qo'yib:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = -1 \quad (\text{I.181})$$

yoki

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (\text{I.182})$$

(I.182) tenglama ($T=\text{const}$ da) sistemaning izotermik kengayishida entropiyaning ortishini hisoblashga imkon beradi:

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \quad (\text{I.183})$$

Ideal gaz uchun $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{V}\right) = \frac{R}{V}$, shu sababli $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{R}{V}$, bundan

$$S = R \ln V + C_o \quad (\text{I.184})$$

bu yerda: C_o – integrallash doimiysi, uni termodinamikaning ikkita qonuni asosida aniqlab bo'lmaydi. 3-qonun kerak!

Ideal gazning izotermik kengayishida entropiyaning ortishini

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{I.185})$$

tenglamadan keltirib chiqarish mumkin.

Agar $C_V = \text{const}$ bo'lsa (I.185) tenglama o'rniga

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{I.186})$$

deb yozish mumkin. Ideal gaz uchun $C_V = C_P - R$ va $\frac{T_1 V_2}{T_2 V_1} = \frac{p_1}{p_2}$ ekanligini hisobga olib (I.186) tenglamani quyidagicha ifodalaymiz:

$$\Delta S = nC_P \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (\text{I.187})$$

Izotermik jarayonda $T_2=T_1=const$ va $\ln \frac{T_2}{T_1}=0$ ekanligini xisobga olsak (I.186) va (I.187) tenglamalardan ideal gazning izotermik kengayishida entropiyaning ortishi

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (I.188)$$

ekanligi kelib chiqadi.

Izoxor jarayonda $V_2=V_1=const$ va $\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2}{p_1}$ va (I.186) dan

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} = nC_V \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (I.189)$$

ni olamiz.

Izobar jarayon uchun $p_2=p_1=const$ va $\frac{T_2}{T_1} = \frac{V_2}{V_1}$ hamda (I.187) dan

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} = nC_p \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (I.190)$$

tenglamani olamiz.

Ikkita ideal gazlarning o'zaro diffuziyasi uchun (ya'ni ideal gazlar eritmasining hosil bo'lish jarayoni uchun) entropiyaning o'zgarishini ko'rib chiqamiz. Diffuziya qaytmas jarayondir. Undagi entropiyaning o'zgarishini hisoblash uchun har bir gazning boshlang'ich V_1 yoki V_2 hajmdan oxirgi $(V_1 + V_2)$ hajmgacha qaytar izotermik kengayishidagi entropiya o'zgarishlarini hisoblash kerak. Bunda (I.188) tenglamadan quyidagilarni olamiz:

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}; \quad \Delta S_2 = n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}; \quad (I.191)$$

va

$$\Delta S_{\text{yuv}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = R \left(n_1 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) \quad (I.192)$$

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{V_1}{V_1 + V_2} \quad \text{va} \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{V_2}{V_1 + V_2} \quad (I.193)$$

ekanligini hisobga olib, (I.193) ni (I.192) ga qo'yib ikkita ideal gaz-

ning o'zaro diffuziyalanib 1 mol gazlar aralashmasi hosil qilishdagi entropiyaning o'zgarishini hisoblash uchun quyidagini yozamiz:

$$\Delta S = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (\text{I.194})$$

(I.191) tenglamadan:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{I.195})$$

(I.182) tenglamadan hajm ortishi bilan entropiyaning doimo ortishi ko'rinib turibdi, chunki

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_T > 0.$$

Xohlagan modda ishtirokidagi izotermik jarayon ($T = \text{const}$) uchun, masalan, fazaviy o'tish uchun $\Delta S = \frac{Q_{qaytmas}}{T}$ tenglamadan

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{f.o'tish}}{T} \quad (\text{I.196})$$

bu yerda: $\Delta H_{f.o'tish}$ – fazaviy o'tish absolyut issiqligi; T – fazaviy o'tish absolyut harorati. O'zgarmas hajmda yoki o'zgarmas bosimda boruvchi qaytar jarayon uchun umumiy holda:

$$\Delta S = \frac{\Delta U}{T} (V = \text{const}) \quad \text{va} \quad (\text{I.197})$$

Xuddi yuqoridagidek $f(S, p, T) = 0$ tenglamadan S bilan p orasidagi bog'liqlikni topamiz:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S = -1 \quad (\text{I.198})$$

lekin $dH = TdS + Vdp$ tenglamadan

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T; \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = V \quad (\text{I.199})$$

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S \cdot \partial p} \right) = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \quad (\text{I.200})$$

bundan

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p \quad (\text{I.201})$$

$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s$ ning qiymatini (I.198) tenglamaga qo'yib, ∂S larni qisqartirib yuborsak,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (I.202)$$

$$\Delta S = -\int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \quad (I.203)$$

(I.202) tenglamadan ko'rinadiki, bosim ortganda entropiya doimo kamayadi, chunki

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p < 0.$$

Xususiyl holda ideal gaz uchun $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}$, shu sababli $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\frac{R}{p}$:

$$S = S_0 - R \ln p \quad (I.204)$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (I.205)$$

S bilan T orasidagi munosabatni topish uchun, ya'ni $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ va $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ hosilalarini, hisoblashda $\delta Q_V = dU_V = C_V dT$ va $\delta Q_p = dH_p = C_p dT$ tenglamalardan foydalanamiz:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \quad \text{va} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} \quad (I.206)$$

(I.206) tenglamadan sistema qizdirilganda entropiyaning doimo ortishi ko'rinib turibdi.

Buni integrallab izoxor (yoki izobar) jarayonlarda entropiyaning o'tishini chiqaramiz:

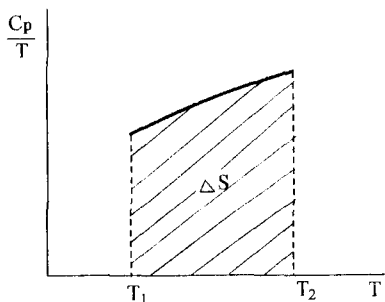
$$\Delta S = \int_{T_2}^{T_1} \frac{C_V}{T} dT \quad (V = \text{const}) \quad \text{va} \quad \Delta S = \int_{T_2}^{T_1} \frac{C_p}{T} dT \quad (p = \text{const}) \quad (I.207)$$

Ideal gaz uchun C_V ba C_p haroratga bog'liq emas, unda

$$V=const \text{ da } \Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} \text{ va } S=C_v \ln T + const \quad (I.208)$$

$$p=const \text{ da } \Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \text{ va } S=C_p \ln T + const \quad (I.209)$$

Ideal bo'lmagan gazlar uchun C_v va C_p haroratga bog'liq, shuning uchun entropiya (I.207) tenglamani grafik yordamida integrallash yo'li bilan topiladi (I.3-rasm).



I. 3-rasm. Sistema qizdirilganda ($p=const$) entropiyaning ortishini hisoblash usuli.

Yuqorida keltirilgan ifodalardan ko'rinib turibdiki, termodinamikaning 1- va 2- qonunlaridan faqat jarayonlarda entropiyaning o'zgarishini topish mumkin. Ammo ushbu qonunlarni to'ldirib, entropiyaning absolyut qiymatlarini ham hisoblash mumkinligini keyinchalik ko'rib chiqamiz.

I.21. Jarayonning yo'nalishi va muvozanat mezonlari. Termodinamik potentsiallar

Avval ta'kidlaganimizdek, izolyatsiyalangan sistemalarda o'z-o'zidan boruvchi jarayonlarning yo'nalishini va muvozanat shartlarini termodinamikaning ikkinchi qonuni asosida entropiyaning maksimal qiymati bo'yicha avvaldan aytish mumkin. Ammo amaliyotda izolyatsiyalanmagan sistemalardan ko'proq foydalaniladi.

Bunday sistemalardagi muvozanatni hisoblash uchun termodinamikaga qator yangi holat funksiyalari kiritilgan.

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

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

$$\delta W = \delta W' + p dV \quad (1.210)$$

Qaytar jarayonda foydali ish eng katta qiymatga ega:

$$\delta W_{max} = \delta W'_{max} + p dV \quad (1.211)$$

Umumiy holda maksimal foydali ish jarayonning qanday o'tkazilishiga bog'liq, u to'liq differensial emas. Ayrim sharoitlarda qaytar jarayonning maksimal foydali ishi yo'lga bog'liq bo'lmasdan, faqat sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatiga bog'liqdir, ya'ni

maksimal foydali ish jarayonda ma'lum holat funksiyasining kamayishiga teng. Ayirmasi maksimal foydali ishga teng bo'lgan bunday holat funksiyalarini *termodinamik potentsiallar* deyiladi. Ushbu funksiyalarning ko'rinishi jarayonlarni amalga oshirish sharoitlariga bog'liq.

Termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlaridan:

$$\delta Q = TdS = dU + \delta W'_{max} = dU + \delta W'_{max} + pdV \quad (I.212)$$

$$\delta W'_{max} = TdS - dU - pdV \quad (I.213)$$

V va $S = const$ da

$$\delta W'_{max} = -dU; \quad W'_{max} = -\Delta U \quad (I.214)$$

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

$$\delta W'_{max} = >0; \quad dU < 0 \quad (I.215)$$

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

$$U = min, \quad dU = 0, \quad d^2U > 0 \quad (I.216)$$

da qaror topadi.

p va $S = const$ da (I.213) dan

$$\delta W'_{max} = -dU - d(pV) = -d(U + pV) = -dH \quad (I.217)$$

$$W'_{max} = -\Delta H \quad (I.218),$$

ya'ni entalpiya izobar-izoentropiya termodinamik potentsialdir.

$$\delta W'_{max} > 0 \quad \text{va} \quad dH < 0 \quad (I.219)$$

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

$$H = min \quad \text{yoki} \quad dH = 0, \quad d^2H > 0 \quad (I.220)$$

Ko'rib chiqilgan U va H funksiyalari kimyoviy termodinamika-da kam ishlatiladi, chunki ular potentsial bo'lishi uchun talab qilingan sharoitni 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 o'tkaziladi.

$V = const$ va $T = const$ da (I.213) tenglama quyidagi ko‘rinishni oladi:

$$\delta W'_{max} = -dU + d(TS) = -d(U - TS) = -dF \quad (I.221)$$

bu yerda: $F = U - TS$ (I.222)

holat funksiyasi izoxor-izotermik potensial, sistemaning erkin energiyasi deb ham ataladi. Ushbu nom ichki energiyani $U = F + TS$ (I.222), ko‘rinishida ham ifodalash mumkinligidan kiritilgan: F – izotermik ravishda to‘liq ishga aylantirish mumkin bo‘lgan ichki energiyaning bir qismi; TS – bog‘langan energiya, u ishga aylana olmaydi. (I.221) dan:

$$dF = dU - TdS - SdT \quad (I.223)$$

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

$$dF = -SdT - pdV \quad (I.224)$$

termodinamikaning fundamental tenglamalaridan birini keltirib chiqaramiz. (I.221) tenglamadan

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad I.(225)$$

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

$p = const$ va $T = const$ da (I. 213) tenglama quyidagi ko‘rinishni oladi:

$$\delta W'_{max} = -dU + d(TS) - d(pV) = -d(U - TS + pV) = -dG \quad (I.226)$$

bu yerda: $G = U - TS + pV$ (I.227)

holat funksiyasi, izobar-izotermik potensial. (I.227)ni differensiallasak,

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp \quad (I.228)$$

va termodinamika qonunlaridan $dU = TdS - pdV$ qiymatni (I.228) ga qo‘yib qisqartirishlarni amalga oshirsak

$$dG = -SdT + Vdp \quad (I.229)$$

termodinamikaning yana bir fundamental tenglamasini keltirib chiqaramiz. (I.227) tenglamadan

$$H = U + pV \quad (I.230)$$

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

$$G = H - TS \quad (I.231)$$

olamiz va uni o'zgarishi uchun

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (I.232)$$

tenglamani olamiz. (I.226) tenglamadan $W'_{max} = -\Delta G$ ekanligini va $dG < 0$ da jarayon o'z-o'zidan borishini xulosa qilish mumkin. Sistemaning muvozanat sharti $G = min$; $dG = 0$ va $d^2G > 0$ ga mos keladi.

I.22. Xarakteristik funksiyalar

Barcha ko'rib chiqilgan termodinamik potentsiallar tabiiy sharoitda xarakteristik funksiyalar bo'ladi. Ularning bunday nomlanishiga sabab, funksiyaning o'zi yoki uning tabiiy parametrlar bo'yicha hosilalari orqali moddaning barcha termodinamik xossalarini ochiq ifodalash mumkinligidir. Lekin xarakteristik funksiyalarni tanlashda uning qulay bo'lishiga e'tibor berish kerak. Masalan, $U = f(V, S)$ va $H = f(p, S)$ bo'lgani uchun U va H lardan xarakteristik funksiya sifatida foydalanish qiyinchilik tug'diradi, chunki entropiyani to'g'ridan-to'g'ri o'lchash imkoniyatiga ega emasmiz. Xuddi shunday entropiyadan ham xarakteristik funksiya sifatida foydalanish noqulay, chunki $S = f(V, U)$ bo'lgani uchun, ichki energiyani bevosita aniqlash imkoniyati yo'q. Shuning uchun xarakteristik funksiya sifatida ko'pincha Gibbs va Gelmgols energiyalaridan foydalaniladi, chunki ular aniqlash oson bo'lgan tabiiy V, p, T kattaliklarning funksiyalaridir.

$G = f(p, T)$ va $F = f(V, T)$ funksiyalarni ko'rib chiqamiz. Ushbu funksiyalarning to'liq differensialini yozamiz:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp \quad (I.233)$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \quad (I.234)$$

Termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlarining tenglamalaridan qaytar jarayonlar uchun (sistemada faqat tashqi bosim kuchlariga qarshi ish bajarilayotgan eng sodda holni ko'rib chiqamiz) yuqorida keltirilgan (I.224) va (I.229) tenglamalarni (I.233) va (I.234) tenglamalar bilan solishtirsak:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (I.235)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \quad (I.236)$$

ifodalarni olamiz. (I.235) va (I.236) tenglamalardagi funksiyalar xarakteristik funksiyalar bo'lib, ular sistemaning termodinamik xossalarini yaqqol ifodalaydi. Masalan, (I.235) tenglamalardan:

– o'zgarmas bosimda sistema harorati ortishi bilan Gibbs energiyasi kamayishining o'lchovi entropiyadir, ya'ni $-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = S$ (manfiy ishora entropiya ortishi bilan erkin energiyaning kamayishini ko'rsatadi);

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

Xuddi shunday (I.233) tenglamadan Gelmgols energiyasining o'zgarmas hajmda haroratga yoki o'zgarmas haroratda hajmga bog'liq ravishda kamayishi entropiya va bosimlar orqali ifodalanaadi. (I.235) va (I.236) tenglamalardan entropiyaning hajm va bosim bo'yicha hosilalarini oson topish mumkin. Buning uchun hosilalarni qarama-qarshi tenglab, (I.235) tenglamadan $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ va (I.236) tenglamadan $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ hosilalarni topamiz, ya'ni entropiyaning turli jarayonlarda o'zgarishini ko'rib chiqayotganda keltirib chiqarilgan tenglamalarni boshqa yo'l bilan oldik. Termodi-

namik funksiyalarni bog'lovchi bunday tenglamalar juda ko'p. Ularning ko'pchiligi N.P. Suvorov tomonidan jadvalga yig'ilgan. Undan xohlagan $\left(\frac{dx}{dy}\right)_z$ ko'rinishdagi hosilani ($Z=const$) topish mumkin.

Buning uchun $Z=const$ ga to'g'ri keluvchi ustundan ∂x ga to'g'ri keladigan ifodani qatordan topib, boshqa qatordan topilgan ∂y ga to'g'ri kelgan qiymatga bo'linadi. Masalan, $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$ hosila uchun ∂G ni $p=const$ bilan kesishgan katagini olamiz va undagi ifodani, ya'ni $-S$ ni, kasrning suratiga va ∂T ni $p=const$ bilan kesishgan katagini olib, undagi ifodani, ya'ni 1 ni, kasrning maxrajiga yozamiz:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \frac{-S}{1} = -S$$

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

(I.235) va (I.236) tenglamalardan ideal gaz uchun G va F funksiyalarning $T=const$ dagi ifodalarini topish mumkin:

$$dG = Vdp = RT \frac{dp}{p}; \quad G = G_o + RT \ln p; \quad \Delta G = G_2 - G_1 = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (I.237)$$

$$dF = -pdV = -\frac{RT}{V} dV; \quad F = F_o - RT \ln V; \quad \Delta F = F_2 - F_1 = RT \ln \frac{V_1}{V_2} \quad (I.238)$$

(I.235) va (I.236) tenglamalar kimyoviy termodinamikaning qator muhim tenglamalarini keltirib chiqarishga imkoniyat beradi. Gibbs yoki Gelmgols energiyalarining o'zgarishi $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (I.226) va $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ (I.232) tengliklar bilan ifodalanishini ko'rsatgan edik. U holda (I.235) va (I.236) tenglamalardan

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S \quad (I.239)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V = -\Delta S \quad (I.240)$$

ekanligi kelib chiqadi. (I.239) va (I.240) tenglamalardagi qiymatlarni mos ravishda (I.225) va (I.232) tenglamalarga qo‘ysak,

$$G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad (I.241) \quad F = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V \quad (I.242)$$

Gibbs-Gelmgols tenglamalarini keltirib chiqaramiz. ΔG va ΔF lar kimyoviy reaksiyaning maksimal ishi ma’nosini beradi va reaksiya izotermik hamda qaytar olib borilishi kerakligini ko‘rsatadi. (I.241) va (I.242) tenglamalarning o‘ng tarafidagi ikkinchi qo‘shiluvchilar qaytar jarayonning

$$Q_{qaytar} = T\Delta S \quad (I.243)$$

issiqligi ma’nosini anglatadi.

Jadval.

Termodinamik funksiyalarning hosilalarini hisoblash

Funksiya- ning o‘shishi	$z = const$			
	p	T	V	S
(∂p)	-	-1	$-\alpha V$	$-\frac{C_p}{T}$
(∂T)	1	-	$-\beta V$	$-\alpha V$
(∂V)	αV	βV	-	$C_v \beta \cdot \frac{V}{T}$
(∂S)	$\frac{C_p}{T}$	αV	$-C_v \beta \cdot \frac{V}{T}$	-
(∂q)	C_p	αV	$-C_v \beta V$	0
(∂W)	$\alpha p V$	$\beta p V$	0	$C_v \beta \cdot \frac{pV}{T}$
(∂U)	$C_p - \alpha p V$	$(\alpha T - \beta p) V$	$-C_v \beta V$	$-C_v \beta \cdot \frac{pV}{T}$
(∂H)	C_p	$(\alpha T - 1) V$	$-(C_v \beta + \alpha) V$	$-C_p \cdot \frac{V}{T}$
(∂F)	$-(S + \alpha p V)$	$-\beta p V$	$\beta S V$	$(\alpha T S - C_v \beta p) \frac{V}{T}$
(∂G)	-S	-V	$(\beta S - \alpha) V$	$(\alpha T S - C_p) \frac{V}{T}$

Funksiya- ning o'sishi	$z = \text{const}$			
	U	H	F	G
(∂p)	$\alpha pV - C_p$	$-C_p$	$S + \alpha pV$	S
(∂T)	$(\beta p - \alpha T)V$	$(1 - \alpha T)V$	βpV	V
(∂V)	$C_v \beta V$	$(C_v \beta + \alpha V)V$	$-\beta S V$	$(\alpha V - \beta S)V$
(∂S)	$C_v \beta \cdot \frac{pV}{T}$	$C_p \cdot \frac{V}{T}$	$(C_v \beta p - \alpha T S) \cdot \frac{V}{T}$	$(C_p - \alpha T S) \cdot \frac{V}{T}$
(∂q)	$C_v \beta p V$	$C_p V$	$(C_v \beta p - \alpha T S)V$	$(C_p - \alpha T S)V$
(∂W)	$C_v \beta p V$	$(C_p \beta - \alpha V)pV$	$-\beta S p V$	$(\alpha V - \beta S)pV$
(∂U)	-	$(C_p - \alpha p V) V - C_v \beta p V$	$\beta S p - \alpha T S + C_v \beta p V$	$V(C_p - \alpha p V) - (\alpha T V - \beta p V)S$
(∂H)	$C_v \beta p V - (C_p - \alpha p V)V$	-	$(S + \alpha p V) \cdot (V - \alpha T V) + C_p \beta p V$	$(C_p + S - \alpha T S)V$
(∂F)	$(-C_v \beta p + \alpha T S - \beta S p)V$	$(S + \alpha p V) \cdot (\alpha T V - V) - C_p \beta p V$	-	$SV (\beta p - 1) - \alpha p V^2$
(∂G)	$V(\alpha p V - C_p) + (\alpha T V - \beta p V)S$	$(\alpha T S - C_p - S)V$	$S \cdot (1 - \beta p) + \alpha p V^2$	-

I. 23. Kimyoviy potensial

Yuqorida keltirilgan termodinamik potentsiallarning ifodalari faqat kimyoviy jihatdan individual moddalarga (massa doimiy bo'lganda holati p , V va T asosiy termodinamik parametrlarning qiymati bilan belgilanuvchi) yoki tarkibi doimiy aralashmalarga qo'llanilishi mumkin. Kimyoviy jarayonlar davomida sistemadagi komponentlarning mollar soni o'zgaradi. Masalan, gomogen kimyoviy reaksiyaning borishida boshlang'ich moddalarning miqdori kamayadi, reaksiya mahsulotlarining miqdori esa ortadi. Fazaviy o'tishlarda komponent bir fazadan ikkinchisiga o'tadi va birinchi fazada ushbu komponentning miqdori kamayadi, ikkinchi

fazada esa ortadi. Shunday qilib, sistemadagi yoki fazadagi $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$ komponentlarning miqdorlari o'zgaruvchan bo'lishi mumkin. Shuning uchun bunday hollarda yuqorida ko'rib chiqilgan termodinamik potentsiallar quyidagicha ko'rinishni oladi:

$$U=f(V, S, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i) \quad (I.244)$$

$$H=f(p, S, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i) \quad (I.245)$$

$$F=f(V, T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i) \quad (I.246)$$

$$G=f(p, T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i) \quad (I.247)$$

bu yerda n_i – i -komponentning mollari miqdori.

Yuqorida ta'kidlaganimizdek, kimyoviy reaksiyaning borishi sistema tarkibining har qanday o'zgarishi kabi alohida komponentlar massalarining qayta taqsimlanishi bilan bog'liq. Umumiy holda bunday taqsimlanish energiyaning o'zgarishi bilan kuzatiladi. Shuning uchun bunday holda ichki energiyaning o'zgarishi, ya'ni (I.244) tenglamadagi termodinamik funksiyaning to'liq differensial xususiy hosilalar orqali quyidagicha ifodalanadi:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_1, n_2, \dots, n_i} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_1, n_2, \dots, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial n_1}\right)_{V, S, n_2, \dots, n_i} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V, S, n_1, n_2, \dots, n_{i-1}} dn_i \quad (I.248)$$

yoki

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_1, n_2, \dots, n_i} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_1, n_2, \dots, n_i} dS + \sum \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V, S, n_1, n_2, \dots, n_{i-1}} dn_i \quad (I.249)$$

bu yerda birinchi va ikkinchi qo'shiluvchilar barcha komponentlar gramm-molekularining o'zgarish miqdorida, $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)$ hosila esa V ,

S , va i -komponentdan tashqari barcha komponentlar mollarning doimiy miqdorida olinadi. Ushbu kattalik sistemaning cheksiz katta miqdoriga V , S va i -komponentdan tashqari barcha komponentlarning miqdori doimiy bo'lganda sistemaga 1 mol i -komponentdan qo'shilganda uning ichki energiyaning o'zgarishiga mos keladi.

(I.249) tenglamadagi ichki energiyadan koordinatalar bo'yicha (boshqa koordinatalarning doimiyligida) olingan barcha xususiy hosilalar umumlashgan kuch fizikaviy ma'nosiga egadir. Shuning uchun ichki energiyaning i -komponentning mollar soni bo'yicha boshqa koordinatlarning doimiyligidagi xususiy hosilasini Gibbs kimyoviy potensial deb atadi:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_1, n_2, \dots, n_{i-1}} \quad (I.250)$$

Kimyoviy potensial modda tashilishi hodisalarida umumlashgan kuchdir. Bunday tashib o'tish fazaviy o'tishlar va kimyoviy reaksiyalarda sodir bo'ladi. Shu sababli (I.249) tenglama quyidagi ko'rinishni oladi:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S, n_i} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p, n_i} dS + \sum_i \mu_i dn_i \quad (I.251)$$

(I.245)–(I.247) tenglamalardagi termodinamik funksiyalarning to'liq differensiallarini xususiy hosilalar orqali ifodalab, kimyoviy potensialni (I.250) ko'rinishda belgilasak, entalpiya, Gelmgols va Gibbs energiyalarining to'liq differensiallari uchun quyidagilarni olamiz:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S, n_i} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p, n_i} dS + \sum_i \mu_i dn_i \quad (I.252)$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, n_i} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, n_i} dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (I.253)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (I.254)$$

$dU = TdS - pdV$ ekanligini hisobga olsak, sistemada yoki fazada komponentlarning miqdori o'zgaruvchan bo'lganda

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (I.255)$$

Komponentlarning miqdori o'zgaruvchan bo'lgan sistemalar uchun boshqa termodinamik potensiallar ham xuddi shunday ko'rinishni oladi:

$$dH = TdS + Vdp + \sum_1^i \mu_i dn_i \quad (I.256)$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_1^i \mu_i dn_i \quad (I.257)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_1^i \mu_i dn_i \quad (I.258)$$

(I. 255)- (I. 258) tenglamalardan

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_1, n_2, \dots, n_{i-1}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p, S, n_1, n_2, \dots, n_{i-1}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_1, n_2, \dots, n_{i-1}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_1, n_2, \dots, n_{i-1}} \quad (I.259)$$

tenglamalar kelib chiqadi. Kimyoviy termodinamikada asosan oxirgi ifodadan ko‘proq foydalaniladi, chunki amalda p va T doimiy bo‘lgan jarayonlar ko‘proq uchratiladi, ya‘ni

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_1, n_2, \dots, n_{i-1}} \quad (I.260)$$

(I.260) tenglamada ham xuddi (I.250) kabi μ_i i -komponentning kimyoviy potensialidir.

Kimyoviy potensial juda ham muhim termodinamik funksiya bo‘lib, turli termodinamik sistemalardagi muvozanatni o‘rganish uchun kiritilgan. (I.260) ifodadan i -komponentning kimyoviy potentsiali p , T va boshqa komponentlarning massasi doimiy bo‘lganda, Gibbs energiyasining i -komponentning massasi bo‘yicha xususiy hosilasi ekanligi kelib chiqadi. Boshqacha aytganda, i -komponentning kimyoviy potentsiali deb katta hajmdagi sistemaga o‘zgarmas bosim va haroratda ushbu komponentning 1 moli qo‘shilganda Gibbs energiyasining o‘zgarishiga aytiladi. “Katta hajmdagi” sistema tushunchasi komponentning bir moli qo‘shilganda sistemaning tarkibi deyarli o‘zgarmasligini bildiradi. Toza moddaning kimyoviy potentsiali ushbu modda bir molining Gibbs energiyasiga teng:

$$\mu_i \equiv G_i \quad (I.261)$$

chunki moddaning miqdori bir molga o‘zgaranda Gibbs energiyasi ham bir mol moddaning Gibbs energiyasiga teng miqdorda o‘zgaradi.

Ma'lumki, kimyoviy sistemalarda o'zgarish p va T da o'z-o'zidan boruvchi jarayonlar doimo Gibbs energiyasining kamayishi tomoniga yo'nalgan. Demak, Gibbs energiyasi xuddi elektr potensialiga o'xshash (elektr oqimi katta potensialdan kichikka qarab yo'nalgan) vazifani bajaradi. Shuning uchun μ_i ni kimyoviy potensial deb atalgan.

Bosim va harorat o'zgarish bo'lganda, (I.254) tenglamadagi birinchi va ikkinchi qo'shiluvchilar nolga aylanadi, chunki $dp=0$ va $dT=0$. Bu holda (I.254) va (I.260) tenglamalardan:

$$dG_{p,T} = \left(\sum \mu_i dn_i \right)_{p,T} \quad (I.262)$$

Gibbs energiyasi jarayonning o'z-o'zidan borishi va muvozanatning me'zoni

$$dG_{p,T} \leq 0 \quad (I.263)$$

bo'lgani uchun, kimyoviy potensial ham muvozanatning va jarayon yo'nalishining me'zoni bo'la oladi:

$$\left(\sum \mu_i dn_i \right)_{p,T} \leq 0 \quad (I.264)$$

Muvozanatdagi sistema uchun $dG=0$ ekanligini hisobga olsak, (I.262) dan:

$$\left(\sum \mu_i dn_i \right)_{p,T} = 0 \quad (I.265)$$

(I.265) tenglama komponentlarning miqdori o'zgaruvchan sistemalar uchun o'zgarish p va T da sistema komponentlarining kimyoviy potensiallari orqali ifodalangan muvozanatning umumiy shartidir.

Shuni ta'kidlash lozimki, μ bilan G orasidagi munosabat alohida ahamiyatga ega. Faqat (I.262) tenglamani, sistemaning tarkibi o'zgarish nisbatda deb, $T=const$ va $p=const$ da integrallash mumkin:

$$G_{p,T} = \left(\sum \mu_i n_i \right)_{p,T} \quad (I.266)$$

Hech bir boshqa funksiya uchun komponentlarning miqdori bo'yicha bunday integrallashni amalga oshirib bo'lmaydi, chunki bunda sistemaning hech bo'lmasa bitta koordinatasini doimiy qilib

ushlab turish kerak. Cheksiz kichik sistemadan chegaraviy sistemaga o'tishda buning imkoniyati yo'q: barcha komponentlarning miqdorini oshira borib, ichki energiya uchun $S=const$ va $V=const$ ni, Gelmgols energiyasi uchun hajmning cheksiz kichik $V=const$ qiymatini saqlab bo'lmaydi. Ammo umumiy munosabatlardan foydalanib hisoblash mumkin.

Bosim va harorat o'zgarmas bo'lganda, μ_i ning qiymati sistemaning massasi ortib borishi bilan doimiy bo'lib qoladi, ya'ni kimyoviy potensial faqat sistemaning tarkibiga bog'liq bo'lib, komponentlarning absolyut massalariga bog'liq emas.

Demak, kimyoviy potensial kimyoviy energiyaning intensivlik omilidir. Uning qiymati kimyoviy jarayonlarning yo'nalishini ko'rsatadi. Muvozanat sharoitida sistemaga kiruvchi har bir moddaning kimyoviy potentsiallari sistemaning barcha qismlarida, ya'ni barcha fazalarida bir xil bo'lishi kerak.

I. 24. Gazlarning kimyoviy potentsiali. Uchuvchanlik

Bir komponentli sistema uchun Gibbs energiyasining G molyar qiymati kimyoviy potentsialdir (I.261). Shu sababli, kimyoviy potentsialni xisoblash 1 mol gazning entalpiyasi va entropiyasini aniqlashga kelib taqaladi. 1 mol ideal gaz uchun $pV=RT$ tenglamadan:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{P}{T} = \frac{R}{V} \quad \text{va} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{V}{T} = \frac{R}{P} \quad (\text{I.267})$$

Ushbu munosabatlardan foydalanib, 1 mol ideal gaz uchun U , S , F , G termodinamik funksiyalarni yozamiz.

Ideal gazning energiyasi hajmga, entalpiyasi esa bosimga bog'liq emas:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = 0 \quad (\text{I.268})$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0 \quad (\text{I.269})$$

C_v issiqlik sig'imi hajmga, C_p esa bosimga bog'liq emas:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial T}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right) = 0 \quad (1.270)$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right) = 0 \quad (1.271)$$

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{pV}{T} = R \quad (1.272)$$

Agar C_V doimiy kattalik bo'lsa, ideal gazning energiyasi, entalpiyasi va molyar entropiyasini topish oson:

$$U = U_o + \int_0^T C_V dT = U_o + C_V T \quad (1.273)$$

$$U = U_o + C_V T + RT = U_o + C_p T \quad (1.274)$$

$$S(T, p) = S_o + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT - \int_0^p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) dp = S_o + C_p \ln T - R \ln p \quad (275)$$

$$S(T, V) = S_o + C_V \ln T + R \ln V \quad (1.276)$$

Ideal gaz uchun $S(T, p)$ va $S(T, V)$ funksiyalarning qiziqarli tomoni shundaki, ularning har biri mustaqil funksiyalarning yig'indisidan tashkil topgan:

$$S(T, p) = S(T) + S(p); \quad S(T, V) = S(T) + S(V) \quad (1.277)$$

Real gazlar uchun umumiy holda bunday emas.

Ideal gazning kimyoviy potentsiali

$$\begin{aligned} \mu = G = H - TS &= (U_o + C_p T) - T(S_o + C_p \ln T - R \ln p) = \\ &= U_o + C_p T - TS_o - TC_p \ln T + RT \ln p \equiv \mu_o(T) + RT \ln p \end{aligned} \quad (1.278)$$

bu yerda: $\mu_o(T)$ – haroratning funksiyasi, G, U, S va C_p lar molyar kattaliklar. Kelgusi mulohazalar uchun juda ham muhim bo'lgan alohida xususiyat shundan iboratki, ideal gaz kimyoviy potentsialining bosim yoki hajmga bog'liqligi μ ning faqat entropiya qismiga bog'liqligidadir:

$$\mu(p) = TS(p) \quad (1.279)$$

Statistik termodinamika ideal gaz uchun absolyut entropiyani hisoblashga yordam beradi. Bunda $S(0) \neq 0$, chunki Nernst teoremasi va Plank postulati faqat kristall jismlarga tegishlidir:

$$\mu_{\text{ud.}} = H - TS = \mu^0(T, p_0) + RT \ln \frac{p}{p_0} \quad (\text{I.280})$$

$\mu^0(T, p_0)$ kattalikning qiymati bosimning o'lchov birligini tanlashga bog'liq, μ ning qiymati esa bog'liq emas. Bosimning o'lchov birligi atmosfera bo'lganda, (I. 278) tenglama keng qo'llanilar edi, ushbu tenglama $p_0 = 1 \text{ atm}$ da (I. 280) tenglama bilan mos keladi. Bosimning o'lchov birligi sifatida Paskaldan foydalanilganligi sababli, (I. 280) tenglama bir vaqtning o'zida standart holatni tanlashda avvalgi shartni saqlab qolish va bosim birligi uchun xohlagan standartni qo'llash imkoniyatini bergani uchun afzalroqdir. Ideal gaz muammolarini sifat jihatdan muhokama qilganda, (I.278) tenglamadan foydalanish osonroqdir.

Gazlarning xohlagan muvozanat xossalarini kimyoviy potensial orqali ifodalash mumkin. Agar kimyoviy potensialning bosim va haroratga bog'liqligi ma'lum bo'lsa, toza gazlar va ular aralashmalarining muvozanat xossalarini holat parametrlari orqali ifodalash mumkin. Agar jarayon o'zgarmas haroratda olib borilsa, $(\frac{\partial G}{\partial p})_T = V$ tenglamadan

$$dG = Vdp \quad (\text{I.281})$$

va bir mol modda uchun $G_f = \mu_f$ ekanligini hisobga olsak, (I.281) tenglamadan xohlagan agregat holatdagi modda uchun adolatli bo'lgan munosabatni olamiz:

$$d\mu = Vdp; \quad \mu = C + \int Vdp \quad (\text{I.282})$$

bu yerda: V – 1 mol toza moddaning hajmi; C – integrallash doimiyisi, u moddaning tabiatiga bog'liq emas, ammo haroratga bog'liq. $p = \text{const}$ da $\int Vdp = 0$ bo'lgani uchun $\mu = C$ bo'ladi. Lekin μ haroratga bog'liq, demak, C ham haroratga bog'liq bo'ladi. (I.282) tenglamani yechish uchun o'zgarmas haroratda hajm bilan bosim o'rtasidagi bog'liqlikni bilish zarur.

Bir mol ideal gaz uchun Klapeyron-Mendeleyev tenglamasidan V ning qiymatini (I.282) tenglamaga qo‘ysak, ideal gaz uchun kimyoviy potensial ifodasini olamiz:

$$d\mu = RTd\ln p \quad (\text{I.283})$$

$$\mu = \mu^* + RT\ln p \quad (\text{I.284})$$

bu yerda: μ^* – integrallash doimiysi. Jadvallarda barcha standart termodinamik kattaliklar $T^0=298\text{ K}$ va $p^0=1\text{ amM}$ da hisoblangan. $p^0=1\text{ amM}$ ni (I.283) ga qo‘ysak $\mu^0=\mu^*$, ya’ni ushbu o‘lchov birligida μ^* standart kimyoviy potensialdir.

SI sistemada $p^0=0,1013\text{ MPa}$ va

$$\mu^0=\mu^* + RT\ln p^0 \quad (\text{I.285})$$

(I.284) dan (I.285) ni ayrib,

$$\mu - \mu^0 = RT\ln \frac{p}{p^0} \quad (\text{I.286})$$

ni olamiz. Unda $\tilde{p} = \frac{p}{p^0}$ belgilashni kiritsak,

$$\mu = \mu^0 - RT\ln \tilde{p} \quad (\text{I.287})$$

ifodasi kelib chiqadi. Bu yerda: μ^0 $p^0=0,1013\text{ MPa}$ bo‘lgandagi standart kimyoviy potensial, \tilde{p} – nisbiy bosim (o‘lchov birligi yo‘q). Agar bosim atmosferalarda ifodalansa, unda $p^0=1\text{ amM}$ va $\tilde{p}=p$ (amM), ya’ni nisbiy bosim gazning atmosfera birligidagi haqiqiy bosimiga teng bo‘ladi. i -gazning parsial bosimi $p_{i,1}$ dan $p_{i,2}$ gacha o‘zgarmas haroratda o‘zgarsa, (I.284) va (I.287) tenglamalardan

$$\mu_2 - \mu_1 = \Delta\mu = RT \ln \frac{p_2}{p_1} = RT \ln \frac{\tilde{p}_2}{\tilde{p}_1} \quad (\text{I.288})$$

bu yerda: $\tilde{p} = p_i/p_i^0$ – i -gazning nisbiy parsial bosimi. $p_i^0=0,1013\text{ MPa}$ i -gazning standart bosimi; p_i – i -gazning parsial bosimi (standart parsial bosim o‘lchovlarida).

Ideal gazlar aralashmalarining umumiy bosimi alohida gazlar parsial bosimlarining yig‘indisidan iborat, ya’ni p bosimdagi gaz-

lar aralashmasining umumiy hajmi ushbu bosimdagi alohida gazlar hajmlarining yig'indisiga teng. Klapeyron-Mendeleyev tenglamasi alohida ideal gaz uchun ham, ideal gazlar aralashmasi uchun ham taalluqlidir. Aralashmadagi i -ideal gaz o'zini toza i -ideal gaz kabi tutadi desak bo'ladi, shu sababli tenglamalarda umumiy bosim o'rniga parsial bosimlarni qo'yish mumkin.

Ko'rib chiqilgan termodinamik munosabatlar ideal gazlar uchungina soddadir, real sistemalarda ular o'zining aniqligini yo'qotadi. Shuning uchun real sistemalarning termodinamikasini tuzish muhim. Buning uchun real sistemalarning holat tenglamalarini keltirib chiqarish kerak. Ammo eng sodda sistema bo'lgan real gaz uchun ham hozirgacha holat tenglamasining aniq ko'rinishini olishga muvaffaq bo'linmadi. Holat tenglamasini keltirib chiqarish uchun molekulararo ta'sir kuchlarini yuqori aniqlikda hisoblash kerak, hozircha buning imkoniyati yo'q. Shuning uchun real sistemalar termodinamikasini tuzishni boshqacha hal qilishga to'g'ri keladi.

Van-der-Vaals gazi uchun Gibbs energiyasini aniqlash juda ham katta hisob-kitoblarni talab qiladi. Gelmgols energiyasining molyar qiymati F/n ni hisoblash esa ancha sodda. Ko'p vaqt davomida Gelmgols energiyasining molyar qiymatini kimyoviy potensial bilan ayniy, deb hisoblangan. 1 mol Van-der-Vaals gazi uchun

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (1.289)$$

Bundan

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b} \quad \text{yoki} \quad T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{a}{V^2} \quad (1.290)$$

Van-der-Vaals gazining energiyasi hajmga bog'liq:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{a}{V^2} ; U(V) = \text{const} - \frac{2a}{V} \quad (1.291)$$

Real gazning C_V issiqlik sig'imi hajmga bog'liq emas, ammo C_p bosimga bog'liq:

$$\frac{\partial C_V}{\partial V} = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right) = 0; \quad (1.292)$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right) \neq 0. \quad (1.293)$$

$$C_p - C_v = T$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{1 - (2a/RTV^3)(V-b)^2} \quad (1.294)$$

C_v ni qiymati doimiy deb faraz qilib Van-der-Vaals gazining energiyasi uchun

$$U = U_o + C_v T - \frac{2a}{V} \quad (1.295)$$

entropiyasi uchun

$$S(V,S) = S_o + C_v \ln T + R \ln(V-b) \quad (1.296)$$

ifodalarni olamiz. Van-der-Vaals gazi uchun Gelmgols energiyasi, ning molyar qiymati (kimyoviy potensialining qiymati)

$$F = U_o - TS_o + C_v T + TC_v \ln T - \frac{2a}{V} - RT \ln(V-b) = f_o(T) - RT \ln(V-b) e^{-2a/VRT} \quad (1.297)$$

Barcha real gazlar kabi Van-der-Vaals gazi uchun kimyoviy potensialning bosimga bog'liqligi ikkala tashkil etuvchilar, ya'ni entropiya va entalpiyalarning o'zgarishiga bog'liq.

Holat tenglamasining ko'rinishi murakkablashib borgani sari gazlarning kimyoviy potentsiali uchun analitik ifodalar murakkablashadi va hisob-kitoblarni amalga oshirib bo'lmay qoladi. 1901-yil amerikalik fizik-kimyogar G.N.Lyuis ushbu holatdan chiqish yo'lini topdi. U kimyoviy potensialning bosimga bog'liqligini analitik emas, balki grafik tarzda aniqlashni taklif etdi (I.4-rasm). Bu μ ning kimyoda qo'llanilishiga olib keladi. Bunday hisoblar uchun ushbu T haroratda $p(V)$ bog'liqlik izotermasini tajribada aniqlash kifoyadir. Maksvellning tenglamasiga binoan,

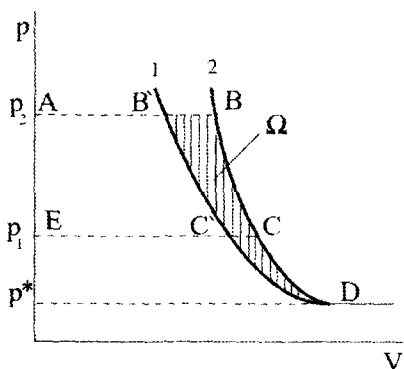
$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,p} = \bar{V} \quad (1.298)$$

deb yozish mumkin. $T = \text{const}$ da $d\mu = \bar{V} dp$. Toza komponent uchun $\bar{V} = V/n$ - molyar hajm,

$$\Delta\mu = \int_{p_1}^{p_2} \bar{V} dp \quad (I.299)$$

ning qiymati μ ning bosimga bog'liqligini aniqlovchi rasmda keltirilgan Ω yuza bilan ifodalanadi.

Lyuis bo'yicha hisoblash usuli yangi funksiya – uchuvchanlik f (fugitivlik) va uchuvchanlik koeffitsiyenti γ ni kiritish bilan bog'liq. Bu tushunchalarning kiritilishi $\Delta\mu$ ni grafik usulda baholashni μ kimyoviy potensialning analitik ifodasi bilan bog'lash uchun zarur bo'lib qolgan. Yangi funksiyalarni kiritishda toza ideal gazning kimyoviy potensialini hisoblashda qo'llanilgan ifodalardan foydalaniladi, faqat bunda bosim o'rniga f uchuvchanlik kiritiladi.



I.4-rasm. Uchuvchanlikni aniqlash: 1–ideal gazning izotermasi; 2–real gazning izotermasi.

$$G \equiv G(T) + RT \ln f \quad \text{yoki} \quad \mu \equiv \mu^o(T) + RT \ln f \quad (I.300)$$

bu yerda: μ^o – real gazning standart kimyoviy potensial; f – uchuvchanlik. Shunday qilib, uchuvchanlik ideal gazning kimyoviy potensialini ifodasiga bosim o'rniga kiritilib, real gazning kimyoviy potensialini qiymatini oladigan kattalik ekan. Fugitivlikning birligi bosimniki kabidir. Fugitivlikning real gazning bosimiga nisbati gazning *fugitivlik koeffitsiyenti* yoki *uchuvchanlik koeffitsiyenti* deyiladi:

$$\gamma = \frac{f}{p}; \quad \lim_{p \rightarrow 0} f/p = 1 \quad (1.301)$$

Fugitivlik koeffitsiyenti o'Ichov birligi bo'lmagan kattalikdir. "Koeffitsiyent" nomi γ uchun shartli, aslida γ harorat va bosimga bog'liq bo'lgan funksiyadir. $p \rightarrow 0$ da $\gamma \rightarrow 1$, chunki bu holda barcha gazlar ideal gazga o'xshash bo'ladi. Real sistemadan idealga oson o'tish mumkinligi Lyuis usulining muhim afzalliklaridan biridir. Demak, Lyuis usuli ma'no jihatidan matematik uslub bo'lib, unda gazning p va T holat parametrlari bilan izobar potensial (kimyoviy potensial) orasida yangi oraliq f funksiya kiritiladi.

(1.300) ayniqlikdan izotermik jarayon uchun

$$\Delta G \equiv G_2 - G_1 = RT \ln \frac{f_2}{f_1} \quad \text{yoki} \quad \Delta \mu \equiv \mu_2 - \mu_1 = RT \ln \frac{f_2}{f_1} \quad (1.302)$$

hosil bo'ladi.

Shunday qilib, real gazlar ishtirokidagi jarayonlarda ΔG yoki $\Delta \mu$ ni hisoblash qiyinchiliklari real gaz uchuvchanligining bosim va haroratga bog'liqligini izlab topishga olib keladi. Bunda ideal gazlar uchun G (yoki μ) kattaligiga keltirib chiqarilgan va undan kelib chiqadigan barcha tenglamalar o'z qiymatini saqlab qoladi, faqat ularda bosim o'rniga uchuvchanlik kiradi. (1.302) tenglama va (1.301) shart gazning uchuvchanligini hisoblashga asos bo'ladi.

(1.300) tenglamani $T = \text{const}$ da bosim bo'yicha differensiallasak:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial p} \right)_T \quad (1.303)$$

yoki $\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$ ekanligini hisobga olsak:

$$d \ln f = \frac{V}{RT} dp \quad (1.304)$$

(1.304) ni 1- va 2- holatlar chegaralarida integrallasak,

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = \frac{1}{RT} \int_{p_1}^{p_2} V dp \quad (1.305)$$

Yuqorida aytganimizdek, (1.305) tenglama yordamida uchuvchanlikni turli usullarda hisoblash mumkin. Masalan, integral os-

tidagi ifodaga holat tenglamasi (masalan, Van-der-Vaals) bo'yicha bosimning funksiyasi sifatida ifodalangan molyar hajmni qo'yish mumkin. Eng aniq usul esa (1.305) tenglama integralini grafik tarzda aniqlashdan iborat.

Bob yuzasidan savol va topshiriqlar

1. Kimyoviy termodinamikaning asosiy vazifalari nimadan iborat?

2. Termodinamikaning qo'llanilish chegaralari qanday ?

3. Termodinamikada qanday matematik apparat qo'llaniladi ?

4. Issiqlik bilan harorat tushunchalari orasida qanday farq bor ?

5. Ichki energiya deganda nimani tushunasiz ?

6. Termodinamikaning nolinch qonuni qanday ifodalanadi?

7. Termodinamikaning birinchi qonuni nimani o'rgatadi ? Uning qanday ta'riflari bor?

8. Sistema xolatining cheksiz kichik o'zgarishlari va oxirgi o'zgarishi uchun termodinamikaning 1-qonuni ifodalarini keltiring.

9. Ma'lum haroratlar oralig'ida reaksiya davomida issiqlik sig'imining o'zgarishi noldan kichik. Ushbu oraliqda harorat ortishi bilan reaksiyaning issiqlik effekti qanday o'zgaradi? Javobingizni izohlang.

10. Bir atomli va ikki atomli gazlar adiabatik kengaymoqda. Ushbu gazlardan qaysi biri uchun kengayish ishi kattaroq bo'ladi? (mollar soni bir xil; harorat bir xil kattalikka kamaygan). Javobni izohlang. Agar bir xil mollar sonidagi moddalarni $296K$ dan $300K$ gacha o'zgarimas bosimda qizdirsak, gazsimon moddalar – metan yoki asetilenlardan qaysi birining entalpiyasi ko'proq oshadi?

11. Izolyatsiyalangan sistemada vodorodning yonish reaksiyasi natijasida suyuq suv hosil bo'lsin. Sistemaning ichki energiyasi va entalpiyasi qanday o'zgaradi?

12. Agar 2 mol geliyni 1 m^3 hajmli yopiq idishda 1° ga qizdirsak, ushbu jarayonning ishi nimaga teng bo'ladi?

13. Termodinamikaning 1-qonuniga binoan issiqlik jarayonning funksiyasi. Gess qonuni esa kimyoviy reaksiyaning issiqlik effekti holat funksiyasi bo'lin jarayonning yo'liga bog'liq emas, deydi. Ushbu qarama-qarshilikni tushuntiring.

14. Berilgan termodinamik sistemaning entalpiyasi va ichki energiyasi qanday munosabatda ekanligini ko'rsatuvchi formulani yozing. Kimyoviy reaksiya uchun bu munosabat qanday bo'ladi?

15. Individual moddaning ichki energiyasi yoki entalpiyasi haroratga qanday bog'langan? Ushbu bog'lanishning matematik ifodasini yozing.

16. Ideal gaz uchun C_p va C_v orasidagi bog'lanish qanday?

17. Holat tenglamalari deganda nimani tushunasiz?

18. Termik koeffitsiyentlarning ma'nosi nima?

19. Kalorik koeffitsiyent nimani tushuntiradi?

20. Termik va kalorik koeffitsiyentlar orasida qanday bog'liqlik bor?

21. Termodinamik sistemaning energetik balansi deganda nima-ni tushunasiz?

22. Ideal gaz qaysi jarayonda maksimal ish bajaradi? Jarayonning issiqligi va ichki energiyasi qanday o'zgaradi?

23. Puasson tenglamalarining ma'nosini tushuntiring.

24. Issiqlik sig'imi tushunchasi nima? U haroratga qanday bog'langan?

25. Entalpiya tushunchasi nima? Issiqlik bilan entalpiya orasida qanday bog'liqlik mavjud?

26. Gess va Kirxgoff qonunlari. Gess qonunidan qanday xulosalar kelib chiqadi?

27. Karateodori prinsipi nimadan iborat?

28. Karno siklini tushuntiring. Foydali ish koeffitsiyentiga izoh bering.

29. Termodinamikaning ikkinchi qonuni va uning ta'riflarini izohlang.

30. Entropiya tushunchasini aytib bering.

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

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

33. Bitta moddaning uchta agregat holatdagi molyar entropiyalari qanday munosabatda bo'ladi: gaz, suyuq, qattiq. Qaysi biri katta?

34. Berilgan termodinamik sistemaning Gibbs energiyasi bilan Gelmgols energiyasi orasida qanday bog'liqlik bor? Uning matematik ifodasini yozing.

35. Qanday hollarda termodinamik funksiyalar termodinamik potentsiallarning xossalariga ega bo'ladi? O'zgarmas bosim va haroratda kimyoviy reaksiyaning maksimal foydali ishi nima hisobiga bajariladi?

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

37. Gibbs energiyasining o'zgarmas haroratda (faqat kengayish ishi bajarilsa) bosimga bog'liqligini ifodalovchi tenglamaning differensial ko'rinishini yozing. Gelmgols energiyasi o'zgarmas haroratda hajmga qanday bog'liq (faqat kengayish ishi bajarilsa)?

38. O'z-o'zidan boruvchi jarayonning yo'nalishi haqida entropiya o'zgarishining ishorasi bo'yicha fikr yuritish uchun sistemaning qaysi parametrlarini o'zgarmas qilib turish kerak?

39. Modda qaytar kristallanayotganda izolyatsiyalangan sistemaning entropiyasi qanday o'zgaradi?

40. Muvozanatdagi sistema 3 qismdan iborat. Har biri ma'lum entropiyaga ega: S_1 , S_2 , S_3 . Sistemaning umumiy entropiyasini qanday ifodalash mumkin?

41. Harorat va bosim o'zgarmas bo'lganda sistemaning muvozanatga intilishi ΔG ning qiymati va ishorasi bilan belgilanadi. Shu bilan birga jarayon ekzotermik va endotermik bo'lishi, entropiya esa ortishi yoki kamayishi mumkin. Shu nuqtai nazardan o'z-o'zidan boruvchi jarayonning to'liqligiga (o'zgarmas T va p da) nima yordam beradi?

42. To'g'ri tuzilgan kristallning entropiyasi harorat absolyut nolga yaqinlashganda qanday qiymatga intiladi?

43. Reaksiya yopiq avtoklavda o'zgarmas haroratda borayotgan bo'lsa, reaksiya yo'nalishining mezoni sifatida qanday termodinamik potensialni tanlash kerak? Jarayonning o'z-o'zidan borishining sharti qanday bo'ladi (ushbu potensial orqali ifodalanganda)?

44. 1 mol suyuqlik T haroratda muvozanat holatida bug'lansa va hosil bo'lgan bug' ideal gaz qonunlariga bo'ysunsa, Gibbs va Gelmgols energiyalarining o'zgarishi nimaga teng bo'ladi?

45. $273K$ dagi suyuq benzolning ushbu haroratda qattiq holatga o'tish jarayoni uchun ΔG ning qiymati qanday ishoraga ega bo'ladi? Benzolning suyuqlanish harorati $278,5K$ ga teng. $273K$ da benzolning qanday holati barqarorroq bo'ladi?

46. Suyuqlik ma'lum harorat va bosimda bug'ga aylanadi. Ushbu jarayon uchun ΔG va ΔF orasidagi munosabat qanday?

47. Termik muvozanat haqidagi qonunni izohlang.

48. Termodinamika birinchi qonunining differensial va integral ko'rinishlarini yozing.

49. Issiqlik teoremasini tushuntiring.

50. Qanday jarayon adiabatik deb ataladi?

51. Xarakteristik funksiyalar deb qanday funksiyalarga aytiladi?

52. Erkin energiyaning ma'nosini tushuntiring.

53. Bog'langan deb qanday energiyaga aytiladi?

54. Izobar-izoterm potensialning ma'nosini tushuntiradi

55. Gibbs-Gelmgols energiyasining ma'nosini aytib bering.

56. Termodinamikaning uchinchi qonuni nima haqda?

57. Plank postulatini tushuntiring.

58. Termodinamik potensiallar deb nimaga aytiladi?

59. Termodinamikaning 2-qonunini statistik tabiatini tushuntiring.

60. Intensiv va ekstensiv parametrlar qanday parametrlar?

61. Qaytar va qaytmas jarayonlar uchun termodinamikaning ikkinchi qonunini yozing.

62. Termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlarining umumiy ifodasini yozing.
63. Joul qonunini tushuntiring.
64. Kimyoviy potensial deganda nimani tushunasiz?
65. Termodinamik sistema nima?
66. Bug' va gaz holatlari orasida qanday farq bor? Kritik harorat nima?
67. Moddaning entropiyasi qachon nolga teng bo'ladi?
68. Termodinamikaning birinchi qonunini kalorik koeffitsiyentlar orqali ifodalang.
69. Termodinamikaning birinchi qonunining kamchiliklari nima iborat?
70. Gibbs energiyasi va Gelmgols energiyasi, haqidagi fikringiz.
71. Ichki energiya bilan issiqlik sig'imi orasida qanday bog'liqlik bor?
72. Reaksiya issiqlik effektining ichki energiya yoki entalpiya bilan bog'liqligi.
73. Ideal gaz holat tenglamasining differensial ko'rinishi qanday?
74. Moddalarning standart hosil bo'lish issiqligi tushunchasini yoriting.

II BOB. KIMYOVIY MUVOZANAT

II.1. Kimyoviy muvozanat belgilari, shartlari va qonunlari

Har qanday jarayon sistemani shunday holatga olib keladiki, bunda sharoit o'zgartirilmasa, sistemada o'zgarishlar sodir bo'lmaydi. Qaytar reaksiyalarda qarama-qarshi ikki jarayonning tezligi tenglashganda reaksiyaviy aralashmaning tarkibi uzoq vaqt o'zgar-may qoladigan barqaror holat *kimyoviy muvozanat holati* deyiladi. Qaytmas reaksiyaning sharoitini o'zgartirib, uni qaytar reaksiyaga aylantirish mumkin. Demak qaytar va qaytmas reaksiyalar orasi-da prinsipial farq yo'q. Barcha reaksiyalarni kimyoviy muvoza-nat holatiga keladigan qaytar jarayonlar deb qabul qilsak, bunday sistemalarga qaytar jarayonlar termodinamikasini qo'llay olamiz. Kimyoviy reaksiyalarga termodinamikani tadbiiq qilish reaksiya-ning mexanizmi haqida hech qanday ma'lumot bermaydi, balki sistemaning dastlabki va oxirgi holatlari va reaksiyaga kirishuvchi moddalarning kimyoviy muvozanat holatidagi miqdorlari haqida ma'lumotga ega bo'lamiz. Reaksiya boradigan muhitning bir jins-li yoki ko'p jinsli bo'lishiga qarab kimyoviy muvozanat *gomogen* yoki *heterogen* muvozanat deb ataladi. Gazlar va chin eritmalarda bo'ladigan muvozanat gomogen muvozanatdir. Geterogen muvoza-nat bir necha fazadan iborat sistemadagi reaksiya natijasida qaror topadi.

Shunday qilib, muvozanat statik holat emas, balki o'zgarish-lar kuzatilmaydigan dinamik holatdir. Matematik nuqtai nazardan, muvozanat shartini $V_1=V_2$ ko'rinishda yozish mumkin, bu yerda V_1 va V_2 – qarama-qarshi yo'nalgan jarayonlarning tezliklari. Bu esa o'rganilayotgan sistemalarda borayotgan jarayonlarning tezliklari

haqidagi ma'lumotlarga, ya'ni kinetika qonunlariga asoslanib muvozanat qonunlarini o'rnatish imkoniyatini beradi. Buni ammiakning sintezi misolida ko'rib chiqamiz.

Agar azot bilan vodorodni aralashtirib, ma'lum tashqi sharoitni yaratsak, quyidagi jarayon ketadi:



Reaksiya mahsuloti hosil bo'lishi bilan aralashmada teskari jarayon ham paydo bo'ladi:



Ammiakning miqdori ortishi bilan (II.2) reaksiyaning tezligi ortib boradi. Nihoyat, ammiakning ma'lum (muvozanat) konsentratsiyasida uning hosil bo'lish va parchalanish reaksiyalari tenglashadi va kimyoviy muvozanat holatiga erishiladi.

Agar tashqi sharoit o'zgartirilmasa, sistemada o'zgarish kuzatilmaydi. Bunda reaksiya oxirigacha bormaydi va muvozanat holatidagi aralashma NH_3 , N_2 va H_2 larni tutadi. Bunday oxirigacha bormaydigan va sistemani kimyoviy muvozanat holatiga keltiradigan reaksiyalar qaytar deyiladi:



Shuni yana ta'kidlaymizki, nazariya bo'yicha barcha reaksiyalar qaytardir. Qaytmas kimyoviy reaksiyalarni esa, muvozanat chapdan o'ngga kuchli siljigan jarayon deb qarash lozim. Kimyoviy reaksiyaning qaytarligi bilan jarayonning termodinamik qaytarligini chalkashtirmaslik kerak:

– kimyoviy reaksiyaning qaytarligi haqida so'z yuritilganda, reaksiya faqat to'g'ri va teskari yo'nalishlarda borishi mumkinligi tushiniladi;

– termodinamik muvozanat esa jarayon borayotgan sistemaning cheksiz muvozanat holatlaridan o'tishi kerakligini bildiradi.

Shunday qilib, qaytar kimyoviy reaksiya termodinamik jihatdan qaytmas bo'lishi mumkin (amalda ko'pincha shunday bo'ladi ham).

Muvozanat holatning belgilari quyidagilar:

- vaqt o‘tishi bilan sistemaning o‘zgarishligi;
- muvozanat holatga qanday yo‘l bilan erishganlikka bog‘liq bo‘lmaslik (termodinamikadan bevosita kelib chiqadigan asosiy belgi);
- muvozanatning tashqi sharoitga bog‘liqligi (har qanday cheksiz kichik o‘zgarishga muvozanatning ham cheksiz kichik o‘zgarishi mos keladi).

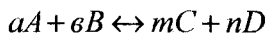
Kimyoviy muvozanatning asosiy miqdoriy qonuni 1865-yili N.N. Beketov tomonidan o‘rnatilgan va uni 1867-yilda gomogen sistemalar uchun Guldberg va Vaagelar rivojlantirgan: hosil bo‘lgan moddalar konsentratsiyalari ko‘paytmasining boshlang‘ich moddalar konsentratsiyalarining ko‘paytmasiga bo‘linmasi o‘zgarish haroratda muvozanatdagi sistemada o‘zgarish kattalik bo‘lib, *muvozanat konstantasi* deyiladi (ushbu qonun massalar ta‘siri qonuni nomi bilan mashhurdir).

Haqiqiy muvozanat holatning asosiy qonunlari tajribada o‘rnatilgan va undan keyingina termodinamik nuqtai nazardan asoslangan. Muvozanat holatining tashqi sharoitga bog‘liq ravishda o‘zgarish qonuniyatini 1884-yili Le Shatelye birinchi bor sifat jihatdan ko‘rsatib bergan va uni Braun umumlashtirgan:

agar muvozanatdagi sistemaning tashqi sharoiti o‘zgartirilsa, muvozanat tashqi ta‘sirning effekti kamayadigan tomonga siljiydi (Le Shatelye-Braun prinsipi).

II. 2. Muvozanat konstantalari

Reaksiyaning tezligi reaksiyaga kirishayotgan moddalar konsentratsiyalarining ko‘paytmasiga proporsionaldir. Quyidagi



reaksiyada to‘g‘ri reaksiyaning tezligi

$$V_1 = k_1 C_A^a \cdot C_B^\epsilon \quad (\text{II.4})$$

bu yerda: k_1 – to‘g‘ri reaksiyaning tezlik konstantasi; $C_A = C_B = 1$ bo‘l-

ganda $V_1 = k_1$. Tezlik konstantasining qiymati reaksiyaga kirishuvchi moddalarning tabiatiga, haroratga va katalizator ishtirok etishiga bog'liq, lekin moddalarning konsentratsiyasiga bog'liq emas.

Testkari reaksiyaning tezligi

$$V_2 = k_2 C_C^m \cdot C_D^n \quad (\text{II.5})$$

bu yerda: k_2 – testkari reaksiyaning tezlik konstantasi. Kimyoviy muvozanat holatida

$$V_1 = V_2 \quad \text{yoki} \quad k_1 C_A^a \cdot C_B^b = k_2 C_C^m \cdot C_D^n \quad (\text{II.6})$$

va $\frac{k_1}{k_2} = K_C$ deb belgilasak,

$$K_C = \frac{C_C^m \cdot C_D^n}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad (\text{II.7})$$

ko'rinishidagi tenglamani olamiz. Ushbu tenglama massalar ta'siri qonunining miqdoriy ifodasi bo'lib, K_C bilan muvozanat konstantasi belgilangan. Uning qiymati reaksiyaga kirishuvchi moddalarning tabiati va haroratga bog'liq, lekin aralashmadagi moddalarning konsentratsiyasiga bog'liq emas. Muvozanat konstantasini hisoblashda konsentratsiyalardan foydalanmay o'zaro ta'sir etuvchi gazlarning parsial bosimlaridan foydalanilsa:

$$K_p = \frac{P_C^m \cdot P_D^n}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (\text{II.8})$$

bo'ladi. K_C bilan K_p orasidagi munosabatni ideal gazlar uchun $pV = nRT$ tenglamasidan foydalanib topish mumkin:

$$p = \frac{n}{V} RT; \quad \frac{n}{V} = C; \quad p = CRT.$$

Har bir gaz uchun parsial bosimni (II.8) tenglamaga qo'ysak:

$$K_p = \frac{C_C^m (RT)^m \cdot C_D^n (RT)^n}{C_A^a (RT)^a \cdot C_B^b (RT)^b} = \frac{C_C^m \cdot C_D^n}{C_A^a \cdot C_B^b} \cdot (RT)^{(m+n)-(a+b)}$$

$$\text{yoki} \quad K_p = K_C (RT)^{\Delta n} \quad (\text{II.9})$$

bu yerda: $\Delta n = (m+n) - (a+b)$. Agar reaksiya vaqtida molekula-

larning soni o'zgarishini, ya'ni $\Delta n = 0$ bo'lsa,

$$K_c = K_p \quad (II.10)$$

Muvozanat konstantasini komponentlarning mollari soni yoki ularning molyar qismlari bilan ham ifodalash mumkin:

$$K_n = \frac{n_c^m \cdot n_D^n}{n_A^a \cdot n_B^b}; \quad K_N = \frac{N_c^m \cdot N_D^n}{N_A^a \cdot N_B^b} \quad (II.11)$$

II. 3. Massalar ta'siri qonunini muvozanatlarni hisoblashga qo'llash

Muvozanatdagi aralashmaning tarkibi yoki bu holatdagi reaksiya mahsulotining unumini topish amaliyot uchun muhimdir. Bunday hisoblar massalar ta'siri qonuni asosida bajariladi. Gomogen gaz sistemalaridagi kimyoviy muvozanat qonuniyatlari hosil bo'layotgan va reaksiyaga kirishayotgan moddalarning mollari sonining munosabatiga bog'liq. Ta'sirlashayotgan moddalarning mollari soni o'zgarishidan borayotgan reaksiyalar uchun eng sodda qonuniyatlarni tavsiflaydi.

Misol tariqasida havodagi azotdan azot kislotasi olish uchun foydalaniladigan $N_2 + O_2 \leftrightarrow 2NO$ reaksiyasi jarayonini ko'rib chiqamiz. Massalar ta'siri qonuniga binoan yuqoridagi jarayon uchun

$$K_p = K_c = \frac{C_{NO}^2}{C_{N_2} C_{O_2}} = \frac{P_{NO}^2}{P_{N_2} P_{O_2}} \quad (II.12)$$

Ushbu reaksiyada muvozanat sharoitiga tashqi sharoitning ta'sirini ko'rib chiqamiz. Aralashma 1 g/mol N_2 va 1 g/mol O_2 dan iborat bo'lib (ekvimolekulyar aralashma), muvozanat holatda x g/mol NO hosil bo'lsin. Bu holda, muvozanat aralashmada $(1 - \frac{x}{2})$ g/mol O_2 va N_2 bo'ladi. Parsial bosimlar mollar miqdoriga proporsional va ularning umumiy soni $(1 - \frac{x}{2}) + (1 - \frac{x}{2}) + x = 2$ bo'lgani uchun

$$P_{NO} = \frac{xp}{2}; \quad P_{O_2} = P_{N_2} = \left(\frac{1-x}{2}\right)P, \text{ bu yerda } P\text{--aralashmaning umumiy}$$

bosimi. Ushbu qiymatlarni (II.12) tenglamaga qo'ysak:

$$K_c = K_p = \frac{x^2}{(1-\frac{x}{2})^2} \quad (\text{II.13})$$

Mazkur tenglama NO ning unumi tashqi bosimga bog'liq emasligini ko'rsatadi. Gazsimon moddalarning mollar soni o'zgaraydigan barcha reaksiyalar uchun, xuddi yuqoridagidek, tashqi bosim muvozanat holatiga ta'sir qilmaydi. Bu Le Shatelye prinsipini qo'llashga doir bir xususiy misoldir. (II.12) tenglamadan muvozanat holatiga boshqa sharoitning (haroratdan tashqari) ta'sirini ham o'rnatish mumkin. Agar N_2 ning konsentratsiyasini oshirsak (II.12) tenglamaning maxraji ortadi, ammo $K_p = const$, demak, tenglamaning surati ham ortadi, ya'ni NO ning unumi ortishi kerak. Bu ham Le Shatelye prinsipining qo'llanishiga misoldir. Boshlang'ich moddalardan birining qo'shilishi doimo muvozanatni chapdan o'ngga siljitadi, mahsulotlardan birining konsentratsiyasi ortsa, muvozanat o'ngdan chapga siljiydi. Hosil bo'layotgan mahsulotlarning konsentratsiyasini doimo kamaytirib tursak (mahsulotlarni ajratib olish yo'li bilan), muvozanat chapdan o'ngga siljiydi. Bundan tajribada keng foydalaniladi. Hosil bo'layotgan mahsulotni ajrata borib, qaytar reaksiyani deyarli oxirigacha olib borish mumkin.

Ta'sirlashayotgan moddalarning mollar soni o'zgarishi bilan bo'radigan gomogen gazsimon reaksiyalar uchun qonuniyatlar bir oz murakkabroq. Masalan, H_2SO_4 ni kontakt usulida olishda ishlatiladigan reaksiyada



gazlarning mollar soni bittaga kamaygani uchun tashqi bosimning ortishi muvozanatni chapdan o'ngga siljitadi.

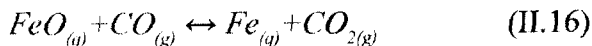
Amaliyot uchun juda katta ahamiyatga ega bo'lgan gomogen qaytar gazsimon reaksiyada



ammiakning unumi umumiy bosimga to'g'ri proporsional. Shu sababli, NH_3 ni sintez qilish jarayonini iloji boricha yuqori bosimda o'tkaziladi.

II.4. Massalar ta'siri qonunini geterogen qaytar reaksiyalarga qo'llash

Geterogen aralashma bir necha fazalardan iborat. Har qanday qattiq faza (suyuq ham) muayyan bug' bosimiga ega, ya'ni modda har qanday uchuvchanlikda ham gazsimon holatda bo'ladi. Qattiq (yoki suyuq) fazaning bug' bosimi o'zgarmas haroratda o'zgarmas kattalikdir. Bu esa geterogen sistemalarga massalar ta'siri qonunini qo'llash imkoniyatini beradi. Masalan, metallurgiya uchun juda muhim hisoblangan geterogen reaksiyani ko'rib chiqaylik:



Gaz fazada CO_2 , CO , $Fe_{(q)}$, $FeO_{(q)}$ lar bo'ladi. Ularning muvozanatdagi bug' bosimlarini P_{CO_2} , P_{CO} , P_{Fe} , P_{FeO} deb belgilasak,

$$K_p = \frac{P_{CO_2} P_{Fe}}{P_{CO} P_{FeO}}, \text{ ammo } P_{Fe} \text{ va } P_{FeO} = const,$$

shuning uchun:
$$K_p = \frac{P_{O_2}}{P_O}$$

Demak, o'zgaruvchan tarkibli fazalar hosil qilmaydigan geterogen reaksiyalarga massalar ta'siri qonunini qo'llash mumkin, bunda qattiq fazalar bug'larining konsentratsiyalari tenglamaga kirmaydi (muvozanat konstantasining qiymatiga ta'sir qilsa ham).

Metallurgiya uchun muhim bo'lgan



reaksiya uchun ham muvozanat konstantasi $K_p = \frac{P_{O_2}}{P_O}$ ga teng, ammo

uning qiymati (II. 14) reaksiyanikidan farq qiladi.

Geterogen reaksiyalar gazsimon moddalarning mollari soni o'zgarishiga ham bog'liq. Yuqoridagi geterogen reaksiyalarda gazsimon moddalar mollarining soni o'zgarmas. Bunday holda tashqi bosim muvozanat holatiga ta'sir qilmaydi.

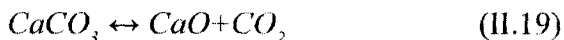
Gaz generatorlarida boradigan



jarayonda gazsimon mahsulotlar mollarining soni bittaga o'zgaradi, shuning uchun bosim ortishi bilan muvozanat o'ngdan chapga siljiydi:

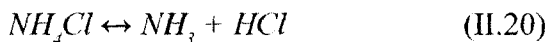
$$K_p = \frac{P_{O_2}^2}{P_{O_2}}$$

Karbonatlarning dissotsilanish reaksiyasida



bittagina gazsimon modda qatnashadi, shuning uchun $K_p = P_{O_2} = const$, ya'ni gazsimon mahsulotning muvozanat holatidagi bosimi o'zgarmasdir (dissotsilanish bosimi deyiladi, u haroratga bog'liq).

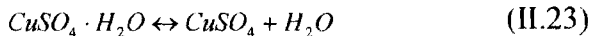
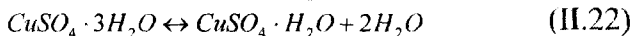
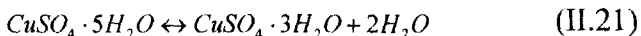
Ayrim hollarda qattiq (yoki suyuq) modda dissotsilanganda 2 ta gazsimon mahsulot hosil bo'ladi:



$$K_p = P_{NH_3} P_{HCl}, \text{ ammo } P_{NH_3} = P_{HCl} = \frac{P}{2} \text{ bo'lgani uchun } K_p = \frac{P^2}{4}, \text{ bu}$$

yerda: P – umumiy bosim.

Kristallogidratlarning bosqichma-bosqich dissotsilanishi ham geterogen qaytar jarayonlarga tegishlidir. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ kristallogidratining suvsizlanish jarayonida quyidagi reaksiyalar boradi:



Ushbu reaksiyalarning har biri o'zgarmas haroratda suv bug'ining ma'lum bir doimiy parsial bosimi bilan tavsiflanadi. Shu sababli aralashma asta-sekin suvsizlangandan so'ng unda $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ning juda oz miqdori qolsa ham suv bug'ining parsial bosimi o'zgarmaydi va birinchi reaksiyaning muvozanat sharoitiga mos keladi. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ to'liq $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ ga aylanganda suv bug'ining parsial bosimi ikkinchi reaksiyaning muvozanat sharoitiga mos keluvchi qiymatgacha sakrab o'zgaradi. Ushbu bosim ham

$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ning $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gacha to'liq aylangunicha o'zgar-
mas bo'lib qoladi, shundan so'ng uchinchi reaksiyaning muvoza-
natiga to'g'ri keluvchi parsial bosimgacha yana sakrab o'zgaradi.

II.5. Kimyoviy muvozanat termodinamikasi. Muvozanat qonunlarini termodinamik asoslash

Kimyoviy muvozanat shartlarini termodinamik jihatdan o'rnatish uchun reaksiyaning maksimal foydali ishi hisoblanadi va u nolga teng bo'lgan holdagi parametrlarning qiymatlarini topish kerak. 1883-yili bu masalani birinchi bo'lib Vant-Goff hal qildi (aylanma jarayonlar usulida). Termodinamik potentsiallarni qo'llab, Vant-Goffning usulini ancha soddalashtirish mumkin. Yuqorida ko'rsatilgandek maksimal foydali ish:

$$W_{\text{foydali}}^{\circ} \approx -\Delta G; \quad \delta W_{\text{foydali}}^{\circ} = -dG; \quad dG = -SdT + VdP \quad \text{ga teng edi.}$$

O'zgaruvchan tarkibli ta'sirlashayotgan aralashma uchun:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_1 \mu_i dn_i \quad (\text{II.24})$$

$(\frac{\partial G}{\partial n_i})_{p,T,n} = \mu_i$ ekanligini hisobga olsak, $p = \text{const}$ va $T = \text{const}$ da

(II.24) dan

$$dG = \sum_1 \mu_i dn_i \quad (\text{II.25})$$

1 mol modda uchun

$$dG = d\mu_i \quad (\text{II.26})$$

va xarakteristik funksiya $(\frac{\partial G}{\partial p})_T = V$ ekanligidan

$$dG = Vdp = RT \frac{dp}{p} = RT d \ln p \quad (\text{II.27})$$

(II.27) ni integrallasak,

$$G = G_0 + RT \ln p \quad (\text{II.28})$$

$$\Delta G = G_2 - G_1 = RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (\text{II.29})$$

(II.26) va (II.27) lardan ta'sirlashayotgan moddalar ideal gaz qonunlariga bo'ysinsa,

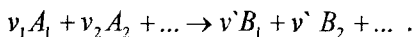
$$d\mu_i = RTd \ln p \quad (II.30)$$

(II.30) ni integrallasak:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i \quad (II.31)$$

$$\Delta\mu_i = \mu_2 - \mu_1 = \Sigma v^i \mu_B - \Sigma v_i \mu_{A_i} = \Delta G_i \quad (II.32)$$

Quyidagi kimyoviy reaksiyani ko'rib chiqamiz ($p = \text{const}$ va $T = \text{const}$ da):



Reaksiya izobar potensialining o'zgarishi (II.32) tenglamaga muvofiq quyidagiga teng bo'ladi: $\Delta G = (v' B_1 + v'' B_2 + \dots) - (v_1 A_1 + v_2 A_2 + \dots) = \Sigma v^i \mu_B - \Sigma v_i \mu_{A_i}$ bu yerda μ_i - i -komponentning kimyoviy potentsiali. Shuning uchun

$$W = -\Delta G = \Sigma v_i \mu_{A_i} - \Sigma v^i \mu_{B_i} \quad (II.33)$$

Agar ta'sirlashayotgan moddalar ideal gaz qonunlariga bo'ysinadi deb, (II.31) tenglamadagi μ_i ning qiymatini (II.33) ga qo'ysak,

$$W = (v_1 \mu_{0A_1} + v_2 \mu_{0A_2} + \dots) - (v' \mu_{0B_1} + v'' \mu_{0B_2} + \dots) + \quad (II.34)$$

$$+ (v_1 RT \ln p_{A_1} + v_2 RT \ln p_{A_2} + \dots) - (v' RT \ln p_{B_1} + v'' RT \ln p_{B_2} + \dots)$$

yoki

$$K = (v_1 \mu_{0A_1} + v_2 \mu_{0A_2} + \dots) - (v' \mu_{0B_1} + v'' \mu_{0B_2} + \dots) = \text{const} \quad (II.35)$$

deb olsak ($T = \text{const}$ da),

$$W = K - RT \ln \frac{p_{B_1}^{v'} \cdot p_{B_2}^{v''} \dots}{p_{A_1}^{v_1} \cdot p_{A_2}^{v_2} \dots} \quad (II.36)$$

K doimiy kattalikni hisoblashda muvozanat sharoitida $W = 0$ ekanligini hisobga olamiz. Unda (II.36) tenglamaning o'ng tomoni ham nolga teng bo'ladi va

$$K = RT \ln \frac{p_{B_1}^{v'} \cdot p_{B_2}^{v''} \dots}{p_{A_1}^{v_1} \cdot p_{A_2}^{v_2} \dots} = \text{const} \quad (II.37)$$

bo'lib qoladi. (II.37) dan $T=const$ da:

$$K_p = \frac{P_{B_1}^{v_1} P_{B_2}^{v_2} \dots}{P_{A_1}^{v_1} P_{A_2}^{v_2} \dots} = const \quad (II.38)$$

bo'ladi, ya'ni massalar ta'siri qonuni kelib chiqadi. (II.37) va (II.38) tenglamalarni hisobga olib, (II.36) tenglamaga K ning qiymatini qo'ysak, $p=const$ va $T=const$ da:

$$W_{p,T}^{\wedge} = RT(\ln K_p - \Delta \ln p) \quad (II.39)$$

bu yerda:

$$\Delta \ln p = \ln \frac{P_{B_1}^{v_1} P_{B_2}^{v_2} \dots}{P_{A_1}^{v_1} P_{A_2}^{v_2} \dots} \quad (II.40)$$

Huddi shunday yo'l bilan $V=const$ va $T=const$ da:

$$W_{V,T}^{\wedge} = RT(\ln K_c - \Delta \ln C) \quad (II.41)$$

ni keltirib chiqaramiz. (II. 37) dan $p=I$ da:

$$W_{p,T}^{\wedge} = RT \ln K_p \quad (II.42)$$

$W_{p,T}^1 = -G_T^0$ hamda $W_{V,T}^{\wedge} = -\Delta F_T^0$ bo'lgani uchun standart sharoitda ($p=I$):

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p \quad (II.43)$$

$$\Delta F_T^0 = -RT \ln K_c \quad (II.44)$$

(II.39, II.41) va (II.43, II.44) tenglamalar Vant-Goff tomonidan hisoblab chiqarilgan va *reaksiya izotermasi tenglamalari* deyiladi.

II.6. Kimyoviy reaksiyaning izobarik va izoxorik tenglamalari

Kimyoviy reaksiyaning izotermasi uchun (II.39) tenglamani keltirib chiqardik. Ta'sirlashayotgan moddalarning konsentratsiyalari yoki parsial bosimlari 1 ga teng, ya'ni $\Delta \ln p = \Delta \ln C = 0$ bo'lganda, reaksiyaning maksimal foydali ishini kimyoviy moyillikning o'lchovi deb qabul qildik (II.43, II.44). Gibbs–Gelmgo's tenglamasiga muvofiq,

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad (\text{II.45})$$

(II.39) tenglamadan harorat bo'yicha hosila olamiz:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = R \Delta \ln p - R \ln K_p - RT \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p \quad (\text{II.46})$$

$\Delta \ln p = \text{const}$ va haroratga bog'liq emas deb hisoblaymiz, chunki boshlang'ich (nomuvozanat) parsial bosimlar aniq berilgan va shart bo'yicha umumiy bosim doimiydir.

(II.39) va (II.46) ni (II.45) ga qo'ysak $p = \text{const}$ da

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (\text{II.47})$$

ni olamiz. (II.47) tenglama kimyoviy reaksiyaning izobarasi deyiladi.

Gelmgols energiyasi uchun:

$$\Delta F = -W_{V,T} = RT(\Delta \ln C - \ln K_c) \quad (\text{II.48})$$

$$\Delta \ln C = 0 \text{ da:} \quad \Delta F = -W_{V,T} = -RT \ln K_c \quad (\text{II.49})$$

Gibbs–Gelmgols tenglamasiga muvofiq,

$$\Delta F = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V \quad (\text{II.50})$$

(II.48) va (II.50) tenglamalardan $V = \text{const}$ da:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (\text{II.51})$$

kelib chiqadi. (II.51) tenglama kimyoviy reaksiyaning izoxorasi deyiladi.

Yuqorida gaz aralashmalari uchun ko'rib chiqilgan haqiqiy muvozanatning qonuniyatlari ideal gazlar uchun keltirib chiqarilgan. Shuning uchun ushbu qonuniyatlarning barchasi real gazlar uchun taxminiydir. Harorat kamayishi va bosim ortib borishi bilan real sistemalarning ideal gaz qonunlaridan chetlanishi ortadi va ko'rib chiqilgan bog'liqliklardagi nomutanosiblik ham kuchayadi. Xusu-

san, K_p ning qiymati $T = \text{const}$ da doimiy bo'lmay qoladi va umumiy bosimga bog'liq bo'ladi. Zamonaviy texnologiyalarda yuqori bosim ko'p ishlatiladi, shu sababli massalar ta'siri qonunidan chetlanishlarni hisobga olish kerak. Ko'rib chiqilgan termodinamik tenglama ideal gazlar uchungina soddadir va real sistemalarda o'zining aniqligini yo'qotadi (hattoki real gazlarda ham). Shu sababli real sistemalarning termodinamikasini tuzish juda muhimdir. Buning uchun esa real sistemalarning holat tenglamalarini keltirib chiqarish zarur. Shundagina termodinamikaning apparatidan foydalanib, real sistemalarning barcha xossalari ifodalash mumkin bo'ladi. Ammo eng soddagina sistema uchun ham (real gaz uchun) hozirgi vaqtda aniq holat tenglamasini chiqarib bo'lmaydi. Holat tenglamasini chiqarish uchun molekulalararo o'zaro ta'sir kuchlarini yuqori aniqlikda hisoblash kerak, uni hozircha aniqlanmagan. Shu sababli, real sistemalarning termodinamikasini tuzish masalasini boshqacha hal qilishga to'g'ri keladi. Ushbu masalani Lyuis taklif qilgan yo'l bilan hal qilinmoqda. Lyuis buning uchun bosim o'rniga uchuvchanlik (fugitivlik) f va konsentratsiya o'rniga aktivlik a tushunchalarini kiritgan.

Agar reaksiya real gazlarning aralashmasida borayotgan bo'lsa, (II.47) izobara tenglamasida K_p ni K_f ($p = \text{const}$) ga almashtirish kerak:

$$\frac{d \ln K_f}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (\text{II.52})$$

bu yerda: f – uchuvchanlik.

Agar reaksiya noideal eritmada borayotgan bo'lsa, (II.51) izoxora tenglamasida K_c ni K_a ($V = \text{const}$) o'zgartirish kerak:

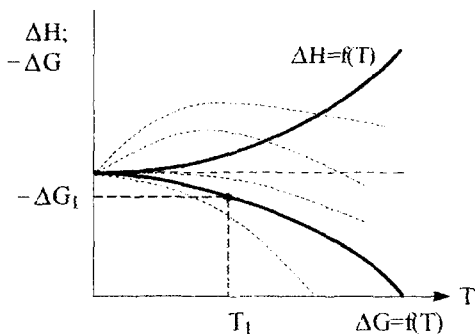
$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (\text{II.53})$$

bu yerda: a – aktivlik.

II. 7. Termodinamikaning uchinchi qonuni

XIX asrda Bertlo va Tomson kimyoviy reaksiyalar issiqlik chiqarish yo'nalishida o'z-o'zidan boradi, degan prinsipni bayon etganlar. Umumiy holda prinsip noto'g'ri, buni endotermik reaksiyalarning mavjudligi yaqqol ko'rsatadi. Ushbu prinsip maksimal ish prinsipi deb ham ataladi. U past haroratlar uchun to'g'ridir, chunki quyi haroratlarda asosan issiqlik chiqishi bilan boradigan jarayonlar kuzatiladi, ya'ni Bertlo prinsipi harorat qanchalik past bo'lsa, shunchalik to'g'ri bo'ladi.

Bertlo prinsipi termodinamik nuqtai nazardan reaksiyaning ΔH^0 va ΔG^0 lari manfiy va o'zaro teng bo'lganda to'g'ri hisoblanadi, absolyut nolga $\Delta H_0^0 = \Delta G_0^0$ bo'ladi. ΔH^0 va ΔG^0 ning qiymati harorat absolyut nolga yetgan sari bir-biriga asimptotik ravishda yaqinlashadi, ya'ni $T = 0$ da umumiy urinmaga ega bo'ladi (II.1-rasm).



II. 1-rasm. Reaksiya entalpiyasi va Gibbs energiyasining haroratga bog'liqligi.

Yuqoridagi fikrlar tabiiy holda issiqlik teoremasiga yoki qonuniga olib keladi. Ushbu qonun Nernst tomonidan 1906 yili urinma haqidagi postulat ko'rinishida aytilgan. Issiqlik qonuni bo'yicha, $\Delta G = f(T)$ egrilaridan faqat urinmasi $T=0$ da gorizontol bo'lgani real egridir, degan xulosa chiqadi.

Nernstning issiqlik qonunini *termodinamikaning uchinchi qonuni* deb ham ataladi: kondensirlangan sistemalarda sodir bo'ladigan

reaksiyalar uchun absolyut nolga yaqin haroratda ΔG ning qiymati ΔH ga yaqinlashadi va $\Delta G = f(T)$ va $\Delta H = f_1(T)$ egrilari umumiy go-rizontal urinmaga ega bo'ladi. Termodinamikaning uchinchi qonu-nini matematik ifodasi quyidagicha:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right) = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right) = 0 \quad (\text{II.54})$$

Agar
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad (\text{II.55})$$

ekanligini nazarda tutsak,
$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S \quad (\text{II.56})$$

ekanligidan va Nernst qonunidan

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0 \quad (\text{II.57})$$

xulosa kelib chiqadi.

Ma'lumki, termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunla-rining differensial tenglamalaridan termodinamik funksiyalarning faqat qanday o'zgarishini hisoblash mumkin, ammo ularning absol-yut qiymatlarini hisoblab bo'lmaydi. Termodinamik tenglamalarni integrallash natijasida paydo bo'ladigan integrallash doimiysini termodinamikaning ikkita qonuni asosida aniqlab bo'lmaydi. Shu sababli termodinamika qonunlariga qo'shimcha chegaraviy shart qo'yish zaruriyati paydo bo'lgan. Termodinamik tenglamalarni in-tegrallash doimiysini hisoblash yo'lini Nernst o'zining yuqorida ay-tilgan issiqlik teoremasida taklif qilgan.

Muvozanat konstantalarini bevosita aniqlash uchun muvozanat-dagi aralashmalarni analiz qilish kerak. Bu esa juda katta mehnat talab qiladi. Kalorimetrik tadqiqotlarning natijalaridan foydalanib, muvozanat sharoitlarini nazariy hisoblash ancha oson.

Reaksiyaning izobarik tenglamasiga binoan

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{yoki} \quad \frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{Q_p}{RT^2} \quad (\text{II.58})$$

(II.58) ni integrallasak:

$$\ln K_p = -\int \frac{Q_p}{RT^2} dT + C \quad (\text{II.59})$$

bu yerda: C – integrallash doimiysi; $\Delta H = -Q_p$. Agar C ma'lum bo'lganda, issiqlik effektining haroratga bog'liqligidan muvozanat konstantasini aniqlash mumkin bo'lar edi. Ushbu shart kimyoviy reaksiyaning muvozanat shartidir: $G = \min$, $W' = -\Delta G = 0$ yoki $\frac{\partial G}{\partial T} = 0$, $\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = 0$. Maksimal foydali ish $W' = 0$ bo'lgan harorat $W' = f(T)$

bog'liqlikdan topiladi. Maksimal foydali ishni issiqlik effektlari orqali Gibbs-Gelmgols tenglamasi yordamida topish mumkin:

$$W' - Q = T \frac{dW'}{dT} \quad \text{yoki} \quad \Delta G = \Delta H + \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad (\text{II.60})$$

bu yerda: $W' = -\Delta G$ – qaytar sharoitlarda o'tkazilgan kimyoviy reaksiyaning maksimal foydali ishi, Q real jarayonning issiqlik effekti ($Q_p = -\Delta H$).

$W' = f(T)$ ni topish uchun (II.60) ni integrallaymiz. Buning uchun (II.60) ni quyidagi ko'rinishga keltirib olamiz:

$$-Q = T \frac{\delta W'}{dT} - W' \quad (\text{II.61})$$

va (II.61) $\frac{dT}{T^2}$ ga ko'paytiramiz:

$$-\frac{W' dT + T \delta W'}{T^2} = -\frac{QdT}{T^2} \quad (\text{II.62})$$

Ammo

$$-\frac{W' dT + T \delta W'}{T^2} = d\left(\frac{W'}{T}\right) = -\frac{QdT}{T^2} \quad (\text{II.63})$$

Shuning uchun

$$\frac{W'}{T} = -\int \frac{Q}{T^2} dT + B \quad (\text{II.64})$$

yoki

$$W' = -T \int \frac{Q}{T^2} dT + BT \quad (\text{II.65})$$

Yuqorida ta'kidlaganimizdek, (II.65) tenglamaning BT xadini topish uchun qo'shimcha chegaraviy shartdan foydalanish kerak. Tajriba natijalaridan reaksiya issiqlik effektining haroratga bog'liqlik grafigini $Q=f(T)$ tuzish mumkin. Maksimal foydali ishni tajribada topib, cheksiz egrilardan to'g'risini tanlab olish mumkin. Lekin ko'p reaksiyalar termodinamik qaytar emas, shuning uchun maksimal foydali ishni tajribada aniqlay olmaymiz.

Kondensatsiyalangan, ya'ni ideal kristallardan tuzilgan va o'zaro eritmalar hosil qilmaydigan sistemalar uchun Bertloning maksimal ish prinsipi faqat $T=0$ da emas, balki undan yuqoriroq haroratda ham to'g'riligiga Nernst e'tibor berdi. Buni Gibbs-Gelmgols tenglamalaridan tushuntirsa bo'ladi. Bertlo prinsipi $Q=W$ bo'lganda to'g'ri ekanligi ko'rinib turibdi. Gibbs-Gelmgols (II.60) tenglamalaridan bu shart ikki holda bajariladi: $\frac{dW}{dT} = 0$ da va $T=0$ da. Ko'pgina kimyoviy reaksiyalar past haroratda o'rganilganligi sababli (absolyut nolga yaqin) Q va W ning qiymati deyarli tengdir. Bertlo prinsipiga asoslanib, Nernst absolyut nol yaqinida $Q = f(T)$ va $W = f(T)$ egrilari birlashib ketadi degan taxmini bildiradi (yuqorida keltirilgan (II.54) tenglamadagi Gibbs energiyasi o'rniga maksimal foydali ishni qo'ydik):

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dW}{dT} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{dQ}{dT} \quad (\text{II.66})$$

(II.66) tenglama faqat kondensatsiyalangan sistemalarda to'g'ri bo'lib, (II.65) tenglamadagi integrallash doimiysini hisoblashga yordam beradi.

(II.60) tenglamadan

$$\frac{dW}{dT} = \frac{W-Q}{T} \quad (\text{II.67})$$

$T = 0$ da (II.67) tenglama noaniq bo'ladi, chunki $W=Q$. Bunda $\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dW}{dT} = \frac{0}{0}$ bo'lib qoladi. Ushbu noaniqlikni Lopital qoidasiga binoan ochish mumkin:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dW'}{dT} \right) = \frac{\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dW'}{dT} \right) - \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dQ}{dT} \right)}{\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dT}{dT} \right)} = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dW'}{dT} \right) - \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dQ}{dT} \right)$$

(II.66) tenglamani hisobga olsak,

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dW'}{dT} \right) = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dQ}{dT} \right) = 0 \quad (\text{II.68})$$

Shunday qilib, $Q=f(T)$ va $W=f(T)$ egrilariga o'tkazilgan urinmalar absolyut nol yaqinida umumiy va harorat o'qiga parallel boradi. Bundan (II.65) tenglamadagi B ni oson topish mumkin:

Kirxgoff tenglamasidan

$$Q = Q_0 - \int_0^T \Delta C dT \quad (\text{II.69})$$

(II.65) tenglamaga (II.69) dagi Q ning qiymatini qo'yamiz, buning uchun (II.65) ni quyidagi ko'rinishda yozib olamiz:

$$\frac{W'}{T} = - \int \frac{Q}{T^2} dT + B \quad (\text{II.70})$$

$$\frac{W'}{T} = - \int \frac{Q_0 - \int_0^T \Delta C dT}{T^2} dT + B \quad (\text{II.71})$$

Doimiy qiymatga ega Q_0 ni integral ostidan chiqarsak, (II.71) tenglama quyidagi ko'rinishga keladi:

$$\frac{W'}{T} = \frac{Q_0}{T} + \int \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Delta C dT + B \quad (\text{II.72})$$

va $T=T_0$ da integrallar ostidagi ifoda nolga aylanib ketganligi uchun:

$$\frac{W'_0}{T_0} = \frac{Q_0}{T_0} + B \quad (\text{II.73})$$

Gibbs-Gelmgols tenglamasini e'tiborga olsak:

$$B = \frac{W'_0 - Q_0}{T_0} = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dW'}{dT} \right) = 0 \quad (\text{II.74})$$

Shunday qilib, Gibbs-Gelmgols tenglamasining integrallash konstantasi B (ideal kristall moddalar uchun) nolga teng. Demak,

kondensatsiyalangan sistemalar uchun

$$W = Q_0 + T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Delta C dT \quad (\text{II.75})$$

Ushbu tenglamadan kondensatsiyalangan sistemalardagi kimyoviy reaksiyalarning maksimal foydali ishini topish mumkin, demak, muvozanat shartlarini va konstantalarini ham aniqlasa bo'ladi.

II.8. Nernst gipotezasidan chiqadigan xulosalar.

Plank postulati.

Entropiyaning absolyut qiymatlarini hisoblash

Nernst gipotezasidan qator muhim xulosalar chiqadi, ularni tajribada tekshirish mumkin. Masalan, Nernst bo'yicha ideal kristall moddalar uchun:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dQ}{dT} \right) = 0, \quad \text{ammo} \quad \frac{dQ}{dT} = -\Delta C \quad (\text{II.76})$$

ya'ni kondensatsiyalangan sistemalarda kimyoviy jarayonlar $T=0$ da issiqlik sig'imining o'zgarishsiz boradi: $\Delta C=0$. Buning ma'nosi shuki, absolyut nolda issiqlik sig'implari additiv kattalikdir va ushbu sharoitda Neyman va Koppning qoidasiga (molekulyar issiqlik sig'imi atom issiqlik sig'implarining yig'indisiga teng) rioya qilinadi. Nernst faqat $\Delta C=0$ emas, balki C_V va C_p ham kondensatsiyalangan sistemalarda $T=0$ da nolga teng bo'lishi kerak, degan fikrni taklif qildi. Bu taklif tajribada tasdiqlangan va issiqlik sig'imining kvant nazariyasiga ham zid emas. Bu Nernst gipotezasini kvant nazariyasi yordamida asoslash mumkin ekanligini ko'rsatadi.

$\lim_{T \rightarrow 0} C_V = \lim_{T \rightarrow 0} C_p = 0$ degan xulosadan Nernst absolyut nol haroratga yetish mumkin emasligini aytadi (unga juda yaqin kelish mumkin).

Nernst gipotezasining juda ham muhim xulosasi, yuqorida ta'kidlaganimizdek, $\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dW}{dT} \right) = 0$ ekanligidir. $\frac{dW}{dT} = \Delta S$ bo'lgani

uchun $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$ bo'ladi, demak $T=0$ da kondensatsiyalangan sis-

temalardagi barcha jarayonlar entropiyaning o'zgarishsiz boradi. Nernstning ushbu xulosasi 1912 yilda Plank tomonidan rivojlantirildi. Plank bo'yicha, faqat ΔS emas, balki har qanday moddaning kondensatsiyalangan holatdagi entropiyasi $T=0$ da nolga teng. Plank o'zining postulatini qo'yidagicha ta'rifladi: individual kristall moddaning ideal qattiq jism ko'rinishidagi entropiyasi absolyut nolga tengdir. Plank postulatining matematik ko'rinishi qo'yidagicha:

$$T = 0 \text{ da } S_0 = 0; \quad \lim_{T \rightarrow 0} |S| \rightarrow 0 \quad (\text{II.77})$$

Ushbu postulat moddalarning absolyut entropiyalarini xohlagan haroratda hisoblashga imkon berdi.

Nernstning issiqlik teoremasini, ya'ni termodinamikaning uchinchi qonunini Plank postulatining mahsuli (yoki Plank postulatidan kelib chiqadigan xulosa) deb qarash mumkin. Demak, Plank postulati Nernst teoremasiga qaraganda kengroq termodinamik umumlashtirishdir. Plankning ushbu taxmini (postulati) tajribada tasdiqlanadi va statistik nuqtai nazardan asoslanadi. Haqiqatdan, absolyut nolga ideal kristallda panjaralarning tugunlarida zarrachalarning joylashishi bittagina tartibda bo'lishi mumkin, demak, bunday holatning termodinamik ehtimolligi 1 ga teng. Shuning uchun Bolsmanga binoan, sistemaning entropiyasi nolga teng. Plank postulati turli moddalar entropiyalarining absolyut qiymatlarini hisoblashga imkon beradi.

$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}$ tenglamani integrallab, entropiyaning haroratga bog'liqligi uchun

$$S = S_0 + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (\text{II.78})$$

ni olamiz, ammo, Plank bo'yicha kristall moddalar uchun $S_0=0$, shuning uchun ularning absolyut entropiyasining qiymati

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (\text{II.79})$$

ga teng. Bundan yuqorida aytilgan $\lim_{T \rightarrow 0} C_p \rightarrow 0$ ekanligi kelib chiqadi.

Agar ushbu shart bajarilmasa $T=0$ da (II.79) tenglamada integral ostidagi ifoda cheksizga intiladi. Plank postulati bo'yicha $T \rightarrow 0$ da entropiya ham nolga intilishi shart. Demak, $T=0$ da $S_p = 0$ bo'lar edi. Buning bo'lishi mumkin emas, demak, hech qanday jarayon haroratni absolyut nolgacha pasaytira olmaydi. Bu absolyut nolga erisha olmaslik prinsipi bo'lib, bu prinsip quyidagi bilan bog'liq: barcha moddalarning issiqlik sig'implari absolyut nolga yaqinlashganda cheksiz kichik bo'lib qoladi, shuning uchun ma'lum sondagi operatsiyalar yordamida haroratni absolyut nolgacha kamaytirib bo'lmaydi. Hozirgi paytda $0,00001$ K atrofidagi haroratga erishilgan.

Qattiq jismlarning issiqlik sig'implarini haroratga bog'liqlik ma'lumotlaridan foydalanib (absolyut nolga yaqin haroratgacha), (II.79) tenglamadan entropiyaning qiymatini topish mumkin. Kristall jismlarning absolyut entropiyasi qiymatlarini bila turib, boshqa agregat holatlardagi moddalarning entropiyasini hisoblash qiyin emas. Masalan, bug'ning T haroratdagi entropiyasi quyidagi yig'indi ko'rinishida ifodalanishi mumkin:

$$S_{bug'l} = \int_0^{T_{suyuq}} \frac{C_{p_{qatliq}}}{T} dT + \frac{Q_{suyuq}}{T_{suyuq}} + \int_{T_{suyuq}}^{T_{bug'l}} \frac{C_{p_{suyuq}}}{T} dT + \frac{\lambda_{bug'l}}{T_{bug'l}} + \int_{T_{bug'l}}^T \frac{C_{p_{bug'l}}}{T} dT \quad (II.80)$$

Birinchi qo'shiluvchi qattiq jismning suyuqlanish haroratidagi $T_{suyuqlik}$ entropiyasining qiymatini beradi, ikkinchisi – suyuqlanishdagi entropiyaning ortishini (Q – yashirin suyuqlanish issiqligi deb atalar edi – hozir ushbu atama eskirgan), uchinchisi – suyuqlikni $T_{suyuqlik}$ dan $T_{bug'l}$ gacha qizdirilganda entropiyaning ortishini ($C_{p_{suyuq}}$ – suyuqlikning issiqlik sig'imi), to'rtinchisi – suyuqlikning bug'ga aylanishidagi entropiyaning ortishi ($\lambda_{bug'l}$ – yashirin bug'lanish issiqligi atamasi ham hozir qo'llanilmaydi), beshinchisi – bug'ni $T_{bug'l}$ dan berilgan T gacha qizdirilgandagi entropiyasining ortishi ($C_{p_{suyuq}}$ – bug'ning issiqlik sig'imi). Fazaviy o'tishdagi entropiyaning ortishi (suyuqlanish va qaynash) termodinamika 2-qonunining tenglamasidan hisoblanadi, chunki fazaviy o'tish haroratlarida jarayon termodinamik qaytar bo'ladi.

Hozirgi vaqtda (II. 80) tenglamadan turli moddalar entropiyalarining absolyut qiymatlari $kal/(g \cdot mol \cdot grad)$ larda (entropiya birliklarida) hisoblangan.

Nernstning gipotezasidan $T = 0$ da

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = 0 \quad (II.81)$$

ekanligi kelib chiqadi.

Boshqa kattaliklarning (masalan, kengayishning) harorat koeffitsiyentlari ham nol qiymatni qabul qiladi. Nernst gipotezasining barcha hulosalari tajribada tasdiqlanganligi sababli uni Nernstning issiqlik qonuni deyishadi. Ushbu qonun kimyoviy reaksiyalarning muvozanat konstantalarini hisoblashda alohida ahamiyatga egadir.

II. 9. Muvozanat konstantalarini hisoblash usullari

Vant-Goffning kimyoviy reaksiyaning izobarik tenglamasi $\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}$ o'zgarmas umumiy bosimda muvozanat konstantasining haroratga bog'liqligini ko'rsatadi. Ushbu tenglama

$$K_p = e^{-\Delta G / RT}$$

(yoki $\Delta G = -RT \ln K_p$) dan hosil qilinganiga qaramay, kimyoviy termodinamikaning asosiy tenglamalari qatoriga kiritilgan.

Muvozanat konstantasining haroratga bog'liqligi ko'pincha juda kuchli ifodalanadi. Bunday dalillar kimyoviy ta'sirlashuvlar ta'sirlashayotgan moddalarning tabiatiga bog'liq, degan avvalgi tushunchalarni tubdan o'zgartirib yubordi. Bu esa kimyoviy termodinamika yutuqlarining yaqqol ifodasi bo'ldi. Termodinamikaning tenglamalari moddalarning ma'lum reaksiyalarga kirishish qobiliyati ularning tabiatidan tashqari jarayonlarni olib borish sharoitlariga (harorat va bosim) bog'liqligini miqdoriy jihatdan ifodalaydi. Agar reaksiyani olib borish sharoitlari ko'rsatilmagan bo'lsa, moddaning kimyoviy xossalari bilan bog'liq bo'lgan kimyoviy reaksiyaga kirishish qobiliyati haqidagi tushunchalar hech qanday

ma'noga ega bo'lmasdi. Kimyo uchun juda ham muhim bo'lgan bunday xulosa termodinamikani nazariy kimyoning zaruriy tarkibiy qismiga aylantirdi.

Termodinamik ma'lumotlar asosida muvozanat konstantasini bir necha usullarda hisoblash mumkin. Agar T harorat va ΔG° kattaligi ma'lum bo'lsa, hisoblash uchun $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$ tenglamaning o'zi yetarlidir. Ammo bunday ma'lumotlar ayrim haroratlar uchun bo'lmasligi mumkin. Bunday hollarda Vant-Goffning izobarik tenglamasini integrallash yo'lidan boriladi. K_p kattaligining biror haroratdagi qiymati ma'lum bo'lib, uning boshqa bir haroratdagi qiymatini aniqlash kerak bo'lgan hollarda Vant-Goff tenglamasini integrallash zarur. Bunday hisoblar uchun biror haroratda reaksiyaning issiqlik effektini reagentlarning issiqlik sig'imlarini va ularning haroratga bog'liqligini bilish kerak. Bunday hisob-kitoblar ko'p vaqtni talab qiladi. Ular M.I. Temkin va L.A. Shvarsman tomonidan taklif qilingan maxsus yordamchi jadvallarni qo'llash tufayli ancha soddalashtirilishi mumkin. Bu jadvallar ΔH_{298}° va ΔS_{298}° kattaliklar va issiqlik sig'imlarining haroratga bog'liqligi ma'lum bo'lsa, reaksiya erkin energiyasining o'zgarishini hisoblash imkoniyatini beradi. Vant-Goff tenglamasini integrallash amaliy nuqtai-nazardan qulaydir. Avval bu usuldan juda ko'p foydalanilgan. Ammo hozirda muvozanat konstantalarining aniq hisoblarini boshqa yo'l bilan olib borishni afzalroq ko'rishadi.

Reagentlarning issiqlik sig'imlarini ifodalaydigan murakkab polinomlar o'rniga termodinamik funksiyalarning standart jadvalaridan keng foydalaniladi. Bu hollarda muvozanat konstantalarini hisoblashda boshlang'ich $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$ tenglamaning o'zi yetarlidir. Hisoblarni o'tkazish uchun zarur bo'lgan Gibbsning standart energiyasi $G_T^\circ = H_T^\circ - TS_T^\circ$ standart H_T° yoki S_T° ga nisbatan haroratga kuchliroq bog'liq. Bu esa oraliq haroratlar uchun hisoblarni o'tkazishda noqulayliklar keltirib chiqaradi. Shu sababli hozirgi ma'lumotnomalardagi jadvallarda Gibbs energiyasi o'rniga keltirilgan

Gibbs energiyasi:

$$\Phi = -\frac{G_r^0 - H_0^0}{T} \quad (\text{II.82})$$

yoki

$$\Phi = -\frac{G_T^0 - H_{298}^0}{T} \quad (\text{II.83})$$

ning (haroratlarning 0 dan 298 K gacha oralig'idagi tajribaviy ma'lumotlar bo'lmaganda) qiymati beriladi.

II. 10. Muvozanat konstantasini Temkin va Shvarsman usulida hisoblash

Kimyoviy reaksiyalarning muvozanat konstantasini taqribiy hisoblash uchun Temkin va Shvarsman usulidan foydalansa bo'ladi. Bu usulda entropiya S_{298}^0 va entalpiya ΔH_{298}^0 ning standart qiymatidan foydalanib, standart sharoitdagi izobarik potensialning yuqori haroratlardagi o'zgarishi quyidagi tenglamadan topiladi:

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT + \int_{298}^T \Delta C_p dT = \\ &= \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta C_p dT \end{aligned} \quad (\text{II.84})$$

Bu tenglamaning oxirgi qismini issiqlik sig'imining haroratga qarab o'zgarishini $\Delta C_p = \varphi(T)$ ifodalovchi tenglamadan foydalanib aniqlaymiz:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{\Delta c'}{T^2} \quad (\text{II.85})$$

Buni (II.84) tenglamaga qo'yib, integrallaganimizdan so'ng quyidagini keltirib chiqaramiz:

$$\Delta G^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - (M_0 \Delta a + M_1 \Delta b + M_2 \Delta c + M_{-2} \Delta c') T \quad (\text{II.86})$$

M_0, M_1, M_2, M_{-2} ning qiymatlarini Temkin va Shvarsmanlar aniqlashgan va bu qiymatlar ma'lumotnomada berilgan. (II.86) tenglamada:

$$M_0 = \ln \frac{T}{298.2} - 1 + \frac{298.2}{T}; \quad (\text{II.87})$$

$$M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298,2^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298,2^n}{n} \quad (\text{II.88})$$

bu yerda: $n=1, 2$ va -2 ga teng.

Kimyoviy reaksiyaning muvozanat konstantasini $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p$ tenglamadan topamiz: $\ln K_p = -\frac{\Delta G_T^0}{RT}$ yoki yuqoridagi tenglamalarni e'tiborga olsak, quyidagi ifodani olamiz:

$$\begin{aligned} \lg K_p &= -\frac{G_T^0}{T} \cdot \frac{1}{2,303 \cdot R} = -\frac{\Delta G_T^0}{4,575T} = \\ &= \frac{1}{4,575} \cdot \left[\frac{\Delta H_{298}^0}{T} - \Delta S_{298}^0 - (\Delta a_0 M_0 + \Delta b_1 M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2}) \right] \quad (\text{II.89}) \end{aligned}$$

II.II. Nernstning issiqlik teoremasi va Plank postulati asosida muvozanat konstantasini hisoblash

Muvozanat konstantasini hisoblash uchun entropiyaning absolut qiymatlari S^0 ni Plank postulatidan aniqlab ΔS^0 topiladi va reaksiyaning issiqlik effekti ΔH^0 Gess qonunidan aniqlanadi:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

yoki

$$\lg K_p = \frac{Q_p^0}{4,575T} + \frac{\Delta S^0}{4,575} \quad (\text{II.90})$$

Hozirgi vaqtda kimyoviy muvozanatni hisoblashda termodinamik funksiyalarning standart jadvallaridan keng foydalaniladi ($T=298,18 \text{ K}$, $p=1 \text{ atm}$; moddaning barqaror agregat holati). Muvozanat konstantasini Gibbs energiyasining funksiyasidan $(G_T^0 - H_0^0)/T$ foydalanib hisoblanadi:

$$\lg K_p = -\frac{1}{4,575} \left[\left(\frac{G_T^0 - H_0^0}{T} \right) + \frac{\Delta H_0^0}{T} \right] \quad (\text{I.91})$$

(II. 91) tenglama (II. 90) dan kelib chiqadi:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \left(\frac{-G^0 - H^0}{RT} \right) = -\frac{1}{R} \left[\left(\frac{G^0 - H^0}{T} + \frac{\Delta H^0}{T} \right) \right] \quad (\text{II.92})$$

$$\lg K_p = -\frac{1}{2,303 \cdot 1,98} \left[\left(\frac{G^0 - H^0}{T} \right) + \frac{\Delta H^0}{T} \right] = -\frac{1}{4,575} \left[\left(\frac{G^0 - H^0}{T} \right) + \frac{\Delta H^0}{T} \right] \quad (\text{II.93})$$

$(G^0 - H^0)/T$ ning qiymatlari spektroskopik usullarda aniqlanib, jadvallarda berilgan. Ushbu jadvallarda moddalarning standart holatdagi (298,16 K, $p=1 \text{ atm}$) termodinamik tavsiflari yuqori aniqlikda keltirilgan. Moddaning agregat holati va uning polimorf modifikatsiyasi ko'rsatilgan tashqi sharoitda barqaror bo'lishi kerak (masalan, suv – suyuq, yod – kristall, oltingururt – rombik). Ergan moddalar standart holati uchun konsentratsiya $C=1 \text{ mol/l}$ bo'lgan holat qabul qilinadi. Standart holatda gazlar va eritmalar ideal deb hisoblanadi.

Odatda bunday jadvallarda standart holatdagi oddiy moddalar-dan 1 g-mol ushbu moddaning hosil bo'lishidagi entalpiyaning ortishi ΔH^0 kkal/mol da beriladi. Masalan, jadvalda CO_2 (g) uchun keltirilgan $\Delta H^0 = -94,05$ qiymat 1 g-mol gazsimon CO_2 ning entalpiyasi boshlang'ich moddalar (1 g-mol uglerod va 1 g-mol kislorod) entalpiyalarining yig'indisidan 94,05 kkal ga kam ekanligini ko'rsatadi. Standart holatdagi oddiy moddalar uchun ΔH^0 nolga teng ekanligi o'z-o'zidan ko'rinib turibdi (ammo standart bo'lmagan holatda $\Delta H^0 \neq 0$). Harorat 25°C va $p = \text{const}$ bo'lganda moddaning elementlardan hosil bo'lish issiqlik effekti entalpiya bilan $\Delta H = -Q_p$ tenglik orqali bog'langan. ΔH^0 kattalik termokimyoviy ma'lumotlardan hisoblanadi.

Standart jadvallarda standart holatdagi elementlarda 1 g-mol ushbu moddaning hosil bo'lishida izobar termodinamik potensialning ortishi ΔG^0 ham kkal/mol da keltiriladi. Elementlar uchun standart holatda $\Delta G^0 = 0$. ΔG^0 ning qiymati turli usullarda hisoblanadi: statistik usulda; entropiyalar va entalpiyalarning o'zgarishidan; muvozanat konstantalari bo'yicha – tajribaviy ma'lumotlardan va reaksiyani termodinamik qaytar o'tkazish mumkin bo'lsa (masalan, galvanik elementlarda) – tajriba asosida. Jadvallarning boshqa variantida bevosita o'lchanishi mumkin bo'lgan $H_T^0 - H_0^0$ va $G_T^0 - G_0^0$

ning qiymati keltiriladi (bu yerda H_0° va G_0° lar $T=0$ dagi moddaning entalpiyasi va izobar potentsiali).

Jadvallarda standart holatdagi moddalar entropiyasining absolut qiymati S° ham keltiriladi. Entropiya $\text{kcal}/(\text{g-mol}\cdot\text{grad})$ entropiya birliklarida (*e.b.*) ifodalanadi.

Barcha moddalar uchun S° kattaligi musbatdir, ΔS° esa musbat va manfiy bo'lishi mumkin. S° ning qiymati spektral ma'lumotlardan statistik yoki Plank postulati asosida hisoblanadi. Termodinamik funksiyalarning standart jadvallaridan foydalanib, qator hisoblarni katta aniqlikda bajarish mumkin. Termodinamik kattaliklarning standart jadvallaridan foydalanib, xohlagan reaksiyaning issiqlik effekti $\Delta H^\circ = -Q_p$ yoki izobar potentsialning o'zgarishi ΔG° ni aniqlash mumkin. Ushbu kattaliklardan $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$ tenglama bo'yicha muvozanat konstantalarini hisoblashda foydalaniladi. ΔG° ning qiymati turli jarayonlarning borish yoki bora olmasligi haqida sifat jihatdan xulosalar chiqarishga yordam beradi. Agar ΔG° manfiy qiymat qabul qilsa $\ln K_p > 1$ va reaksiya yuqori unum bilan boradi (muvozanat chapdan o'ngga siljigan). Aksincha, ΔG° ning musbat qiymati muvozanatning o'ngdan chapga kuchli siljiganini ko'rsatadi ($\ln K_p < 1$) va reaksiya bormaydi.

Reaksiya borishining termodinamik imkoniyati (ΔG° ning manfiy qiymatlari) reaksiya amalda albatta borishi shartligini ko'rsatmaydi. Haqiqatdan ham, shu onda ΔG° ning manfiy qiymati kattaroq bo'lgan qandaydir boshqa jarayon borishi mumkin. Reaksiya kinetik qiyinchilik tufayli (jarayonning faollanish energiyasi katta) ham amalga oshmasligi mumkin. $\Delta G^\circ \approx 0$ bo'lganda reaksiya qaytar va tashqi sharoitlarning o'zgarishi K_p ga kuchli ta'sir qiladi. ΔG° ning qiymatini kimyoviy birikmalar barqarorligini sifat jihatdan baholashda ham qo'llash mumkin. Birikma hosil bo'lishida izobar potentsial ΔG° qanchalik keskinroq kamaysa, ushbu birikma shunchalik mustahkamdir. ΔG° ning yuqori musbat qiymati, aksincha, ushbu moddaning oson parchalanishidan guvohlik qiladi.

Standart jadvallardan Q_p va K_p ning qiymatlarini faqat standart sharoitlar uchun hisoblash mumkin. Boshqa haroratlar va bosim-

lardagi Q_p va K_p ning qiymatlarini aniqlash uchun yuqorida ko'rib chiqilgan termodinamik tenglamalardan foydalaniladi. Oxirgi vaqtda standart jadvallar tuzish uchun termodinamik funksiyalarni hisoblashda statistik usullardan tobora kengroq foydalanilmoqda, chunki ushbu usullar bevosita tajribaviy o'lchashlarga nisbatan aniqroq natijalar olish imkoniyatini bermoqda.

Bob yuzasidan savol va topshiriqlar

1. Kimyoviy muvozanatning qanday belgilari bo'ladi?
2. Kimyoviy muvozanatning qanday qonunlari bor?
3. Tezlik konstanta tushunchasi haqida so'zlab bering.
4. Muvozanat konstantasining ma'nosi nima?
5. Turli muvozanat konstantalari orasida qanday bog'liqlik bor?
6. Kimyoviy muvozanat termodinamik jihatdan qanday asoslanadi?
7. Kimyoviy reaksiyaning izobarik tenglamalari qanday?
8. Kimyoviy reaksiyaning izoxorik tenglamalarini yozing.
9. Entropiyaning absolyut qiymatlarini aniqlash mumkinmi?
10. Muvozanat konstantalari qanday hisoblanadi?
11. Temkin va Shvarsman usulini tushuntiring.
12. Plank postulatidan muvozanat konstantasini hisoblash mumkinmi?
13. Nernstning issiqlik teoremasi bo'yicha muvozanat konstantasi qanday hisoblanadi?
14. Termodinamik funksiyalarning standart qiymatlaridan foydalanib muvozanat konstantasini hisoblash mumkinmi?

III BOB. STATISTIK TERMODINAMIKA

Termodinamika qonunlarini dastlab molekulalarning xossalari bogʻlamagan holda oʻrganganmiz. Shuning uchun ham statistik termodinamika fani materiya bilan molekula, atom, elektron va ion xossalari oʻrtasidagi bogʻlanishni oʻrganish orqali rivojlandi. Bu fan molekulalarning xossalari asoslangan holda termodinamik xossalari oʻtish imkonini berdi va mikroskopik mexanika bilan makroskopik termodinamika orasida vositachilik vazifasini bajardi.

Statistik termodinamika XIX asr oxirlarida fan sifatida tanildi. Uning koʻzga koʻringan olimlari Bolsman, Maksvel, Gibbs va boshqalardir. Bu fan termodinamika qonunlarini yana ham chuqurroq tushuntirib u orqali issiqlik, ish, harorat, qaytar jarayonlar va holat funktsiyalarining boshqa tamonlarini koʻrsatib beradi.

III. 1. Entropiya va sistema holatining tartibsizligi

Termodinamikaning ikkinchi qonuni sistemaning qandaydir S xossasi borligini va u issiqlik almashinishi hamda ushbu issiqlik almashinishidagi harorat bilan bogʻliqligini bildiradi:

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

yoki issiqlik almashinishi boʻlmagan holda izolyatsiyalangan sistemalar uchun

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

Maʼlumki, S xossani Klauzius entropiya deb atadi. Yuqoridagi tenglamalar ham Klauzius tomonidan taklif qilingan boʻlib, ikkinchi qonunning matematik koʻrinishidir. Ushbu tenglamalar qaytar muvozanat jarayonlar uchun entropiyaning ortishi keltirilgan issiqlikka tengligini va nomuvozanat jarayonlar uchun undan kattaligini ifodalaydi.

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

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

Ideal tartiblangan molekulyar strukturaga toza modda to'g'ri tuzilgan kristallining (masalan, qandaydir metallning) absolyut nol haroratdagi namunasi misol bo'la oladi. Ma'lumki, bunday kristallda atomlar (yoki molekulalar) kristall panjaraning tugunlarida joylashadi va ular atrofida "nolinchi energiya"da bir xil tebranma harakat qiladi. Plank bo'yicha (termodinamikaning uchinchi qonuni) bunday kristallning entropiyasi nolga tengligini ko'rib chiqqanmiz. Jism issiqlik yutib qiziganda ideal tartiblilik buziladi. Me'yorida qizdirilganda tartiblilikning buzilishi turli energiyalarda tebranayotgan zarrachalarning ko'payishida ifodalanadi. Ammo zarrachalarning panjara tugunlaridagi o'rtacha holati hamon saqlanib qoladi. Jismning qizdirilishi bilan bog'liq tartiblilikning buzilishi yoki tartibsizlikning ortishi uning entropiyasi ortishiga olib keladi:

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

bu yerda: C – issiqlik sig'imi.

Qattiq jism – suyuqlik va suyuqlik - bug' fazaviy o'tishlari kristall strukturaning buzilishi (suyuqlanish) va bug'lanish jarayonida kuchsiz ta'sirlashuvchi xaotik harakatlanuvchi zarrachalarning hosil bo'lishi bilan bog'liq. Bunda izotermik ravishda issiqlik yutilishi va modda entropiyasining keskin ortishi kuzatiladi:

$$\Delta S_{\text{siyul.}} = \frac{\Delta H_{\text{siyul.}}}{T_{\text{siyul.}}} \quad \text{va} \quad \Delta S_{\text{bug'l.}} = \frac{\Delta H_{\text{bug'l.}}}{T_{\text{bug'l.}}} \quad (\text{III.4})$$

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

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

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

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

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

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

termodinamika uchun statistik termodinamikaning ahamiyati juda katta. Aslida statistik termodinamika umumiy kimyoviy termodinamikaning bo'limlariga kirmaydi. U statistik fizika (mexanika) qonunlariga asoslangan va statistik usullar yordamida rivojlanadi.

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

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

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

Kam sonli zarrachalardan iborat sistemalarga termodinamikaning ikkinchi qonunini qo'llab bo'lmaslikning sababi, bunday sistemalarda issiqlik va ish tushunchalari orasidagi farq yo'qolib ketadi.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

bu yerda: N – molekullarning umumiy soni; $N_1, N_2, \dots, N_n - 1, 2, \dots, n$ - katakchalardagi molekullarning soni. Masalan, idishning ikki qismi o'rtasida to'rtta molekula quyidagicha taqsimlanishi mumkin: 4-0; 3-1 va 2-2. (III.5) tenglama bo'yicha ehtimolliklar mos ravishda 1; 4 va 6 ga teng bo'ladi.

Sharchalar bilan o'tkazilgan yuqoridagi tajribada, sharchalar ikkita qutida teng taqsimlanganidan so'ng, barcha sharchalarning yana bitta qutida to'planishining matematik ehtimolligi $2^{-40}=10^{-12}$ ga teng, ya'ni ushbu hodisani triliondan bir marta kutish mumkin. Xuddi shu hodisaning termodinamik ehtimolligi 1 ga teng. Qutilarning birida 19 ta, ikkinchisida 21 ta sharcha yoki har bir qutida 20 tadan sharcha bo'lishining termodinamik ehtimolligi $13,3 \cdot 10^{10}$ va $14,0 \cdot 10^{10}$ ga teng. Shunday qilib, "19-21" ko'rinishdagi taqsimlanish "20-20" taqsimlanishga nisbatan $\frac{13,3}{14,0} = 0,95$ marta kamroq ehtimollikka ega ekan, ya'ni teng taqsimlanganlik holati kabi ko'p kuzatiladi.

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

Modda xossalari o'rtacha kattalikdan bunday kichik statistik chetlanishi doimo va har joyda kuzatiladi. Masalan, yer atmosferasida Quyosh nurlarining sochilishi va osmonning havo rangni olishi havo zichligining xuddi shunday tebranishlari bilan tushuntiriladi. Ayrim hollarda chetlanishlar shunchalik kattaki, moddaning ko'p miqdorida ham sezilarli bo'ladi. Modda zichligining kritik sohadagi fluktuatsiyalari bunga misol bo'ladi (opalessensiya hodisasi).

Masalan, kritik nuqta yaqinida uglerod ikki oksidi zichligining oʻrtacha qiymatdan oʻrtacha chetlanishi 1,6% ga teng.

Demak avvaliga teng taqsimlangan holatdagi gaz zichligining oʻrtacha qiymatdan har qanday juda kichik chetlanishlari ham oʻz-oʻzidan boruvchi manfiy jarayon boʻlib, ularni kuzatishning imkoniyati boʻlibgina qolmasdan, balki bunday jarayonlar hamma joyda amalga oshadi. Katta sistemalarda oʻrtacha qiymatdan sezilarli chetlanishlarning ehtimolligi juda ham kichik, ammo prinsipial nuqtai nazardan ular ham imkoniyatga ega.

Shunday qilib, oʻz-oʻzidan bormaydigan (manfiy) jarayonlar umumiy jarayonning birdan-bir natijasi boʻla olmaydi, deb taʼkidlash unchalik toʻgʻri boʻlmay qolmoqda. Makroskopik sistemalarda manfiy jarayonlarning borishi mutlaqo mumkin emas degan fikr oʻrniga bunday jarayonlarni kuzatilish ehtimolligi juda ham kichik boʻlgan hodisa, deb qarash kerak. Demak, termodinamikaning ikkinchi qonuni birinchi qonunga oʻxshab tabiatning absolyut qonuni emas, balki statistik qonundur. Ikkinchi qonun koʻp miqdordagi molekulalar uchun yuqori darajadagi aniqlikka ega va sistemaning oʻlchami qanchalik kichik boʻlsa, uning qoʻllanishi shunchalik katta xatolikka olib keladi.

Makroholatga tegishli mikroholatlarning sonini topish uchun statistik termodinamikada fazaviy fazo (G -fazo yoki Ω -fazo, yoki μ -fazo) tushunchasi kiritilgan. Mikroskopik holat sistemani tashkil qiluvchi barcha zarrachalar uchun vaqtga bogʻliq boʻlgan barcha umumlashgan kuchlarning ushbu ondagi qiymati bilan tavsiflanadi. Masalan, erkinlik darajasi $n=3$ boʻlgan bir atomli molekulaning holati vaqtga bogʻliq boʻlgan 6 ta koordinatlar, yaʼni 3 ta fazoviy koordinatlar (x, y, z) va 3 ta impuls koordinatlari (p_x, p_y, p_z) bilan belgilanadi. Molekulaning ushbu ondagi holati 6 oʻlchovli fazaviy fazoning nuqtasiga mos keladi. Fazaviy fazoni yoki G -fazoni fazaviy katakchalarga boʻlib, har bir katakchadagi molekulalarning soni hisoblanadi; turli katakchalardagi molekulalarning soni N_p, N_p, \dots, N_k ushbu makroholatga toʻgʻri keladi.

Agarsistemada har biri m ta atomlardan iborat N tamolekulabo'lsa, u holda molekullarning fazodagi joylashishi yadrolarning $3Nm$ koordinatlari bilan aniqlanadi. Klassik mexanikada molekullarning harakati $3Nm$ tezlik va impulsning koordinatlari bilan ifodalanadi. Dinamik o'zgaruvchilarning $6Nm$ mujassamlashgan qiymati vaqtning har bir onida sistema mikroholatini aniq belgilaydi va *fazo* deb ataladi. Ushbu qiymatga mos keluvchi $3Nm$ impuls va $3Nm$ koordinata o'q bo'lib xizmat qiluvchi $6Nm$ o'lchamli fazoni fazaviy fazo yoki G -fazo deyiladi.

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

Kvaziklassik yaqinlashish kvant mexanikadagi muvofiqlik prinsipiga to'g'ri keladi. U klassik G -fazo va kvant Ω -fazoni o'zaro moslashtiradi. Bu esa ilgarilanma va aylanma harakatlarni ifodalashda klassik mexanikani qo'llash va statistik kattaliklarni klassik va kvant-mexanik hisoblash natijalarini oson topishga yordam beradi.

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

- fazaviy fazoda molekullarning barcha joylashishlari bir xil ehtimollika ega (ergoidlik gipotezasi);
- molekullarning fazaviy katakchalarga taqsimlanishi mikroholatni hosil qiladi;
- molekullarning katakcha ichida bir joydan ikkinchisiga o'tishi yangi mikroholatni hosil qilmaydi;
- ikkita molekulaning ikkita katakchada joy almashishi yangi mikroholatga to'g'ri keladi.

Mikroholatlar sonini aniqlashni 3 ta bir xil molekulalardan iborat oddiy sistema misolida tushuntiramiz. Ular xayolan 3 ta hajm bo'yicha teng katakchaga bo'lingan idishda bo'lsin. 3 ta molekularning har biri xohlagan onda 3 ta katakchalarning birida bo'lishi mumkin, chunki molekularning harakati xaotik va barcha joylashishlar teng ehtimollidir.

Molekularning katakchalarga turlicha taqsimlanishining termodinamik ehtimolligini, ya'ni ushbu makroholatga mos keluvchi mikroholatlarning sonini aniqlaymiz. Agar barcha molekular 1 ta katakchada joylashgan bo'lsa, u holda termodinamik ehtimollik 1 ga teng ($W=1$), chunki katakcha ichidagi joy almashinishlar hisobga olinmaydi. Bunday makroholatlar 3 ta: ya'ni 3 ta molekula bir vaqtning o'zida birinchi, ikkinchi yoki uchinchi katakchada bo'lishi mumkin.

Bitta katakchada 2 ta molekula, ikkinchisida 1 ta va uchinchisida molekular yo'q bo'lsa $W=3$ bo'ladi, chunki 1, 2, 3-katakchalar orasida molekular uchun 3 ta joy almashtirish amalga oshirilishi mumkin.

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

Molekular teng taqsimlanganda (har bir katakchada bittadan) ehtimollik $W=6$, chunki molekular uchun 1, 2, 3-katakchalar orasida 6 ta turlicha joylashishlar, ya'ni 6 ta mikroholat bo'lishi mumkin.

Bu holda 1 ta makroholatga mos keluvchi 6 ta mikroholat mavjud. Molekularning teng taqsimlanish ehtimolligi juda kattadir.

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

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

bu yerda: nolning faktoriali 1 ga tengligini e'tiborda tutish kerak.

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

N zarrachalarning n ta katakchalarga teng taqsimlanganida maksimal termodinamik ehtimollik

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

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

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

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

$$S = k \ln W \quad (\text{III.7})$$

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

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

III.3. Klassik va kvant statistika tushunchalari

Agar sistema muvozanatda bo'lsa, uning makroskopik holati vaqt o'tishi bilan o'zgarmaydi. Ammo alohida zarrachalarni tav-

siflovchi mikroskopik o'zgaruvchilar uzluksiz o'zgarishi mumkin, lekin bunda makroholat o'zgarishsiz qolishi shart. Shuning uchun klassik nuqtai nazardan termodinamik sistemaning makroskopik tavsifi bilan uyg'un bo'lgan hisobsiz mikroholatlar mavjud bo'lishi kerak.

Bolsman tomonidan yaratilgan statistika molekullarning statistikasi bo'lib, uni zarrachalari o'zaro ta'sirlashmaydigan ideal gazgagina qo'llash mumkin. Real sistemalarda zarrachalarning energetik holatlari bir-biriga bog'liq. Bunday bog'liqlik Gibbs tomonidan yaratilgan sistemalarning statistikasida ham aniq hisobga olingan.

Gibbs bo'yicha energiyasi va zarrachalar soni o'zgarmas bo'lgan berk sistemani alohida sistemachalarning majmuasi sifatida qarab, ularning har biri murakkab mexanik jismni ifodalaydi. Sistemaning bunday tashkil qiluvchi qismlari turli holatlarda bo'lishi va ularning o'rtasida energiya almashinuvi kuzatilishi mumkin (butun sistema energiyasi doimiy bo'lgan holda). Boshqa statistikalar kabi, sistemaning ehtimoli eng katta bo'lgan holatiga turli mikroholatlarining maksimal soni orqali erishiladi. Bunday hisoblar sistema termodinamik ehtimolligi uchun yangi ifodaga va bir butun sistema holatlarining yig'indisi tushunchasini kiritishga olib keladi.

Gibbs statistikasi ham Bolsman statistikasi kabi ba'zan tajribada tasdiqlanmaydi. Quyi haroratlarda nazariya bilan tajriba orasida sezilarli farq kuzatiladi, chunki bunda modda ayniy energetik holatda bo'ladi (foton va elektron gazlari uchun bunday farq yuqori haroratda ham saqlanib qoladi). Mana shu sabablarga ko'ra, klassik statistikasi kvant nazariyasi asosida qayta ko'rib chiqish zarurati tug'ilgan. Statistika kvant tasavvurlari ilk bor bir-biridan mustaqil ravishda Boze va Eynshteyn tomonidan rivojlantirilgan. Boze-Eynshteyn statistikasi yuqori haroratda klassik statistikaga o'tadi, lekin past haroratda Maksvell-Bolsman statistikasi qonuniyatlaridan farq qiluvchi natijaga olib keladi (bunda gaz ayniy energetik holatlarda bo'lib, kichik energiyali zarrachalar ko'proq bo'ladi). Boze-Eynshteyn statistikasi quyi haroratdagi gazlar uc-

hun ishlatiladi. Bu statistika absolyut qora jism nurlanishining qonunlarini keltirib chiqarishda va yig'indi spin nolga teng yoki juft bo'lgan barcha zarrachalar uchun qo'llanilgan. Boze-Eynshteyn statistikasini elektron gazning xossalari ifodalash uchun qo'llash muvaffaqiyatsiz bo'lgan. Bu holda boshqa kvant statistikasini, ya'ni Fermi (1926) va Dirak (1927) tomonidan yaratilgandan foydalanish lozim. Fermi-Dirak statistikasida ham elektronlar farqlanmaydi, ammo Pauli prinsipi tomonidan elektronlarning taqsimlanishiga qo'yilgan cheklovlar, ya'ni fazaviy fazoning katakchasida bittadan ko'p elektronning bo'lishi mumkin emasligi hisobga olinadi. Fermi-Dirak statistikasi elektron gazining past issiqlik sig'imiga ega ekanligini nazariy tushuntirib berdi. Ma'lumki, metall ionlardan iborat panjaraga ega bo'lib, ularning orasida erkin elektronlar bo'ladi. Klassik nazariyaga binoan, ion asosli kristallning issiqlik sig'imi $3R = 6$ kal/mol ga teng bo'lishi kerak. Elektron gazining issiqlik sig'imi esa, bir atomli gazning issiqlik sig'imi kabi 3 kal/mol ga teng bo'lishi va natija metallning umumiy issiqlik sig'imi 9 kal/mol ni tashkil qilishi kerak edi. Haqiqatda esa u taxminan 6 kal/mol ga teng. Demak, elektron gazining issiqlik sig'imi nolga yaqin. Bunday natija Fermi-Dirak statistikasiga mos keladi. Fermi-Dirak statistikasiga binoan elektronlarning taqsimlanishida yuqoriroq energiyaga ega zarrachalar ko'proq va shu bilan klassik taqsimlanishdan farq qiladi.

Ansambllar. Hali kvant mexanikasi yaratilmasdan ilgari Gibbs, Bolsman va boshqalar tomonidan klassik statistik mexanikaga asos solingan edi. Molekulalar kvant mexanikasi qonuniyatlariga bo'y-sunganligi sababli klassik statistik mexanika yordamida ma'lum termodinamik kattaliklarni hisoblab topish mumkin emasdi. Lekin hozirgi kungacha zarrachalarning xossalari klassik nazariyalarga bo'y-sungan hollardagina ularga statistik mexanika qonunlarini qo'llab kelinmoqda. Biz asosan umumiy va nisbatan soddaroq bo'lgan va termodinamik kattaliklarni o'z ichiga olgan statistik termodinamika ustida to'xtalib o'tamiz.

Klassik nuqtai nazardan termodinamik sistemalarning statistik holatini o'rganish uchun Gibbs ansamblilar usulini taklif etdi. Gibbs bo'yicha ushbu makroholatga mos keluvchi, ya'ni u bilan uyg'un bo'lgan mikroholatlarning yetarli darajadagi katta qatori *ansambl* deyiladi. Boshqacha aytganda, termodinamik yoki makroskopik nuqtai nazardan bir xil tavsiflarga ega ammo turli mikroholatlardagi ma'lum η sonli sistemalarning xayoliy majmuasi ansambl deyiladi (bunda termodinamik kattaliklarning to'g'ri o'rtacha qiymati $\eta \rightarrow \infty$ da hosil bo'ladi). Demak ansamblning turli rivojlanish bosqichlarida, ya'ni turli mikroholatlarda bo'lgan juda katta sonli (cheksizlikka intiluvchi) bir xil termodinamik sistemalar kabi tasavvur qilish mumkin. Maqsadga qarab, termodinamik sistemaning cheklanganligiga mos keluvchi turli ansamblardan foydalaniladi. Ansamblarning eng ahamiyatli turlari quyidagilardan iborat.

Mikrokanonik ansambl atrof muhit bilan modda va energiya almasha olmaydigan izolyatsiyalangan sistemaga mos keladi. U hajm V , ichki energiya U va zarrachalar sonining N doimiyligi bilan tavsiflanadi.

Kanonik ansambl V , N va T qiymatlari bilan tavsiflanuvchi yopiq izotermik sistemaga to'g'ri keladi. Bunday sistema atrof muhit bilan termik muvozanatda bo'ladi va u bilan energiya almashadi. Statistik termodinamikaning maqsadlari uchun kanonik ansambl eng qulay. Yuqorida aytilgan ikkala ansambl *kichik kanonik ansambl* deb ataladi.

Katta kanonik ansambl V , T va kimyoviy potensial μ bilan tavsiflanuvchi ochiq izotermik sistemaga mos keladi. U atrof muhit bilan ham issiqlik, ham moddiy muvozanatda bo'ladi va energiya hamda modda almashishi mumkin. Ansamblidagi sistemaning o'rtacha energiyasi va bosimini hamda ma'lum qiymatli energiya va bosimga ega sistemalarning sonini hisoblash uchun statistik mexanikaga quyidagi postulatlari kiritilgan.

Birinchi postulat o'rtacha qiymatlar haqida bo'lib, sistemalarning soni cheksizga intilganda, energiya yoki bosimning vaqt bo'yicha o'rtacha qiymati ushbu kattaliklarning ansambl bo'yicha o'rtachasiga teng.

Ikkinchi postulat teng ehtimolliklar haqida bo'lib, izolyatsiyalangan sistemada zarrachalarning ma'lum soniga, hajmi va energiyasiga mos kelgan barcha mumkin bo'lgan kvant holatlari bir xil ehtimollikka ega.

Sistemaning eng sodda ko'rinishi sifatida bir xil molekulalardan iborat bir mol gazni olishimiz mumkin. Bunday sistemani ψ to'lqin funksiyasi orqali ifodalash mumkin. Bu funksiyani umumlashgan koordinatalarni va vaqtni o'z ichiga olgan n ifodaning funksiyasi deb qaraladi. Agar sistema muvozanat holatida bo'lsa, vaqt o'zgaruvchilar qatoriga kiritilmaydi va n faqat koordinatalardangina bog'liq bo'ladi. N miqdordagi mustaqil atomlar uchun asosiy elektron holatida $n = 3N$ bo'ladi. Mana shu o'rganilayotgan sistemada molekulalarning tebranma va aylanma harakatlarini hisobga olinsa N ta molekula uchun sistemaning erkinlik darajasi yana ham yuqoriroq bo'ladi (agarda elektron qo'zg'asa n ning qiymati yana ham kattaroq bo'ladi). Bundan ko'rinib turibdiki, bir mol gazni ifodalash uchun nixoyatda ko'p kvant sonlaridan foydalanish kerak bo'lar edi. Lekin keyingi xulosalardan ma'lumki barcha ma'lumotlarni hisobga olish zarur emas ekan. Barcha molekulalar sistemasini umumiy talqin qilish fikri muhim ahamiyatga ega bo'lib, u o'zaro ta'sirlashib turgan molekulalar sistemasini o'zaro bog'lanmagan (mustaqil) molekulalar sistemasi deb qarashga yordam beradi.

Bir mol gazning termodinamik kattaliklarini hisoblash uchun hisoblanayotgan kattalikka har bir mikroholatlarni mavjud bo'lish ehtimolliklarini va ularni shu kattalikka qo'shayotgan hissasini bilish kerak bo'ladi.

Gibbs ansambllar tushinchasi termodinamik kattaliklarni hisoblashda foydalaniladigan ifodalarni o'rtachalashtirish usulini ko'rsatib berdi. Ansambllar tushunchasini tushuntirish uchun V hajmli termostat bilan T haroratda ta'sirlashib turgan N ta bir xil molekuladan iborat sistemani misol tariqasida olamiz. Agar V , N va T kattaliklari aniq qiymatga ega bo'lsa, u holda ular sistemaning termodinamik holatini ifoda eta oladi va boshqa termodinamik kattaliklar qiymat-

larini ham baholay oladi. Sistemaning makroholati aniqlangan bo'lsa ham mikroholati aniq emas. Haqiqatdan ham keltirilgan termodinamik holatni qanoatlantiradigan juda ko'p miqdorda mikroholatlar mavjud (klassik yoki kvant mexanikasi nuqtai nazardan). Kvant mexanikasiga ko'ra mana shu mikroholatlarning har birini vaqtga bog'liq bo'lmagan ψ to'liq funksiyasi orqali ifodalash mumkin.

Dastlab ansamblidagi sistemaning o'rtacha energiyasini va bosimini hisoblashni ko'rib chiqamiz. Buning uchun sistematik mexikaning ikki postulati bilan tanishib chiqishimiz kerak.

III.1-jadval. η -sistemadan tashkil topgan kanonik ansambl

V, N, E_1	V, N, E_2	V, N, E_3
V, N, E_4	V, N, E_5	V, N, E_6
V, N, E_7	V, N, E_8	V, N, E_9

Birinchi postulatga asosan ansamblning energiyasini yoki bosimini (yoki boshqa kattaliklarni) ularning ansambl bo'yicha turli kvant holatlaridagi qiymatlari va ayni kvant holatlarida sistemalarning nisbiy hissalari ma'lum bo'lsa hisoblab topish mumkin.

Kanonik ansamblidagi sistemalar berilgan V, N va T qiymatlariga mos ravishda mavjud bo'ladigan kvant-mexanik holatlar bo'yicha turli usullar bilan taqsimlanishi mumkin. Ansambl sistemalarini alohida kuzatish mumkin deb hisoblagan holda ular energetik holatlar bo'yicha quyidagicha joylashganligi aniqlangan bo'lsin:

Energiya	E_1	E_2	E_3	E_i
Shu energiyaga ega bo'lgan sistemalar soni	N_1	N_2	N_3	N_i

Ayni taqsimotda sodir bo'lishi mumkin bo'lgan energetik holatlar E_i ning xususiy qiymatlarini oshib borish tartibida joylashgan. Bu jadval ansambl haqida to'liq tassavurga ega bo'lishga yordam

berolmaydi, u ansamblning qaysi sistemalari qanday mikroholatlarga ega bo'lishini ko'rsatmay, balki har biri birorta energiya qiymatini qabul qilishi mumkin bo'lgan sistemalar soninigina ko'rsatadi. Sistemaning termodinamik kattaliklarini aniqlash uchun ansamblni to'liq bayon etish shart emas. Ansambl bo'yicha o'rtachalashtirilgan bu kattaliklar har bir kvant holatidagi ansambl a'zolari soniga bog'liq bo'lib, uning qaysi bir a'zosi qanday holatda bo'lganligiga bog'liq emas. Ansambl tarkibidagi alohida olingan sistema mavjud har qanday energiyaga ega bo'lishi mumkin, lekin ayni taqsimot ansambl uchun quyidagi tengliklarni qanoatlantirishi lozim:

$$\sum N_i = N \quad (\text{III.8})$$

$$\sum N_i E_i = E \quad (\text{III.9})$$

bu yerda: N - ansamblidagi sistemalarning umumiy soni, E - ansamblning umumiy energiyasi.

Ansamblidagi ma'lum energiyaga yoki bosimga ega bo'lgan sistemalar sonini topish uchun boshqa postulat kerak bo'ladi.

Ikkinchi postulat – aprior ehtimolliklar tengligi prinsipi (yoki teng taqsimlanish prinsipi) deb ataladi.

Umuman olganda, ansamblni NV hajmga va to'liq E energiyaga ega bo'lgan N miqdordagi zarrachalardan iborat ajratilgan sistema deb qaralsa bo'ladi. Ikkinchi postulatni ayni ajratilgan sistemaga tatbiq qilinishi shuni ko'rsatadiki, ansamblning barcha kvant-mexanik holatlari teng ehtimollikka egadir. Endi bu taxlilni E_1, E_2, \dots lar ma'lum deb hisoblagan holda, turli energiyali eng yuqori ehtimollikka ega N_i sistemalar sonini topishda foydalanish mumkin. Ansamblning holatini o'rganish shuni ko'rsatadiki (III.8) va (III.9) tenglamalar orqali ifodalanishi mumkin bo'lgan mavjud energetik pog'onalar bo'yicha taqsimdanishi mumkin bo'lgan sistemalar soni mavjud bo'ladi. Berilgan N_1, N_2, \dots taqsimotlar uchun sistemalarni turli usullar bilan tanlash mumkin.

Sistemalarni mavjud energetik pog'onalar bo'yicha joylashishi mumkin bo'lgan usullarni ko'rib chiqamiz. Ansamblidagi N sistema-

larni energetik holat bo'yicha taqsimlanish usullari shunday bo'lishi kerakki, N_1 sistema E_1 energiyaga, N_2 sistemalar E_2 energiyaga va h.k. taqsimotga ega bo'lib, u quyidagi tenglama orqali ifodalanadi:

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots} \quad (\text{III.10})$$

Bu tenglamada atomlarning umumiy soni $N!$ o'rniga ansambl sistemalarining umumiy soni $N!$ qo'yilgan; N_1, N_2, \dots lar E_1, E_2 energiyaga ega bo'lgan ansambl sistemalarining soni.

(III.10) tenglama asoida olingan natijalarga ko'ra mikroholatlar soni juda ko'p bo'lgan shunday bir taqsimot kelib chiqadiki, u bos-hqa taqsimotlarga nisbatan yuqori darajadagi ustunlikga ega bo'lib, sistemaning termodinamik kattaliklarini faqat shu taqsimot orqali hisoblab topish mumkin bo'ladi.

III.4. Molekulalarning energiyalar bo'yicha taqsimlanishi. Boltsman qonuni

Fizikaviy kimyoning ko'pgina qismlarida muvozanat holatidagi molekulyar sistemada molekulalarning energiyalar bo'yicha taqsimlanishini ifodalaydigan qonun ishlatiladi. Ko'pincha muvozanat holatidan unchalik katta farq qilmaydigan nomuvozanat sistemalarda ham ushbu qonunning ishlatilishi foydali bo'ladi. Masalan, kimyoviy kinetika nazariyasida ko'pincha oxirgi mahsulotga nisbatan sekinroq o'zgaruvchi qandaydir oraliq mahsulot (yoki holat) hosil bo'lishi haqidagi tasavvurdan foydalaniladi. Shuning uchun bunday oraliq mahsulotning konsentratsiyasi muvozanat holatdagidan farq qilmaydi va termodinamik usullarda taxminiy hisoblanishi mumkin. Umuman, shu yo'l bilan kinetika va termodinamika o'rtasida bog'liqlik paydo bo'ladi. Shuning uchun alohida molekulalarning tavsifi asosida ko'p sonli molekulalardan iborat sistemaning termodinamik funksiyalarini hisoblashga yordam beruvchi statistik termodinamika usullari (spektroskopik, elektronografik) faqat termodinamika sohasidagina ahamiyatli emas. Ular kimyoviy kinetikada

va reaksiya tezligini statistik hisoblashda (absolyut tezliklar nazariyasi) katta ahamiyatga ega.

Ushbu usullar asosini molekullarning energiyalar bo'yicha taqsimlanish qonuni – Bolsman qonuni tashkil etadi. Bolsman qonunini keltirib chiqarish uchun 1 mol ideal gazli izolyatsiyalangan sistemani ko'rib chiqamiz. Gazning $N_1, N_2, N_3, \dots, N_i$ molekullari $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots, \varepsilon_i$ energiyaga ega bo'lsin. Alohida molekullarning energiyalari faqat diskret $\varepsilon = h\nu$ qiymatlarni qabul qiladi deb hisoblaymiz. Bunday sistemada molekullarning umumiy soni va sistemaning ichki energiyasi o'zgarmas kattalikdir:

$$N_A = \sum N_i = \text{const}; \quad U = \sum N_i \varepsilon_i = \text{const} \quad (\text{III.11})$$

Termodinamik muvozanatda sistemaning ehtimolligi eng yuqori holatda bo'ladi. Termodinamik ehtimollik W va entropiya S eng yuqori qiymatga ega bo'ladi.

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

Termodinamik ehtimollik tenglamasidan W ning qiymatini $S = k \ln W$ tenglamaga qo'yamiz

$$S = k \ln \left(\frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_n!} \right)$$

yoki

$$S = k \ln N_A! - k \ln \sum N_i!$$

va Stirling tenglamasini $\ln N! = N \ln N - N$ hisobga olib, $N = N_A = \sum N_i$ da:

$$S = (k N_A \ln N_A - N_A) - (k \sum N_i \ln N_i - \sum N_i)$$

ifodani yozishimiz mumkin. Bu tenglamada $N_A = \sum N_i$ ekanligini hisobga olib qisqartirishlarni amalga oshirsak quyidagi

$$S = k N_A \ln N_A - k \sum N_i \ln N_i \quad (\text{III.12})$$

tenglamani olamiz. (III.12) ni differensiallaymiz, bunda $N_A = \text{const}$ bo'lgani uchun tenglamaning birinchi hadi nolga aylanib ketadi va quyidagi ifoda kelib chiqadi:

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

Maksimumga to'g'ri keladigan entropiyani aniqlashda N_i ni o'zgaruvchan kattalik deb hisoblab, (III.12) tenglamaning differensialini nolga tenglashtiramiz:

$$dS = -k \sum (\ln N_i + 1) dN_i = 0 \quad (\text{III.13})$$

$\ln N_i$ ni katta son deb olsak, (III.13) ni o'rniga

$$-\frac{1}{k} dS = \sum \ln N_i dN_i = 0 \quad (\text{III.14})$$

deb yozishimiz mumkin.

Izolyatsiyalangan sistema uchun (III.14) tenglamaga binoan ε_i ni o'zgarish kattalik deb olamiz:

$$dN_A = \sum dN_i = 0 \quad (\text{III.15})$$

$$dU = \sum \varepsilon_i dN_i = 0 \quad (\text{III.16})$$

S ni maksimumga aylantiruvchi N_i ning qiymati (III.14–III.16) tenglamalarni birgalikda yechib aniqlanadi. Lagranjning ixtiyoriy ko'paytuvchilar usulidan foydalanib, (III.15) ni λ ga va (III.16) ni v ga ko'paytiramiz, so'ngra uchala tenglamani qo'shamiz:

$$\sum (\ln N_i + \lambda + v \varepsilon_i) dN_i = 0 \quad (\text{III.17})$$

Bu yerda: λ va v – ixtiyoriy ko'paytuvchilar. (III.17) tenglama faqat dN_i oldidagi koeffitsiyentlar yig'indining har bir qo'shiluvchisi uchun nolga teng bo'lgandagina to'g'ridir, chunki N_i zarrachalarning soni ixtiyoriy o'zgarishi mumkin:

$$\ln N_i + \lambda + v \varepsilon_i = 0 \quad (\text{III.18})$$

Bundan
$$N_i = e^{-\lambda} e^{-v \varepsilon_i} \quad (\text{III.19})$$

λ va v ko'paytuvchilarni aniqlash uchun (III.19) ni (III.11) ga qo'yib

$$e^{-\lambda} = \frac{N_A}{\sum e^{-v \varepsilon_i}} \quad (\text{III.20})$$

ni olamiz. (III.20) ning maxrajidagi ifoda Q bilan belgilanadi va *holatlar bo'yicha yig'indi* deyiladi:

$$Q = \sum e^{-v\epsilon_i} \quad (\text{III.21})$$

(III.20) va (III.21) dan λ uchun quyidagini olamiz:

$$e^{-\lambda} = \frac{N_A}{Q} \quad (\text{III.22})$$

(III.22) ni (III.19) ga qo'ysak

$$N_i = \frac{N_A}{Q} e^{-v\epsilon_i}$$

yoki

$$\ln N_i = \ln N_A - \ln Q - v\epsilon_i \quad (\text{III.23})$$

ifodalar kelib chiqadi. (III.23) tenglama Bolsman taqsimotini yoki Bolsmanning molekullarni energiyalar bo'yicha taqsimlanishini ifodalovchi tenglamadir.

Muvozanatdagi 1 mol ideal gaz sistemasining ichki energiyasini va uning entropiyasini holatlar bo'yicha yig'indi orqali ifodalaymiz. (III.23) ni hisobga olsak, (III.11) tenglama U uchun quyidagi ko'rinishni oladi:

$$U = \frac{N_A}{Q} \sum \epsilon_i e^{-v\epsilon_i} \quad (\text{III.24})$$

Entropiya uchun (III.12) tenglamadan quyidagi ifodani olamiz

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

va (III.21) tenglamani hisobga olsak va qisqartirishlar qilsak,

$$S = kN_A \ln Q + kN_A U \quad (\text{III.25})$$

tenglamaga ega bo'lamiz.

v ning termodinamik ma'nosini aniqlashda (III.25) ifodadan v bo'yicha hosila olamiz:

$$\frac{dS}{dv} = \frac{kN_A}{Q} \cdot \frac{dQ}{dv} + kN_A \frac{dU}{dv} + kU \quad (\text{III.26})$$

(III.26) ni soddalashtirish maqsadida (III.21) tenglamadan v bo'yicha hosila olamiz:

$$\frac{dQ}{dv} = -\sum \epsilon_i e^{-v\epsilon_i} \quad (\text{III.27})$$

(III.24) ni hisobga olsak (III.27) quyidagi ko‘rinishga keladi:

$$\frac{dQ}{dv} = -\frac{Q}{N_A} U \quad (III.28)$$

(III.28) ni (III.26) ga qo‘ysak, statistik termodinamikadan dS/dv uchun quyidagi

$$\frac{dS}{dv} = kv \frac{dU}{dv} \quad (III.29)$$

ifodani olamiz.

Klassik termodinamikadan hajm o‘zgarish bo‘lganda $dS=dU/T$ (qaytar jarayon uchun) ifodadan qaytar jarayon uchun dv bo‘yicha hosila olsak:

$$\frac{dS}{dv} = \frac{1}{T} \frac{dU}{dv} \quad (III.30)$$

kelib chiqadi.

(III.29) va (III.30) tenglamalarning o‘ng tomonlarini tenglashirsak, v ning qiymatini topamiz:

$$kv = \frac{1}{T}; \quad v = \frac{1}{kT} \quad (III.31)$$

(III.31) tenglamadan $\frac{1}{v} = kT$ bo‘ladi, ya‘ni v ko‘paytuvchining teskari qiymati absolyut haroratga proporsional, bunda proporsionallik koeffitsiyenti sifatida Bolsman doimiysidan foydalanamiz:

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

(III.31) dan v ning qiymatini (III.21, III.22, III.23, III.24, III.25) ga qo‘ysak, holatlar bo‘yicha yig‘indining ifodasi uchun:

$$Q = \sum e^{-\epsilon_i/kT} \quad (III.32)$$

molekulalarning energiyalar bo‘yicha taqsimlanishini ifodalovchi Bolsmaning eksponensial tenglamasi uchun:

$$N_i = \frac{N_A}{Q} e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \quad (III.33)$$

ichki energiya uchun:
$$U = \frac{N_A}{Q} \sum \epsilon_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \quad (III.34)$$

entropiya uchun:
$$S = kN \ln Q + \frac{U}{T} \quad (\text{III.35})$$

$e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}$ kattalikning ayrim muhim xossalarini ko'rib chiqamiz. Buning uchun Bolsman tenglamasidan (III.33) foydalanamiz. Uni quyidagi ko'rinishga keltiramiz:

$$N_i = A e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \quad (\text{III.36})$$

bu yerda: $A = N_i/Q = \text{const.}$ (III.36) dan: $T \rightarrow 0$ da $e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \rightarrow \infty$ va $N_i = 0$. Bu absolyut nolga yaqinda qo'zg'algan (1, 2, 3, ...) pog'onalarda molekullaryo'qligini ko'rsatadi. Bularning hammasi qo'zg'almanagan

nolinchi pog'onada bo'ladi. $T \rightarrow \infty$ da $e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \rightarrow 1$ va $N_i = A = \text{const.}$, ya'ni yuqori haroratda molekullarning qo'zg'algan energetik pog'onalariga taqsimlanishi bir tekis bo'ladi: $N_1 = N_2 = \dots = N_i = \text{const.}$ Ko'rib chiqilgan Bolsmaning taqsimlanishini keltirib chiqarishning katakchalar usuli (Bolsman usuli) juda ham aniq emas va qator e'tirozlarni keltirib chiqaradi: katakchalararo ayniy zarrachalarning almashinishi yangi mikroholatni keltirib chiqarmaydi; zarrachalarni raqamlab bo'lmaydi; Stirling tenglamasini qo'llash ham unchalik to'g'ri emas, chunki ba'zi katakchalarda zarrachalarning soni katta bo'lmasligi mumkin. Shunga qaramay, Bolsman taqsimlanishi ideal gazning xossalarini to'g'ri ifodalaydi.

Taqsimlanish qonunining ko'rinishini olish uchun tajriba natijalaridan hamda kvant nazariyasidan kelib chiqadigan molekullar energiya sathlarining ayrim qo'shimcha tavsiflarini hisobga olamiz. Gap shundaki ma'lum energiyali molekulaning holati boshqacha belgilar yoki xossalar bilan tavsiflanadi. Masalan, magnit (Zeyeman effekti) yoki elektr (Shtark effekti) maydoni ta'sirida bunday xossalar namoyon bo'ladi. Demak, molekula energiyasining bir xil qiymatiga turli yo'llar orqali erishish mumkin, ya'ni kvant mexanika tili bilan aytsak, molekulaning bittagina energiyasiga bir necha xususiy holatlar to'g'ri kelishi mumkin ekan.

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

$$N = \sum_i N_i = N_0 \sum_i g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \quad (\text{III.37})$$

bu yerda: N – sistemadagi molekullarning soni; N_i – ma'lum energiyali molekullarning soni; N_0 – quyi energetik pog'onadagi molekullarning soni; g_i – energetik pog'onaning statistik massasi yoki uning apriori ehtimolligi. (III.37) tenglama barcha energetik pog'onalardagi N_i molekullarning yig'indisidir, undan

$$\sum_i g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} = \frac{N}{N_0} = Q \quad (\text{III.38})$$

ga teng bo'ladi. Bu yerda: Q – holatlar bo'yicha molekulyar yig'indi yoki statistik yig'indi deyiladi. U faqat ushbu modda molekullarining g_i va E_i xossalriga va haroratga bog'liq bo'lib, moddaning massasiga bog'liq emas.

Holatlar bo'yicha molekulyar yig'indi har bir modda uchun tegishli kattalik bo'lib, sistema molekullarining energetik holatlarini turli-tumanligini va ushbu holatlarning nisbiy ehtimolligini (ϵ_0 – eng quyi energetik pog'onaga nisbatan) ifodalaydi va harorat ortishi bilan ortadi. Q ning o'lchov birligi yo'q. Uning qiymati moddaning molekulyar massasiga, hajm, harorat va molekullarning harakat tavsifiga bog'liq. Noideal sistemalarda Q molekullararo masofa va molekullararo kuchlarga ham bog'liq. Q alohida molekullarning mikroskopik xossalari (ya'ni energiyaning diskret pog'onalarini, inersiya momentlarini, dipol momentlarini) moddaning makroskopik xossalari (ichki energiya, entropiya, issiqlik sig'imi) bilan bog'laydi. Oxirgi atamalar ayniy holatlarda ushbu energiyaga ega sathlarning umumiy soni ko'payishi va ushbu energiyali molekullar paydo bo'lishining ehtimolligi ortishi bilan bog'liqdir. Ushbu

mulohazalardan kelib chiqqan holda Bolsmanning taqsimot qonunini (III.33) yoki (III.36) tenglamalar o‘rniga quyidagi ko‘rinishda yozishimiz mumkin

$$N_i = \frac{N_A}{Q} g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \quad (\text{III.39})$$

yoki

$$N_i = A g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \quad (\text{III.40})$$

Bolsman qonuni quyidagicha ta’riflanadi: muvozanatdagi molekulyar sistema uchun ϵ_i energiyaga ega bo‘lgan molekullarning soni Bolsman ko‘paytiruvchisi $e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}$ ga proporsionaldir. Bolsmanning eksponensial qonunida turli amaliy masalalarni hal qilishda ham foydalanilmoqda. U statistik termodinamikada va kimyoviy kinetika nazariyasida juda ham ahamiyatlidir. Bolsman tenglamasi-ning eksponentasi oldidagi ko‘paytiruvchi $A = \frac{N_A}{Q}$ haroratga hamda sistemani tashkil etuvchi molekullarning soni va tabiatiga bog‘liq. Demak, A moddaning xossalriga bog‘liq bo‘lsa, k – universal doimiydir.

Agar (III.39) tenglamani quyidagi $\frac{Q}{N_A} = \frac{g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}{N_i}$ (III.41)

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

Yana bir bor (III.39) tenglamaga qaytamiz. Umuman, holatlar bo‘yicha yig‘indini sistemaning termodinamik xossalari bilan

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

Sistemaning bir butun holatini uni tashkil qilayotgan zarrachalarning (molekulalarning) funksiyasi sifatida ko'rib chiqayotganda ikkita holni bir-biridan farqlash zarur. Birinchi holda sistemaning xossalari xususan qaysi bir alohida zarrachalar u yoki bu tavsiflarga egaligiga bog'liq bo'ladi, ya'ni bu holda zarrachalar bir-biridan farqlanadi. Ikkinchi holda esa, sistemaning xossalari yuqorida aytilgan tavsiflarga ega belgilarga qarab guruhlariga taqsimlangan zarrachalarning faqat sonigagina bog'liq bo'ladi. Zarrachalarning o'zi esa bu holda bir-biridan farq qilmaydi.

Birinchi hol uchun sistemaning holatlar bo'yicha yig'indisi

$$Q_i = \left(\sum_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \right)^N = Q^N \quad (\text{III.42})$$

ga teng bo'ladi, bu yerda: Q_i – sistemaning i -holatdagi holatlar bo'yicha yig'indisi; ϵ_i – bitta molekulaning i -holatdagi energiyasi; Q – holatlar bo'yicha molekulyar yig'indi. (III.42) tenglamani yozayotganda alohida i -pog'onalar bo'yicha yig'indi nazarda tutiladi. Bir necha pog'onalarning bir xil energiyaga ega bo'lganligi natijasida hosil bo'lgan ayniqlikni hisobga olganda, (III.42) tenglamani quyidagi

$$Q_i = \left(\sum_i g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \right)^N \quad (\text{III.43})$$

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

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

$$Q_i = \frac{1}{N!} \left(\sum_i g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \right)^N = \frac{1}{N!} Q^N \quad (\text{III.44})$$

ifodani yozishimiz mumkin. (III.44) tenglamani (III.43) bilan solishtirsak, zarrachalarning farqlanmaslik sharti sistemaning holatlar bo'yicha yig'indisi ifodasida qo'shimcha $\frac{1}{N!}$ ko'paytiruvchisining paydo bo'lishiga olib kelganini ko'ramiz.

(III.44) tenglamadagi Q ni logarifmlab, Stirling tenglamasini qo'llasak va N ni juda katta son deb olsak, quyidagi ifoda hosil bo'ladi:

$$\ln Q_i = N \ln \frac{Q_e}{N} \quad (\text{III.45})$$

Sistemaning holatlar bo'yicha yig'indisi katta yig'indi deb ham ataladi.

III.5. Termodinamik funksiyalarning holatlar bo'yicha yig'indiga bog'liqligi

I mol ideal gaz uchun termodinamik funksiyalarning holatlar bo'yicha molekulyar yig'indi orqali ifodalarini olamiz va ularni sistemaning holatlar bo'yicha yig'indisi ifodalari bilan solishtiramiz.

Gelmgols energiyasining $F=U-TS$ tenglamasiga $S = kN \ln Q + U/T$ qiymatini qo'ysak:

$$F = -RT \ln Q \quad (\text{III.46})$$

Bu yerda: $R = kN$

Xarakteristik funksiyalarning tenglamalariga (III.46) dan F ning qiymatini qo'yib, quyidagini olamiz:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = R \ln Q + RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V \quad (\text{III.47})$$

(III.46) va (III.47) tenglamalardan ichki energiya uchun

$$U = F + TS = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V \quad (\text{III.48})$$

ifodani keltirib chiqaramiz. (III.48) dan C_V ning Q orqali

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 2RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V + RT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2}\right)_V \quad (\text{III.49})$$

ni olamiz. (III.49) dan bosim uchun:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T \quad (\text{III.50})$$

(III.46) va (III.50) tenglamalardan entalpiya uchun:

$$H = U + pV = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V + RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V}\right)_T \quad (\text{III.51})$$

(III.51) dan C_p uchun ifodani olish mumkin, chunki $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$.

(III.46) va (III.50) tenglamalardan Gibbs energiyasi uchun quyidagi ifodani olamiz:

$$G = F + pV = -RT \ln Q + RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V}\right)_T \quad (\text{III.52})$$

1 mol ideal gaz uchun $pV = RT$ va $\ln e = 1$ ekanligini hisobga olsak, (III.52) dan:

$$G = F + RT = -RT \ln Q^* \quad (\text{III.53})$$

Bu yerda: $Q^* = \frac{Q}{e}$. (III.52) va (III.53) tenglamalarni solishtirsak, ideal gaz uchun

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V} \right)_T = 1 \quad (\text{III.54})$$

ifodani chiqaramiz.

Agar termodinamik funksiyalarni sistemaning holatlar bo'yicha yig'indisi (holatlar bo'yicha katta yig'indi) orqali ifodalasak quyidagi tenglamalarni olamiz.

1 mol ideal gazning ichki energiyasi uchun

$$U - U_0 = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_i}{\partial T} \right)_V = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \quad (\text{III.55})$$

tenglama kelib chiqadi. Bu holda ichki energiyaning absolyut qiymati emas, balki absolyut nolda nolinch pog'ona energiyasidan qanchalik ortgani hisoblanadi. Ichki energiyaning o'zgarishlarini hisoblash uchun holatlar bo'yicha katta yig'indidan yoki molekulyar yig'indidan foydalanish bir xil natijalarga olib kelishi (III. 55) tenglamadan ko'rinib turibdi.

1 mol ideal gazning entalpiyasi uchun

$$H - H_0 = U - U_0 + pV = U - U_0 + RT = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_p \quad (\text{III.56})$$

chunki absolyut nol haroratda $H_0 = U_0$ bo'ladi.

Entropiyaning holatlar bo'yicha katta yig'indi bilan bog'liqligi

$$S = k \ln Q_i + kT \left(\frac{\partial \ln Q_i}{\partial T} \right)_V \quad (\text{III.57})$$

tenglama orqali ifodalanadi. Agar (III.57) va (III.47) tenglamalarni solishtirsak, ular logarifm oldidagi ko'paytiruvchilar bilan emas, balki logarifm ostidagi funksiya bilan ham farqlanishini ko'ramiz. Entropiya uchun (III.47) va (III.57) tenglamalar, ichki energiya

hamda entalpiya uchun keltirilgan (III.55) va (III.56) tenglamalar-dan farqli o'laroq, termodinamik funksiyaning absolyut qiymatini ifodalshini alohida ta'kidlash zarur.

Gelmgols energiyasi uchun $F = U-TS$ ifodaga (III.55) dan ich-ki energiyaning va (III.54) dan entropiyaning qiymatlarini qo'ysak, quyidagi

$$F - U_0 = -kT \ln Q_i = -RT \ln \frac{Q_e}{N_A} \quad (III.58)$$

tenglamani olamiz, bu yerda: $\ln e = 1$ ekanligini hisobga olish kerak.

Gibbs energiyasi uchun $G = F + pV = U - TS + pV$ yoki 1 mol ideal gaz uchun yuqoridagi (III.58) tenglamadan foydalanib,

$$G - H_0 = F - U_0 + RT = -kT \ln Z + RT = -RT \ln \frac{Q}{N_A} \quad (III.59)$$

ifodani keltirib chiqaramiz.

R gaz doimiyisi bor (III.57, III.58, III.59) tenglamalarda hisoblar 1 mol gaz uchun olib borilganligiga va absolyut nol haroratda termodinamik potentsiallarning qiymatlari o'zaro tengligiga, ya'ni $U_0 = H_0 = F_0 = G_0$ ekanligiga yana bir bor e'tibor berish kerak.

III.6. Ideal gazning holatlar bo'yicha yig'indisi

Molekulaning to'liq energiyasi ε_i ilgarilanma ε_{il} , aylanma ε_{ay} , tebranma ε_{teb} va elektron ε_{el} harakatlarning energiyalariga teng:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{il} + \varepsilon_{ay} + \varepsilon_{teb} + \varepsilon_{el} \quad (III.60)$$

Yadro energiyasi ham kiritilishi kerak edi, ammo kimyoviy reaksiyalarda yadrolarning energiyasi o'zgarmasligi sababli uni hisobga olmaymiz.

Har bir energetik pog'onaga (holatga) molekulaning ushbu harakat turi uchun ma'lum ayniqlik mos keladi. Molekulaning i -pog'onasining energiyasining ayniqlik darajasi

$$g_i = g_{ay} \cdot g_{teb} \cdot g_{el} \quad (III.61)$$

ga teng, bu yerda g_{ay} , g_{teb} , g_{el} - molekulaning aylanma, tebranma va

elektron harakatlari energetik pog'onalarining ayniqlik darajalari. Molekulalarning ilgarilanma harakati energiyasi pog'onalarining ayniqlik darajasi 1 ga teng.

Holatlar bo'yicha yig'indidagi har bir holatning ehtimolligi ehtimolliklarning ko'paytmasi sifatida aniqlanadi:

$$g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} = e^{-\frac{\epsilon_{il}}{kT}} g_{ay} e^{-\frac{\epsilon_{ay}}{kT}} g_{teb} e^{-\frac{\epsilon_{teb}}{kT}} g_{el} e^{-\frac{\epsilon_{el}}{kT}} \quad (III.62)$$

Holatlar bo'yicha yig'indini olish uchun (III.62) ifodani ϵ_{il} , ϵ_{ay} , ϵ_{teb} , ϵ_{el} ning barcha qiymatlari bo'yicha qo'shish kerak:

$$Q = \sum_{il} \sum_{ay} \sum_{teb} \sum_{el} e^{-\frac{\epsilon_{il}}{kT}} g_{ay} e^{-\frac{\epsilon_{ay}}{kT}} g_{teb} e^{-\frac{\epsilon_{teb}}{kT}} g_{el} e^{-\frac{\epsilon_{el}}{kT}} \quad (III.63)$$

Ammo ko'paytmalarning yig'indisi yig'indilarning ko'paytmasiga teng. Shu sababli:

$$Q = Q_{il} Q_{ay} Q_{teb} Q_{el} \quad (III.64)$$

$$\text{Bu yerda: } Q_{il} = \sum e^{-\frac{\epsilon_{il}}{kT}} ; \quad Q_{ay} = \sum g_{ay} e^{-\frac{\epsilon_{ay}}{kT}} \quad (III.65)$$

$$Q_{teb} = \sum g_{teb} e^{-\frac{\epsilon_{teb}}{kT}} ; \quad Q_{el} = \sum g_{el} e^{-\frac{\epsilon_{el}}{kT}} \quad (III.66)$$

Q_{il} , Q_{ay} , Q_{teb} va Q_{el} – molekulalarning ilgarilanma, aylanma, tebranma va elektron harakatlari bilan bog'liq holatlar bo'yicha yig'indilar. 3 ta oxirgi harakat *molekulaning ichki harakatlari* degan umumiy nom bilan ataladi.

Statistik termodinamika usulida termodinamik funksiyani hisoblash uchun uning turli harakat turlariga mansub qismlarini topish kerak. (III.64) tenglamadan

$$\ln Q = \ln Q_{il} + \ln Q_{ay} + \ln Q_{teb} + \ln Q_{el} \quad (III.67)$$

$$\text{va} \quad \frac{\partial \ln Q}{\partial T} = \frac{\partial \ln Q_{il}}{\partial T} + \frac{\partial \ln Q_{ay}}{\partial T} + \frac{\partial \ln Q_{teb}}{\partial T} + \frac{\partial \ln Q_{el}}{\partial T} \quad (III.68)$$

$\ln Q$ ning qiymatini (III.67) tenglamadan biror bir termodinamik funksiyaning, masalan, Gelmgols enregiyasining $F = U - TS = -RT \ln Q$

tenglamasiga qo‘ysak, quyidagini olamiz:

$$F = F_{il} + F_{ay} + F_{teb} + F_{el} \quad (III.69)$$

Bu yerda: $F_{il} = -RT \ln Q_{il}$; $F_{ay} = -RT \ln Q_{ay}$;
 $F_{teb} = -RT \ln Q_{teb}$; $F_{el} = -RT \ln Q_{el}$ (III.70)

Boshqa termodinamik funksiyalar uchun ham shunga o‘xshash natijalar olinadi.

Bir atomli ideal gaz uchun faqat ilgarilanma va elektron harakat xosdir. Elektron harakat bilan bog‘liq holatlar bo‘yicha yig‘indini ilgarilanma harakat bilan bog‘liq holatlar bo‘yicha yig‘indiga kiritish qabul qilingan:

$$Q_{il,el} = Q_{il} Q_{el} \quad (III.71)$$

Ikki va ko‘p atomli gazlarda ilgarilanma harakatdan tashqari aylanma va tebranma harakatlar, yuqori qo‘zg‘alishda esa elektron o‘tishlar ham kuzatiladi.

Yuqorida aytib o‘tilgan harakatlardan tashqari, qo‘shimcha effektlarni ham hisobga olishga to‘g‘ri keladi. Masalan, molekula-ning ichki aylanishi, izotopiya effekti va boshqalar. Ayrim murakkab molekulalarda bir guruh atomlarning boshqa guruhlarga nisbatan aylanishini ham e‘tiborga olish kerak. Ichki aylanish, energetik to‘siqlarni yengish bilan bog‘liq bo‘lmagan holda ozod bo‘lishi mumkin va energetik to‘siqlar bilan bog‘liq bo‘lsa, tormozlangan bo‘ladi. Ozod ichki aylanish qo‘shimcha aylanish erkinlik darajalari yordamida hisoblanadi. Tormozlangan ichki aylanishni hisoblash murakkabroq. Moddaning izotop tarkibi entropiyani, Gibbs va Gelmgols energiyalarini hisoblashga ta‘sir qiladi, chunki izotoplarni aralashtirganda aralashish entropiyasini hisobga olish kerak.

Gazlar issiqlik sig‘imi. Kvant kimyosidan ma‘lumki, atom va molekulalarning issiqlik sig‘imlari ayni zarrachalarning ma‘lum haroratdagi harakat turlariga bog‘liq. Masalan, ideal gazning ilgarilama harakat energiyasi quyidagicha ifodalanadi:

$$\bar{U}_{il} = \frac{3}{2} RT \quad (III.72)$$

O'zgarmas hajmdagi ideal gazning issiqlik sig'imi

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2} R = 2,98 \text{ kal/K mol}$$

ekanligi ma'lum, o'zgarmas bosimda esa issiqlik sig'imi quyidagidan topiladi:

$$C_p = C_V + R = 4,97 \text{ kal/K mol}$$

(III.72) tenglamadan kelib chiqqan holda, ilgarilama harakatni ifodalash uchun uchta mustaqil koordinat kerak bo'lganligi sababli molekula ilgarilama harakat bo'yicha uchta erkinlik darajasiga ega bo'lib, ularning har biri ilgarilama harakat energiyasiga $\frac{1}{2} RT$ miqdorda hissa qo'shadi. Bu hol o'z navbatida, har bir erkinlik darajasi bo'yicha energiyani teng taqsimlanish prinsipining isboti bo'lib hisoblanadi va energiya molekulaning har bir erkinlik darajasiga yutiladi.

N ta yadrodan iborat molekulaning erkinlik darajasi $3N$ ga teng bo'lganligi sababli yadroni fazodagi o'rnini belgilash uchun $3N$ ta koordinat kerak bo'ladi. Molekula massa markazini aniqlash uchun ham uchta koordinat zarur. Bu $3N - 3$ ta ichki erkinlik darajasi mavjud bo'ladi, deganidir. Ikki atomli va chiziqsimon ko'p atomli molekulalar molekula o'qining koordinatalar sistemasiga nisbatan orientatsiyalanishi ikki burchak orqali ifodalanganligi sababli molekula ikki aylanma harakat erkinlik darajasiga ega bo'lib, ular uchun tebranma harakat erkinlik darajasi $3N - 5$ ga teng bo'ladi. Ikki atomli molekula bitta tebranish harakatiga ega, chiziqsimon uch atomli molekula uchun tebranishlar soni to'rtga teng. Chiziqsimon bo'lmagan ko'p atomli molekulalar uchun ularning oriyentatsiyasi koordinatalar sistemasida uchta burchak orqali ifodalanganligi sababli uchta aylanma erkinlik darajasiga ega bo'ladi. Bunday molekulalar uchun tebranma harakat erkinlik darajasi $3N - 6$ ga teng.

Har bir ilgarilama va aylanma harakat erkinlik darajasi C_V ga R miqdorda hissa qo'shadi. Natijada qattiq ikki atomli molekula uchun issiqlik sig'imi quyidagicha ifodalanishi kerak bo'ladi:

$$C_V = R = 4,97 \text{ kal / K.mol}; \quad C_p = R = 6,95 \text{ kal / K.mol}$$

Bu qilingan xulosalar N_2 , H_2 , O_2 va Cl_2 molekulari uchun $25^\circ C$ da tajriba orqali olingan ma'lumotlarga deyarli mos keladi (III.2-jadval).

Klassik kinetika nazariyasiga ko'ra issiqlik sig'imiga har bir tebranma harakat erkinlik darajasi R miqdorda hissa qo'shadi. Tebranma harakat erkinlik darajasini issiqlik sig'imiga shunchalik katta miqdorda hissa qo'shishi, har birining qo'shadigan hissasi $\frac{1}{2} R$ ga teng potensial va kinetik energiyalarning tebranishga ta'siri sababli sodir bo'ladi. Shunga ko'ra tebranma harakat qilayotgan molekula-ning issiqlik sig'imi quyidagiga teng bo'lishi kerak:

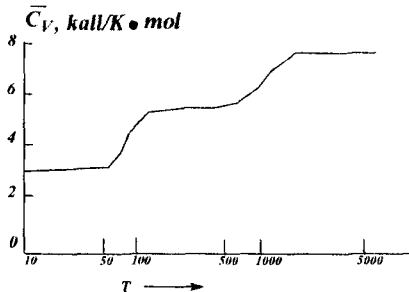
$$\bar{C}_V = \frac{7}{2} R = 6,95 \text{ kal / K.mol}; \quad \bar{C}_P = \frac{9}{2} R = 8,94 \text{ kal / K.mol}$$

III.2-jadval

Turli molekularning issiqlik sig'imlari

M	\bar{C}_V	\bar{C}_P
H_2	4,91	6,90
N_2	4,95	6,94
O_2	5,05	7,05
Cl_2	6,14	8,25

Xlor molekulasini uchun ikki atomli qattiq molekula uchun kattaroq qiymat bo'lishi kerakligiga qaramay, issiqlik sig'imi kutilgan natijadan kam qiymatga ega (III.2-jadval). Shunga ko'ra takidlash mumkin, teng taqsimlanish prinsipi ilgari lama va aylanma harakatlarga tegishli bo'lib, tebranma harakat uchun qo'llab bo'lmas ekan.



III.1- rasm. Vodород gazining issiqlik sig'imini haroratdan bog'liqligi (harorat logarifmik shkalada berilgan).

Yuqoridagi xulosalardan ko'rinib turibdiki, klassik mexanika issiqlik sig'imiga tebranma harakatni qo'shadigan hissasini tushuntirib bera olmadi. Bunga kvant mexanika yordam bera oldi. Izlanishlar shuni ko'rsatdiki, tebranma harakat kvantlangan bo'lib, tebranma harakat pog'onalarining to'lishi haroratga bog'liq ekan. Absolyut harorat $\Theta_v = h\nu/k$ tartibiga ega bo'lgandagina γ chastotali tebranish issiqlik sig'imiga sezilarli ravishda hissa qo'shadi. Juda past haroratda vodorod molekulasi o'zini bir atomli gaz kabi tutadi va doimiy hajmdagi molyar issiqlik sig'imi ga teng bo'ladi.

100°K dan boshlab aylanma harakat, 1000° K da esa tebranma harakat qo'zg'aladi va C_v ning qiymati oshadi (III.1-rasm). Ilgari-lama harakat energiya pog'onalari nihoyatda zich joylashgani sababli yetarli darajadagi past haroratda yutila boshlaydi. Aylanma harakat pog'onalari bir biridan uzoqroq joylashgan bo'lib, kT ning qiymati aylanma harakat pog'onalari orasidagi masofa ayni harakat energiyasi tartibiga mos kelgan holdagina issiqlik sig'imiga hissa qo'shadi. Aylanma harakat pog'onalari orasidagi masofa kT ga teng bo'lgandagi Θ_r harorat turli molekularlar uchun gazlarning qaynash haroratidan past. Inersiya momenti juda kichik bo'lganligi sababli vodorod molekulasi bundan istisnodir. Nisbatan og'irroq atomlardan iborat gazlar uchun aylanma harakat pog'onalari orasidagi masofa kamroq bo'ladi. Shuning uchun ham aylanma harakat nisbatan past haroratlarda qo'zg'aladi.

III.7. Kimyoviy reaksiyalar muvozanat konstantasini holatlar bo'yicha yig'indi orqali ifodalash

Standart bosimda ($P = 0,1013 \text{ MPa}$) va $T = 0$ da ikkita gaz orasida borayotgan gipotetik reaksiyani ko'rib chiqamiz. Ichki energiyaning o'zgarishini ΔU_0^0 va entalpiyaning o'zgarishini ΔH_0^0 deb belgilaymiz. 1 mol ideal gazning entalpiyasi $H = U + pV = U + RT$ tenglama orqali ifodalanadi. Absolyut nol haroratda

$$U_0^0 = H_0^0 \quad \text{va} \quad \Delta U_0^0 = \Delta H_0^0 \quad (\text{III.73})$$

Quyidagi ayniyatning

$$\Delta G^0 \equiv G^0 - \Delta H_0^0 + \Delta H_0^0 \quad (\text{III.74})$$

ikki tarafini T ga bo'lsak,

$$\frac{\Delta G^0}{T} = \Delta \left(\frac{G^0 - H_0^0}{T} \right) + \frac{\Delta H_0^0}{T} \quad (\text{III.75})$$

ifodani olamiz.

Kimyoviy reaksiyaning standart Gibbs energiyasi ΔG^0 bilan standart muvozanat konstantasi orasidagi bog'liqlik $\Delta G_T^0 = -RT \ln K^0$ tenglama orqali ifodalanadi, bundan

$$\ln K^0 = -\frac{1}{R} \cdot \frac{\Delta G^0}{T} \quad (\text{III.76})$$

(III.75) tenglamadan (III.76) tenglamaga $\Delta G^0/T$ ning qiymatini qo'ysak, muvozanat konstantasi uchun

$$\ln K^0 = -\frac{1}{R} \left[\Delta \left(\frac{G^0 - H_0^0}{T} \right) + \frac{\Delta H_0^0}{T} \right] \quad (\text{III.77})$$

ifodani olamiz.

Ma'lumki, termodinamik muvozanat konstantasi K_p standart muvozanat konstantasi K^0 bilan $K_p = K^0 (p_i^0)^{\Delta \nu}$ tenglik orqali bog'langan. K_p ni hisoblash uchun (III.77) tenglamadagi K^0 ning qiymatini bilish kerak, K^0 ning qiymat esa, reaksiyada qatnashayotgan barcha moddalar uchun Gibbsning keltirilgan energiyasi $(G^0 - H_0^0)/T$ ning turli va absolyut nol haroratdagi reaksiyaning issiqlik effekti ΔH_0^0 ning qiymati orqali hisoblanadi.

Berilgan gaz uchun Gibbsning keltirilgan standart energiyasi molekularning ilgarilanma (elektron harakat bilan birgalikda), ay-lanma va tebranma harakatlarining yig'indisiga teng:

$$\frac{G^0 - H_0^0}{T} = \frac{G_{il}^0 - H_{0,el}^0}{T} + \frac{G_{ay}^0}{T} + \frac{G_{teb}^0 - H_{0,teb}^0}{T} = -R \ln Q_{il} \cdot Q_{el} \cdot Q_{ay} \cdot Q_{teb} \quad (\text{III.78})$$

Ko'rilayotgan reaksiya entalpiyasining o'zgarishi ΔH_0^0 bir necha usullarda hisoblanishi mumkin: reaksiya uchun K_p ning tajribada topilgan qiymati va $(G^0 - H_0^0)/T$ ning berilgan haroratda barcha komponentlar uchun ma'lum bo'lgan qiymatlari bo'yicha T haroratda reaksiyaning ΔH_0^0 o'zgarishi va barcha komponentlarning

$H_T^0 - H_0^0$ qiymatlari bo'yicha: $\Delta H_0^0 = \Delta H_T^0 - \Delta(H_T^0 - H_0^0)$, bu yerda ΔH_0^0 ni 298 °K dagi standart hosil bo'lish issiqliklari bo'yicha aniqlanadi. $H_T^0 - H_0^0$ ning qiymati ilgari lanma, aylanma va tebranma entalpiyalarning yig'indisi tarzida hisoblanadi.

Muvozanat konstantalarini statistik termodinamika yordamida hisoblash klassik termodinamika yordamida hisoblangandan aniqroq bo'ladi. Bunday natijaning sababi turli haroratlardagi keltirilgan Gibbs enregiyasini spektral usullarda yuqori aniqlikda topilishi mumkinligidir.

Bob yuzasidan savol va topshiriqlar

1. Makroholat va mikroholat tushunchasi hisoblab bering.
2. Statistik termodinamikaning postulatini keltirib chiqaring.
3. Termodinamik ehtimollik tushunchasini ayting.
4. Bolsman taqsimoti deganda nimani tushunasiz. Javobingizni izohlang.
5. Holatlar bo'yicha yig'indi tushunchasi.
6. Bolsman tenglamasidagi eksponentaning muhim xossalari qanaqa?
7. Termodinamik kattaliklarni holatlar bo'yicha yig'indi orqali ifodalash mumkinmi?
8. Entropiya va sistema holatining tartibsizligi orasidagi bog'liqlik qanday?
9. Ideal gazning holatlar bo'yicha yig'indisini ifodalang.
10. Mikro- va makroholatlar qanday holatlar?
11. Sistemada tartibsizlik qanday sodir bo'ladi? Misollar keltiring.
12. Gazning bir idishdan ikkinchisiga diffuziyasida mikroholatlar taqsimoti qanday sodir bo'ladi?
13. Ideallashtirilgan kristallar atomlari o'rtasida kvant energiyalarining taqsimotini aytib bering?
14. Kristaldagi atomlar soni va kvant miqdori oshib borishi bilan mikroholatlar soni qanday o'zgaradi?

15. Energiyaning o'rtacha taqsimlanish soni N_i qanday hisoblanadi?

16. Kristall atomlarining soni va kvant miqdori oshishi bilan qanday ikki asosiy tendensiya kuzatiladi?

17. Gibbsning ansambllar nazariyasi nimaga asoslangan? Uning qanday turlari mavjud?

18. Ansambillar nazariyasining birinchi va ikkinchi postulotining ta'rifi va undan kelib chiqadigan xulosalar.

19. Bolsman taqsimot tenglamasi qaysi tenglik orqali keltirib chiqarilgan?

20. Nima uchun Stirlingning taqribiy tenglamasidan foydalaniladi?

21. Bolsman taqsimot tenglamasini keltirib chiqarishdagi Lagranjning noma'lum ko'paytuvchilar usulining mohiyati nimada?

22. Holatlar bo'yicha yig'indi deb qanday kattalikga aytiladi?

23. Sistemaning umumlashish darajasining ma'nosini aytib bering.

24. Ichki energiya va energiyani zarrachalar o'rtasida taqsimlanish ehtimolligi o'rtasida qanday bog'liqlik mavjud?

25. Entropiya va bosim mikroholatlar bilan o'zaro qanday bog'liqligini ayting.

26. Entropiya, ichki energiya, Gibbs va Gelngolets energiyalari holatlar bo'yicha yig'indi bilan qanday bog'langan?

27. Aralashish entropiyasini statistik talqini qanday kattaliklar asosida amalga oshiriladi?

28. Qanday shart bajarilganda sistemadagi alohida molekulaning holatlar bo'yicha yig'indisi haqida gapirish mumkin?

29. Lokallashgan sistemalar uchun holatlar bo'yicha yig'indi qanday ifodalanadi?

30. Delokallashgan sistemalar uchun holatlar bo'yicha yig'indi ifodasini tushuntiring?

31. Ideal gazlar uchun holatlar byicha yig'indi qanday kattaliklar ko'paytmasidan iborat?

32. Ideal gaz uchun ilgarilama, aylanma, tebrania va elektron harakatlari bo'yicha yig'indi qanday ifodalanadi?

33. Ideal gaz molekularining umumiy energiyasi qanday harakatlar energiyalari yig'indisidan iborat?

34. Ideal gazning ilgarilanma aylanma va tebranma harakat holatlari bo'yicha yig'indisi qanday keltirib chiqariladi?

35. Ideal gazning elektron harakat holatlari bo'yicha yig'indisini keltirib chiqaring?

36. Gazlarning issiqlik sig'imi harorat va harakat turlariga bog'liqmi? Javobingizni izohlang.

37. Muvozanat doimiysini nazariy hisoblash usulini ko'rsating.

IV BOB. NOMUVOZANAT JARAYONLAR TERMODINAMIKASI

XIX asrda jonli va jonsiz tabiatning asosiy qonuniyati –biologik evolyutsiya qonunlari yaratildi. Bu qonuniyatlarni o‘zaro taqqoslab, ya’ni jonli va jonsiz materiyalarda sodir bo‘ladigan jarayonlar o‘rtasida nomuvofiqlik mavjudligi ta’kidlangan edi. Jonsiz tabiatdagi jarayonlarning sodir bo‘lishi termodinamikaning ikkinchi qonuni orqali R. Klauzius tomonidan «Borliq energiyasi doimiy. Borliq entropiyasi maksimumga intiladi» deb aniq ifodalab berilgan bo‘lsa, biologiyaning asosiy evolyutsiya qonuniyatlari Ch. Darvinning «Turlarning kelib chiqishi» asarida yoritib berilgan.

R.Klauzius tomonidan berilgan ta’rifga ko‘ra, ajratilgan sistemada entropiyaning maksimal qiymati sistema muvozanat holatiga erishgan vaqtda sodir bo‘lganligi sababli, borliqni ajratilgan sistema deb qarab, uning boshlanishi va oxiri mavjudligidan kelib chiqib, sodir bo‘layotgan barcha jarayonlar to‘xtashi va sistema muvozanat holatiga erishishi tushuniladi.

Ch.Darvin nazariyasi keyingi qilingan izlanishlar asosida fan va hayotning eng asosiy qonuniyatlaridan biri ekanligi isbotlandi. Evolyutsiya qonuniyatlari hayotning boshlanishi, odamning ona qornida rivojlanishi, biror o‘simlik yoki hayvonotni bir turdan ikkinchi turga aylanishi va boshqa o‘zgarishlarning sodir bo‘lish jarayonidan kelib chiqadi. Bu qonunga ko‘ra jonli materiyada sodir bo‘ladigan jarayonlar natijasida oddiy zarrachalarning o‘zaro birikishi orqali asta sekin murakkab organizmlar hosil bo‘lib, materiyada tartiblanish sodir bo‘la boshlaydi va natijada uning entropiyasi kamayadi. Bundan jonli materiyadagi jarayonlar umumiy fizik-kimyoviy jarayonlar qonuniyatlariga mos kelmayotgandek ko‘rinadi. Haqiqatdan ham, klassik termodinamika qonunlariga ko‘ra, harqanday ajratilgan sistemaning entropiyasi vaqt o‘tishi bilan oshib boradi va

ma'lum vaqtdan so'ng muvozanat holatiga erishadi, ya'ni sistema tartibsizlik darajasi eng yuqori bo'lgan holatga o'z-o'zidan intiladi.

Biologik jarayonlarni chuqur o'rganish shuni ko'rsatdiki, ular hamma vaqt ajratilgan bo'lmay, ularning sodir bo'lishi uchun tashqi muhit bilan doimiy ravishda energiya va massa almashinuvi sodir bo'lishi kerak. Bunda tashqi muhitning o'zi ham har doim issiqlik muvozanati holatida bo'lmasligi va unda doimo energiya va modda oqimi to'xtamasligi katta ahamiyatga ega bo'ladi. Shuning uchun ham biologik jarayonlarga statistik termodinamika qonunlarini qo'llab bo'lmaydi.

O'tgan asrning boshlarida Bolsman, Gibbs, qonuniyatlarini biologik jarayonlarga tatbiq etish masalasi ko'rilmagandi. Turli murakkab tuzilishga ega sistemalarning o'z-o'zidan vaqt birligi oralig'ida sodir bo'lishi bilan bog'liq evolyutsion jarayonlar va klassik termodinamika qonunlarining o'zaro mos kelmasligi haqidagi masala ochiq qolmoqda edi. Haqiqatdan ham, klassik termodinamika qonunlariga ko'ra har qanday ajratilgan sistemaning entropiyasi ma'lum vaqt oralig'ida oshib, maksimal qiymatga erishadi va sistema issiqlik muvozanati holatiga o'tadi. Bu holat tabiatdagi jarayonlar natijasida sistema tizimi doimo murakkablashib borish holatiga zid kelayotgandek tuyuladi. Lekin e'tibor bersak, biologik jarayonlarning ko'pchiligi ajratilgan sistema bo'lmay, u tashqi muhit bilan doimo energiya va modda almashinuviga ega. Bundan tashqari tashqi muhitning o'zi ham to'liq issiqlik muvozanati holatida bo'lmay, qandaydir energiya va modda almashinuviga ega bo'ladi. Shuning uchun ham bu jarayonlar statistik fizika qonunlariga bo'ysunmasligi o'tgan asrning o'rtalarigacha muammo bo'lib qoldi. Bu muammo-ga Shredinger «Hayot fizika nuqtai nazaridan» asarida birmuncha oydinlik kiritdi. Uning fikricha barcha biologik jarayonlar fizika qonunlari asosida sodir bo'lib, uning asosida biologik jarayonni o'z-o'zidan sodir bo'lish imkoniyatini ta'minlab beruvchi nomuvozanat holatidagi tashqi muhit bilan energiya va modda almashinuvi sabab bo'ladi.

XX asrning o'rtalariga kelib kimyoviy reaksiyalar jarayonida o'z-o'zidan sodir bo'ladigan turli hodisalar, aynan tebranma xususiyatga ega to'lqinsimon ravishda sodir bo'ladigan hodisalar olimlarni qiziqtirib qo'ydi. Birinchi marotaba kimyoviy reaksiyada jarayonning davriy ravishda sodir bo'lishi XIX asrning oxirlarida Lizegang tomonidan kuzatilgan bo'lsada (Lizegang halqalari), o'tgan asrning o'rtalariga kelib bu kabi hodisalar chuqur o'rganila boshlandi. 1951-yilda rus olimi B.V. Belousov tebranma ravishda sodir bo'luvchi reaksiyalar mohiyatini ochib berdi, uning bu ishlarini A.M.Jabotinskiy yana ham rivojlantirdi. Hozirgi kunda shundat reaksiyalar Belousov-Jabotinskiy (BJ) reaksiyalari deb ataladi. Yangi o'rganilayotgan tebranma xususiyatga ega reaksiyalar mohiyatini I.Prigojin va uning izdoshlari bunday reaksiyalarning ahamiyatini tushuntirib berdilar. Ular aynan murakkab jarayonlarning sodir bo'lishini o'rganish shu davrgacha muammo bo'lib kelayotgan jonli va jonsiz materiya o'rtasidagi energetik bog'liqlikni yoki aniqrog'i ular o'rtasidagi entropiya o'zgarishidagi tafovutni hamda jonsiz organizmdan jonli organizm hosil bo'lishining prinsipial mohiyatini yoritib berishdi. Bu ilmiy ishlari uchun I.Prigojin 1977-yida Nobel mukofotiga sazovor bo'lgan.

Davriy ravishda o'z-o'zicha sodir bo'luvchi reaksiyalarning mexanizmi va mohiyatini hisobga olgan holda ayni soha "Yangi kimyo" deb atalina boshlandi. Kimyodagi yangi yo'nalish boshqa fanlarni ham qamrab olganni sababli nemis olimi G. Xaken bu yo'nalishni "Sinergetika" deb atashni taklif qildi.

IV.1. Nomuvozanat jarayonlarning tasniflanishi

Barcha real jarayonlar termodinamikada qaytar va qaytmas jarayonlarga ajratiladi. Oldingi boblarda ko'rib chiqilgan klassik termodinamika faqat cheksiz muvozanat holatlaridan o'tuvchi qaytar jarayonlarga qo'llanilishi mumkin. Qaytar jarayonlarning tezligi cheksiz kichik va sistemaning barcha parametrlari vaqtga bog'liq

emas. Klassik termodinamikada izolyatsiyalangan sistemaning muvozanat holatini izlab topish $dS=0$ bo'lgan holatni topishdan iborat ekanligini ko'rsatgan edik.

Klassik termodinamika nomuvozanat jarayonlarning faqat yo'nalishini ko'rsatadi va muvozanat holati qachon qaror topadi, sistema qanday tezlik bilan muvozanat holatga qaytadi, degan savollarga hech qanday javob bermaydi. Termodinamikaning qonunlaridan kelib chiqqan munosabatlarni faqat muvozanat holatidagi, ya'ni qaytar jarayonlarga qo'llash mumkin, chunki ularning hammasi tengliklar bilan ifodalangan. Klassik termodinamikani nomuvozanat jarayonlarga qo'llasak, tengsizliklar bilan ifodalangan tenglamalarni olamiz. Shuning uchun uni bunday jarayonlarni hisoblashga qo'llab bo'lmaydi. Bu masala nomuvozanat, ya'ni qaytmas jarayonlar termodinamikasi orqali hal etiladi.

Qaytar jarayonlar ilmiy abstraksiya bo'lib, amalda kuzatiladigan barcha real jarayonlar nomuvozanat, ya'ni qaytmasdir. Shu sababli nomuvozanat jarayonlarning termodinamikasini yaratish zaruriyati paydo bo'lgan. Qaytmas jarayonlarning termodinamikasi tomonidan kiritilgan yangilik termodinamik sistemaning harakat tenglamalaridadir. Nomuvozanat jarayonlar ma'lum tezlikda boradi. Bunday real jarayonlarning tezliklarini ifodalash maqsadida termodinamika usullarini kengaytirish mumkin emasmikan, degan fikr tug'ildi. Bu esa shiddat bilan rivojlanayotgan termodinamikaning yangi yo'nalishi – nomuvozanat jarayonlar termodinamikasining vazifasi bo'lib qoldi. Nomuvozanat jarayonlarning termodinamikasi relyativistik termodinamikadan ham yoshroq fan, lekin hozirdanoq amaliy ahamiyat kasb etmoqda. Klassik termodinamikaga qo'shimcha postulatlar kiritish va vaqtni yangi mustaqil o'zgaruvchi sifatida ishlatish orqali nomuvozanat jarayonlarning umumiy termodinamikasini ishlab chiqishga erishilmoqda. Quyidagi misolda qaytmas jarayonlar termodinamikasi haqida tasavvur berishga intilamiz. Biror eritma yopiq sistemani tashkil qilsin. Sistemaga bir joydan issiqlikning statsionar oqimi keladi, boshqa joydan ketadi, deylik. Buning na-

tijasi sistemada haroratlarning statsionar gradiyenti hosil bo'radi va tajribadan ma'lumki, haroratning statsionar gradiyenti ta'sirida eritma tarkibining statsionar gradiyenti qaror topadi. Statsionar holatda harorat gradiyenti bilan konsentratsiya gradiyenti orasida bog'lanishni o'rnatish talab qilinadi. Qo'yilgan masala klassik termodinamika usullari bilan hal qilinmaydi: ko'rilayotgan holat faqat statsionardir, lekin muvozanatda emas. Nomuvozanat jarayonlar termodinamikasining prinsiplari bilan tanishishdan oldin ularning sinflanishini ko'rib chiqamiz.

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

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

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

Oddiy statsionar nomuvozanat jarayonga misol tariqasida issiqlik o'tkazuvchanlik hisobiga issiqlikning tashib o'tilishini keltirish mumkin. Agar haroratlari T_1 va T_2 ($T_1 \neq T_2$) bo'lgan ikkita katta hajm-

dagi issiqlik rezervuarlari oʻrtasida kichik issiqlik oʻtkazuvchanlikka ega toʻsiq joylashtirilgan boʻlsa, u holda toʻsiq orqali issiqroq rezervuardan kamroq qizdirilgan rezervuarga statsionar qaytmas ravishda issiqlik oʻtish jarayoni kuzatiladi. Bunda rezervuarlarning haroratlarini doimiy deb hisoblaymiz. Toʻsiqda haroratning vaqt oʻtishi bilan oʻzgar olmaydigan maʼlum gradiyenti hosil boʻladi va toʻsiqning har bir nuqtasida barcha xossalari vaqt oʻtishi bilan oʻzgar maydi (lekin turli nuqtalarda ular bir-biridan farq qiladi). Mana shunday jarayonlarga nomuvozanat jarayonlarning termodinamikasi qoʻllaniladi. Ular sistemada modda, issiqlik, elektr oqimi va boshqa jarayonlar bilan tavsiflanadi. Yuqorida taʼkidlaganimizdek, eng sodda hollarda birgina oqim boʻlishi mumkin. Masalan, haroratlar gradiyenti keltirib chiqaradigan issiqlik oqimi. Bunda oʻtayotgan oqimning statsionar qiymatini aniqlash kerak boʻladi.

Murakkabroq statsionar nomuvozanat jarayonlarda moddaning oqimi boshqa kattalikning, masalan, haroratning gradiyentini keltirib chiqarishi mumkin. Unda sistemada ikki yoki undan koʻproq oqim kuzatiladi. Bunday hollarda nomuvozanat jarayonlar termodinamikasining vazifasi sistemadagi asosiy oqim hosil qilayotgan gradiyentlarning tabiatini aniqlashdan va sistemadagi barcha oqimlarning statsionar kattaligini hisoblashdan iborat boʻladi. Bunday jarayonlarga diffuzion termoeffekt (Dyufur effekti), termodiffuziya hodisasi (Sore effekti), termoelektrik hodisalar (Zeyebek va Peltje effektlari), diffuzion potensial va konsentratsion qutblanishlarning hosil boʻlishini misol qilib keltirish mumkin. Ushbu hodisalarning mohiyatini va nomuvozanat termodinamika yordamida bunday hodisalarni ifodalashni quyida koʻrib chiqamiz.

Qaytmas jarayonlarning keyingi turi oddiy qaytmas jarayon boʻlib, ularga aksariyat kimyoviy va fizikaviy jarayonlarni kiritish mumkin, masalan, kimyoviy reaksiyalarni. Oddiy qaytmas jarayonlar termodinamikasida vaqtini hisobga olish kerak. Bunday jarayonlarda sistemaning parametrlari vaqt oʻtishi bilan oʻzgaradi. Ularda sistemani termodinamik xossalarning ifodalashda vaqt koordinata-

si bevosita kiritiladi. Yuqoridagi statsionar jarayonlarda esa vaqt sistemada borayotgan oqim tezligining ifodasidagina e'tiborga olinadi, ammo ushbu ifodaga bevosita kirmaydi. Sistemaning termodinamik xossalari esa uning har bir nuqtasida vaqt o'tishi bilan o'zgarmasdan qoladi.

Qaytar jarayonlardan eng uzoq bo'lgani zanjirli (ko'chkisimon) jarayonlar bo'lib, ular avtokatalitik ravishda boruvchi va ba'zan portlashga olib keluvchi jarayonlardir. Bunday jarayonlarga zamonaviy nomuvozanat jarayonlarni termodinamikasini qo'llab bo'lmaydi.

IV.2. Chiziqli nomuvozanat jarayonlar. Kompensatsiyalanmagan issiqlik tushunchasi

Nomuvozanat jarayonlarning termodinamikasini Klauziusdan (1850) boshlab hisoblasa bo'ladi, chunki u ushbu sohadagi eng asosiy tushuncha – kompensatsiyalanmagan issiqlik tushunchasini fanga kiritgan:

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

bu yerda: δQ ni Klauzius kompensatsiyalanmagan issiqlik deb atagan. Tomson (Kelvin) 1854 yilda birinchi bo'lib termodinamik munosabatlarni nomuvozanat jarayonlarga qo'llagan. 1922 yilda De Dondi termodinamikaning ikkinchi qonunidagi tengsizlikni aytish bilan kifoyalanmasdan, entropiya hosil bo'lishini aniq miqdoran ta'riflash mumkinligini aytgan va Klauziusning kompensatsiyalanmagan issiqligini kimyoviy moyillik bilan bog'lagan.

(IV.1) tenglama asosida ikkinchi qonunni yanada umumiyroq ko'rinishda yozish mumkin:

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

Muvozanat jarayonda $dS = \delta Q/T$ bo'lgani uchun $\delta Q' = 0$, nomuvozanat jarayonlarda esa,

$$\delta Q > 0 \quad (IV.3)$$

ya'ni δQ doimo musbat va sistemaning ichida nomuvozanat jarayonlar natijasida paydo bo'ladi va sistemani qaytmas o'zgarishlarga olib keladi.

Entropiyaning to'liq o'zgarishini

$$dS = d_e S + d_i S \quad (IV.4)$$

ko'rinishda yozsak, kompensatsiyalanmagan issiqlikning fizik ma'nosi tushunarli bo'ladi. (IV.4) da $d_e S$ – tashqaridan issiqlikning yutilishi bilan bog'liq bo'lgan entropiyaning tashqi (*external*) o'zgarishi; $d_i S$ – sistema ichida nomuvozanat jarayonlar natijasida kelib chiqadigan entropiyaning ichki (*internal*) o'zgarishi. (IV.2) va (IV.4) ni solishtirsak,

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

ko'rinishda yozish mumkin. (IV.6) tenglik kompensatsiyalanmagan issiqlikni sistemada nomuvozanat jarayonlar borishi natijasida entropiyaning hosil bo'lishi bilan bog'laydi.

(IV.3)–(IV.6) tengliklar har qanday nomuvozanat jarayonlar sistemaning molekulyar holati tartibsizligining ortishini, uni yanada xaotik holatga olib kelishini ko'rsatadi. Miqdoran bu sistema hola-tining termodinamik ehtimolligi ortishida, demak, sistemaning entropiyasi ortishida ifodalanadi.

Shunday qilib, kompensatsiyalanmagan issiqlik

$$\delta Q = T d_i S \quad (IV.7)$$

ga teng. Nomuvozanat jarayonlar ma'lum bir tezlikda boradi, shuning uchun ularni ko'rib chiqishda vaqt kiritiladi. Bu esa aslida kimyoviy kinetikaning vazifasidir. Agar dt vaqt mobaynida $d_i S$ entropiya hosil bo'lsa, u holda entropiyaning hosil bo'lish tezligi

$$\sigma = \frac{d_i S}{dt} \geq 0 \quad (IV.8)$$

Nomuvozanat termodinamikaning vazifasi xuddi shu σ ning qiymatini hisoblab topishdan iboratdir.

Izolyatsiyalangan sistemalar uchun (U va $V=const$) entropiya-ning to'liq o'zgarishi

$$dS_{U,V} = d_i S \geq 0 \quad (IV.9)$$

ichki o'zgarishga tengligini ta'kidlash lozimdir.

IV.3. Oqim va umumlashgan kuchlar. Entropiyaning hosil bo'lish tezligi

Qaytmas jarayonlarning termodinamikasi, yuqorida ta'kidlaganimizdek, relyativistik termodinamikadan ham yangiroq fan hisoblanadi. Qaytmas chiziqli jarayonlar termodinamikasi klassik termodinamika bilan chiziqli qonunlarning umumlashuvidir. Klassik termodinamikada izolyatsiyalangan sistemaning muvozanat holatini topish $dS=0$ bo'lgan holatni izlashdan iboratdir. Ammo klassik termodinamika qachon muvozanat holat qaror topadi, sistema qanday tezlik bilan muvozanat holatga qaytadi, degan savollarga javob bera olmaydi. Qaytmas jarayonlarning termodinamikasi tomonidan kiritilgan yangilik termodinamik sistemaning harakat tenglamalaridir. Qaytar jarayon - ilmiy abstraksiya, amalda barcha jarayonlar qaytmas bo'ladi.

Termodinamik sistemaning harakatini ifodalash uchun oqim (I) va umumlashgan kuchlar (X) tushunchalari kiritilgan:

– ma'lum yuzadan vaqt birligida o'tayotgan elektr toki, issiqlik, moddaning miqdori oqim deyiladi;

– jarayonni harakatlantiruvchi kuchi intensivlik omillarining gradiyentlari bo'lib, ular umumiy holda umumlashgan kuchlar deyiladi.

Faqat bitta xossaning gradienti ta'sirida boruvchi oddiy stasionar jarayonlarda oqimning miqdori unga mos umumlashgan kuchga to'g'ri proporsionaldir:

$$I_i = L_{ii} X_i \quad (IV.10)$$

Oqimni harakatlantiruvchi kuch intensivlik omili (T, P, μ) bo'lib

$$I_i = L_{ii} (-grad T) \quad \text{yoki} \quad I_i = L_{ii} (-grad \mu) \quad (IV.11)$$

ya'ni issiqlik oqimi uchun $X_i = -grad T$, komponentning oqimi uchun $X_j = -grad \mu$.

Agar sistemada turli tezlikdagi oqim mavjud bo'lsa, bunday sistemaga muvozanat tushunchasini qo'llab bo'lmaydi. Agar oqim doimiy tezlikka ega bo'lsa, bunday sistemaning holati statsionar bo'ladi va nomuvozanat jarayonlarning termodinamikasi ularni ifodalay oladi. Nomuvozanat chiziqli jarayonlar termodinamikasi klassik termodinamika bilan chiziqli qonunlarning umumlashuvidir. Statsionar oqimlar uchun bir qancha fenomenologik (chiziqli) qonunlar o'rnatilgan, ular nomuvozanat chiziqli termodinamika qonunlarini ifodalaydi. Masalan, moddaning oqimi uchun Fikning diffuziya qonuni, elektr oqimiga Ohm va issiqlik oqimi uchun Fyurje qonunlari mavjud. Termodinamikaga shunday farazlar kiritilishi kerakki, ulardan yuqorida ko'rsatilgan fenomenologik qonunlar kelib chiqsin. Nomuvozanat jarayonlar termodinamikasini tuzishning bir necha ekvivalent usullari bor, ulardan eng umumiyysi Onzager tomonidan ishlab chiqilgan.

Bir xossaning gradiyenti ikkinchi xossaning gradiyentini keltirib chiqaradigan murakkab statsionar jarayonlar uchun (IV.10) tenglama o'rniga quyidagi tenglamalarni yozishimiz mumkin:

$$I_i = L_{ii}X_i + L_{ik}X_k \quad (IV.12)$$

$$I_k = L_{ki}X_i + L_{kk}X_k \quad (IV.13)$$

(IV.12) va (IV.13) tenglamalarga termodiffuziya, Dyufur effekti, diffuzion potensialning yoki konsentratsion qutblanishning hosil bo'lishi misol bo'ladi. (IV.12) va (IV.13) tenglamalarning ko'rsatishicha, ikkala oqim bir-biriga ta'sir qiladi, buning natijasida harorat gradiyenti tarkib gradiyentini keltirib chiqaradi.

Oqimlar jarayonida sistemaning entropiyasi ortadi. Oqimlar va umumlashgan kuchlar shunday tanlanishi mumkinki, unda entropiyaning vaqt birligida ortishi

$$\frac{dS}{dt} = \sum I_i X_i \quad (IV.14)$$

tenglama bilan ifodalanadi. Agar (IV.14) tenglamaga rioya qilinsa, (IV.12) va (IV.13) tenglamaning L fenomenologik koeffitsiyentlari juda ham muhim tenglikni qanoatlantiradi. Bu Onzagerning o‘zarolik tenglamasidir (1931) kinetik koeffitsiyentlarning simmetriklik prinsipi, deb ham ataladi:

$$L_{ik} = L_k \quad (\text{IV.15})$$

(IV.15) ga ko‘ra, I_i oqimga I_k oqimning X_k umumlashgan kuchi ta’sir qilsa, I_k oqimga I_i oqimning X_i umumlashgan kuchi ta’sir qiladi va ikkala holda ham proporsionallik koeffitsiyentlari bir xildir. Onzagerning o‘zarolik tenglamasi chiziqli sohada nomuvozanat jarayonlardagi bog‘lanishlarni o‘rganishning asosi bo‘ldi. Nomuvozanat termodinamikaning keyingi rivojlanishi va uning asoslanishi Prigojin, Glansdorf, Kazimir, Patterson, Flori va boshqa olimlarning nomlari bilan bog‘liq.

IV.4. Nomuvozanat jarayonlar chiziqli termodinamikasining postulatleri

Agar sistemani muvozanatdan chiqarib, o‘z holiga qo‘yilsa, u muvozanat holatiga keladi. Ushbu jarayon relaksatsiya va unga ketgan vaqt relaksatsiya vaqti deyiladi. Sistema qanchalik katta bo‘lsa, relaksatsiya vaqti shunchalik uzoq bo‘ladi. Ammo sistemaning shunday makroskopik alohida qismlari bo‘ladiki, ular butun sistemaga qaraganda oldinroq muvozanatga erishadi. Bunda lokal muvozanatlar haqida gapirish mumkin va ular termodinamik kattaliklar bilan tavsiflanadi. Lekin, lokal muvozanatlar haqida gapirganda quyidagilarni nazarda tutish kerak:

- sistemaning kichik bir qismini olgan bo‘lsak ham, ulardagi zarrachalarning soni ko‘pdir;
- muvozanat holatidan chetlanish juda kichik bo‘lishi shart.

Lokal muvozanat haqidagi taxmin qaytmas jarayonlar termodinamikasining 1-postulati hisoblanadi.

Nomuvozanat jarayonlar termodinamikasini ishlab chiqishda mikroskopik qaytarlik prinsipi ishlatilgan. Unga ko‘ra muvozanat

holatida to'g'ri va teskari jarayonlarning tezliklari xohlagan yo'lda o'zaro tengdir va muvozanat makrojarayonda emas, balki har bir mikrojarayonda kuzatiladi. Mikroskopik qaytarlik prinsipi nomuvozanat jarayonlar termodinamikasining ikkinchi postulatidir.

Nihoyat, kinetik koeffitsiyentlarning simmetriklik prinsipi yoki Onzagerning o'zarolik prinsipi nomuvozanat jarayonlar termodinamikasining uchinchi postulatidir. Ushbu postulat oqim bilan harakatlantiruvchi kuch o'rtasida chiziqli munosabat borligini ko'rsatadi. Onzagerning o'zarolik munosabati chiziqli sohada nomuvozanat jarayonlardagi bog'lanishlarni o'rganishning asosini tashkil qiladi.

IV.5. Onzagerning o'zarolik tenglamasi

Entropiyaning hosil bo'lish tezligi

$$\sigma \equiv \frac{dS'}{dt} \quad (IV.16)$$

u doimo musbat

$$\sigma_s \geq 0 \quad (IV.17)$$

Energiyaning minimal dissipatsiyasining ma'nosini aniqlash uchun Onzager ikkita funktsiya kiritdi:

– dissipativ potensial $\varphi(X, X) = \frac{1}{2} \sum L_{ik} X_i X_k \geq 0 \quad (IV.18)$

– oqim funktsiyasi $\Phi(J, J) = \frac{1}{2} \sum L_{ik} J_i J_k \geq 0 \quad (IV.19)$

φ, Φ va σ lar oqim va umumlashgan kuchlarning funktsiyasi

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

va qaytmaslikning lokal o'lchovi hisoblanadi.

Onzager variatsion usulda ekstremumlarning shartini aniqladi va oqim I kuchga X_k to'g'ri proporsionalligini ko'rsatib berdi:

$$I = \sum_{k=1}^n L_k X_k \quad (IV.21)$$

Ekstremumlik sharti:

$$\delta(\sigma - \varphi)_i = 0 \quad (IV.22)$$

Onzager nazariyasi nomuvozanat jarayonlar termodinamikasining nazariy asosidir (Prigojin nazariyasi xususiy hol):

- harakat termodinamik tenglamalarining chiziqli bo'lishi;
- i - xossa oqimining sistemaga ta'sir qilayotgan barcha kuchlarga bog'liqligi;
- o'zarolik munosabati.

Ushbu tushuncha (munosabat)larni olishda molekulyar xossalari – mikroskopik qaytarlik xossasi asosiy manba bo'lgan: muvozanat holatda to'g'ri va teskari jarayonlarning tezliklari istalgan yo'l-da tengdir.

Murakkab jarayonlar uchun Onzager

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (IV.23)$$

ekanligini ko'rsatdi. Ushbu tenglama Onzagerning mashhur o'zarolik tenglamasidir.

Tashish hodisalarining nazariyasida murakkab hodisalarni – tashishning chorrahaviy hodisalarini (termoelektrik hodisalar; termodif-fuziya, diffuzion termoeffekt) ifodalashda yangi natijalarga erishilgan. Umumiy holda chorrahaviy tashish hodisalarining tezligi chiziqli kinetik tenglamalar bilan ifodalanadi:

$$I_k = \sum L_k \text{grad}P_k \quad (IV.24)$$

bu yerda: $-\text{grad}P_k \equiv X_k$, umumiy holda hamma kuchlar va oqimlar o'zaro bog'liq emas, balki bir xil tenzor o'lchoviga ega bo'lganlarigina bog'liqdir:

- termodiffuziyada massa va issiqlik oqimlari va unga to'g'ri keluvchi X_k kuchlar vektorlardir;
- anizotrop sistemalarda diffuziya va issiqlik o'tkazish koeffitsiyentlari 2-rangdagi tenzorlardir;
- gomogen sistemalardagi kimyoviy reaksiyalar tezliklari skalyar kattaliklardir.

Shu sababli (IV.24) tenglamada turli tenzor o'lchamlaridagi oqimlar uchun barcha L_{ik} lar nolga teng. Masalan, komponentning diffuzion tashilish tezligining kimyoviy reaksiya tezligiga ta'siri kutilmaydi.

Demak, qaytmas jarayonlar chiziqli termodinamikasining usullari quyidagi shartlar bajarilganda tashish hodisalarini ifodalashga qo'llanishi mumkin:

- sistemada lokal muvozanatlar o'rnatilishi;
- "yo'qotilgan ishning" issiqlikka to'liq o'tishi;
- oqim va kuchlarni bog'lovchi chiziqli kinetik qonunlarning bajarilishi;
- Onzagerning o'zarolik tenglamasi(munosabati)ni ishlatish mumkinligi.

Qaytmas jarayonlarning termodinamik tahlilida Prigojin teoremasi muhim. U nomuvozanat sistemaning statsionar holati bilan nostatsionar holati orasidagi farqni ko'rsatadi: agar sistema yuqoridagi to'rtta talabga javob bersa, barcha L_{ik} koeffitsiyentlar o'zgarmas bo'lsa, P_k ning doimiy qiymatlarini statsionar(turg'un) holatda ushlab turganda entropiyaning hosil bo'lishi σ minimal bo'ladi.

IV.6. Kompensatsiyalanmagan issiqlikning termodinamik funksiyalarning o'zgarishga bog'liqligi

Termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlari va $dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta Q'}{T}$ tenglamalaridan

$$\delta Q = dU + pdv = TdS - \delta Q' \quad (IV.25)$$

(IV.25) tenglamadan ichki energiya

$$dU = TdS - pdV - \delta Q' \quad (IV.26)$$

va V va $S = const$ da

$$dU_{S,V} = -\delta Q' \leq 0 \quad (IV.27)$$

ya'ni kompensatsiyalanmagan issiqlik ichki energiyaning kamayishiga teng. (IV.27) tenglama klassik termodinamikada jarayonning o'z-o'zidan borishining hamda uning nomuvozanatligining o'lchovi hamdir.

Entalpiyaning $H = U + pV$ ko'rinishini differensiallab, dU o'rniga uning (IV.26) dagi qiymatini qo'ysak

$$dH = TdS + Vdp - \delta Q' \quad (IV.28)$$

$$dH_{S,P} = -\delta Q' \leq 0 \quad (\text{IV.29}),$$

ya'ni kompensatsiyalanmagan issiqlik S va $p = \text{const}$ da entalpiyaning kamayishiga teng.

Gibbs va Gelmgols energiyalari uchun

$$dG_{T,P} = -\delta Q' \leq 0 \quad (\text{IV.30})$$

$$dF_{T,V} = -\delta Q' \leq 0 \quad (\text{IV.31})$$

(IV.30) va (IV.31) tenglamalar kimyoviy reaksiyada komponentlarning moyilligini baholashga yordam beradi:

$$-W_{\max} \leq \Delta G; \quad -W_{\max} \leq \Delta F; \quad (\text{IV.32})$$

Maksimal ish esa, kimyoviy moyillikning o'Ichovidir.

IV.7. Kimyoviy o'zgaruvchi, kimyoviy moyillik va termodinamikaning birinchi qonuni

1922-yilda De Donde kimyoviy moyillik (A) ni Klauziusning kompensatsiyalanmagan issiqligi orqali quyidagicha ifodaladi:

$$\sigma Q' = A d\xi \geq 0 \quad (\text{IV.33})$$

bu yerda: $d\xi = dn_i / \nu_i$ ga teng; ξ – kimyoviy o'zgaruvchi bo'lib, uning o'zgarishi $d\xi$ reaksiyaning «to'liq» borishini ko'rsatadi; dn_i – reaksiya davomida modda mollar sonining o'zgarishi; ν_i – stexiometrik koeffitsiyent. Agar $\Delta\xi = 1$ bo'lsa, «reaksiya bitta yugurish qildi» deyiladi. (IV.33) munosabat De Donde tengsizligi deyiladi. Ushbu munosabat kimyoviy moyillikning klassik ta'rifidan unchalik farq qilmaydi. Masalan, $dG_{T,P} = -\sigma Q' \leq 0$ va $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P} = \mu_i$ lardan:

$$A = W = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = -\sum \nu_i \mu_i \quad (\text{IV.34})$$

Klassik termodinamikada (Vant-Goff, Gelmgols) kimyoviy moyillikning o'Ichovi sifatida maksimal foydali ishni ($T, P = \text{const}$) qabul qilingan, bu esa $\Delta\xi = 1$ ga, ya'ni reaksiyaning 1 ta yugurishiga mos keladi. Ushbu ish $-\Delta G_{T,P}$ ga teng. De Donde bo'yicha moyillik klassik moyillikdan xuddi haqiqiy tezlik o'rtacha tezlikdan farq qilgani kabi farqlanadi: De Donde bo'yicha moyillik klassikka qaraganda aniqroqdir.

IV. 8. Ochiq sistemalar uchun termodinamikaning birinchi qonuni

Tashqi muhit bilan energiya va modda almashinishi mumkin bo'lgan ochiq sistemalarni ko'rib chiqamiz. Termodinamikaning birinchi qonuni yopiq sistema uchun $dU = \sigma Q - pdV$ bo'lsa, ochiq sistemalar uchun

$$dU = d\Phi - pdV \quad (IV.35)$$

bo'ladi. Bu yerda: $d\Phi$ – energiya oqimi (entalpiya oqimi). Ochiq sistema uchun pdV real ishga mos kelmasligi mumkin, chunki sistemaning hajmi konveksiya hisobiga ham o'zgaradi.

Entalpiyaning to'liq o'zgarishi uchun (IV.35) ni o'rniga

$$dH = d\Phi + Vdp \quad (IV.36)$$

deb yozishimiz mumkin. $H=f(T, p, n)$ deb, dH ning to'liq differensialini yozamiz va termodinamikaning birinchi qonuni quyidagi ko'rinishni oladi:

$$d\Phi = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,n} - V\right] dp - \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,p,n} dn_i \quad (IV.37)$$

(IV.37) tenglamaning o'ng tarafidagi oxirgi had sistema entalpiyasining moddalar miqdorining o'zgarishi bilan bog'liqligini ko'rsatadi. i -modda uchun parsial molyar entalpiya

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,p,n} \equiv h_i \quad (IV.38)$$

belgisini kiritamiz va dn_i ni 2 qismga bo'lamiz: $d_{int} n_i$ va $d_e n_i$. Energiyaning to'liq oqimi $d\Phi$ ni termo oqim va konveksion-diffuzion ($k.d.$) oqimga bo'lamiz:

$$d\Phi_{termo} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,n} - V\right] dp + \sum_i h_i d_{int} n_i \quad (IV.39)$$

va

$$d\Phi_{k.d.} = \sum_i h_i d_e n_i \quad (IV.40)$$

(IV.40) tenglik modda bilan tashqaridan keltirilgan entalpiyani ifodalaydi.

IV.9. O‘z-o‘zidan boradigan jarayonlar

XX asrning o‘rtalariga kelib, o‘z-o‘zidan sodir bo‘ladigan jarayonlar nafaqat biologik jarayonlarga xosligi, ular birmuncha sodda-roq ko‘rinishda bo‘lsada, «jonli bo‘lmagan» kimyoviy reaksiyalarda yoki fizikaviy jarayonlarda ham sodir bo‘lishi mumkinligi e‘tirof etildi. Olimlarning turli sohalarda kuzatilgan jarayonlarga asoslanib jismlarda ma‘lum sharoitlarda, fanning ma‘lum qonuniyat va postulotlariga bog‘liq bo‘lmagan holda muvozanat holatidan yiroq bo‘lgan sharoitlarda o‘z o‘zini boshqarish qobiliyati paydo bo‘lishi aniqlandi. O‘z-o‘zini boshqarish deganda turli zarrachalarning (atom va molekulalar ham) birgalikdagi harakatda ishtirok etishi, natijada ma‘lum vaqt oralig‘ida dissipativ tuzilma deb ataluvchi qandaydir hodisa yoki jarayonning sodir bo‘lishi tushiniladi. Bunday tuzilma sistema muvozanat holatidan yiroqda bo‘lgan holdagina sodir bo‘ladi. Butun jarayon muvozanat holatiga yaqinlashgan sari materiyaning o‘z-o‘zini boshqarish qobiliyati susayadi va butunlay yo‘qoladi, ya‘ni barcha turdagi zarrachalarning kooperativ harakatlanish qobiliyati yo‘qolib, dissipativ tuzilma parchalanib ketadi. Dissipativ tuzilmalarni hosil bo‘lishida muvozanat holatidan uzoqda bo‘lgan turg‘un bo‘lmagan stasionar holatlarning mavjudligi asosiy omillardan biri hisoblanadi. Buday stasionar holatlarni uzoq vaqt mavjud bo‘lishi uchun reaksiya ochiq sistemalarda olib boriladi.

Termodinamika qonunlari nuqtai nazaridan dissipativ tuzilmalarni hosil bo‘lishi natijasida entropiyaning oshishi termodinamikaning ikkinchi qonuniga zid kelmaydi. Agarda biz biror jonli organizmni rivojlanishi yoki jonli bo‘lmagan sistemada dissipativ tuzilmalarni hosil bo‘lishini olsak, bir-biriga yaqin joylashgan zarrachalarning o‘zaro bog‘lanishi natijasida entropiya kamayishi kuzatiladi. Lekin biz o‘rganayotgan sistema ajratilgan sistema ekanligini hisobga olsak sistemaning umumiy entropiyasi oshadi.

Jarayon sodir bo‘layotgan sistemada dissipativ tuzilmalarni hosil bo‘lishi, ya‘ni jarayon o‘z-o‘zidan sodir bo‘lishi uchun quyidagi shartlar bo‘lishi kerak:

1) jarayon chiziqsiz bo'lishi kerak, ya'ni jarayon sodir bo'lishi uchun ta'sir etayotgan kuch jarayon natijasiga noproportional bo'lishi;

2) jarayon nomuvozanat holatida, ya'ni nostatsionar holat muvozanat holatidan yiroqda bo'lishi kerak;

3) qaytar bog'liqlik, ya'ni jarayonda avtokatalitik bosqich bo'lishi;

4) statsionar holat turg'un bo'lmasligi;

5) sistemada stoxastik, ya'ni tasodifiy jarayonlar sodir bo'lishi kerak.

O'z o'zini boshqarish jarayonini soddaroq ko'rinishda tushinish uchun Benar muammosini ko'rib chiqamiz. Agar yuzasi kattaroq bo'lgan idish ichidagi suyuqlikning gorizontaal yuza qavatiga e'tibor bergan holda idish ostidan asta isitsak, suyuqlikning ostki qismi harorati yuqori qismi haroratidan yuqoriroq bo'ladi, natijada, ayni harorat farqiga bog'liq ravishda suyuqlikdagi harakati turlicha bo'ladi. Haroratlar farqi nisbatan kichik bo'lganda nokonvektiv issiqlik o'tkazuvchanlik tartibi sodir bo'ladi, suyuqlikda makroskopik oqim bo'lmaydi, harorat esa vertikal yo'nalish bo'yicha chiziqsimon ravishda kamayib boradi. Harorat farqi ma'lum darajada kattaroq bo'lganda suyuqlikda ma'lum shaklga ega tuzilmalarining konveksiyasi sodir bo'ladi va bu harakat nisbatan tartibli bo'ladi. O'rganilayotgan suyuqlikning turiga bog'liq ravishda hosil bo'layotgan shakllarning ko'rinishi g'altaksimon yoki yuqoridan qaraganda asallari uyasini eslatadi. Harorat yuqoriroq bo'lganda oqim turbulent oqimga o'tadi.

Jarayonlarni o'z o'zini boshqarishiga lazer nurining hosil bo'lishini keltirishimiz mumkin. Bu nurning hosil bo'lish mexanizmi murakab bo'lganligi sababli uni soddaroq ko'rinishda tushuntiramiz. Agarda atom yoki molekulalardan iborat biror sistemaga tashqaridan oz miqdorda energiya yuborilsa, masalan nur ko'rinishda, sistemada o'zgarishlar sodir bo'lishi mumkin, lekin berilayotgan sistemada nomuvozanat holat sodir bo'lib, ma'lum sharoitda nur

to'liqlari kogerentlashadi, ya'ni vaqt birligida bir biriga muvofiq (bir birini to'ldiruvchan) holatga o'tadi, natijada nur to'liqlarining o'z-o'zini boshqarish hodisasi sodir bo'ladi.

O'z-o'zini boshqarish konsepsiyasini biologik jarayonlar misolida juda sodda tushuntirish mumkin. Bunga tabiatda jonivorlarning son jihatidan o'zgarishini misol qilib keltirishimiz mumkin. Masalan, atrofi suv bilan o'ralgan biror orolda yashayotgan yirtqich – bo'ri va o'txo'r – quyonni ko'payish jarayonini olishimiz mumkin. Orolida quyonlarning soni qanchalik ko'p bo'lsa bo'rilar uchun ozuqa manbai yetarlicha bo'ladi va ularni ayni sharoitda ko'payish imkoniyati yuqori bo'ladi. Bo'rilar son jihatdan oshib borishi bilan ularga ozuqa bo'layotgan quyonlarning soni kamayib boradi, natijada bo'rilar uchun ozuqaning kamayishi ularning sonini kamayishiga olib keladi va quyonlarning soni yana ko'paya boshlaydi. Yana bir misol sifatida yirtqich-baliq (cho'rtan baliq) va ozuqa-baliq (tovon baliq) sistemasini olishimiz mumkin. Agarda yirtqich baliqning soni kam bo'lsa, ozuqa baliqning soni ko'payadi, natijada yirtqich baliq uchun ozuqa zahirasi ko'paya boshlaydi va ular son jihatidan ko'payib yana ozuqa baliqlarning sonini ma'lum vaqt oralig'ida kamayishiga olib keladi. Ikkala misolimizdagi jonzotlarning sonini bir-biriga bog'liq ravishda o'zgarishining miqdoriy ifodasi Lotki-Volterning ikki chiziqsiz differensial tenglamasidan iborat modelida keltirilgan.

Turli evolyutsion jarayonlar natijasida sodir bo'ladigan biologik jarayonlardan farqli ravishda sodir bo'ladigan o'z-o'zini boshqaruvchi kimyoviy reaksiyalarning borishi haqida mukammalroq to'xtalib o'tamiz. Bunda, asosan, kimyoviy reaksiyalarda boradigan fazaviy, vaqt birligi ichidagi fazoviy o'zgarishlar va tuzilmalarning sodir bo'lishi haqidagi amaliy ma'lumotlar bilan tanishtirib chiqamiz.

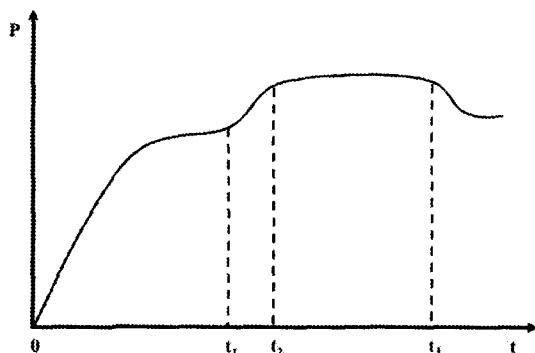
Kimyoviy reaksiyalar davomida sodir bo'ladigan o'ziga xos hodisalarning sodir bo'lishi, dastlab 1896-yilda geliy muhitida qo'rg'oshin xromatining hosil bo'lishida kuzatilgan. Bunda reaksiyon aralashma yuzasida davriy ravishda Lizegang xalqalari deb

atalgan ma'lum tuzilmalarni hosil bo'lishi qayd etilgan. Ostvald xrom metalini xlorid kislotada erishi jarayonida vodorodning ajralib chiqishi davriy ravishda sodir bo'layotganligini kuzatgan. Chumoli kislotani sulfat kislotaga yordamida degidratlanish reaksiyasida reaksiya mahsuloti CO gazining ajralib chiqishi vaqtga bog'liq ravishda turli tezlikda sodir bo'lishini Morgan ta'kidlagan.

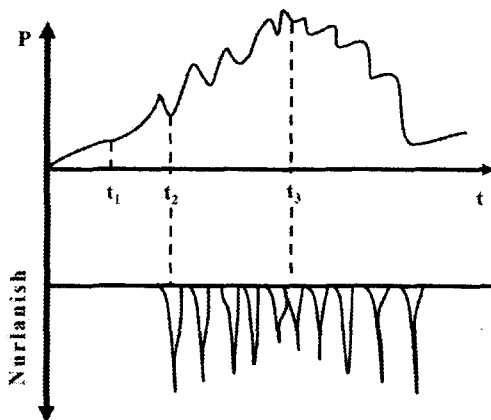
Suyuq fazada to'liqsimon holda sodir bo'ladigan dastlabki reaksiya *Breya reaksiyasi* hisoblanadi. Bu reaksiyada N_2O_2 va KIO_3 uning o'zaro ta'sirlanishi natijasida boradigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyasining mahsuloti – kislorod gazining davriy ravishda ajralib chiqishi kuzatilgan. Suyuq fazada sodir bo'ladigan va eng ko'p muhokama qilingan reaksiya Belousov – Jabotinskiy reaksiyasidir. Bu reaksiya haqida keyinroq ham to'xtalib o'tamiz.

Reley tomonidan 1921 yilda ajratilgan hajmda fosfor bug'ini yonishi davriy ravishda sodir bo'lishi kuzatilgan. Reaksiyani bu kabi sodir bo'lishini u reaktor ichiga yuborilayotgan havo kislorodining oqimi boshqarib bo'lmaydigan davriylikdan va suv bug'ining ta'siri natijasida bo'lishi mumkin deb tushuntirgan. Ammo olim tomonidan suv bug'ining reaksiyaga ta'siri haqida birorta mexanizm keltirilmagan. Fosfor bug'ini havoda yonishi Terri tomonidan boshqacha sharoitda amalga oshirilgan. Bu usulga ko'ra fosfor bug'ining yonishi xona haroratida va $3 \cdot 10^{-2}$ mm s.u. bosim ostida vakuum qurilmasiga ulangan 4 mm diametrlilik kvars nayida amalga oshirilgan. Oq fosfor bug'i reaktorga 0-210°C haroratdagi bug'latuvchi tomonidan yuborilgan va yuborilayotgan bug'ning miqdori ma'lum monometr yordamida kuzatib borilgan hamda bir vaqtda jarayon davomida xemilyuminessensiya yozib borilgan. Tajribaning bosh qismida idish ichida birorta o'zgarish sodir bo'lmayotganligi kuzatilgan, idishdagi bosimni o'zgarishi fosfor bug'larini (P_4) idish devoriga sorbsiyasi va desorbsiyasi natijasi, deb hisoblangan. Lekin fosfor bug'i va kislorodni qanchalik yaxshi quritilganligiga qaramay, ma'lum sharoitlarda fosforni yonishi davriy ravishda sodir bo'layotganligi kuzatilgan.

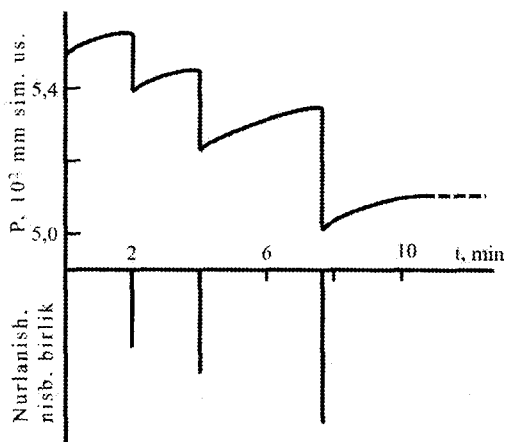
IV.1-rasmda 210°C va $3 \cdot 10^{-2}$ mm s.u. bosim ostida boshlang'ich holatda t_1 vaqtda fosfor bug'ining muvozanat holatiga mos keladigan tajriba davomidagi bosimning o'zgarishi ko'rsatilgan. $t_1 - t_2$ vaqt oralig'ida reaktorga bir xil tezlikda kislorod yuborilgan. Birinchi yonish vaqti t_2 ga kelganda bosim stabillashadi va statsionar yonish sodir bo'ladi (statsionar xemilyuminessensiya). Kislorod berish to'xtatilgandan so'ng (t_3) reaksiya deyarli to'xtaydi.



IV.1-rasm. Reaksiyon idishda fosfor bug'ining boshlang'ich bosimi $3 \cdot 10^{-2}$ mm s.u. bo'lganda bosimning o'zgarishi.



IV.2-rasm. Reaksiyon idishda boshlang'ich bosim $2 \cdot 10^{-2}$ mm s.u. bo'lganda fosfor bug'ining oksidlanish jarayonida bosimning va xemilyuminessensiyaning o'zgarishi.



IV.3-rasm. Reaksiyon idishda boshlang'ich bosim $2 \cdot 10^{-2}$ mm s.u. bo'lganda fosfor bug'ining davriy ravishda yonishi.

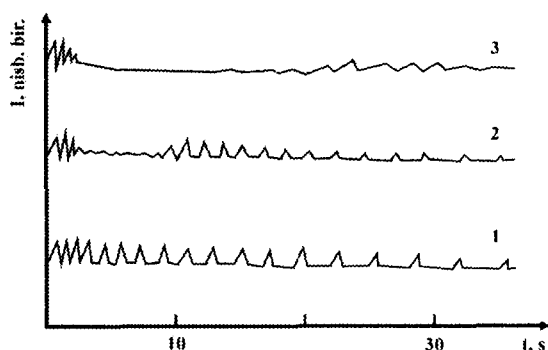
Agar reaksiyon aralashmada P_4 ning miqdori kam bo'lsa (P_4 ning bosimi $2 \cdot 10^{-2}$ mm s.u. bo'lganda), yonish jarayoni davriy ravishda sodir bo'ladi (IV.2-rasm). Yonish sodir bo'lgan $t_2 - t_3$ vaqti oralig'ida kislorod yuborish to'xtamagan bo'lsada hech qanday reaksiya sodir bo'lmaydi. Kislorod berish to'xtalishi bilan davriy yonish sodir bo'ladi.

Olingan natijalardan shuni aytish mumkinki, yonish jarayonida biror komponentning miqdori cheklangan aralashmalarda davriy ravishda o'zgarishi, yuzaga kamroq sorbsiyalangan fosfor miqdorini o'zgarishi bilan bog'langan.

Havo bilan benzin aralashmasining 100 ml va 2 litrli turbulent reaktorda yonish jarayonini o'rganilganda ham yonish jarayonida davriylik kuzatilgan (IV.3-rasm). 100 ml li idishda davriy o't olish holati 390°C atrofida sodir bo'lgan. Bunda yoqilg'ini to'liq CO_2 va H_2O gacha yonishi uchun zarur bo'lgan havo tarkibidagi kislorodni havoga nisbatini ifodalovchi α ning qiymati 0,075 ni tashkil etgan. Bu sharoitda alanganishning davriylik chastotasi 0,5-0,25 Gs ga teng bo'lib, aralashmadagi yoqilg'ining miqdoriga deyarli bog'liq bo'lmagan. Hajmi 2 l li idishda davriy o'z-o'zidan alanganish

jarayoni 350-450 °C oralig'ida 0,5-0,25 Gs chastota bilan sodir bo'lgan va harorat oshirib borishi bilan aralashmadagi yoqilg'ining miqdoriga bog'liq bo'lmagan holda alangalanish chastotasi oshib borgan. Alangalanish reaktor o'rtasidagi reaksiya mahsulotlari chiqayotgan naychanning uchida sodir bo'lib, α ning qiymati kichik bo'lganda alanga havorang bo'lib, uning qiymati oshishi bilan sariq rangga o'tgan. Davriy alangalanishlar oralig'ida yonish jarayoni deyarli o'chadi yoki juda kuchsiz yog'du hosil bo'lib turadi. Ayni davriy yonish jarayoni *kimyoviy tebranish* deb nomlangan.

CO gazini O₂ da nokatalitik oksidlanish reaksiyasi davomida ham alangalanish davriy ravishda sodir bo'lishi kuzatilgan. Amaliy jarayon vakuum qurilmasida 550-730 °C oralig'ida amalga oshirilgan. Sodir bo'layotgan zanjirli reaksiyani uzish uchun idish devorlari MgO bilan qoplangan. Bir vaqtda bosim o'zgarishi va xemilyuminessensiya intensivligi kuzatib borilgan (IV.4-rasm). Ma'lum harorat va boshlang'ich bosimlarda (11-30 mm s.u. va 560 °C dan to 7-9 mm s.u. va 730 °C gacha) davriy alangalanish kuzatilgan. Ba'zi holatlarda 40 ta gacha ketma-ket alangalanish sodir bo'lgan. Boshlang'ich bosim 14 mm s.u. va harorat 560 °C bo'lganda alangalanish intervali 2 minutgacha borgan. Rasmdan ko'rinib turibdiki, bosim oshishi bilan davriy alangalanish chastotasi ham o'zgaradi.

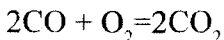


IV.4-rasm. CO va O₂ gazlarining stexiometrik aralashmalarining 650 °C da va turli bosimlarda yonish xemilyuminessensiyasi:

$P_0 = 18,2$ (1), $19,1$ (2) va $20,2$ (3) mm.s.u.

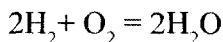
Reaksiyon idish yuzasi ishqoriy metallar xloridi bilan qoplangan idishda olib borilgan NCl_3 ning gaz fazasida tarmoqlangan-zanjirsimon termik parchalanish reaksiyasida ko‘p marotaba davriy alanganish holati kuzatilgan. NCl_3 ning parchalanishi xona haroratida va umumiy bosimi 10 mm. s.u. bosimi atrofida NCl_3 ning molyar qismi 0,05 ga teng bo‘lgan NCl_3 va Ne gazlari aralashmasidan foydalanilgan (Ne gazi suyultiruvchi vazifasini bajaradi), reaksiyon idish devorlari NaCl , KCl , KBr yoki Ag_2SO_4 bilan qoplangan. NCl_3 ning miqdorini o‘zgarishi spektrometriya va xemilyuminessensiya usullari orqali kuzatilgan. Davriy ravishda o‘z-o‘zicha alanganish o‘ziga NCl_3 ni ko‘proq yutish xossasiga ega hamda NCl_2 radikali-ning so‘nishi bilan sodir bo‘ladigan tarmoqlangan zanjirli reaksiyani uzilishiga kamroq sababchi bo‘luvchi NaCl bilan qoplanganda eng yaxshi natija kuzatilgan. Doimiy bosimda aralashmadagi NCl_3 ning miqdori oshib borishi bilan tebranishlar soni oshadi, tebranish davri kamayadi, tebranish amplitudasi oshadi. Olingan natijalar NCl_3 ni tuzlarga sorbsiyalanish xossalarini o‘rganish orqali tasdiqlangan.

Geterogen katalitik reaksiyalarda reaksiya tezligini avtotebranish hodisasi bir qator reaksiyalarda kuzatilgan. Jumladan, CO gazini platina katalizatori ishtirokidagi oksidlanish reaksiyasi mukammal o‘rganilgan, vodorod gazini kislorod bilan platina va nikel katalizatori ishtirokidagi, etilening platina ishtirokidagi va boshqa bir qator reaksiyalar o‘rganilgan.

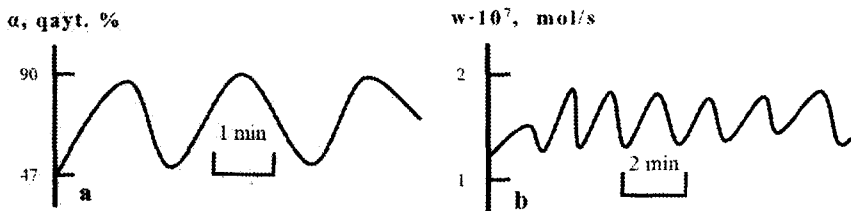


reaksiyasi oksidlovchi agent sifatida havodan foydalanilgan holda oquvchan, aylanib oquvchan va gradiyentsiz reaktorlarda olib borilgan. Reaksiya davomida CO ning hajmiy miqdori 4 % ni tashkil etgan. Katalizator sifatida to‘rsimon yoki folga holdagi platinadan foydalanilgan. Reaksiya 200-260 °C da olib borilgan. Undan yuqori haroratlarda reaksiya avtotebranish ravishda sodir bo‘lmagan (IV.5-rasm). Avtotebranish holati oksidlanish reaksiyasining tezligi eng yuqori bo‘lgan tezlikka yaqinlashganda sodir bo‘lishi kuzatilgan.

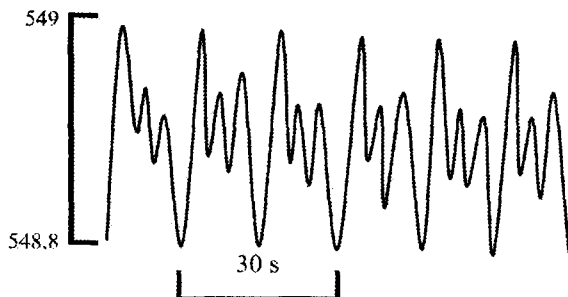
Quyidagi vodorodni oksidlanish reaksiyasida avtotebranish 180 °C da nikel folgasi ishtirokida olib borilgan, harorat $\pm 0,02$ °C aniqlikda ushlab turilgan.



Reaksiyon aralashmada vodorodning miqdori ortiqcha olingan, kislorodning miqdori 1 % hajmiy ulushdan oshmagan. Haroratni 350 °C ga oshishi bilan tebranish amplitudasi va chastotatasining oshishi kuzatilgan. Avtotebranishning sodir bo'lishi katalizator simning qarshiligi o'zgarishi orqali aniqlangan.



IV.5-rasm. Turli geterogen sistemalarda avtotebranma reaksiyalarning sodir bo'lishi: a - platina folgasida CO ning oksidlanish reaksiyasida α o'zgarish darajali avtotebranish (239 °C, 1,1 haj.% CO, havo); b - CO ni oksidlanish reaksiya tezligini nikel folgasida avtotebranishi (245 °C, 0,8 haj. % O₂, 99 haj.% H₂)



IV.6-rasm. Vodorodni oksidlanish reaksiyasi davomida platina simining qarshiligini o'zgarishi (2,8 haj.% H₂, 17,5 haj.% O₂, 79,7 haj.% N₂).

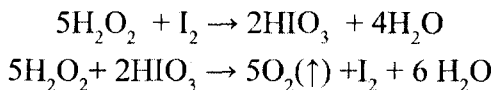
Nikel va platina katalizatorlarining reaksiya davomida ta'sirlanish xususiyatlarining turlicha ekanligi sababli platina simidan foydalanilganda (harorat 135 °C dan yuqori) kislorodning miqdori

21,5 haj.%, vodorodning hajmiy ulushi 0,5 % dan kamroq bo'lganda avtotebranish sodir bo'lgan. Harorat 160 dan 220 °C gacha oshganda avtotebranish amplitudasini va tabiatini o'zgarishi kuzatilgan, ya'ni tebranish 220 s dan 6 s gacha o'zgargan. 85-130 °C da katalizator sifatida platina folgasi ishlatilganda, simli platina ishlatilganidek reaksiya tezligining avtotebranishi sodir bo'lgan (IV.6-rasm).

Siklogeksanning oksidlanish reaksiyasi seolit katalizatori ($C_6H_{12} + O_2$) ishtirokida borganda reagentlar miqdori va haroratning o'zgarishi 0,5-10 min. oralig'ida davriy ravishda sodir bo'ladi. Ayni reaksiya bir oz murakkab bo'lib, avtotebranish jarayonida katalizator yuzasida peroksidlar hosil bo'lishi kuzatilgan.

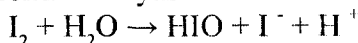
Umuman olganda, metall katalizatorlari ishtirokida boradigan reaksiyalarda harorat oshishi bilan avtotebranishni kuchayishi kuzatilgan. Shu kabi ta'sir ortiqcha miqdordagi komponentning miqdori oshganda ham sodir bo'ladi.

Suyuq fazada boradigan avtotebranma reaksiyalar va ularning mexanizmlari haqida to'xtalib o'tamiz. Bu kabi reaksiyalardan dastlabkisi kislotali muhitdagi vodorod peroksidining – yodat ionili suvli eritmasidagi oksidlanish-qaytarilish reaksiyasidir. Xona haroratida boradigan ayni reaksiyaning umumiy jarayonini quyidagi stexiometrik tenglamalar orqali ifodalash mumkin:



Reaksiyaning dastlabki bosqichida H_2O_2 molekulyar yodga nisbatan o'zining oksidlovchilik xossasini, keyingi bosqichda esa yodat ioniga nisbatan qaytaruvchilik xossasini namoyon qiladi. Harorat va muhitning kislotaligiga bog'liq holda ma'lum oraliqda reaksiya davriy ravishda sodir bo'la boshlaydi. Natijada molekulyar kislorodni avtotebranma ravishda ajralib chiqishi va sistemadagi mavjud molekulyar yodning miqdorini davriy ravishda o'zgarishi kuzatiladi.

Yuqorida ko'rib o'tganimizdek, ba'zi fazalararo davriy ravishda kuzatiladigan kimyoviy jarayonlar, masalan, metallarni kislotalarda erishi davomida vodorod gazining ajralishi davriy ravishda sodir bo'ladi va bu jarayonni fizikaviy jarayon deyishimiz mumkin. Suvli eritmada 60 °C da vodorod peroksid va yodat kislotasi o'rtasidagi avtotebranma reaksiyani kimyoviy tabiatga ega jarayon desak bo'ladi, chunki ular gomogen bosqichlardan iborat. Buning isboti sifatida kislorod ajralib chiqishini va kuzatilayotgan avtotebranishning sirt yuzasini hajmga bo'lgan nisbati (S/V)ga juda kam bog'liqligini keltirishimiz mumkin (sistema yuzasini oshirish shisha va boshqa inert materiallardan iborat ko'p miqdordagi sharchalar qo'shish orqali erishilgan). Sistema yuzasining o'zgarishi bilan jarayonda boradigan ba'zi o'zgarishlar inert yuzaga yutilayotgan molekulyar yodning miqdorini oshishi bilan bog'liq bo'lishi mumkin, chunki reaksiyani sodir bo'lishida yod asosiy omillardan biri bo'lib hisoblanadi. Reaksiya aralashmaga mo'l miqdorda yod qo'shilganda molekulyar kislorod ajralib chiqishi sezilarli darajada tezlashadi. Kislotali muhitda yodning reaksiyaga katalitik ta'sirining sababi quyidagi mexanizmida sodir bo'luvchi gidroliz reaksiyasi bo'lishi mumkin:



Natijada, kuchli kislotali muhitda hosil bo'layotgan I⁺ (HIO tarkibidagi) va I⁻ ionlari kataliz jarayonining sababchisi bo'ladi.

Biz yuqorida keltirgan avtotebranish bilan boradigan reaksiyalarning sodir bo'lishini umumiy holda ko'rib o'tgan edik. Hozirda ayni reaksiyalarning mexanizmi chuqur o'rganilmoqda, masalan, H₂O₂ va HIO₃ o'rtasida sodir bo'ladigan Brea reaksiyasi chuqur o'rganilgan boshlandi. Ayni reaksiyani volyumometrik, spektrofotometrik, kalorimetrik, termometrik, potensiometrik va analitik usullar orqali o'rganib chiqilib, quyidagi asosiy xulosalarga kelingan.

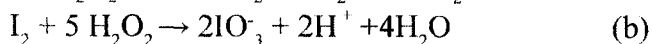
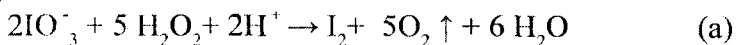
1. Sistema turli qo'shimchalar va changdan to'liq tozalanganda ham reaksiya davriy holatda sodir bo'laveradi.

2. Reaksiyani davriy ravishda sodir bo'lishi uchun reaksiya natijasida hosil bo'lgan molekulyar yod reaksiyada ajralib chiqayotgan kislorod bilan birga chiqib ketishi sabab bo'lishi mumkin emas.

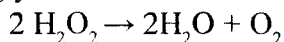
3. Reaksiya natijasida ajralib chiqayotgan molekulyar kislorodning umumiy miqdori jarayonning qabul qilingan brutto-stexiometriyasiga to'liq mos keladi.

4. Jarayon sodir bo'lishi uchun nur orqali initsirlash zaruriy shart bo'la olmaydi.

Qilingan amaliy ishlar va termodinamik baholashlar jarayonda noradikal (a) va radikal (b) bosqichlarni borligi haqidagi taxminlarni isbotlagan:



Ayni sistemada avtotebranma jarayonning sodir bo'lishining asosiy sababchisi termodinamik jihatdan qulay bo'lgan quyidagi reaksiyaning erkin energiyasi bo'lishi mumkin:



Hozirgi kunda ushbu reaksiyani mukammal o'rganish to'liq bo'lmagan holda jarayonning asosiy qonuniyatlarini o'z ichiga olgan 20 xil komponentlardan iborat bosqichlardan tashkil topganligi aniqlangan.

Belousov–Jabotinskiy (BJ) reaksiyasi. Belousov–Jabotinskiylarning birinchi reaksiyalarida katalizator sifatida seriy ionidan va qaytaruvchi sifatida limon kislotasidan foydalanganlar. Keyinchalik qaytaruvchilar sifatida quyidagi organik moddalardan foydalanish mumkinligi takidlangan:

Malon kislota	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$
Brommalon kislota	$\text{HOOC}-\text{CBr}-\text{COOH}$
Limon kislota	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$
Atsetondikarbon kislota	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$
Shavel-sirka kislota	$\text{HOOC}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$
Olma kislota	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$
Atsetosirka efiri	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$

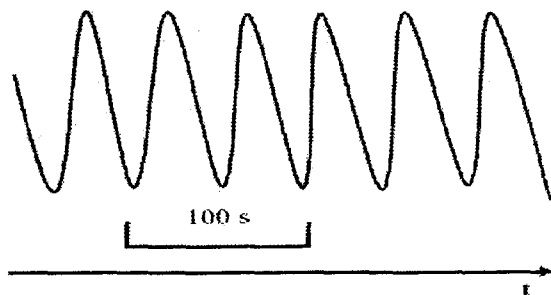
Marganets ionlaridan katalizator sifatida foydalanish mumkinligi takidlangan (IV.1-jadval). Reaksiya jarayoni 16°C da 3 N li sulfat kislotaning suvli eritmasi muhitida olib borilgan. Qaytaruvchining miqdori - $0,27\text{ M}$ ni, KBrO_3 miqdori $6,7 \cdot 10^{-2}\text{ M}$ ni, katalizator miqdori $1 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ ni tashkil qilgan (IV.7-rasm). Ko'p miqdordagi bromid ionlari Br^- reaksiyani ingibirlash xususiyatiga egaligi aniqlangan.

IV.1-jadval

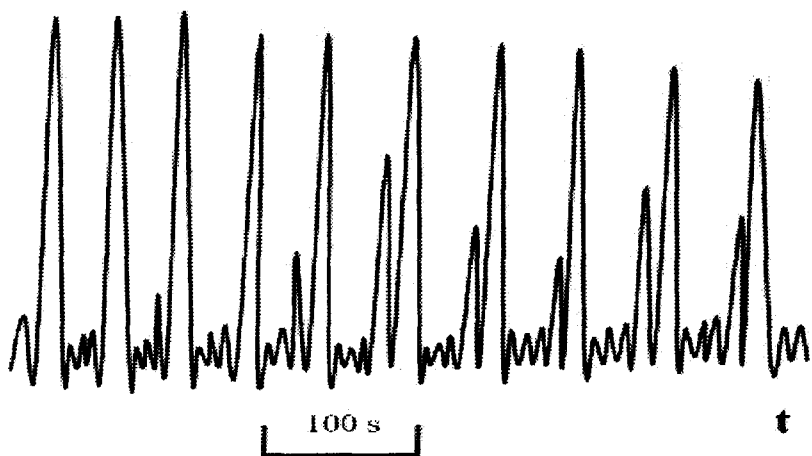
Katalizator Ce va Mn ionlari ishtirokidagi reaksiya davriyligi

№	Qaytaruvchi	Tebranish chastotasi $\text{Gs } 10^{-2}$	
		Ce	Mn
1	Malon kislota	1,6	2,2
2	Brommalon kislota	0,9	3,1
3	Atsetondikarbon kislota	6	5
4	Limon kislota	1,2	0,8
5	Olma kislota	1,1	3,3
6	Shavel-sirka kislota	16	9

IV.1-jadvalda keltirilgan oxirgi ikki kislotalarning reaksiya davriyligiga ta'siri bir oz boshqacharoq. Chunki olma kislotada davriy tebranish murakkab ikki chastotalik bo'lib, shavel-sirka kislotada tebranish so'nib borish tartibida sodir bo'ladi (IV.8-rasm).

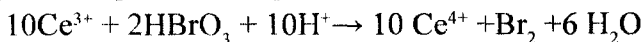
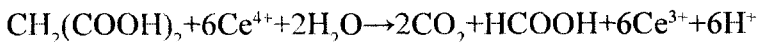


IV.7-rasm. Malon kislota ishtirokida Ce^{4+} ionlari miqdorining o'zgarishi bilan nur yutilishining tebranishi.

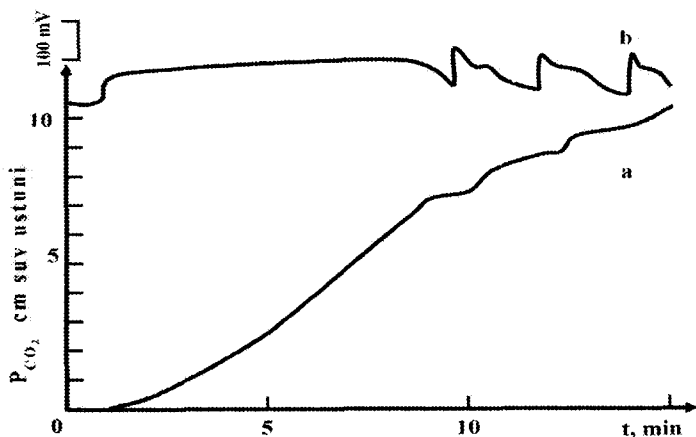


IV.8-rasm. Qaytaruvchi sifatida olma kislotasi ishlatilganda ikki chastotali tebranishning sodir bo'lishi.

BJ reaksiyasi yopiq sistemada olib borilganda avtotebranish holati boshlang'ich mahsulotlarni aralashtirish davridanoq boshlanmay, qandaydir induksion vaqtdan so'ng sodir bo'la boshlaydi. Degn ayni reaksiyaning boshlang'ich jarayonidagi oksidlanish-qaytarilish potensialini va bir vaqtda oxirgi mahsulot – CO_2 gazining ajralib chiqish tezligini o'rgangan. IV.9-rasmdan ko'rish mumkin-ki, $[\text{Ce}^{4+}]/[\text{Ce}^{3+}]$ nisbati bilan ifodalanuvchi redoks – potensialning induksiyasi, oxirgi mahsulotning katta tezlikda ajralib chiqishiga qaramay, o'zgaras bo'lib qolgan. Olingan natijadan xulosa qilib aytganda, induksiya davridagi katalizatorning oksidlangan va qaytarilgan ko'rinishi o'rtasidagi muvozanat dinamik xarakterga ega ekanligi hamda brutto-jarayonlar bir xil tezlikda sodir bo'lishi taxmin qilingan:



Amalda reaksiya tenglamasida keltirilgan erkin brom hosil bo'lishi aniqlanmagan, lekin malon kislotaning brom- va dibrom malon kislotalari kabi hosilalari hosil bo'lgan.



IV.9-rasm. Belousov-Jabotinskiy reaksiyasida bir vaqtda CO₂ gazining ajralib chiqishi va platina hamda platinashtirilgan elektrodlar orasidagi potentsiallar farqini vaqtdan bog'liqligi (25 °C dagi sistema tarkibi: 0,83 mM Ce⁴⁺, 44 mM HBrO₃, 33 mM malon kislotasi, 3N li H₂SO₄), a-ajralib chiqayotgan CO₂ gazining hajmi; b- potentsiallar ayirmasi.

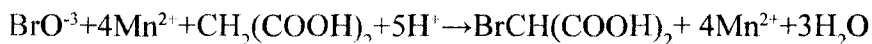
BJ reaksiyasining sodir bo'lish mexanizmi juda murakkab ekanligiga qaramay, unda sodir bo'lishi mumkin bo'lgan davriylikning kimyoviy mohiyatini sxematik ravishda quyidagicha talqin qilish mumkin: Reaksiya asosan ikki bosqichda - Ce³⁺ ni bromat bilan oksidlanishi va Ce⁴⁺ ni malon kislota bilan qaytarilishi orqali sodir bo'ladi.

Yuqoridagi reaksiya davomida hosil bo'lgan bromid ion Br boshlang'ich bosqichda Ce³⁺ ning oksidlanish reaksiyasi natijasida hosil bo'lgan ba'zi faol zarrachalar bilan ta'sirlashib, ma'lum vaqt ichida sistemadan yo'qoladi. Sistemadagi Br ionlarining miqdori oksidlanish-qaytarilish jarayonini qaysi yo'nalishda borishini belgilab beradi. Sistemada Br ionlari ko'p bo'lganda avtokatalitik oksidlanish to'liq ingibirlangan bo'ladi. Ce⁴⁺ ionlarining miqdori malon kislota tomonidan qaytarilishi natijasida eng kam miqdorgacha kamayadi, tabiiyki, Ce³⁺ ionlarining miqdori oshib boradi, Br ionlari-

ning kamayishi yana qaytadan Ce^{3+} ionlarining oksidlanishiga va Ce^{4+} ionlarining keskin ko'payishiga olib keladi. Ce^{4+} ionlarining miqdori yuqori chegarasiga yetishi bilan Br^- ionlarining soni keskin oshadi va shu tariqa jarayon qayta sodir bo'laveradi.

Yuqoridagilardan kelib chiqqan holda, BJ reaksiyasining sodir bo'lish mexanizmini shartli ravishda ikki asosiy bosqichdan iborat deb qarash mumkin:

1. Bir vaqtda brommalon kislataning hosil bo'lishi bilan bromat ta'sirida katalizatorni tez ekzotermik oksidlanishi:



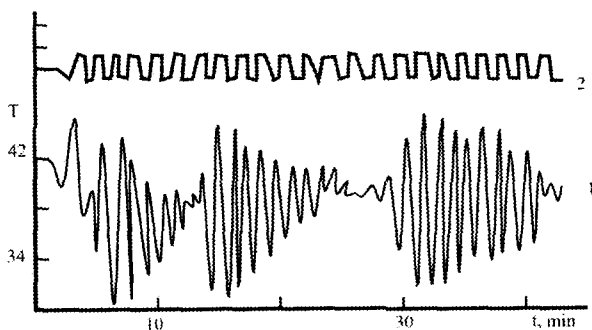
2. Katalizatorni nisbatan sekin qaytarilishi (bromatni bromid bilan reaksiyasi ham shu jumladan). Shu sababli reaksiya kinetikasini bir tomondan katalizator konsentratsiyasi bo'yicha psevdobirinchi tartibli bir bosqichli reaksiya sifatida qarash mumkin (chunki uning konsentratsiyasi boshqa komponentlar-nikiga nisbatan anchagina kichik). Psevdobirinchi tartibli reaksiya uchun effektiv reaksiya domiysi k ni kiritamiz, bunda $k = I/w$; w - sistemadagi tebranish chastotasi.

Ce^{3+} , Mn^{2+} , Ru^{2+} katalizatorlari uchun k ning qiymati haroratga bog'liqligi o'rganilgan (15-35°C). Katalizator konsentratsiyasi $5 \cdot 10^{-4}$ M, H_2SO_4 ning konsentratsiyasi 1 M, $KBrO_3$ ning konsentratsiyasi 0,1 M. Berk sistemalarda tebranish chastotasi vaqt o'tishi bilan birmuncha o'zgarishi mumkinligi uchun k ning qiymatini hisoblashda 2- va 3- tebranishlar oralig'i tanlangan.

O'rganilgan uchala katalizator uchun bir xil aktivlanish energiyasi qiymati olingan ($E_w = 67,5$ kJ/mol) effektiv aktivlanish entropiyasi ham bir xil natija bergan. Katalizator konsentratsiyasini bir tartibga o'zgartirilganda (5·10⁻³M) aktivlanish energiyasi deyarli o'zgarmagan (69,3 kJ/mol), lekin eksponensial ko'paytuvchining qiymati kamaygan, shuning uchun 25°C da $5 \cdot 10^{-4}$ M konsentratsiyali katalizator uchun $k = 5,3 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ bo'lgan.

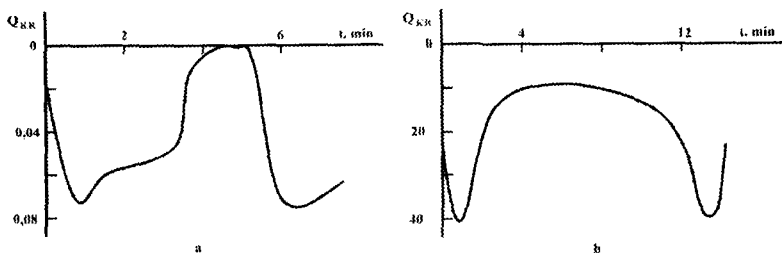
Demak, katalizatorning tabiati reaksiyaning makrokinetik qonuniyatlariga deyarli ta'sir etmas ekan. Buning sababini Marek

tushuntirib bergan. Uning fikricha, haroratdan Arrenius bog‘liqlik reagentlarning ma’lum konsentratsiyalarda va haroratning ma’lum intervallarida sodir bo‘ladi.



IV.10-rasm. Reaktorga yuborilayotgan Ce^{4+} ionlarining davriyligi natijasida (2) tebranish davriyligining vaqtga bog‘liqligi (1).

Agarda oquvchan reaktorga reagentlarni kiritish jarayonini aralashtirish haroratini yoki konsentratsiyani (masalan, Ce^{4+} ionini) davriylik qonunlariga ko‘ra boshqarilsa, reaktorda tebranish yurak urishidagi kabi bo‘lishi kuzatiladi (IV.10-rasm).

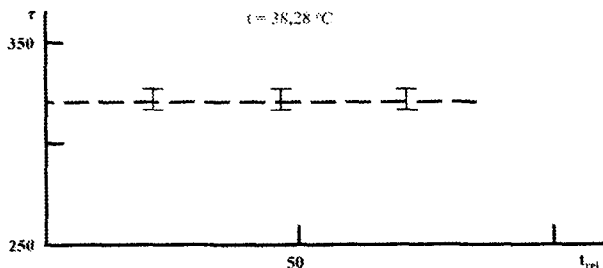


IV.11-rasm. Belousov-Jabotinskiy (a) va Xafke-Jil (b) reaksiyalarining termikligi: a - malon kislotasi 0,2 M, kaliy bromat 0,005 M, H_2SO_4 1,5 M, Ce^{3+} 0,001 M, kontakt vaqti 3,8 min; b- H_2O_2 3M, C_2H_5OH 1,4 M, Fe^{3+} 0,015 M, kontakt vaqti 13,8 min.

Kimyoviy sistemada borayotgan tebranish jarayoni haqiqatdan ham “kimyoviy” omillar ta’sirida sodir bo‘layaptimi yoki biror termokinetik jarayon natijasida borayotganligini aniqlash uchun oqimda aralashtirish bilan boradigan reaktordan olingan natijalardan foy-

dalanish mumkin. IV.11- rasmda BJ va Xafke-Jil reaksiyalarining etil spirtini vodorod peroksid bilan Fe^{3+} ishtirokida oksidlanishining termikligi keltirilgan. Natijalardan ko'rinib turibdiki, ikkala reaksiya ham davriy ravishda boradi, lekin ikkinchi reaksiyaning termikligi birinchidan ikki tartibga ko'proq. Agarda BJ reaksiyasining hajmda sodir bo'lishidagi tebranish davrini reaktordagi termik relaksatsiya bilan taqqoslanganda sezilarli farq kuzatilmaydi (IV.12-rasm). Lekin ikkinchi reaksiyada reaktor issiqlik relaksatsiyasi vaqti kritik qiymatga erishganda tebranish darrov to'xtaydi. Bu degan so'z, ikkinchi reaksiyadagi avtotebranishning sababi termokinetik xususiyatga ega deb takidlash mumkin.

Jabotinskiyning boshqa ishlarida BJ reaksiyasidagi avtotebranishga UB-nurlanishning ta'siri o'rganilgan. Reaksiya 40°C da oqimdagi reaktorda kuchli aralastirish orqali olib borilgan, tebranish potensimetrik usulda amalga oshirilgan. Reaksiyon aralashma tarkibi $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, KBrO_3 , malon, brommalon va sulfat kislotadan iborat bo'lgan. Nurlanishning to'lqin uzunligi $\lambda < 300$ nm bo'lganda UB-nurlanishning sistemaga ta'siri sezilarli ravishda bo'lib, doimiy tezlikda bromid ionlarini yuborib turgandagi kabi bo'ladi. Yopiq sistemada doimiy intensivlikdagi UB-nurlanishning ta'siri vaqt o'tishi bilan kuchayib boradi. Buning asosiy sababi nur ta'sirida bromid (Br^-) ionlarining ajralib chiqishi bo'lib, uning manbai deb brom va malon kislotalarining o'zaro ta'sirida hosil bo'ladigan brommalon kislotasi deb ko'rsatilgan.



IV.12-rasm. BJ reaksiyasida tebranish davrining reaktorni termik relaksatsiyasidan bog'liqligi. $E_w = 59,5$; 1-ajratilgan reaktor, malon kislotasi 0,4 M, kaliy bromat 0,1 M, 2N H_2SO_4 , $\text{Ce}^{4+} 5 \cdot 10^{-4}$ M, $E_a = \pm 10$ kJ/mol.

Smoyes BJ reaksiyasi uchun tarkibida qoldiq sifatida 0,05% atrofida natriy bromidli natriy bromat, qaytaruvchi malon kislota, sulfad kislota va katalizator sifatida ikki valentli temirni $\text{Fe}(\text{o-pfen})_2^{+3}$ tarkibli 1,1-fenantrolin(ortofenontrolin) tris-kompleksi ishtirokidagi reaksiyasida birinchi uchta reagentning miqdoriga bog'liq hajmiy tebranishning sodir bo'lishini kuzatgan. Reaksiya 24,9 °C da to'liq gomogenlikni saqlash maqsadida intensiv aralashtirish orqali olib borilgan. Katalizatorning miqdori $2,27 \cdot 10^{-3}$ mol/l ni tashkil etgan. Olingan natijalar quyidagi emperik bog'liqlik orqali ifodalangan:

$$T = \alpha [\text{BrO}_3^-]^{-1,6} [\text{H}_2\text{SO}_4]^{-2,7} [\text{HOOH}-\text{CH}_2-\text{COOH}]^{-0,27}$$

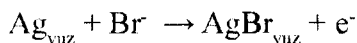
Bunda T-hajmiy tebranish davri; α - 0,22 s/(M/l).

Katalizator miqdori yuqorida o'rganilgan T ning ko'pchilik qiymatlarida reaksiyaning tebranma tartibi turg'un bo'lmaydi. Sulfad kislotasining yuqori konsentratsiyasida sistemaning tebranish rangining intensivligi kichik amplitudalardan iborat va sinusoidal ko'rinishga ega, kislotaning kichik miqdorlarida tebranish amplitudasi katta va relaksatsion xususiyatga ega bo'lgan. Aralashtirish to'xtatilgandan keyin tebranish davom etadi va uning chastotasi yuqoridagi tebranishga mos keladi.

BJ sistemadagi intensiv aralashtirish vaqtida vaqt birligi ichida hajmiy tebranish sodir bo'lib turadi, aralashtirish to'xtatilsa reaksiya davomida vaqt oraliqidagi turli fazoviy hodisalar bir, ikki va uch o'lchamli kimyoviy to'liqlar, harakatdagi spiral ko'rinishdagi kimyoviy faol to'liqlar va shu kabi tuzilmalarni hosil bo'lishi kuzatiladi. Ayni reaksiyalarda katalizator sifatida redoks-potensial 0,9 dan 1,6 gacha bo'lgan oksidlovchi – qaytaruvchi juftlikdan foydalanish yaxshi natija beradi. Umuman olganda vaqtli-fazoviy jarayonni vizual kuzatishda ferroin Fe^{2+} ning (tris-ortofenantrol kompleksi) katalizatoridan foydalanish qulayroqdir. Chunki ferroin 546 nm to'liq uzunligida qizil-olov rang hosil qiladi uning oksidlangan turi (Fe^{2+} ning tris-ortofenantrol kompleksi) esa havorangga ega.

Zaikin va Jabotinskiylar yuqorida ko'rib chiqilayotgan reaksiya davomida ikki o'lchamli tuzilmalarning hosil bo'lishini birinchi

marotaba Petri chashkasining tagidagi eritmaning yupqa qavatida kuzatganlar. Dastlab, tarkibida kaliy bromat, brommalon kislotasi va ferroitin tutgan sistemada boshlang'ich hajmiy tebranish kuzatilgan. Qizil (qaytarilgan) fonda birinchi to'liqinlanish boshlangandan so'ng ma'lum markazlardan havorang halqasimon to'liqinlar tarqala boshlagan (oksidlangan holati). To'liqinlar tomonidan egallanmagan eritma yuzasida hajmiy to'liqinlanish davom etavergan, natijada hajmiy tebranish to'xtagan. Turli markazlardan hosil bo'layotgan to'liqin chastotalari turlicha bo'lib, odatda 1 cm/min ni tashkil etgan, to'liqin tarqalish tezligi 0,01 cm/min iborat bo'lgan. Turli markazlardan hosil bo'lgan to'liqinlar o'zaro to'qnashganda ular orasida to'liqinlanish chastotasi kamroq bo'lgan va markaz tomon surilgan. Ular o'rtasida o'zaro chegara chizig'i hosil bo'lgan. Vaqt o'tishi bilan yuzaning deyarli barcha qismi yuqori chastotaga ega to'liqin tomonidan qoplangan. Reaksiya davomida kerak vaqtda sun'iy ravishda to'liqin hosil qiluvchi markazlar hosil bo'lishiga sababchi bromid ionlarining (Br⁻) oshishiga olib keladigan agentlar, masalan, nixrom simini tushirish orqali erishish mumkin. Shu kabi agent sifatida kumush elektrodan foydalanish mumkin:



Fiyeld va Noyeslar BJ reaksiyasida hosil bo'ladigan ikki o'lcamli to'liqinlarni hosil bo'lishini 25 °C da o'rganib, to'liqin tarqalish tezligi V bir minutda bir necha millimetrdan iborat ekanligini hamda to'liqin tarqalish tezligi katalizatorlar - malon va brommalon kislotalarining konsentratsiyalariga bog'liq emasligini va emperik ravishda to'liqin tarqalish tezligi konsentratsiyalar ko'paytmasi $[\text{H}^+][\text{BrO}_3^-]$ ga bog'liqligini aniqlaganlar:

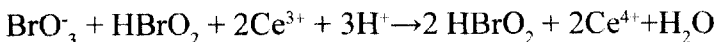
$$V = -0,832 + 27,87 [\text{H}^+]^{1/2} [\text{BrO}_3^-]^{1/2}$$

To'liqin tarqalish tezligi yuqoridagi kattaliklarga to'g'ri proporsional bog'liqligi quyidagicha ifodalangan:

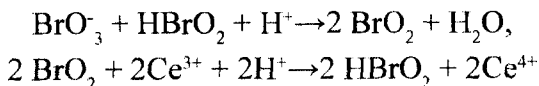
$$V \approx 24,75 [\text{H}^+]^{1/2} [\text{BrO}_3^-]^{1/2}$$

Lekin bu tenglama har doim to'g'ri natija bermagan.

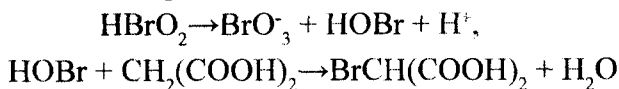
Fiyeld va Noyeslarning boshqa ishlarida gomogen fazada sodir bo'ladigan harakatlanuvchi to'liqlarning hosil bo'lish mexanizmi to'liq tushintirilgan. To'liq hosil bo'lish sohasi taxminan bromid ionlarining (Br) konsentratsiyasi 10⁻⁶ M bo'lgandagi qaytaruvchan muhitga to'g'ri kelib, bunda HBrO₂ kislotaning avtokatalitik ko'payishi asosiy jarayon hisoblanadi:



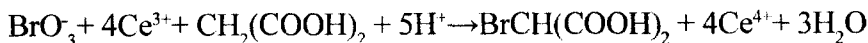
Umuman olganda yuqoridagi reaksiya, asosan quyidagi ikki bosqichli reaksiyadan iborat:



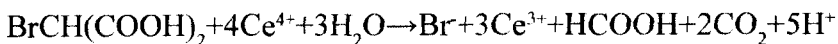
Hosil bo'lgan HBrO₂ quyidagicha sarf bo'ladi:



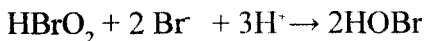
Natijada umumiy jarayonni quyidagicha ifodalash mumkin:



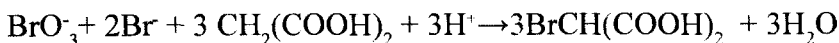
To'liqlanish sodir bo'lishi bilan mo'l miqdorda hosil bo'lgan katalizatorning oksidlangan turi brommalon kislota bilan ta'sirlashadi:

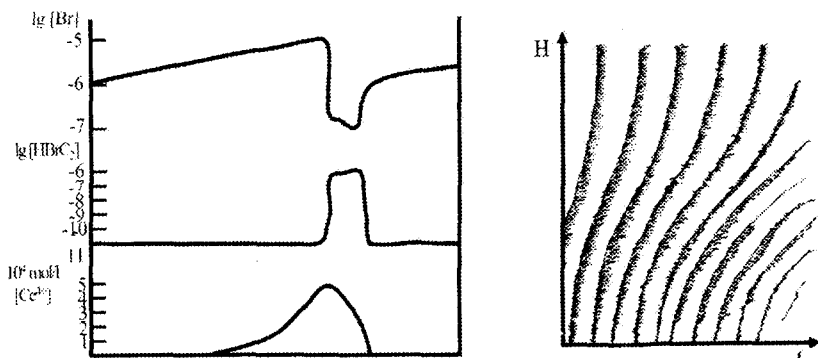


Ayni reaksiyaning tezligi yetarlicha yuqori bo'lib, hosil bo'layotgan Br⁻ HBrO₂ ning konsentratsiyasini



tenglama bo'yicha kamaytirishi avtokatalitik jarayonda hosil bo'lishidan kattaroqdir. Bir vaqtda Br⁻ ionlari BrO₃⁻ ionlari bilan limitlovchi bosqichda reaksiyaga kirishib quyidagi tenglama bo'yicha muhitdan yo'qoladi:



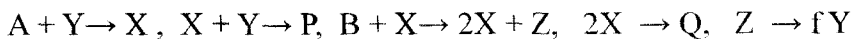


IV.13-rasm. Belousov-Jabotinskiy sistemasida reaksiyani to'liqlanishi davomida asosiy komponentlar konsentratsiyasini o'zgarishi (to'liqin chapdan o'ngga qarab o'zgaradi).

Kopell va Xovordlar BJ sistemasidagi vaqt oralig'idagi davriylikning majburiy aralashtirish bo'lmaganidagi ikki asosiy turlari tahlilini qilganlar [reagentlar -bromat, malon kislotasi, ferroin (redoks-indikator sifatida), Ce^{4+} , sulfat kislota]; a) reaksiya vertikal naychada olib borilganda gorizontallik oksidlangan sohalarni hosil bo'lishini va ularni vertikal yo'nalishda tarqalishi; b) reaksiya yupqa qavatli suyuqlikda olib borilsa konsentrik to'liqlar ("ikki o'lchamli") hosil bo'lishi kuzatilgan (IV.13-rasm). Bu kabi hodisaning sababi, ikkinchi holda, diffuzion sodir bo'ladigan hajmiy reaksiyadagi triger to'liqlarini hosil bo'lishi, birinchi holda esa sistema bo'ylab tarqalgan turli tabiatli mustaqil tebranishlar natijasida boradigan psevdoto'liqlar hosil bo'lishi mumkin. Shu sababli ikkinchi holda to'liqinning tarqalishi sistemaning xossa gradiyentiga bog'liq bo'lmaydi. Birinchi holda esa tebranish davriga ta'sir etuvchi bitta yoki bir necha gradiyentlarga (masalan, ayni sistemada Ce^{4+} , sulfat kislota yoki harorat) bog'liq bo'ladi. Hajmiy tebranish chastotasining ortishi sistema haroratining oshishi, konsentratsiya oshishi va Ce^{4+} ionlarining miqdori kamayishi sababli sodir bo'lishi takidlangan.

Xasting va Murreylar BJ reaksiyasida reagentlarning xossalari o'zgarish mexanizmini aralashma aralashtirilganda Ce^{3+} va Ce^{4+}

ionlarining konsentratsiyalarini vaqt birligi orasida tebranishi orqali tushuntirganlar. Reaksiya quyidagi sxema bo'yicha tassavur qilingan:



Bunda f – stexiometrik omil; R va Q – reaksiya mahsuloti;



Ayni model uchun kinetik tenglamalar quyidagicha ifodalanadi:

$$\dot{x} = k_1 A y - k_2 x y + k_3 B x - 2k_4 x^2,$$

$$\dot{y} = -k_1 A y - k_2 x y + f k_5 z,$$

$$\dot{z} = k_3 B x - k_5 z$$

bunda $k_1 \approx 1,34 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$, $k_2 \approx 1,6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$, $k_3 \approx 8 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$, $k_4 \approx 4 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$, $A = B = 6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, f va k_5 musbat kattaliklar.

Ayni sistemani o'rganish shuni ko'rsatdiki, bu tenglamalarning yechimi o'lchovsiz yechimga kelgan holda, oxirgi tebranish amplitudasi bilan tebranma xossaga ega bo'lib, hech bo'lmaganda bitta davriy yechimga ega bo'lishi kerak.

Malon kislota, bromat ioni, ortofosfat kislota va katalizator sifatida Mn^{2+} dan foydalanib BJ reaksiyasiga xos tebranma reaksiya Prasad tomonidan o'rganilgan. Ular tebranish davri vaqtini haroratga bog'liqligini quyidagicha ifodalaganlar:

$$t = A \exp(C/T)$$

bunda A va C lar doimiy kattaliklar; $T - K$ da ifodalangan harorat. Tebranish davri quyidagi emperik tenglamaga bo'ysunadi:

$$t_K = P \left[\frac{\alpha [\text{MnSO}_4] + \beta}{m_0 [\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}] + C_0} \right] [\text{KBrO}_3]^{-1} [\text{H}_3\text{PO}_4]^{2.5} \exp(C/T)$$

bunda P , α , β , m_0 , C_0 , C lar o'zgarmas kattaliklar. Avvalroq ko'rib chiqilgan BJ reaksiyasida katalizator sifatida Mn^{2+} ioni ishlatilganda sulfat, nitrat va ortofosfat kislotalaridan foydalanilgan.

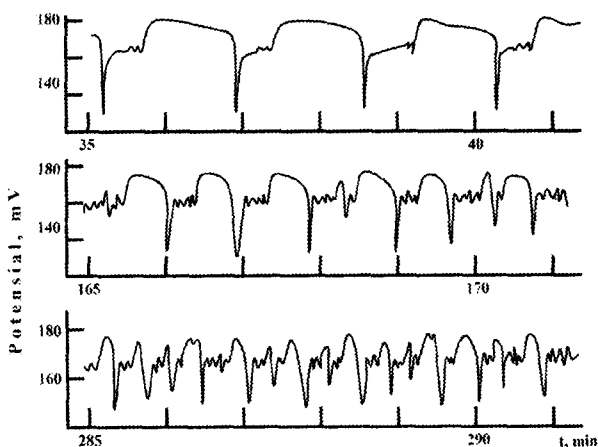
Ber-Elilar ajratilgan sistemada BJ reaksiyasi uchun qilingan hisoblashlarni amalda tekshirib ko'rganlar. Reaksiyada ishtirok etayotgan metallar katalitik ionlari va asosiy reagentlar – bromat va ma-

Ion kislotalari ajralib chiqayotgan uglerod ikki oksidi, oksidlanish faolligini kamayishi, induksion vaqt va tebranish davrlarining funksiyasi sifatida o'rganilgan. Ayni usul sodir bo'layotgan ko'pchilik jarayon mexanizmini avvaldan bashorat qilish va ba'zan miqdoriy qiymatlarini ham aytib berish mumkinligini ta'kidlaganlar.

BJ ning davriy ravishda sodir bo'ladigan reaksiyasini Smo-yes malon kislota, sulfat kislota, bromat va juda kam miqdordagi bromid va ferroin ishtirokida amalga oshirgan va reaksiyaning gomogen tebranish davri reagentlarning dastlabki konsentratsiyasiga bog'liqligini aniqlagan:

$$t = C [\text{BrO}_3^-]_0^{-1/6} [\text{H}_2\text{SO}_4]^{-2.7} [\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}]_0^{-0.27}$$

Ammo ayni tenglama bo'yicha olingan natijalar doimo bir xil bo'lmagan. Reaksiya davomida bifurkatsiyalanish hodisasi, ya'ni reaksiya statsionar holatdan tebranma holatga o'tish hodisasi sodir bo'lgan. Buning sababi turg'un bo'lmagan yakuniy sikl yoki to'liqinlanishni egarsimon nuqtadan tugunsimon nuqtaga o'tishida bo'lishi mumkin.



IV.14-rasm. BJ sistemasidagi vaqt oralg'ida nostabil nodavriy tebranishning rivojlanishi (bunda bromselektiv elektrodi potensialini vaqt funksiyasi sifatida olingan). Reaksiyon tarkib: malon kislotasi 0,3 M, bromat 0,14 M, bromid qoldig'i $3,5 \cdot 10^{-6}$ M, ferroin $1,25 \cdot 10^{-4}$ M, H_2SO_4 0,2 M, harorat 25 °C, aralashtirgich tezligi $2,5 \cdot 10^3$ marta/min, reagentlarni yuborish vaqti 4 ml/min.

Yuqorida ko‘rib chiqilgan BJ reaksiyasiga xos bo‘lgan barcha amaliy jarayonlardan kelib chiqqan holda olingan barcha natijalarni reaksiyalar davomida sodir bo‘lishi mumkin bo‘lgan barcha murakkabliklarni hisobga olgan holda ularni uch xil guruhga bo‘lish mumkin.

1. Odatda BJ reaksiyasi gomogen sharoitda sodir bo‘ladi, deb hisoblanadi. Ammo reaksiyaning borishini keskin o‘zgarishiga olib keluvchi aralashtirish, inert gazlar oqimini reaksiya muhitidan o‘tkazish kabilarni reaksiya jarayoniga ta‘siri reaksiyaga geterogen omilning ta‘siri bo‘layotganligidan dalolat beradi. Masalan, suvli muhitda $\text{pH} > 2,5$ bo‘lganda barcha sistema bilan muvozanat holatiga o‘tib ulgurmagan Ce ning hosil bo‘layotgan gidrooksidi yoki sulfatlari bo‘lishi mumkin.

2. Reaksiya davomida tebranma jarayon tartibi o‘zgarishini ajratilgan reaktorlarda reagentlar konsentratsiyalari o‘zgarishi bilan sodir bo‘ladi, deb taxmin qilish mumkin. Lekin o‘tkazilgan amaliyotlar shuni ko‘rsatdiki, reagentlar miqdorini doimiy ushlab turilganda ham vaqt birligi ichida tebranish davrining doimiyligi saqlanib qolmas ekan. Shmits va boshqalar tomonidan BJ reaksiyasini “ideal aralashtiruvchi reaktori” da $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ da olib borilgan. Sistemadagi gomogenlik sharoiti minutiga 2500 marotaba aylanuvchi magnet aralashtirgichi yordamida olib borilgan. Reaksiyaning borish tartibi reaktorga reagentlarni $0,1\text{-}10\text{ cm}^3/\text{min}$ tezlikda yuborib turish oralig‘ida o‘rganilgan. IV.14–rasmdan ko‘rinib turibdiki, tebranish xususiyatiga ko‘ra tebranishlar vaqt birligi oralig‘ida bir chastotali tebranishdan tebranish davrini bir o‘lchamda ifodalab bo‘lmaydigan murakkab ko‘rinishdagi xotik tartibdagi tebranishga o‘tadi.

3. Dastlab, organik brikmalarni davriylik bilan sodir bo‘ladigan BJ reaksiyalarini kislotali muhitda bromat-ionlari bilan katalizator sifatida Ce, Mn va ferroin kabi ionlar ishtirokida olib borish asosiy omil deb hisoblangan. Lekin ko‘pchilik di- va polifenol, bir yadroli aromatik aminlar, aminofenollar, fenolkarbon kislotalari va ularning hosilalari kabi birikmalarning oksidlanish reaksiyalarida metall katalizatorlardan foydalanish shart emasligi aniqlangan.

IV.10. Nomuvozanat jarayonlarning chiziqsiz termodinamikasi

Biz yuqorida murakkab mexanizmlar natijasida amalga oshadigan turli hodisa va reaksiyalarni o'z-o'zidan sodir bo'lishi va ularga ta'sir etuvchi va hatto ta'sir eta olmaydigan omillar haqida mukammal to'xtalib o'tgan edik. Tabiatda sodir bo'ladigan har qanday jarayonlarning borish-bormasligi, jarayon yo'nalishi, sistemada muvozanat holatining qaror topishi va boshqalarni klassik termodinamika qonunlari orqali hal etilgan va bu qonuniyatlarni o'rganishda vaqt kattaligi inobatga olinmagan. O'tgan asrimizning boshlaridan chiziqsimon bo'lmagan termodinamika qonunlaridan foydalanish rivojlana boshladi. Dastlab, nomuvozanat jarayonlarning chizikli termodinamikasi (NJCHT) rivojlandi. Ayni tushuncha qonuniyatlari jarayon muvozanat holatiga yaqin holatlarda o'z mohiyatiga ega bo'lgan. Lekin bizni amaliy jihatdan ahamiyatga ega va muvozanat holatidan uzoqdagi real kimyoviy jarayon qiziqtiradi.

Materiyani o'z-o'zidan o'zgarishi sistemani muvozanat holatidan uzoq bo'lgan holatlarida sodir bo'ladi. Shuning uchun ham bunday jarayonlarni tahlil qilish uchun NJCHT o'rniga nomuvozanat jarayonlarni chiziqsiz termodinamikasi (NJCHzT) dan foydalanish taklif qilingan. Demak, shunga asosan o'z-o'zicha sodir bo'ladigan jarayonlar uchun chiziqsiz differensial tenglamalardan foydalanish kerakligi ta'kidlangan. Shuni ta'kidlash lozimki, materiyani o'z-o'zicha sodir bo'lishini ifodalovchi chiziqsiz differensial tenglamalar, odatda, chizikli termodinamikadan farqli ravishda aniq yechimga ega bo'lmaydi. Materiyani o'z-o'zidan sodir bo'lishida doimiy ravishda o'zgarishi mumkin bo'lgan kattaliklarning turli qiymatlarida mavjud bo'ladigan turg'un (yoki turg'un bo'lmagan) statsionar holatlarning turi haqida ma'lumotga ega bo'lish muhim ahamiyatga egadir. Bunday ma'lumotlarni chiziqsimon tenglamalarni analitik yechimlariga ega bo'lmagan holda boshqacha usulda – termodinamik va chiziqsiz-dinamik (tebranish nazariyasiga va turg'unlik nazariyasiga asoslangan holda) usuldan foydalanib hal qilish mumkin.

NJCHzT da ajratilgan sistemalarda statsionar holat turg'unligining me'yori muvozanat holatidan uzoqdagi ayni statsionar holat uchun ortiqcha hosil bo'lgan entropiya P hisoblanadi. Uning qiymatini Teylor qatoriga yoyilsa

$$P = P_0 + \delta P + \delta^2 P$$

bo'ladi, bunda

$$\delta_x P = \delta^2 P$$

ortiqcha hosil bo'lgan entropiya kelib chiqadi.

Ortiqcha entropiyaning ishorasi sistema muvozanat holatidan uzoqda bo'lgandagi statsionar holatning turg'unligini ifodalaydi, ya'ni $\delta_x P > 0$ bo'lsa statsionar holat turg'un bo'ladi, $\delta_x P < 0$ da esa bu holat turg'un bo'lmaydi.

NJCHzT dan tashqari muvozanatdan yiroqdagi statsionar holatning turg'unligini Lyapunovning turg'unlik kriteriyasi asosidagi dinamikaning chiziqsizlik tushunchasi orqali tushuntirish mumkin. Ikkinchi tushunchaga ko'ra, sistemaning holati statsionar holatga nisbatan surilganroq yoki chetlangan holat tushuniladi. Agar statsionar holat turg'un bo'lsa vaqt o'tishi bilan chetlashish kamayib boradi va nihoyat sistema o'zining asosiy statsionar holatiga erishadi. Statsionar holat turg'un bo'lmasa vaqt o'tishi bilan chetlashish kuchayadi va sistema yangi turg'un statsionar holatga o'tadi. Bunday holatdan chetlashishlar kuchliroq bo'lganda, ba'zan tebranma, aniqrog'i avtotebranma holatiga ham o'tishi mumkin.

Biz avvalgi bo'limda BJ reaksiyasi asosidagi reaksiyalarning taxminiy sodir bo'lish modeli ustida to'xtalib o'tgan edik. Ayni modelga ko'ra reaksiya mexanizmi reaksiya davomida turli konsentratsiyaga ega ikki oraliq mahsulotlarning hosil bo'lishiga bog'liq bo'lib, ikkinchi tartibli erkinlik darajasiga ega bo'lishi mumkin deb taxmin qilingan. Erkinlik darajasi ikkiga teng sistemani vaqt oraliq'ida statsionar holatdan chetlashishini vaqt (ordinata o'qi) va ikki oraliq moddalar konsentratsiyalari orqali ifodalangan uch o'lchamli koordinatalardan foydalanib nuqtalar orqali ifodalangan chizma ko'rinishida tasavvur qilish mumkin. Agar ular vaqt oraliq'ida o'z-

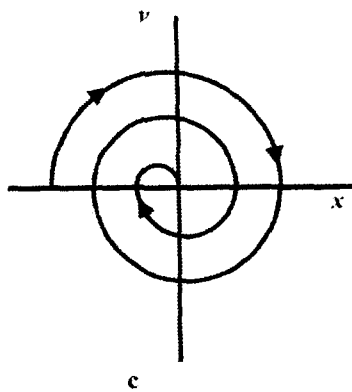
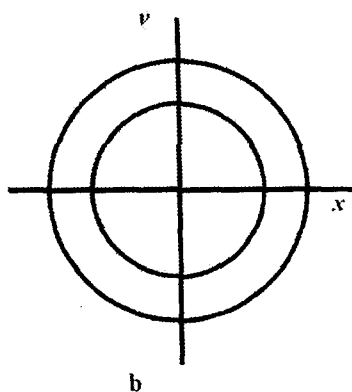
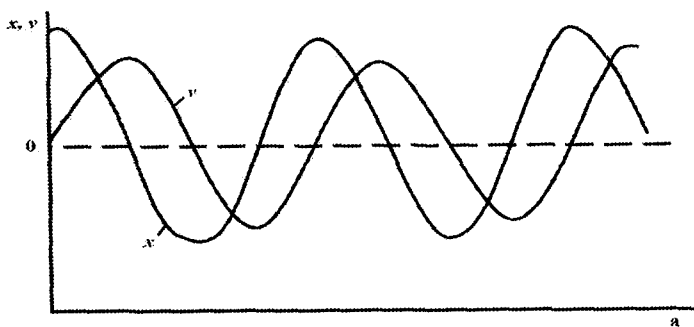
garsa holatni ifodalovchi nuqta uch o'lchamli fazoda ma'lum traektoriyani chizadi. Ayni trayektoriyani tushinishni osonlashtirish uchun uni ikki moddaning konsentratsiyasi orqali ifodalangan yuzadagi ikki o'lchamli koordinatalar orqali ifodalash mumkin. Yuzadagi bu kabi chizma *fazoviy diagramma*, yuzadagi hajmiy proyeksiya esa – *fazoviy tasvir* deb ataladi.

Statsionar holatdan, ya'ni muvozanat holatidan uzoqdagi va Chz-DT sistemasi orqali ifodalanuvchi sistema bilan fazoviy tasvir o'rtasida ma'lum darajada o'zaro o'xshashlik mavjud ekan. Ba'zi kattaliklarni hisobga olmagan holda, katta bo'lmagan chetlanishlar uchun ikki ChzDTni erkinlik darajasi ikkiga teng hollarda Teylor qatoriga yoyish mumkin. Natijada qo'zg'olishni ifodalovchi standart holatlarda oson yechimga ega ikki differensial tenglama hosil bo'ladi.

Vaqt ichida qo'zg'alish xususiyatini o'zgarishi bilan erkinlik darajasi ikkiga teng sistemaning fazoviy tasviri o'rtasidagi muvofiglikni tushuntirish uchun ideal mayatnikni ko'rib chiqamiz. Shuni ta'kidlash lozimki, mayatnikning ishlashi fizikaviy nuqtai nazardan materiyani o'z-o'zini boshqarishga hech qanday aloqasi yo'q hamda mayatnik og'ishini "qo'zg'alish" atamasiga taqqoslash ham shunchaki qiyoslash maqsadida ishlatiladi.

IV.15-rasmdan ko'rinib turibdiki, ko'rib chiqayotgan mayatnik misolimizda sistemaning fazoviy tasviri K va $K\omega$ yarim o'qli ellips ko'rinishida bo'ladi (IV.15-rasm,b). Tebranish amplitudasining turli qiymati uchun ($2K$) turli o'lchamdagi ellipslar hosil bo'ladi. Sinergetikada yopiq shakllar (doira, ellips va bosh.) ko'rinishidagi fazoviy tasvirlar chegaraviy sikl (predelniy) deb ataladi. Ellips aynan garmonik tebranishga hos bo'lgan chegaraviy siklni ifodalaydi.

Muvozanat holatidan uzoqdagi statsionar holatning turg'unligini ifodalashda termodinamik usuldan (NJChzT) yoki Lyapunovning me'yorlariga asoslangan chiziqsiz-dinamik usuldan foydalaniladi. Bu usul termodinamik usulga nisbatan soddaroq va tushunarliroq bo'lganligi sababli statsionar holatlarning turg'unligini o'rganishda aynan undan foydalaniladi.



IV.15-rasm. Ideal mayatnik misolida erkinlik darajasi ikki - x va v bo'lgan (avtotebranish) sistemada vaqt oralig'ida qo'zg'olishlarning (a) va fazoviy tasvirining ko'rinishi (parallel sikl, ellips) (b); mayatnikni so'nuvchan tebranishiga xos spiral ko'rinishidagi fazoviy tasviri (c) harakterlari o'rtasidagi o'zaro bog'liqliklarini tushuntirish.

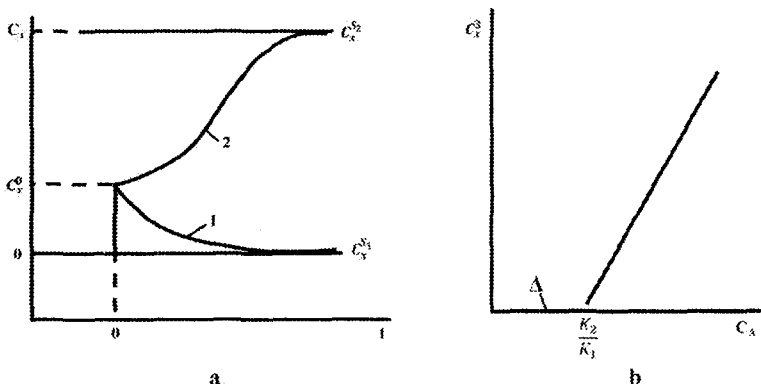
Sinergetik jarayonlarni o'rganishda matematik tushunchaga ega jarayonlarning sodir bo'lishida ularning harakat turlarini o'zgaruvchan kattaliklarga bog'liq o'zgarishini, ya'ni real sistemani harakatlanish xususiyati o'zgarishini ifodalovchi bifurkatsiya tushunchasi muhim ahamiyatga ega. Bu tushuncha sanchqi (vilka) ma'nosini bildiradi, to'liqroq aytganda bifurkatsiyalanish qonuniyatlarini bilish ma'lum fizik-kimyoviy jarayonlarni o'rganishni yengillashtiradi, aynan bifurkatsiyalanish sodir bo'lganda yangi shakldagi harakat turlari kattaliklarini avvaldan bashorat qilish imkonini beradi.

Jarayonlarning holatlarini ifodalovchi differensial tenglamalarni yechishda chiziqsiz sistemaning umumiy holati va turg'un stasionar holatlar soni hamda ularning sodir bo'lishini vaqtga bog'liqlik xususiyatini bilish kerak bo'ladi.

Stasionar holat muvozanat holatiga yaqin bo'lganda bu holatni ifodalovchi chizikli differensial tenglama bitta turg'un yechimga ega bo'ladi, ya'ni real sistema bitta stasionar holatga ega bo'ladi. Stasionar holat muvozanat holatidan chetlashgan sari jarayon chiziqsiz differensial tenglama (ChzDT) orqali ifodalanadi. Differensial tenglamalarda doimiy koeffitsiyent yoki parametrlar mavjud bo'ladi. Agar ChzDT tenglamadagi biror kattalik qiymatini oshib borishiga ko'ra va boshqa kattaliklarni doimiylikida yechilsa, oddiy sharoitda tenglama yechimi bir xil bo'ladi. Bu holda faqat tekis egri chiziq orqali ifodalangan, masalan, stasionar holatdan chetlashishni vaqtga bog'liqligi kabi miqdoriy ko'rsatgichlar o'zgarishini ko'rish mumkin. Bu kabi chetlashishlar dastlabki vaqt oralig'ida yoki tashqaridan ta'sir etadigan biror kuch natijasida sodir bo'lishi mumkin. Lekin ma'lum sharoitda ba'zi ChzDT da o'zgaruvchan kattaliklar ta'sirida sodir bo'ladigan kritik kattaliklar, aniqroq qilib aytganda bifurkatsiyalanish nuqtasiga yetganda yechimning tarmoqlanishi sodir bo'lib, yechim keskin holda sifat jihatidan boshqa ko'rinishga ega bo'lib qoladi.

Kattaliklar qiymati kritik holatdan past hollarda sistema turg'un stasionar bo'ladi, kritik holatdan yuqori hollarda esa turg'un bo'lmaydi. Kattaliklarni kritik holat yaqinida ozgina o'zgarishi sistemaning holatini keskin o'zgarishiga, ya'ni ChzDT yechimining o'zgarishiga sabab bo'ladi.

Yuqorida qayd etilganlardan ko'rinib turibdiki (IV.16-rasm, a va b), oxirgi tengliklarning yechimiga ko'ra SA kichik miqdorda o'zgariganda bifurkatsiyalanish nuqtasida keskin o'zgarish sodir bo'ladi. $cA = k_f/k_l$ bo'lganda ikkala bog'liqlik sifat jihatidan bir-biridan tubdan farq qiladi. Bifurkatsiyalanish nuqtasida cx ni vaqtga bog'liqligi tarmoqlana boshlaydi, bitta sistema ikki yo'l bilan boradi.



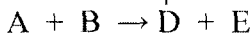
IV.16-rasm. (II.11) kimyoviy reaksiyada bifurkatsiyalanish: a - eA ning kki konsentratsiyasiga mos keladigan grafik; 1 - $c_A k_2/k_1$; 2- $c_A k_2/k_1$; b - $c_A = k_2/k_1$ bo'lgandagi bifurkatsiyalanish ($c_X - t$ vaqt oralig'ida oraliq X moddaning konsentratsiyasi), C_X^{S1} va C_X^{S2} lar oraliq X moddasining ikki statsionar konsentratsiyasi.

Shuni ta'kidlash lozimki, ayni misolimizda o'z-o'zini boshqarish holati mavjud emas. Buni keltirishdan maqsad ayni kimyoviy reaksiyani talqin qilishda ChzDT dan foydalanish mumkinligini ko'rsatishdan iborat edi. Ko'pincha bifurkatsiyalanish nuqtasidan so'ng o'z-o'zini boshqarish sodir bo'ladi.

Bifurkatsiyalanish muvozanat holatidan uzoqda bo'lgan statsionar holatlarni ChzDT yechimi orqali aniqlashda o'zgaruvchan kattaliklarning boshlang'ich qiymatlarini aniqlash katta ahamiyatga ega. ChzDT sistemasidagi tenglamalarni aniqlashdan asosiy maqsad sistema harakatini ko'rsatuvchi noturg'un nuqtani topishdan iboratdir.

Shuni aytib o'tish lozimki, BJ ning tebranma reaksiyasining bosqichlari sodir bo'lish mexanizmi chuqur o'rganilgan emas. Ammo bu reaksiyaning asosiy mohiyatini reaksiya davomida tebranish hodisasining sodir bo'lishini to'rtta oraliq, bryusselyator modeli deb atalgan bosqichlar modeli orqali tushintirish mumkin:

1. $A \rightarrow X_1$
2. $2X_1 + X_2 \rightarrow 3X_1$
3. $B + X_1 \rightarrow X_2 + D$
4. $X_1 \rightarrow E$

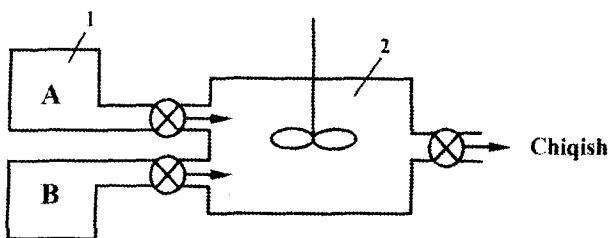


Bunda A va B - dastlabki moddalar; D va E – reaksiya mahsulotlari; X_1 va X_2 - oraliq mahsulotlar. Reaksiyada tebranma jarayonning o‘z-o‘zicha sodir bo‘lish elementlarini namoyon bo‘lishi uchun, reaksiyaning bo‘lmaganda bitta bosqichi avtokatalitik bo‘lishi shart. Biz ko‘rib chiqayotgan modelda 2- bosqich avtokatalitik ravishda sodir bo‘ladi.

Reaksiya davomida muvozanat holatidan uzoqdagi statsionar holatni saqlash uchun dastlabki moddalar konsentratsiyasini doimiy ushlab turish kerak. Bu degan so‘z bryusselyator modeliga ko‘ra reaksiya ochiq sistemada doimiy ravishda aralastirib turiladigan reaktorda olib boriladi (IV.17-rasm). Sodir bo‘layotgan reaksiya bosqichlarining barchasi bir tomonlama boradigan reaksiyalar bo‘lib, quyidagi shartlarga to‘g‘ri kelishi kerak:

1) barcha reaksiya tezlik doimiylari bir-biridan kam farqlanishi kerak;

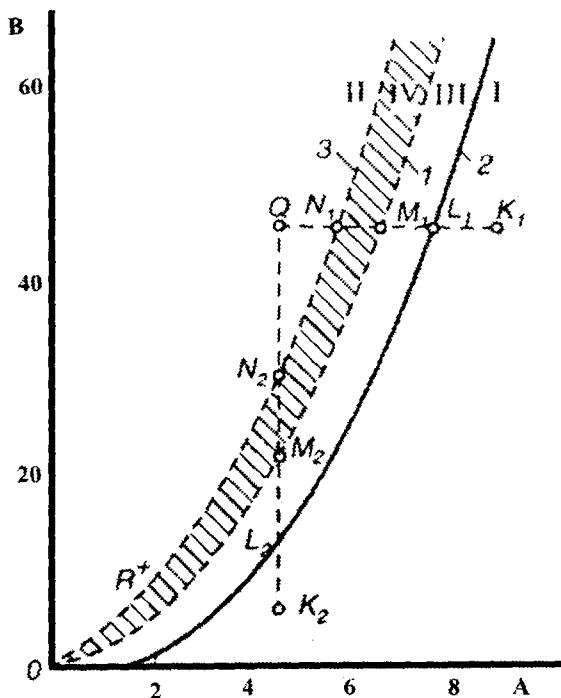
2) statsionar holat muvozanat holatidan yetarli darajada uzoqda bo‘lishi kerak.



IV.17-rasm. BJ reaksiyasini ochiq sistemada olib borish (bryusselyator modeli).

Sistemada statsionar holat sodir bo‘lmaguncha oraliq moddalar konsentratsiyalari o‘zgaruvchan kattalik sifatida bo‘ladi. Demak, statsionar holat sodir bo‘lgandan keyin ular, dastlabki moddalar funksiyasi bo‘lganligi sababli o‘zgarmas kattaliklarga aylanadi. Dastlabki moddalar konsentratsiyalarini doimiy ushlab turish uchun reagentlar rezervuardan ma’lum tezlikda tinimsiz yuborib turiladi.

Bryusselyator uchun taklif qilingan xarakteristik tenglamalardan birining yechimini topish A va B dastlabki moddalarning doimiy saqlab turilgan konsentratsiyalariga bog'liq ekan. A va B moddalarning konsentratsiyalariga bog'liq holda A-B koordinatalari bo'yicha olingan chizma yuzasi to'rtta sohaga bo'linadi (IV.18-rasm). 1-uzuqli egri (uning tenglamasi $B = A^2 + 1$) sistemani turg'un va noturg'un statsionar holatlarga bo'ladi; 2- egri [uning tenglamasi $B = (A - 1)^2$] turg'un tugun (I) va fokus (III) sohalarini bir biridan ajratib turadi; 3-egri (uning tenglamasi $B = (A + 1)^2$) noturg'un (II) va fokus (II) sohalarini ajratib turadi.



IV.18-rasm. Bryusselyator modelida dastlabki A va B moddalarning berilgan doimiy konsentratsiyalarida statsionar holatni turli ko'rinishiga mos keladigan sohalar: I-turg'un tugun; II- noturg'un tugun; III-turg'un fokus; II- noturg'un fokus.

IV.18-rasmdagi QK_1 gorizontal chiziq, agarda dastlabki B modaning konsentratsiyasini doimiyligida fikran tassavvur qilinayotgan bryusselyator modelidagi berilgan AB dastlabki modda konsentratsiyasi oshirilsa N_1, M_1, L_1 nuqtalarida ketma-ket noturg'un tugunlar holatidan noturg'un fokus holatiga o'tadi. Shunga o'xshash OK_2 to'g'ri chizig'i C_A ning doimiy qiymati va C_B ning kamayib boruvchi qiymatlarida sistemaning fazoviy tasviri N_2, M_2, L_2 nuqtalarda yuqoridagi tartibda o'zgaradi.

Bryuselyator modelidan shuni ko'rish mumkinki, II holatda (II yuza) BJ reaksiya uchun turg'un tebranma holatni kuzatish mumkin.

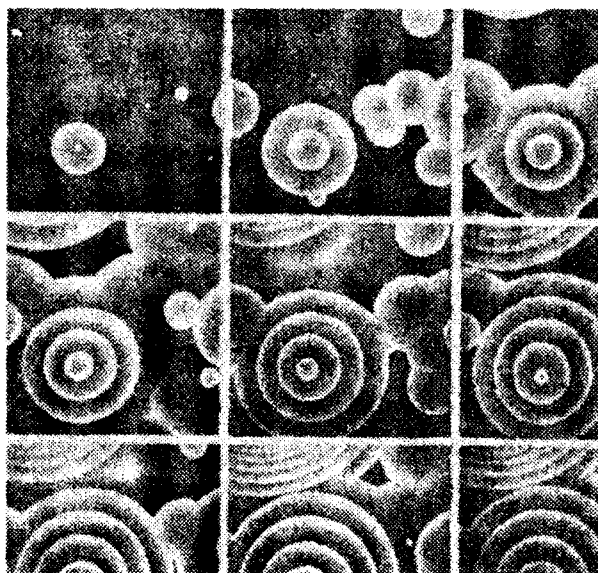
Endi avtoto'lqinlanish rejimi haqida to'xtalib o'tamiz.

BJ reaksiyasidagi avtoto'lqinlanish fazoviy vaqt birligida sodir bo'ladigan o'z-o'zini boshqaruvchi jarayonlarga yaqqol misol bo'la oladi. Bu kabi jarayonlarning borish holatlari turlicha bo'lishi bilan birga, ularning turg'unligi va hosil bo'layotgan tuzilmalarning qaytaruvchanligi qiziq holatdir.

Turli turdagi avtoto'lqinlanishlarning murakkab biologik sistemalarning faoliyatidagi ahamiyati juda katta. Masalan, hayajonning nerv tolalari va neyron tarmoqlari bo'ylab tarqalishi, yurak mushaklarining qisqarish mexanizmi, mayda qon tomirlarda qon oqish jarayonini sodir bo'lishi, ichki hujayralar harakatchanligi va boshqalar. Shu bilan birga ayni hodisani biz yuqorida to'xtalib o'tgan geterogen kataliz reaksiyalarida, issiqlik ishlab chiqaruvchi elementlar yordamida qaynash jarayonida va qattiq holdagi fizik muhitlarda kuzatilgan.

Yakka to'lqin holatining o'zgarishi, yakka yuguruvchi impuls-lar, yuguruvchi impulslarning davriy ketma-ketligi, yetakchi markazlar, spiralsimon to'lqinlar va burama halqalar avtoto'lqinlanish rejimining asosiy turlaridir.

To'lqin holatining o'zgarishiga misol qilib statsionar yuza yonishini olishimiz mumkin. To'lqin holatining o'zgarishidan yuguruvchi impulsning farqi muhitning holati undan oldin va undan keyin bir xil bo'ladi. Bu holda davriy ta'sir etuvchi manba'lar yuguruvchi impuls-lar ketma-ketligini ta'minlab beradi. Avtoto'lqinlanishning lokal manbai- yetakchi markazlar hisoblanadi (IV.19-rasm).

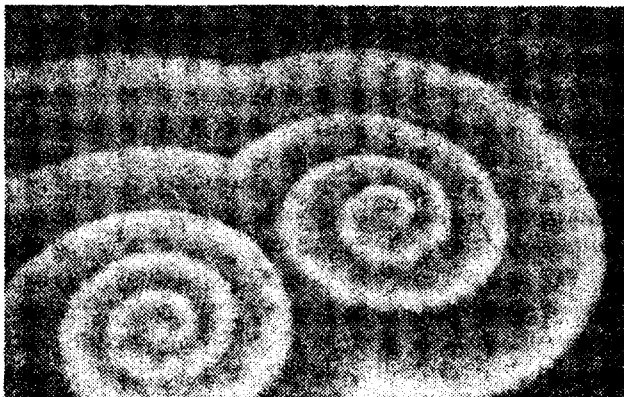


IV.19-rasm. BJ reaksiyasi muhitida sodir bo'ladigan yetakchi markaz (kadrlar o'rtasidagi interval – 30 s).

Yassi to'liqin chegarasining (frontining) uzilishi natijasida IV.20-rasmda tasvirlangan buraluvchan spiral ko'rinishidagi to'liqlar hosil bo'ladi. Spiral ko'rinishdagi to'liqlarning alohida tomonlari shundan iboratki, ularning tuzilishlari va aylanish chastotalari aniq holda muhit kattaliklariga bog'liq bo'lib, boshlang'ich sharoitga bog'liq emas.

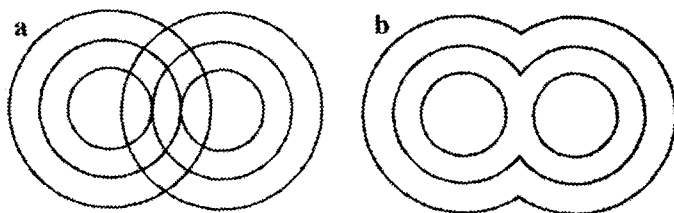
Uch o'lchamli muhitda spiral to'liqlanish o'qi buralib dastlabki uchi bilan bog'lanishi va buraluvchan halqa hosil qilishi mumkin.

Qo'zg'oluvchan muhitdagi to'liqlar tubdan chiziqli to'liqlardan, soliton turidagi yechimlardan farq qiladi. Agar muhit chiziqli tenglama orqali ifodalansa, unda tarqalayotgan to'liqin uchun superholat prinsipi to'g'ri keladi: ikki to'liqin bir-biri bilan to'qnashganda ularning amplitudalarini oddiy moslashishi va interferensiya hodisasi sodir bo'ladi. Chiziqsimon bo'lmagan muhit uchun superholat prinsipi buziladi – to'liqlar o'zaro ta'sirlasha boshlaydi.



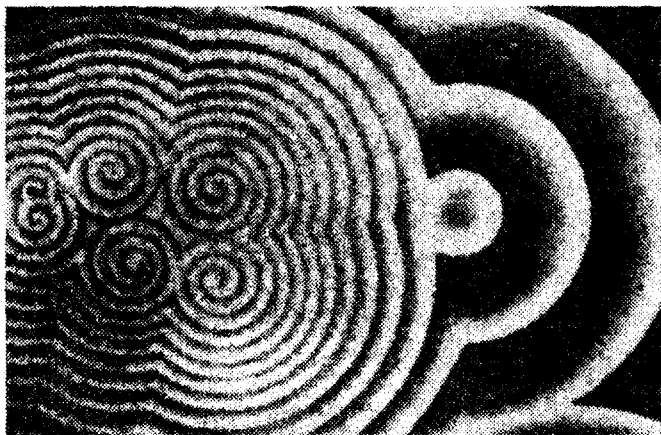
IV.20-rasm. BJ reaksiyasi muhitidagi spiral to'liqlar.

Lekin bunday ta'sirlanish turi har-xil bo'lishi mumkin. Izlanishlar davomida yakkaleshgan to'liqlar (solitonlarning) o'chmaydigan va tashqaridan energiya berilmagan o'zgarmas nochiziqsimon muhitda o'rganilgan. Ikki solitonlarning o'zaro to'qnashishi natijasida superholat prinsipi bajarilmaydi, lekin to'qnashuvdan so'ng to'liqlar dastlabki holatiga qaytadi va dastlaki yo'nalish bo'yicha dastlabki tezlik bilan harakat qilaveradi. Bundan farqli ravishda, ikki yassi to'liqlarni qo'zg'olgan nomuvozanat muhitda bir-birlarini to'liq so'ndirish holati (anniglyatsiya) sodir bo'ladi. IV.21-rasm da o'zaro taqqoslash maqsalida chiziqli muhitdagi (interferensiya) va qo'zg'olgan sistemadagi (anniglyatsiya) ikki manba'dan chiqqan to'liqlarning o'zaro ta'sirlanish sxemasi berilgan.



IV.21-rasm. Chiziqli tenglamalar (a) va qo'zg'olgan muhit (b) orqali ifodalangan ikki manba'dan chiqayotgan to'liqlar tasviri.

Anniglyatsiya – to‘lqinlar to‘qnashgandagi sinxronlanish, ya’ni tez davriy ravishda hosil bo‘layotgan avtoto‘lqinlarni kichik chas-totali manba’larni yopib ketishidir. IV.22-rasmda qanday qilib reverberatorlar BJ reaksiyasi muhitida boshqaruvchi markazlarni yo‘qotayotganligining chizmasi keltirilgan. IV.22-rasmda esa aynan BJ reaksiyasi davomida hosil bo‘ladigan anniglyatsiya jarayonining foto-tasviri berilgan.



IV.22-rasm. Reverberatorlar tomonidan boshlovchi markazlarning yo‘qotilishi.

IV.11. Fraktallar

Odatda, hayotimizdagi tuzilmalarga oddiy ko‘z bilan qarasaq ularning tabiatdagi tuzilishi chiziqsimon, doira, konussimon, ko‘pqirrali tuzilma, yuza, kvadrat yuza va ularning kombinatsiyasidan iborat oddiy shakllardan iborat. Ammo tabiatdagi sistemalar shunday murakkab va tartibsizki ularni mavjud usullar orqali modellash mumkin emas. Masalan, qanday qilib tog‘ tizmalarini yoki daraxt ildizlarini tuzilishini modelini tuzish yoinki o‘simlik va jonli organizmlarni tashkil qiladigan konfiguratsiyalar turlarini tushunti-

rish, organizmda qon aylanish tizimini va uni tananing har bir nuqtasiga yetib borishi tizimini tushuntirish qanday murakkab jarayon ekanligini ko'z oldimizga keltirishimiz mumkin.

Ayni muammolarni hal qilishda fraktallar va matematik tartibsizlik tushunchalaridan foydalanish mumkin. Biz yuqorida qayd etgan geometrik shakllarning yuzasi va hajmlarini oddiy 1,2,3... butun sonlar orqali ifodalash mumkin. Lekin tabiatdagi ba'zi bir xil tizimga ega bo'lmagan murakkab tuzilmalarni kasr sonlar orqali ifodalangan o'lchamlar, ya'ni fraktallar orqali ifodalash mumkin. Fraktal so'zi lotincha bo'lib (fractus) – darz ketgan degan ma'noni bildiradi.

Fraktal o'lchovi orqali me'yorlashtirilgan xossani ifodalash uchun "fraktal yoki fraktal obyekt" kabi iboralardan foydalaniladi. Fraktal deb qandaydir darajada "bir-biriga o'xshash"likga ega tuzilmalarga aytiladi. Fraktallarning bir-biriga o'xshashligi turli darajada sodir bo'lishi mumkin, ya'ni o'zaro o'xshashlik darajasi bir biridan katta–kichikligi bilan farq qilishi mumkin (yoki g'aroyib attraktor nostatsionar jarayonlarda ma'lum vaqt oralig'ida o'z holatini o'zgartirishi mumkin).

Odatda tabiatda uchraydigan fraktallarga polimer molekullari va klasterlarning tuzilishi, g'ovaksimon jismlar tuzilishi, fazoda yulduzlarning joylashishi, bulutlar shakli, qirg'oqlar tuzilishi, odam va jon-zotlar qon tomirlarining tuzilishi va boshqalar misol bo'ladi. Shular bilan birga fraktallik xossasiga nomuvozanat fazoviy o'tishlar ham kiradi, masalan, moddalarni bug' fazadan kristallanishi yoki metallarni eritmalardan dendritlar ko'rinishida elektrokimyoviy ajratish, g'ovaksimon muhitda suyuqliklarning harakati, suyuqliklarni ayni muhitdan boshqa suyuqlik yordamida siqib chiqarish, aerosol va gidrozollarni agregatlanishi, metallar chirishi va shu kabilar kiradi.

Bir xil tuzilishga ega bo'lmagan sistemalarda va tartibsiz muhitda egiluvchan to'liqinni tarqalishini ma'lum geometrik shakl orqali tushuntirib bo'lmaydi, lekin bu holni fraktallar tushunchasi orqali ifodalash mumkin. Kristall panjaradan iborat oddiy sistemalarda egiluvchan to'liqinning tarqalishini fotonlar sifatida ko'rilsa, fraktal muhitda uning o'lchovi sifatida fraktonlar tushunchasi kiritilgan.

Fraktal o'lchov birligi fraktalni miqdoriy jihatdan ifodalovchi muhim kattalik hisoblanadi. Fraktalni ifodalovchi boshqa xossalari bilan bir qatorda fraktal o'lchov birligini bilish ma'lum amaliyotlarni bajarmay hisoblashlar orqali fraktal haqida ma'lumot olish mumkin bo'ladi.

Fraktallar tuzilishini o'rganishda o'zaro o'xshashlik iborasidan foydalaniladi. Agarda to'g'ri chiziqni N ta bir xil bo'laklarga bo'lib chiqsak, u holda chiziqning har bir bo'lagini chiziqning umumiy o'lchamini $1/r$ marotaba kichiklashtirilgan bog'langan. Agar kvadratning yuzasi dastlabki kvadratdan $1/r^2$ marotaba kichik bo'lgan N ta bir xil kvadratchalarga bo'lsak, N va r o'zaro $Nr^2 = 1$ tenglik orqali bog'lanadi. Agarda kubni dastlabki hajmidan $1/r^3$ marotaba kichik N ta bir xil kublarga bo'lsak, N va r $Nr^3 = 1$ tenglik orqali bog'lanadi. Shuni qayd etib o'tish lozimki, d obyektining o'lchami, bir o'lchamli kesma, ikki o'lchamli kvadrat yoki uch o'lchamli kubdan iborat bo'lishidan qat'iy nazar, Nr ko'paytmasidagi r ni d in chi darajasiga ko'tarilgan qiymati sifatida qarash mumkin, ya'ni

$$Nr^d = 1$$

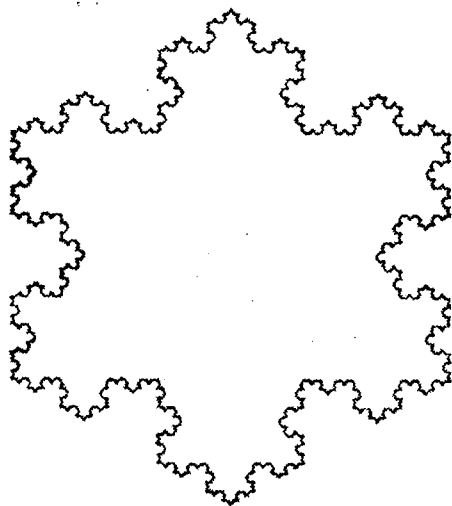
bo'ladi va bo'laklar butun sonlar orqali ifodalanadi. O'rganilayotgan tuzilma bo'laklari o'lchami yuqoridagi tenglikda kasr sonlar orqali ifodalanishi mumkinmi degan, ya'ni tuzilma bo'laklari o'zaro kesishmagan holda N ta turli d o'lchamli bo'laklardan iborat bo'lishi mumkinmi degan savol tug'iladi. Haqiqatdan ham shunday bo'lishi mumkin ekan va ular o'zaro o'xshash fraktallar deb ataladi. d -kattaligi fraktal o'lchovi yoki o'xshashlik o'lchovi deb ataladi. d ning qiymati quyidagi logarifmik tenglik orqali ifodalanadi: $d = \frac{\log N}{\log 1/r}$

Logarifmni birdan farqlangan har qanday musbat asos orqali olish mumkin, masalan, 10 asosi bo'yicha yoki $e \approx 2.7183$ asosi bo'yicha.

Fraktallarning sodir bo'lishiga misollardan biri Koxning qor parchasidir. Kox tomonidan 1904-yilda o'ylab topilgan qor parchasining qirralari o'lchami $d \approx 1,2618$ bo'lgan uchta fraktaldan iborat egrilardan iborat (23-rasm). Qor parchasi qirralarining bir

tomoni bir xil holatda teng tomonli uchburchakdan tashkil topadi. Agar uchburchak tomonlari K_0 boshlang'ich kesmadan iborat bo'lsa va uchburchakning bir tomonini olib tashlab har tomoniga bittadan kesma ulasak K_1 shakl hosil bo'ladi va bu amalni rasmda ko'rsatilganidek ketma ket n marotaba qaytarsak n qadamli K_n shakli hosil bo'ladi. Natijada K egrisi kelib chiqadi. Agar K ning uch marotaba kichiklashtirilgan nusxasini olsak ($r = 1/3$), K egrisi $N=4$ bo'lgan xuddi shunday nusxalardan iborat shakl hosil bo'ladi. Demak, o'zaro o'xshashlik munosabati, N va r ning tegishli qiymati uchun bajariladi. fraktal o'lchami esa quyidagicha bo'ladi: $D = \log(4) / \log(3) \approx 1,2618$.

Kox qor parchasining yana bir ahamiyatli tomoni uning cheksiz uzunligidadir. Ayni shu tushuncha *Kox teoremasi* deb ataladi: Koxning qor parchasi chegarasi cheksiz uzunlikka egadir.



IV.23-rasm. Kox qor parchasi

Ayni teoremani quyidagicha talqin qilish mumkin. O'zaro bog'lanish natijasida hosil bo'lgan uchta K bir xil fraktallarning har biri cheksiz uzunlikka ega bo'lishini aytish kifoyadir. Agar boshlang'ich bo'lak bir xil K_0 uzunlikka ega deylik, u holda K_1 $4/3$ ga, K_2

egrisining uzunligi esa $4^{2/3^2}$ ga teng bo'ladi. Shu tariqa davom ettirish natijasida n – qadamdan so'ng Kn egrisi uchun $4^n/3^n$ uzunlikka ega bo'ladi. Demak, cheksiz K egrising uzunligi quyidagiga teng bo'ladi: $\lim_{(n \rightarrow \infty)} 4^n/3^n = \infty$

Bir xillikka ega fraktallarga yana bir misol sifatida Serpinskiy gilamini ko'rib chiqamiz. Ayni model polyak matematigi Vatslav Serpinskiy tomonidan 1915 yida o'ylab topilgan. Bunga ko'ra, dastlabki tuzilma S_0 – o'zi egallab turgan sohada teng tomonli uchburchakdan iborat. S_0 tuzilmani to'rtta shu kabi kichikroq uchburchaklarga bo'lamiz va ularni bir–biri bilan birlashtirib, o'rtasidagidan rangni olib tashlaymiz, natijada uchta dastlabki shakllarning o'zaro bog'lanishidan iborat yangi shakl hosil bo'ladi. Bu shaklni S_1 deb ataymiz shu kabi shakllardan uchtasini rasmda ko'rsatilgani kabi o'zaro bog'laymiz, natijada yangi S_2 shakl hosil bo'ladi. Bu jarayonni n marotaba qaytarsak S_n shakllar majmuasidan iborat S gilamini hosil qiladi.

Hosil bo'lgan tuzilmadan ko'rinib turibdiki, keyingisi birinchisidan ikki barobar kichiklashgan umuman bir biri bilan kesishmaydigan $N = 3$ ta shakllar nusxasidan iborat bo'ladi. Bu shaklning hosil bo'lish o'xshashlik koeffitsiyenti gorizontaal bo'yicha ham, vertikal bo'yicha ham $r = 1/2$ ga teng. Demak, S quyidagi o'lchamga ega o'zaro o'xshash fraktaldir:

$$D = \log(3)/ \log(2) \approx 1,5850.$$

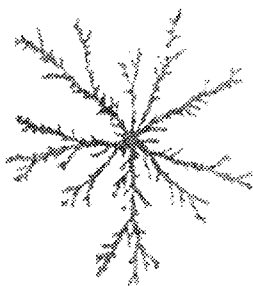
Amaliy jihatdan fraktallarning mohiyatini tushintirish uchun mukammalroq ravishda bir qator fizik-kimyoviy jarayonlar natijasida sodir bo'ladigan misollar ustida to'xtalib o'tamiz. G'ovak muhitda bir suyuqlikni ikkinchi suyuqlik yordamida siqib chiqarishda fraktallarni hosil bo'lishini kuzatish mumkin. Bu holda suyuqliklarning qovushqoqliklari va sirt tarangliklarini bir birlariga nisbatan turlicha bo'lishi sababli ular o'rtasidagi chegarada ikkinchi suyuqlik turli qiymatlardan iborat "qovushqoq barmoqchalar" kabi shakllar ko'rinishida siqib chiqariladi. Masalan, maxsus katakchada suv bilan skleroglyutan aralashmasini suv bilan siqib chiqarilganda o'lchami $d=1,7$ bo'lgan fraktal tuzilma hosil bo'ladi (IV.24-rasm).

Keltirilgan hodisaning amaliy ahamiyatini yerning g'ovaksimon qa'riga yer osti suvining o'rniga turli zaharli chiqindilarni bosim ostida yuborishda ko'rish mumkin. Agarda ikkala suyuqlik qovushqoqligi bir-birlariga yaqin bo'lsa, lekin o'zaro chegara tarangligi yuqori bo'lsa, ular o'rtasidagi chegara sfera ko'rinishiga yaqin bo'ladi. G'ovaksimon muhitda (tuproqda) ikkinchi suyuqlikni tarqalish sohasi (V_2) radiusi R ga teng sfera hajmi (V_0) ga yaqin bo'ladi:

$$V_2 = V_0 = \frac{4}{3} \pi R_0^3; R_0 = \left(\frac{4}{3} \pi\right)^{1/3} V_0^{1/3}; d = 3.$$

Agar siqib chiqarilayotgan birinchi suyuqlikning qovushqoqligi siqib chiqarayotgan ikkinchi suyuqlikning qovushqoqligidan yetarlicha kichik bo'lsa va chegara tarangligi kam bo'lsa g'ovaksimon muhitda ular o'rtasidagi chegara qovushqoq barmoqchalar ko'rinishidagi fraktallarga ega bo'ladi hamda ikkinchi suyuqlikni qovaksimon muhitda tarqalish sohasi nisbatan kattalashadi:

$R_2 = V_2^{1/d}$; $2 < d < 3$; shuning uchun $R_2 > R_0$ bo'ladi.

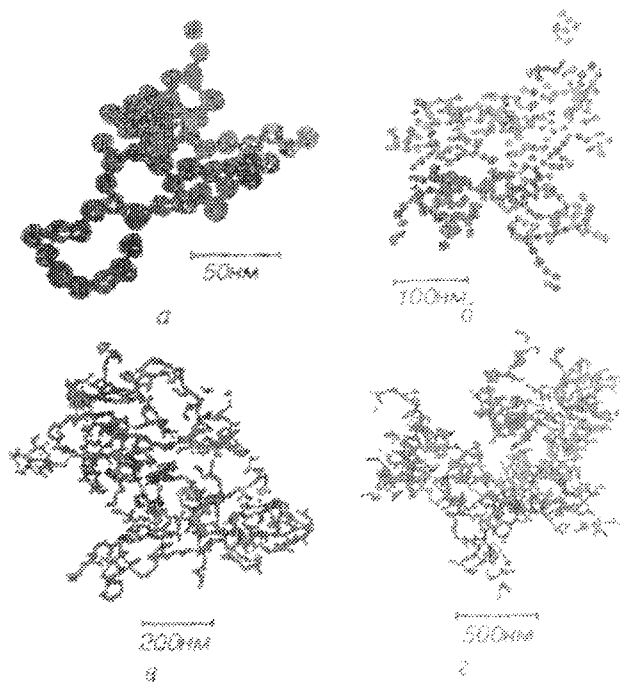


IV.24-rasm. Bir suyuqlikni (suv) ikkinchi suyuqlik orqali (skleroglyutanni suv bilan aralashmasi) siqib chiqarishda hosil bo'ladigan fraktal modeli.

Metallurgiya sohasida metallarda yoriqlarning hosil bo'lishi natijasida ularning yemirilishi va turli kuchlar ta'sirida bu jarayon yoyilishini hozirgi kunda fraktal tuzilishning o'sishi sifatida qaralmoqda. Bunda yoriq yuzasini (S) namuna o'lchami (R) ga bog'liqligi quyidagichadir: $S \approx R^d$

Bunda d 2 dan katta bo'lgan fraktal o'lchami. Bundan shunday xulosa kelib chiqadiki, namuna yuzasida hosil bo'lgan yoriqni o'sib borishini fraktal tuzilma sifatida qaraladi. Oddiy geometrik tuzilma uchun $d=2$ bo'ladi va biror zararlangan mahsulotdan foydalanilayotganda unga qancha miqdorda kuch qo'yish qiymatini hisoblab topish mumkin.

Oltin kolloididagi agregatlarning hosil bo'lishi fraktallanish hodisasiga misol bo'ladi. IV.25-rasmda oltin klasterlarini elektron mikroskop yordamida bir biridan 2, 5 va 10 barobar kattalashtirib olingan suratlari keltirilgan. Rasmdan ko'rinib turibdiki, klasterlar bir biriga o'xshash shakllardan iborat. Hisoblashlar natijasida ayni klasterlarning fraktal o'lchovi $d = 1,7$ ga teng ekanligi aniqlangan.



IV.25-rasm. Oltin klasterlarini elektron mikroskop yordamida bir biridan 2, 4 va 10 barobar kattalashtirib olingan suratlari

Qattiq jismning notekis yuzasiga (S) adsorбилangan moddaning monoqavati ham fraktal tuzilmalar qatoriga kiradi. Molekulalar o'lichamining kamayishi bilan, ya'ni o'lchash masshtabining kamayishi bilan (ularni radiusi r ga teng sfera ko'rinishiga ega deb faraz qilinadi), S yuzaning qiymati oshib boradi. S ning r ga bog'liqligini quyidagicha ifodalash mumkin:

$$S = A r^{2-d} \quad (3 > d > 2 \quad \text{va} \quad 2 - d < 0)$$

Bunda A – o'zgarmas koeffitsiyent. Agar qattiq modda yuzasi adsorbsiya vaqtida oddiy geometrik qonuniyatlarga bo'ysunganda adsorbsiya, keltirilgan munosabatdan ko'rinib turganidek, adsorbsion molekulalar o'lchamiga bog'liq bo'lmasdi. Haqiqatdan ham $d=2$ bo'lganda $S = A r^{2-2} = A = \text{const}$ bo'ladi.

Bob yuzasidan savol va topshiriqlar

1. Nomuvozanat jarayonlar termodinamikasi qanday postulatlar-ga asoslangan?
2. Entropiyaning hosil bo'lish tezligi tushunchasining ma'nosi qanday?
3. Oqim deganda nimani tushunasiz?
4. Umumlashgan kuchlarning ma'nosini aytib bering.
5. Onzagerning o'zarolik munosabatini tushuntiring.
6. Kompensatsiyalanmagan issiqlik termodinamik funksiyalar bilan qanday bog'langan?
7. Kimyoviy o'zgaruvchi deganda nimani tushunasiz?
8. Nomuvozanat termodinamikada kimyoviy moyillik nima?
9. Ochiq sistemalar uchun termodinamikaning birinchi qonunini yozing.
10. Kinetik koeffitsiyentlarning simmetriklik prinsipini tushuntiring.
11. Oqimning harakatlantiruvchi kuchi va u bilan umumlashgan kuch orasida qanday bog'liqlik bor?
12. Lokal muvozanatlar deganda nimani tushunasiz?

13. Energiya oqimi, termo va konveksion-diffuzion oqimlar tushunchalarini izohlab bering.

14. Energiya dissipatsiyasi, dissipativ potensial va oqim funksiyasi tushunchalari.

15. Mikroskopik qaytarlik prinsipini izohlab bering.

16. Qaytmaslikning lokal o'lovchilari qanday?

17. Chorrahaviy hodisalar va murakkab jarayonlar uchun Onzagerning o'zarolik munosabati.

18. Kimyoviy moyillik bilan kompensatsiyalanmagan issiqlik orasida qanday bog'liqlik bor?

19. Dissipativ strukturalar tushunchasi va hosil bo'lish shartlari.

20. Belousov-Jabotinskiy reaksiyasi.

21. Avtokatalitik reaksiyalar.

22. Fazoviy diagramma va fazoviy tasvir.

23. Bifurkasiya tushunchasi va Bryusellyator modeli.

24. Avtoto'qinlanishning lokal markazi.

25. Anniglyatsiya tushunchasi.

26. Reverberator tushunchasi izohlang.

27. Fraktallar ma'nosini tushuntiring.

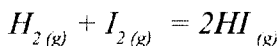
28. Sinergetika tushunchasini aytib bering.

V BOB. FAZAVIY MUVOZANAT

V.I. Asosiy tushunchalar va ta'riflar

Sistemadan ajratib olinishi mumkin bo'lgan va undan tashqarida mavjud bo'la oladigan modda *sistemaning komponenti* yoki *tashkil qiluvchi moddasi* deyiladi. Masalan, natriy xloridning suvdagi eritmasida H_2O va $NaCl$ sistemani tashkil qiluvchi moddalari bo'lib, Na^+ va Cl^- ionlarining har biri o'zaro ajralgan holda uzoq vaqt mavjud bo'la olmagani sababli komponent bo'la olmaydi.

Sistemadagi har qaysi fazaning kimyoviy tarkibini ifodalash uchun yetarli bo'lgan modda xillarining eng kichik soni *sistemaning komponentlari* soni deyiladi. Agar fazalar muvozanatda turgan vaqtda kimyoviy reaksiya sodir bo'lmasa, sistemaning komponentlari soni shu sistemaning tarkibiy qismlari soniga teng bo'ladi. Masalan, o'zaro kimyoviy ta'sirlashuv bo'lmayotgan vodorod, geliy va argondan iborat gazlar aralashmasida sistemani tashkil qiluvchi moddalarning soni mustaqil komponentlar soniga, ya'ni uchga teng. Kimyoviy reaksiya borayotgan sistemada komponentlar soni sistemaning tarkibiy qismlari soniga teng bo'lmaydi. Muvozanat holatidagi kimyoviy sistemaning komponentlari sonini topish uchun sistemadagi tarkibiy qismlar sonidan ayni sharoitda shu sistemada borayotgan kimyoviy reaksiyalar sonini ayirib tashlash kerak. Masalan, H_2 , H_2 va I_2 lardan iborat gazlarning gomogen bir fazali sistemasida quyidagi



reaksiya ketishi mumkin. Uchta moddaning konsentratsiyalari orasida K_p muvozanat konstantasi bilan belgilanuvchi munosabat qaror topadi:

$$K_p = \frac{[J_2]}{[H_2][J_2]}$$

Shuning uchun sistemani tashkil qiluvchi moddalardan ikkitasi-ning konsentratsiyasini bilgan holda uchinchi moddaning konsentratsiyasini aniqlash mumkin. Demak, mustaqil komponentlarning soni ikkiga teng; bunda tashkil qiluvchi moddalarning soni uchta, konsentratsiyalarni o‘zaro bog‘lab turuvchi tenglamalar soni birga teng bo‘ladi. Agar muvozanat holatidagi H_2 va I_2 ning konsentratsiyalari bir xil bo‘lsa, gaz fazasidagi ikkita tashkil qiluvchi moddalarning konsentratsiyalarini o‘zaro bog‘lovchi yana bir shart qo‘shiladi va mustaqil komponentlarning soni bittagacha kamayadi. Haqiqatdan, sistema faqat HI dan hosil bo‘lgan bo‘lsa va uning boshlang‘ich konsentratsiyasi ma‘lum bo‘lsa, unda muvozanat qaror topganda H_2 va I_2 ning konsentratsiyalari doimo teng bo‘ladi. Uchala tashkil qiluvchi moddalarning muvozanat konsentratsiyalari esa yuqorida ko‘rsatilgan tenglamalar yordamida hisoblanishi mumkin. Xuddi shunday mulohaza yuritib quyidagi geterogen reaksiyalar uchun

$NH_{3(g)} + HCl_{(g)} = NH_4Cl_{(q)}$ va $CaCO_{3(q)} = CaO_{(q)} + CO_{2(g)}$ geterogen muvozanat konstantasini bilgan holda uchala tashkil qiluvchi moddalarning konsentratsiyalarini o‘zaro bog‘lash mumkin. Bunda mustaqil komponentlar soni ikkiga tenglashadi. Agar $NH_{3(g)}$ va $HCl_{(g)}$ ning konsentratsiyalari o‘zaro teng bo‘lsa, mustaqil komponentlarning soni bittagacha kamayadi. Ikkinchi geterogen sistemada esa mustaqil komponentlarning soni ikkitadan kam bo‘lishi mumkin emas, chunki $CaO_{(q)}$ va $CO_{2(g)}$ turli fazalardadir.

Sistemaning sharoitini o‘zgartirish bilan muvozanat buziladi, bunda yangi muvozanat holati qaror topganda komponentlar soni ham o‘zgarishi mumkin. Masalan, past haroratda va katalizator ishtirok etmaganda H_2O , O_2 va H_2 dan iborat sistemada o‘zaro kimyoviy ta‘sir kuzatilmaydi va sistema uch komponentlidir. Yuqori haroratda esa ($500-700^\circ C$) ushbu sistemada $2H_2 + O_2 \leftrightarrow 2H_2O$ kimyoviy reaksiya kuzatiladi va shu sababli sistema yangi muvozanat holatida ikki komponentli bo‘lib qoladi.

Bosim, harorat va sistemadagi komponentlarning konsentratsiyasi *sistemaning parametrlari* deyiladi. Sistemadagi fazalarning soniga va xiliga halal bermay turib, ma‘lum chegarada ixtiyoriy ravishda o‘zgar-

tirish mumkin bo'lgan mustaqil parametrlar soni *sistemaning erkinlik darajalari soni* deyiladi. Sistemaning erkinlik darajalari soni uning *variantligi* deyiladi va sistemalar erkinlik darajalari soniga qarab nonvariant yoki invariant ($F=0$), monovariant ($F=1$), bivariant ($F=2$), uchvariant ($F=3$) kabi sinflarga ajratiladi. Sistemalar fazalar soniga yoki komponentlar soniga qarab sinflanganda ham bir, ikki va uch fazali yoki komponentli sinflar nazarda tutiladi. Bir komponentli sistemalarda fazalar bitta moddaning turli agregat holatlaridan iborat bo'ladi. Bunday sistemaga suv, muz va bug' fazalari o'zaro muvozanatda bo'lgan bir komponentli sistemani misol qilishimiz mumkin. Turli modifikatsiyadagi kristallarning har biri ham alohida faza hisoblanadi. Masalan, yuqori bosimlarda suv muzning olti xil turli modifikatsiyalarini hosil qiladi. Oltiingugurt rombik va monoklinik ko'rinishda kristallanadi, qo'rg'oshinning oq va qo'ng'ir rangdagi modifikatsiyalari mavjud, fosfor oq va binafsha modifikatsiyalarga ega.

Sistema holatining va undagi fazaviy muvozanatlarning tashqi sharoitlarga yoki uning tarkibiga bog'liqligini ifodalovchi bog'lanish holat diagrammasi yoki *fazaviy diagramma* deyiladi. Bir komponentli sistemalarning holat diagrammalari tashqi sharoitlarga (harorat, bosim) bog'liq ravishda ifodalansa, ikki va uch komponentli sistemalardagi fazaviy muvozanatlar harorat–tarkib diagrammalari orqali ifodalanadi.

V.2. Fazaviy muvozanatning asosiy qonuni

Moddalarning bir fazadan ikkinchisiga o'zaro o'tishi hamda kimyoviy reaksiyalar ham kuzatilishi mumkin bo'lgan geterojen sistemalar fazaviy muvozanatning asosiy qonuni orqali ifodalanadi. Bu esa termodinamika ikkinchi qonunining muhim qo'llanishlaridan biridir. Ushbu qonun ko'pincha Gibbsning fazalar qoidasi deb ataladi.

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

Muvozanatdagi geterogen sistemaning barcha fazalarida harorat va bosim bir xil va har bir komponentlarning kimyoviy potentsiallari oʻzaro teng boʻladi. Eng sodda hol, yaʼni geterogen sistemaning har bir fazasiga barcha komponentlar hech qanday istisnosiz kiradigan hol uchun ushbu muvozanat shartlarini ifodalovchi tenglamalarni tuzamiz.

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

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

va

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

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

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

Maʼlumki, kimyoviy potentsial faqat harorat va bosimning funksiyasi emas, balki oʻrganilayotgan fazani tashkil qiluvchi barcha moddalar konsentratsiyalarining ham funksiyasidir. Ushbu funksiyaning xossasi umumiy holda maʼlum emas, ammo bir fazadan ikkinchisiga oʻtayotganda biror komponent kimyoviy potentsialining tarkib, harorat va bosimga bogʻliqligini ifodalovchi funksiyaning koʻrinishi oʻzgaradi, deb taʼkidlashimiz mumkin va (V.2) dagi

$\mu_i^I = \mu_i^I$; $\mu_i^I = \mu_i^{III}$ va boshqa tengliklarning har biri mustaqil tenglamalardir. Quyida keltirilgan hisoblar (V.2) tengliklar asosida bunday tenglamalarni tuzish uchun prinsipial imkoniyat mavjudligiga asoslangan. Bunday tenglamalar sistemasining umumiy xossalari ni o'rgana borib, xohlagan cha komponentlardan iborat muvozanat holatidagi sistemalar bo'ysinadigan ayrim umumiy qonuniyatlarni topish mumkin.

(V.2) tenglik qatoriga asoslanib tuzilgan mustaqil tenglamalar sistemasini hosil qiluvchi tenglamalar sonini va ushbu tenglamalar qamrab oluvchi mustaqil o'zgaruvchilarning sonini hisoblaymiz. (V.2) tenglik sistemasining har bir qatori ($\Phi-1$) ta mustaqil tenglamalar tuzishga imkon beradi. Ushbu qatorga kiruvchi ikkita kimyoviy potensialning tengligini ifodalaydigan har qanday boshqa tenglama ($\Phi-1$) ta tenglamalarning kombinatsiyasidan olinishi mumkin. Shuning uchun u mustaqil tenglama bo'la olmaydi. Tengliklar sistemasidagi qatorlar soni k ta, shuning uchun mustaqil tenglamalarning umumiy soni

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

ga teng bo'ladi.

Ushbu tenglamalar sistemasiga kiruvchi mustaqil o'zgaruvchilar harorat, bosim va komponentlarning konsentratsiyalaridir. Har bir fazada k ta komponent mavjud, ammo harorat va bosimning xohlagan qiymatlarini berib biz istisnosiz barcha komponentlarning konsentratsiyalarini istagan cha tanlay olamiz, komponentlardan birining konsentratsiyasi aniq bir qiymatni qabul qilishi kerak. O'zaro ta'sirlashmaydigan bir necha gazlarning aralashmasini ko'rib chiqamiz. Berilgan harorat va berilgan umumiy bosimda, bitta gazdan tashqari, barcha gazlarning konsentratsiyalarini xohlagan cha tanlab olish mumkin. Oxirgi gazning konsentratsiyasi umumiy bosim bilan qolgan barcha parsial bosimlar yig'indisi orasidagi ayirmaga teng parsial bosimga aniq mos kelishi shart.

Suyuq sistemalarda ham huddi shunday bitta komponentdan tashqari barcha komponentlarning konsentratsiyalarini istagan cha

tanlash mumkin. Oxirgi komponentning konsentratsiyasi esa aniq qiymatga ega bo'ladi.

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

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

ga teng bo'ladi.

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

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

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

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

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

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

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

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

Agar sistemaning mavjudlik sharoitlari bosim va haroratdan tashqari yana qandaydir o'zgaruvchan intensivlik omillari masalan, elektr potentsiali bilan belgilansa, u holda mustaqil o'zgaruvchilar soni ko'payadi. Agar, aksincha, sistemaning holat parametrlaridan ayrimlari doimiy qilib ushlab turilsa, unda mustaqil o'zgaruvchilar

soni kamayadi. Shuning uchun umumiy holda tashqi omillarning sonini n bilan belgilab, Gibbsning fazalar qoidasini quyidagi

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

tenglama bilan ifodalanadi.

V.3. Klapeyron-Klauzius tenglamasi

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

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

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

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

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

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

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

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{f.o'tish}}{T \cdot \Delta V} \quad (V.10)$$

ifodani olamiz. Bu tenglama *Klapeyron tenglamasi* deyiladi va fazalar orasidagi muvozanatni ifodalovchi tenglamaning aniq ko‘rinishini ifodalaydi. Suyuqlikning molyar hajmi bug‘nikidan juda kichik ekanligini ($V_{suyuq} \ll V_{bug}$) hisobga olib, (V.10) tenglamadagi $\Delta V = V_{bug} - V_{suyuq}$ o‘rniga $\Delta V \approx V_{bug}$ deb olsak va V_{bug} o‘rniga ideal gaz holat tenglamasidagi RT/p ni qo‘ysak, quyidagilarni keltirib chiqaramiz:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{f.o'tish}}{TV_{bug}} = \frac{\Delta H_{bug'l} \cdot p}{RT^2} \quad (V.11)$$

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

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

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

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

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{f.o'tish}}{TV_{bug}} = \frac{\Delta H_{bug'l} \cdot p}{RT^2} \quad (V.14)$$

(V.14) tenglama ham Klapeyron-Klauzius tenglamasining taqribiy ko‘rinishidir.

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

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

(V.15) tenglamaning o‘ng tomonidagi integral ostidagi ifoda $\int T^{-2} dT = -\frac{1}{T} + C$ ga teng bo‘lgani uchun:

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

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

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

bu yerda: C va C' integrallash doimiysi.

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

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

Bu yerda: $A = \frac{\Delta H_{bug'l}}{2,303R}$ va $B = C$.

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

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

Ko'pincha p_1 dan p_2 gacha va T_1 dan T_2 gacha integrallaganda hosil bo'lgan tenglamadan foydalanish qulay. (V.12) ni integrallaymiz:

$$\int_{p_1}^{p_2} d \ln p = \frac{\Delta H_{bug'l}}{R} \int_{T_1}^{T_2} T^{-2} dT \quad (V.19) \quad \ln p_2 - \ln p_1 = \frac{\Delta H_{bug'l}}{R} \left[-\frac{1}{T_2} - \left(-\frac{1}{T_1}\right) \right] \quad (V.20)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

tenglamani yozishimiz mumkin. Ushbu tenglamadan suyuqlanish issiqligi aniqlanadi.

V.4. Bir komponentli sistemalar uchun fazalar qoidasi

Gibbsning fazalar qoidasi tenglamasini bir komponentli sistemalarga qo'llasak,

$$F = 3 - \Phi \quad (\text{V.26})$$

tenglamani olamiz, chunki (V.6) tenglamada $k=1$ bo'lgani uchun (V.26) tenglama kelib chiqadi. Agar sistemada 1 ta faza bo'lsa, $F=2$ bo'ladi va sistemani ifodalash uchun 2 ta mustaqil parametrlarni aniqlash kerak. Agar sistemada 2 ta faza bo'lsa (masalan, suv bilan bug' muvozanat holatda), u holda T yoki p ni aniqlash kerak,

chunki ushbu harorat uchun faqat birgina muvozanat bosimi to'g'ri keladi. Agar muvozanatda 3 ta faza bo'lsa, $F=0$ bo'ladi, ya'ni 1 komponentli sistemada 3 ta faza harorat va bosimning faqat birgina munosabatida birgalikda mavjud bo'lishi mumkin.

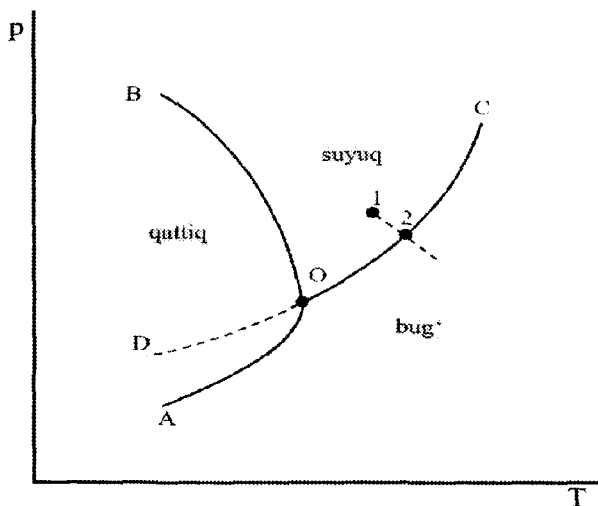
Suvning holat diagrammasi. (V.26) tenglamaga binoan 1 komponentli sistemada muvozanat holatidagi fazalarning soni 3 tadan ko'p bo'lishi mumkin emas: bir komponentli sistemalarda fazalar bitta moddaning turli agregat holatlaridan iborat bo'ladi. Agar modda turli modifikatsiyadagi kristallarni bera olsa, yuqorida aytganimizdek, ularning har biri alohida faza hisoblanadi. Har bir modifikatsiya T va p ning ma'lum intervalida barqarordir. (V.26) tenglamaga binoan faqat 1, 2 va 3 fazali sistemalariga mavjud bo'lishi mumkin.

Sistema holatining va undagi fazaviy muvozanatlarning tashqi sharoitlarga yoki uning tarkibiga bog'liqligini ifodalovchi bog'lanish *holat diagrammasi* yoki *fazaviy diagramma* deyiladi. V.1-rasmda o'rtacha bosimlardagi suvning holat diagrammasi keltirilgan (1 mPa gacha). 3 ta egri holat diagrammasini bug', suyuqlik va muzga to'g'ri keluvchi maydonlarga bo'lib turibti. Egri chiziqlar 2 ta faza orasidagi muvozanatga to'g'ri keladi. OC egri chizig'i suvning to'yingan bug' bosimining haroratga bog'liqligini ifodalaydi va *bug'lanish egri chizig'i deyiladi*; OB egri chizig'i suvning muzlash haroratining tashqi bosimga bog'liqligini ko'rsatadi va suyuqlanish egri chizig'i deyiladi; OA egri chizig'i sublimatlanish egrisi deyiladi. O nuqta bug', muz va suvlarning bir vaqtda o'zaro muvozanatda bo'lish sharoitlarini ifodalaydi.

1-nuqtada fazalar soni bitta bo'lib, erkinlik darajalari soni $F=3-1=2$ bo'ladi. Buning ma'nosi shuki, ma'lum chegaralarda fazalar soni va turini o'zgartirmasdan turib, mustaqil ravishda p va T ni o'zgartirish mumkin. 2-nuqtada $F = 1$.

Bu harorat yoki bosimni ixtiyoriy o'zgartirish mumkinligini ko'rsatadi. Bunda ikkinchi o'zgaruvchi birinchiga mos ravishda Klapeyron-Klauzius tenglamasiga binoan o'zgarishi kerak. OC egri

chizig'i bug'lanish jarayoni uchun Klapeyron-Klauziusning (V.13) tenglamasi bilan ifodalanadi.



V.1-rasm. O'rtacha bosimlardagi suvning holat diagrammasi.

OB egri chizig'i esa suyuqlanish jarayoni uchun (V.25) tenglama bilan ifodalanadi.

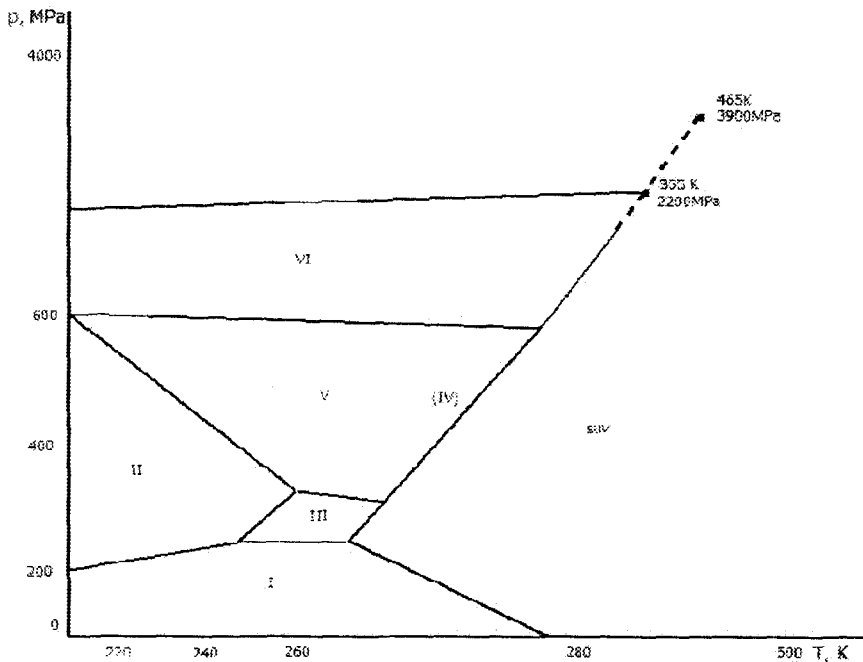
OA egri chizig'i muzning sublimatlanish jarayonini ifodalaydi va (V.13) tenglama bilan ifodalanadi.

OD egri chizig'i o'ta sovutilgan suvning ustidagi to'yingan bug' bosimidir. Bunday holat barqaror emas, chunki o'ta sovutilgan suv doimo kattaroq bug' bosimiga ega, ya'ni kattaroq kimyoviy potensialga ega (xuddi shu haroratdagi muzga nisbatan). O'ta sovutilgan suv bug' bilan metastabil muvozanatda bo'ladi. Bunday suvga bir necha muz kristallarini tushursak, u tezda muzlaydi.

O nuqtada 3 ta faza muvozanatda bo'ladi va $F=3-3=0$, ya'ni sistema invariantdir: $p=6,1 \text{ gPa}$ va $T=273,1576 \text{ K}$ ($0,0076 \text{ }^\circ\text{C}$). Atmosfera bosimida (1013gPa) muz uchlamchi nuqtaga nisbatan pastroq haroratda eriydi. Bu *OB* chizig'ining chapga og'ganligi va muzning solishtirma massasi suvnikidan kichikligi bilan tushuntiriladi. Shuning uchun (V.25) tenglamaga muvofiq

1013 gPa da muzning suyuqlanish harorati 6,1 gPa dagi uchlamchi nuqtadagidan pastdir. Bunda sistema 2 fazali (suv va muz), chunki 6,1 gPa dan yuqoriroq bosimda bug‘simon faza mavjud bo‘lmaydi.

Agar sistemaga uchlamchi nuqtada issiqlik bersak, u muzni eritishga sarflanadi, ammo harorat ham, bug‘ bosimi ham sistemada 3 ta faza mavjudligida o‘zgarmaydi, chunki $F=0$. Barcha muz suyuqlanganda suyuq va bug‘ fazalari muvozanatda qoladi. Sistema monovariantli $F=1$ bo‘lib qoladi va isitishni davom ettirsak, jarayon OC bug‘lanish egri chizig‘i bo‘yicha ketadi. Uchlamchi nuqtada sistemani sovitish muz hosil bo‘lishiga olib keladi va barcha suv muzga aylanmaguncha harorat va bug‘ bosimi o‘zgarmas bo‘lib turadi; sovitishni davom ettirsak, sistemada 2 ta faza (muz va bug‘) qolganda, sistema monovariantli bo‘ladi va bug‘ning kondensatsiyalanish jarayoni OA egri chizig‘i muvofiq boradi.



V.2-rasm. Suvning yuqori bosimlardagi (4000 MPa) holat diagrammasi.

Yuqori bosimlarda suvning holat diagrammasi butunlay boshqacha boʻladi (V.2-rasm). Birinchidan, bugʻ fazasi umuman boʻlmaydi, ikkinchidan, muzning 6 ta modifikatsiyasi I–VII paydo boʻladi. Avval muzning yana bir IV modifikatsiyasi borligi taxmin qilingan edi, ammo bu tasdiqlanmadi. Muz I eng kichik zichlikka ega, uning zichligi suvnikidan kichik, bu Klapeyron-Klauziusning (V.25) tenglamasidan ham kelib chiqadi, chunki muz I – suv muvozanat egri chizigʻi chapga ogʻgan, yaʼni bosim ortishi bilan uning suyuqlanish harorati pasayadi. Oddiy muz juda gʻovak kristall strukturaga ega, ammo yuqori bosimlarda u zichroq kristall modifikatsiyalarga oʻtadi. Muz II faqat qattiq fazalar bilan (I, III, V) muvozanatda boʻladi. Qolgan modifikatsiyalar qattiq fazalar bilan ham, suv bilan ham muvozanatda boʻlishi mumkin. Muzning III–VII modifikatsiyalarining zichligi suvnikidan kattaroq, shuning uchun ularning suyuqlanish egri chiziqlari (V.13) tenglamaga binoan oʻngga ogʻgan. Muz VI ning zichligi 273 K da muz I nikidan 1,5 marta katta.

V.5. Ikkinchi tur fazaviy oʻtishlar. Erenfest tenglamalari

Fazalararo chegaraning boʻlishi bir fazadan ikkinchisiga oʻtishda barcha ekstensiv parametrlar qiymatlarining sakrashiga sabab boʻladi. Optik xossalarning oʻzgarishi, birinchi navbatda, fazalar zichligining oʻzgarishi bilan bogʻliq. Bu, fazalar chegarasini koʻrinib turadigan qiladi. Bunday birinchi tur fazaviy oʻtishlarda $\Delta G_{f,o} = 0$; $\Delta S_{f,o} \neq 0$; $\Delta V_{f,o} \neq 0$; $\Delta x_{i,f,o} \neq 0$. boʻladi.

Oʻz navbatida, fazaviy oʻtish issiqligining noldan farq qilishi ($Q_{f,o} = T\Delta S_{f,o}$) har bir kondensirlangan fazalar uchun $(dp/dT)_{f,o}$ hosilasining sakrab oʻzgarishiga olib keladi. Bu esa suyuqlikni oʻta sovutish va metastabil holatdagi moddalarni olish ehtimolini beradi. Bunday oʻtishlar birinchi tur fazaviy oʻtishlardir.

Koʻp vaqt birinchi tur fazaviy oʻtishlarga mumkin deb hisoblanardi. Ammo keyinchalik ekstensiv kattaliklarning qiymatlari uzluksiz ravishda oʻzgaruvchi ikkinchi tur fazaviy oʻtishlar ham aniqlandi:

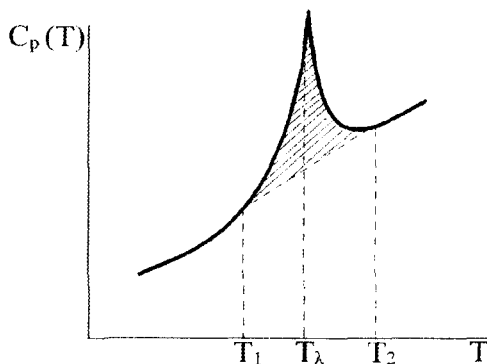
$$\Delta G_{f.o.} = 0; \quad \Delta S_{f.o.} = 0; \quad \Delta V_{f.o.} = 0; \quad \Delta x_{i.f.o.} = 0 \quad (\text{V.27})$$

Sistema shunga qaramasdan maʼlum bir aniq fizikaviy holatdan boshqasiga oʻtadi. Sistemaning tuzilishidagi va fizikaviy holatidagi oʻzgarishlar shunchalik kattaki, turli fazalar haqida soʻz yuritsa boʻladi. Ikkinchi tur fazaviy oʻtishlarga quyidagilarni misol qilish mumkin: moddaning oʻta oʻtkazuvchanlik xossasiga ega boʻlib qolishi; ferramagnit xossalarning oʻzgarishi; suyuq geliyning oʻta oquvchan holatga oʻtishi; qotishmalardagi tartiblanish jarayonlari (oʻta strukturalarning hosil boʻlishi); segnetoelektriklardagi oʻtishlar (kristallarda). Koʻpincha ikkinchi tur fazaviy oʻtishlarda issiqlik sigʻimining haroratga bogʻliqligi (V.3 -rasm) grek harfi λ koʻrinishini oladi. Ikkinchi tur fazaviy oʻtishga T_λ ning aniq qiymati toʻgʻri keladi (V.3-rasm). Shunday qilib, ikkinchi tur fazaviy oʻtishda entropiya va hajmning uzluksiz oʻzgarishida termik kengayish

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \text{izotermik siqilish } \beta \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \text{ koefitsiyentlari,}$$

issiqlik sigʻimi $c_p \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ kabi kattaliklar sakrab oʻzgaradi:

$\Delta \alpha_{f.o.} \neq 0; \quad \Delta \beta_{f.o.} \neq 0; \quad \Delta c_p \neq 0$. Shunisi juda qiziqki ushbu kattaliklarning hammasi birinchi tur fazaviy oʻtishlarda sakrab oʻzgaruvchi kattaliklarning birinchi tartibli hosilalaridir.



V.3-rasm. 2 –tur fazaviy oʻtish sohasida issiqlik sigʻimining haroratga bogʻliqligi.

Gibbs energiyasidan foydalansak barcha o'tishlar uchun $\Delta G=0$. Ammo birinchi tur o'tishlar uchun Gibbs energiyasining birinchi tartibli hosilalari sakrab o'zgaradi: $\Delta V = \Delta \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \neq 0$;
 $\Delta S = -\Delta \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \neq 0$

Ikkinchi tur o'tishlar uchun

$$\Delta \alpha_V = \frac{1}{V} \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \right) \neq 0 \quad (\text{V.28}) \quad \Delta \beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right) \neq 0 \quad (\text{V.29})$$

chunki $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$; $-\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$; $\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$; $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -V\Delta\beta$ va

$$\Delta C_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right) \neq 0 \quad (\text{V.30})$$

chunki $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$; $-\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = -\frac{C_p}{T}$ bo'ladi. Bunda $\Delta \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = 0$;
 $\Delta \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = 0$; $\Delta G = 0$, ya'ni gap Gibbs energiyasining ikkinchi tartibli hosilalarining sakrashi haqida ketyapti. Bunda Gibbs energiyasi va uning T va p bo'yicha birinchi tartibli hosilalari o'zgarmas bo'ladi.

Ikkinchi tur fazaviy o'tishlarning ta'rifiga binoan $\Delta H_{f.o.} = 0$; $\Delta S_{f.o.} = 0$ Shunga qaramasdan hozirda ikkinchi tur o'tishlar uchun issiqlik tushunchasi adabiyotlarda paydo bo'ldi (*V.3 -rasmdagi* shtrixlangan soha):

$\Delta j_{II}^0 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{r,anomal} dT$, bu yerda $\Delta C_{p,anomal}$ – tajribaviy egri chiziq

bilan punktir chizig'i orasidagi issiqlik sig'imlarining farqi.

Shartli ravishda ikkinchi tur fazaviy o'tishning entropiyasi ham shunday aniqlanadi: $\Delta S_{II}^0 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_{r,anomal}}{T} dT$

Fazaviy o'tishlar termodinamikasida fazalarning muvozanat shartlarini ifodalovchi $p(T)$ bog'lanishi egrisini aniqlanishi talab qilinadi. Ikkinchi tur fazaviy o'tishlar uchun tajribada ΔC_p , $\Delta \alpha$,

$\Delta\beta$ qiymatlarini aniqlash mumkin. Ushbu ma'lumotlar fazalarning mavjudlik sohalarini qanday qilib ifodalaydi? Bir komponentli sistemalarda birinchi tur o'tishlar uchun bunday ma'lumotni Klapeyron-Klauzius tenglamasidan olinadi:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{f,u.} = \frac{\Delta S_{f,o'}}{\Delta V_{f,o'}} \quad (\text{V.31})$$

Ushbu tenglama (V.10) tenglamadagi $\Delta H_{f,o'}$ o'rniga termodinamikaning 2-qonuniga muvofiq, $T\Delta S_{f,o'}$ ifodasini qo'yish bilan keltirib chiqarilgan.

Ikkinchi tur o'tishlarda ushbu tenglama noaniqlikka aylanadi. Ushbu noaniqlikni *Lopital qoidasi* bo'yicha yechish mumkin.

Birinchi bo'lib bunday hisobni 1933-yilda Erenfest o'tkazgan. Klapeyron-Klauzius (V.31) tenglamasidagi surat va maxrajni harorat bo'yicha differensiallasak, Erenfestning birinchi tenglamasini olamiz:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{f,u.} = \frac{\Delta C_p}{T\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} = \frac{1}{TV} \frac{\Delta C_p}{\Delta\alpha} \quad (\text{V.32})$$

Bu yerda: $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}$, $\alpha \equiv \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$.

(V.31) tenglamani bosim bo'yicha differensiallasak:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{f,o',p} = -\frac{\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_T} = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\beta} \quad (\text{V.33})$$

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

(V.32) va (V.33) tenglamalarni ko'paytirib, Erenfestning ikkinchi tenglamasini olamiz:

$$\Delta C_p = -T\left(\frac{dp}{dT}\right)_{f,o'}^2 \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (\text{V.34})$$

Ushbu tenglamalar qo'yilgan masalaning yechimidir, chunki ikkita fazaning muvozanat shartlarini ifodalaydi va $p(T)$ egri chizig'i-

ning differensial tenglamasi topiladi. Ushbu holda (V.32) va (V.34) tenglamalar bir fazadan ikkinchisiga o'tayotganda o'zgarayotgan termodinamik xossalari yordamida ikkinchi tur $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{f,o'}$ o'tishning qiymati belgilanadi:

$$(\Delta C_p) \neq 0; \quad \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right) \neq 0; \quad \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) \neq 0.$$

Shunday qilib, Erenfestning tenglamalari ikkinchi tur fazaviy o'tishlar uchun xuddi birinchi tur o'tishlardagi Klapeyron-Klauzius tenglamalarining vazifasini bajaradi. Ikkinchi tur fazaviy o'tishlarning o'ziga xosligi S ning sakrab o'zgarmasligidadir. Bu esa dp/dT da ham sakrash bo'lmasligiga olib keladi. Shuning uchun $p(T)$ egri chiziqlari har bir fazada uchun bitta uzluksiz λ ko'rinishidagi chiziqni hosil qiladi. Natijada ikkinchi tur fazaviy o'tishlarda metastabil holatlar bo'lmaydi (birinchi turdagi o'tishlarda esa, suyuqlikni o'ta sovitish natijasida metastabil holat paydo bo'lishini ko'rgan edik).

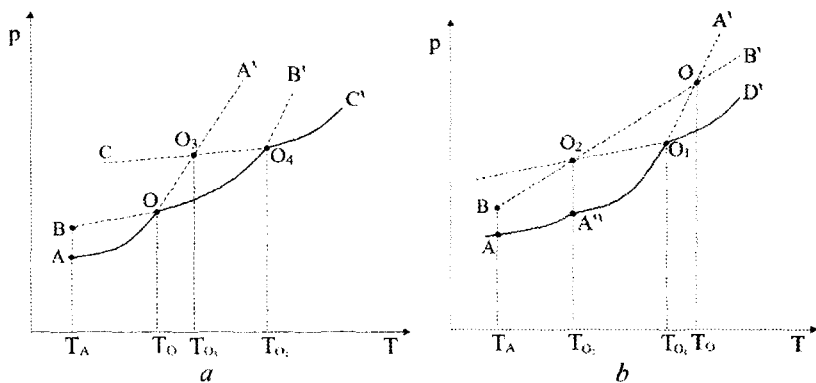
V.6. Polimorf o'tishlarning tasniflanishi. Mono- va enantiotrop fazaviy o'tishlar

Ko'pgina moddalarning kristallari bir necha xil allotropik modifikatsiyada bo'ladi. Masalan, oltingugurt rombik va monoklinik shakllarda, qalay esa oq tusli kristall holatida va kulrang tusli amorf holatda bo'ladi.

Moddalarning bir kristall modifikatsiyadan boshqasiga o'tishi (T va p o'zgarishi natijasida) polimorf o'zgarish yoki *polimorfizm* deb ataladi. Agar kristall panjaraning turi va atomlar soni saqlangan holda bir komponentning zarrachalari (atom yoki ionlari) boshqa komponentning kristall panjara tugunlaridagi zarrachalarning o'rnini olib qattiq eritma hosil qilsa, kristall panjaradagi bunday o'zgarish (kristall panjaraning hajmi va zichligi o'zgaradi) *izomorf* o'zgarish yoki *izomorfizm* deyiladi (qattiq eritmalar quyida batafsil muhokama qilinadi).

Biror kristall modda tashqi sharoit o'zgarishi bilan bir kristall ko'rinishdan ikkinchisiga o'tsa va sharoit tiklanishi bilan avvalgi

ko‘rinishga qaytsa, bunday polimorf o‘zgarish *enantiotrop fazaviy o‘tish* deyiladi.

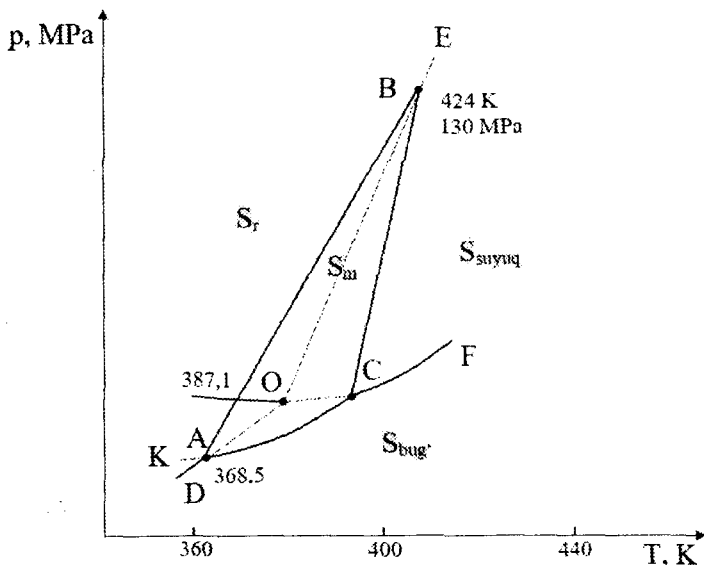


V.4-rasm. Enantiotrop (a) va monotrop (b) fazaviy o‘tishlari bo‘lgan bir komponentli sistemaning holat diagrammasi.

Enantiotrop o‘tishda (V.4-rasm, a) ikkala polimorf modifikatsiyalarning o‘zaro o‘tish harorati (*O nuqta*) ularning suyuqlanish haroratlaridan (O_3 va O_4 nuqtalar) pastroqda joylashgan bo‘ladi. Suyuqlik –bug‘ muvozanati egrisi (CC) α - va β - modifikatsiyalarning bug‘ bilan muvozanatini ifodalovchi AA va BB egri chiziqlarining kesishgan O nuqtasidan yuqorida joylashgan. A va O nuqtalarga mos keluvchi haroratlar intervalida α -modifikatsiya barqarorroq, chunki AO oralig‘idagi bug‘ bosimi BO oralig‘idagidan pastroq. O va O_4 nuqtalari oralig‘idagi haroratlar intervalida β -modifikatsiya barqarorroqdir, unga BB egrichizig‘i mos keladi. O_4 va C nuqtalari oralig‘ida suyuq faza barqaror bo‘ladi (CC egri chizig‘i). AOO_4C egri chizig‘idan yuqorida joylashgan sohalar beqaror metastabil muvozanat holatlariga to‘g‘ri keladi (BO, OA, CO_4, O_4B oraliqlar). Haroratni T_0 dan yuqoriroqqa oshirganda β -modifikatsiya barqarorroq bo‘ladi va α -modifikatsiya β ga o‘tadi. Harorat T_0 dan kamaytirilganda teskari jarayon ketadi.

Enantiotrop o‘tishga misol qilib rombik oltingugurtning monoklinikka o‘tishini va teskari jarayonni olishimiz mumkin. Agar rombik oltingugurt $S_7, 368,5 K$ dan yuqori haroratgacha qizdirsak,

u monoklinik S_m oltingugurtga aylanadi. $368,5 K$ da ikkala ko‘rinish muvozanatda bo‘ladi. Oltingugurt 4 ta fazada bo‘lishi mumkin: bug‘, suyuq va 2 ta kristall (*V.5-rasm*). Diagrammada 4 ta soha bor: S_r , S_m , S_r , S_{bug} . Ular oltingugurtning 4 ta fazasining barqaror mavjud bo‘lishiga javob beradi. Diagrammada 4 ta uchlamchi nuqtalar bor. A nuqtada $368,5 K$ da $S_r \leftrightarrow S_m$ ga o‘tadi. A nuqta 3 ta fazaning invariant muvozanatiga to‘g‘ri keladi: S_r va S_m (2 ta qattiq faza) va 1 ta gazsimon faza va o‘tish nuqtasi deyiladi. C nuqtada $393K$ da S_m suyuqlanadi. Bu yerda suyuq, S_m va bug‘ fazalarining invariant muvozanati qaror topadi. B nuqtada S_{suyuq} faza bilan yana 2ta kristall modifikatsiyalar muvozanatda bo‘ladi. O nuqtada o‘ta qizdirilgan S_r (OB egri chizig‘i), o‘ta sovutilgan S_{suyuq} (OC egri chizig‘i) va bug‘ (OA egri chizig‘i) birgalikda mavjud bo‘ladi (OA egri chizig‘idagi bug‘ning bosimi monoklinik oltingugurt bilan muvozanatdagi (AC egrichizig‘i) bug‘nikidan yuqori bo‘ladi). Bunda bug‘ S_m bilan muvozanatdagi bug‘ga nisbatan o‘ta to‘yingan bo‘ladi. O nuqtada 3 ta beqaror fazalar metastabil sistemani hosil qiladi.



V.5-rasm. Oltingugurtning holat diagrammasi.

AB egri chizig‘i $S_r \leftrightarrow S_m$ o‘tishlarning harorati bosim o‘zgarishi bilan qanday bog‘langanligini ko‘rsatadi. CB egri chizig‘i S_m ning bosim o‘zgarishi bilan suyuqlanish haroratining o‘zgarishini tavsiflaydi: bosim ortishi bilan S_m ning suyuqlanish harorati ortadi. Shuning uchun CB egri chizig‘i o‘ngga qarab og‘gan. Klapeyron-Klauzius tenglamasidan ma‘lumki suyuqlanish jarayoni uchun ΔV musbatdir, ya‘ni suyuq oltingugurtning solishtirma hajmi S_m ning solishtirma hajmidan katta. DA , AC , CF egrilari bo‘ladi $S_r \leftrightarrow S_{bug}$, $S_m \leftrightarrow S_{bug}$ va $S_{suyuq} \leftrightarrow S_{bug}$ muvozanatlarni tavsiflaydi.

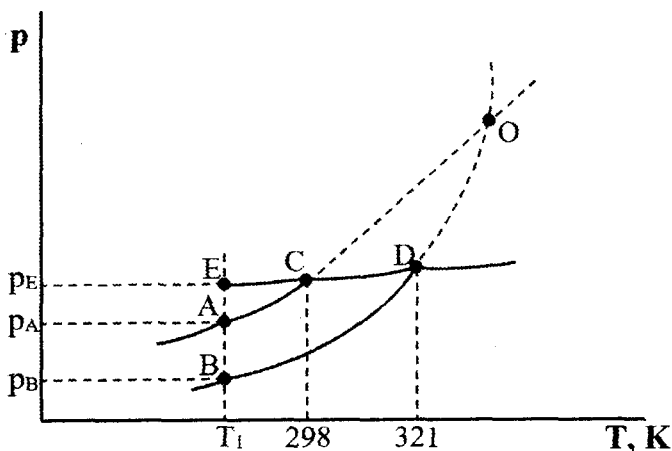
AO , OC , OB egrichiziq-lari metastabil muvozanatga tegishli. Bosim 130 mPA dan yuqori bo‘lsa, S_r qizdirilganda S_{suyuq} ga o‘tadi (S_m ni chetlab). S_m faqat ABC sohasidagina barqaror.

Bir metastabil modifikatsiyaning ikkinchisiga o‘z-o‘zidan o‘tishi mumkin bo‘lgan, lekin teskari o‘z-o‘zidan boruvchi jarayonni amalga oshirib bo‘lmaydigan polimorf o‘zgarish monotrop o‘zgarish deyiladi. Bunda polimorf o‘zgarishlarning o‘zaro o‘tish nuqtasi O ushbu modifikatsiyalarning suyuqlanish nuqtalari O_1 va O_2 dan yuqorida joylashgan bo‘ladi (*V.4-rasm, b*).

Suyuqlik-bug‘ DD muvozanat egrichizig‘i 2 ta polimorf modifikatsiyalarning bug‘ bilan muvozanat egrilari AA va BB ning kesishgan O nuqtasidan pastda joylashgan. AO_1 sohasida α -modifikatsiya barqaror, chunki $T_{\alpha} - T_{O_1}$ harorat intervalida β -modifikatsiyaning (BB) va suyuqlikning (DD) bug‘ bosimi β -modifikatsiyanikidan (AA) yuqoridir. $O_1 D$ sohada suyuq holat barqarordir. B va O_2 nuqtalar orasida β -modifikatsiya barcha haroratda beqaror, chunki uning BO_2 sohadagi bug‘ bosimi α -modifikatsiyanikiga (AA sohasi) nisbatan yuqoridir (bir xil haroratda). Shuning uchun metastabil β -modifikatsiya barqaror α -modifikatsiyaga aylanadi. Teskari jarayon mumkin emas, chunki ikkala modifikatsiyaning muvozanat harorati T_0 dan pastda, ya‘ni O_1 nuqtada barqaror α -modifikatsiyaning suyuqlanishi sodir bo‘ladi.

Monotrop aylanishga misol qilib benzofenon $(C_6H_5)_2CO$ ning holat diagrammasini keltirish mumkin. Benzofenonning 298 K da suyuqlanuvchi α -modifikatsiyasi doimo metastabil va o‘z-o‘zidan

β -ga o'tishi mumkin (321 K da suyuqlanuvchi). Teskari jarayon mumkin emas.

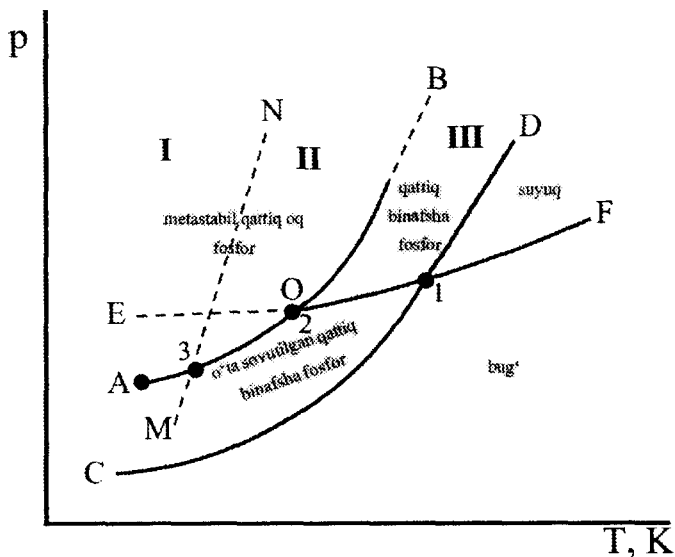


V.6-rasm. Benzofenonning monotrop aylanishlarining diagrammasi.

AC egri chizig'i α -modifikatsiya bilan bug' orasidagi muvozanatni ifodalaydi; BD esa β -modifikatsiya bilan bug' orasidagi muvozanatni tavsiflaydi. Ikkala modifikatsiya atmosfera bosimida mos ravishda C va D nuqtalarida suyuqlanadi. α -modifikatsiyaning bug' bosimi uni kristallari mavjud bo'lishining barcha sohasida β -modifikatsiyaning bug' bosimidan yuqori. Shuning uchun o'z-o'zidan o'tish faqat α dan β ga yo'nalishida bo'ladi. Fazaviy o'tishlarda avval barqarorligi kamroq modifikatsiya hosil bo'ladi, ya'ni jarayon bosqichma-bosqich boradi (Ostvaldning bosqichlar qoidasi). Suyuq benzofenonni T_1 gacha o'ta sovitilganda (E nuqta, bug' bosimi P_E), avvaliga metastabil α -fazaning kristallari ajraladi (A nuqta, bug' bosimi P_A), so'ngra yana sovitilganda β -fazaning kristallariga o'tadi (B nuqta, bug' bosimi P_B).

Monotrop aylanishga fosforning holat diagrammasini keltirish mumkin (V.7-rasm). Rasmdagi AB beqaror fosfor I modifikatsiyasi suyuqlanish haroratining bosimga bog'liqligini, CD qattiq binafsha fosforning suyuq va bug' fazalar bilan muvozanatini, EF binafsha

fosforning o'ta sovitilgan holatini va nihoyat, MN esa oq fosfor I ning oq fosfor II metastabil holatiga o'tish haroratining bosimga bog'liqligini ifodalaydi.



V.7-rasm. Fosforning holat diagrammasi: I va II sohalarda qattiq oq fosforlarning ikkita metastabil holatlari, III sohada esa qattiq binafsha fosfor mavjud.

Barcha haroratlarda oq fosforning bug' bosimi binafsha fosfornikidan yuqori ekanligi rasmdan ko'rinib turibdi, ya'ni oq fosforning kimyoviy potentsiali binafsha fosfornikidan doimo yuqori. Oq fosfor metastabil holatda mavjud bo'la oladigan fazadir (AB dan yuqori soha). Oq fosforni o'ta sovitilgan (EF) suyuq binafsha fosfordan olish mumkin (2-nuqta), ammo oq fosforning binafsha fosfarga o'tishi monotrop jarayondir. Harorat doimiy bo'lganda binafsha fosfordan bevosita oq fosfarga o'tib bo'lmaydi. Buning uchun binafsha fosforni o'ta sovitilgan holatga (EF egri) o'tkazib olish kerak. O'ta sovitilgan suyuq metastabil holatdan fosforning ikkala modifikatsiyasini ham olish mumkin (EF dan metastabil qattiq oq

fosforning *MN* bilan ajralgan I va II modifikatsiyalarni hamda *CD* bilan ajratilgan III sohadagi qattiq binafsha fosforini), chunki o'ta sovitilgan suyuqlikda fosforning kimyoviy potentsiali qattiq fazadagi fosforlarning kimyoviy potentsiallaridan katta. Bu holda termodinamik nuqtai nazardan ikkala o'tish ham mumkin. Bu esa jarayonni istalgan yo'ldan olib borish imkoniyatini beradi.

V.7. Fizik-kimyoviy analiz

Kimyoviy tahlil usullaridan hamma vaqt ham murakkab moddalarning tarkibini aniqlashda foydalanilmaydi, chunki ba'zan moddani toza holda ajratib bo'lmaydi. Bunday hollarda fizik-kimyoviy analiz usullaridan foydalaniladi. Bu usul sistemaning tarkibi uzluksiz o'zgartirilganda uning fizikaviy xossalari (suyuqlanish harorati, bug' bosimi, elektr o'tkazuvchanligi, dielektrik konstantasi) qay tarzda o'zgarishini tekshirishdan iborat. Natijalar holat diagrammalari ko'rinishida ifodalanadi.

"Tarkib-xossa" diagrammasida uchraydigan maksimum yoki minimum chiziqning sinishi yoki uning bukilishi sistemaning komponentlari orasidagi o'zaro ta'sirni aks ettiradi. Masalan, Kurnakov ta'limotiga ko'ra, tekshirilayotgan sistemaning komponentlari o'zaro kimyoviy birikma hosil qilsa, uning "tarkib-xossa" diagrammasida singulyar (cho'qqisimon) yoki distektik (yoysimon) nuqtalar hosil bo'ladi.

Fizik-kimyoviy tahlil uzluksizlik va muvofiqlik qoidalariga asoslanadi. Kurnakovning ko'rsatishicha, bu qoidalar asosida holat diagrammalarining geometrik tahlili o'tkaziladi.

Uzluksizlik prinsipi quyidagicha ta'riflanadi: sistema holatini belgilab beruvchi parametrlarning uzluksiz o'zgarishida uni alohida fazalarining va butun sistemaning xossalari uzluksiz o'zgaradi, ammo yangi fazalar hosil bo'lmaydi, borlari yo'qolmaydi. Masalan, suyuq va qattiq eritmalar tarkibining uzluksiz o'zgarishiga eritma xossalari uzluksiz o'zgarishi to'g'ri keladi (zichligi, elektr o'tkazuvchanligi, bug' bosimi va boshqalar). "Tarkib-xossa" diag-

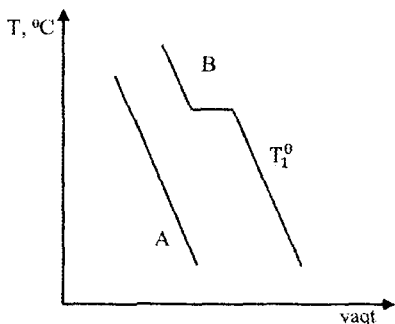
rammasidagi o'zgarishlar sakrashlar bilan sodir bo'lsa, ya'ni singular nuqtalar hosil bo'lsa, bunda individual kimyoviy birikma hosil bo'lishi mumkin. Bunday kimyoviy moddaning hosil bo'lganligini bir necha usullarda isbotlash lozim.

Muvofiqlik prinsipi bo'yicha sistemada muvozanat holatidagi fazalarning to'plamiga holat diagrammasida ma'lum geometrik tasvir mos keladi.

V.8. Termik tahlil

Fizik-kimyoviy tahlilning eng ko'p tarqalgan turlaridan biri termik tahlildir. U qattiq va suyuq fazalar orasidagi muvozanat haroratini aniqlashga asoslangan.

Shaffof bo'lmagan va yuqori haroratda suyuqlanadigan moddalardan iborat sistemalarni tekshirishda "harorat-vaqt" diagrammalaridan foydalaniladi. Ushbu diagrammalarni sovish egri chiziqlari yoki sovish diagrammalari deb ham ataladi. Biror sistema avval qizdirilib, so'ngra sovitilganda sistemada issiqlik chiqishi bilan boruvchi hech qanday jarayon sodir bo'lmasa, sistemaning harorati bir tekis pasayib boradi (V.8-rasm, A).

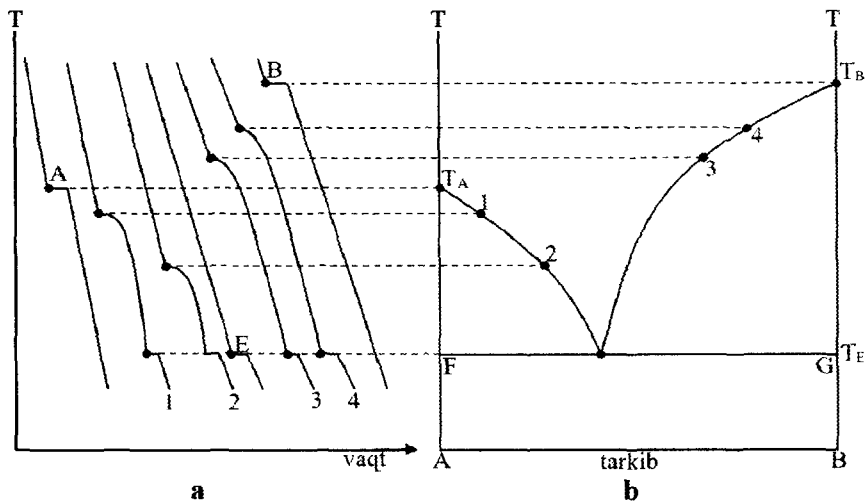


V.8-rasm. Sovish diagrammasi.

Agar moddaning sovish vaqtida termik o'zgarishlar sodir bo'lsa, sistema ma'lum vaqt davomida sovishdan to'xtaydi (V.8-rasm, B): sistemada fazaviy o'zgarish jarayoni sodir bo'lganligi sababli undan issiqlik chiqadi. Bu esa o'z navbatida sovish tezligini sekinlashtiradi. Bu holda "harorat-vaqt" diagrammasida siniq chiziq hosil bo'ladi (V.8-rasm, B).

Ikki komponentli suyuq sistemadan kristallar ajralib chiqqanda murakkab hodisalar ro'y beradi va "harorat-vaqt" diagrammasi

ham ancha murakkab ko‘rinishga ega bo‘ladi (V.9-rasm). Termik tahlilda termoparalar yoki termometrlardan foydalaniladi.



V.9 -rasm. Termik tahlil yordamida holat diagrammasini tuzish.

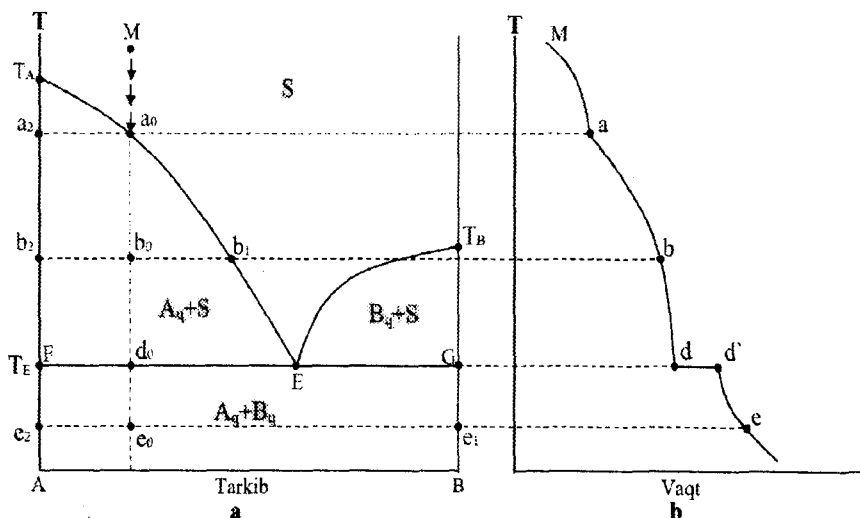
Sovish diagrammasidan (V.9-rasm, a) foydalanib, holat diagrammasi (V.9-rasm, b) tuziladi. Ikki komponentli sistema holat diagrammalarining asosiy turlari: evtektikaga ega diagrammalar, kongruent (barqaror kimyoviy birikma hosil qiluvchi) va inkongruent (beqaror) ravishda suyuqlanuvchi kimyoviy birikmali diagrammalar, qattiq va suyuq fazalarda chekli va cheklanmagan eruvchanlikka ega diagrammalar.

Gibbsning fazalar muvozanati qonunidan 2 komponentli kondensatsiyalangan fazali sistemalar uchun o‘zgarmas bosimda $F = k - F + 1$ tenglamadan $k = 2$ bo‘lganda erkinlik darajasi $F = 3 - F$ bo‘ladi. Muvozanat holatidagi fazalar soni $F = 3$ dan katta bo‘lishi ($F = 0$), erkinlik darajalari soni $F = 2$ dan ko‘p bo‘lishi mumkin emas ($F = 1$).

V.9. Komponentlari qattiq holatda bir-birida erimaydigan, suyuq holatda bir-birida cheksiz eriydigan va evtektikaga ega sistemalar

Ikki komponentli kondensatsiyalangan sistemalar A va B komponentlar o‘zaro kimyoviy birikma hosil qilmagan holda evtektikaga ega holat diagrammalarini beradi. Bunday diagrammalar suyuqlanma va eritma uchun bir xildir.

V.10-rasmda A va B komponentlarning suyuqlanish harorati T_A va T_B nuqtalar bilan belgilangan. $T_A E$ suyuqlanmaning tarkibini bildiradi va undagi har bir nuqta suyuqlanmani A moddaning kristallari bilan muvozanatini tavsiflaydi, ya’ni A moddaning suyuqlanmada ushbu haroratdagi eruvchanligini ko‘rsatadi. $T_B E$ egri chizig‘i esa B moddaning kristallari bilan ma’lum haroratda muvozanatda turgan suyuqlanmaning tarkibini ko‘rsatadi: $T_B E$ ning har bir nuqtasi B moddaning suyuqlamadagi eruvchanligini ko‘rsatadi. $T_A E$ va $T_B E$ likvidus chiziqdari deyiladi.



V.10-rasm. Evtektikali sistemaning holat diagrammasi.

$T_A E$ va $T_B E$ egri chiziqlarning kesishgan E nuqta suyuqlanmani A va B moddalarning kristallari bilan bir vaqtning o'zida muvozanatda turgan tarkibini ko'rsatadi. E nuqta *evtektik nuqta* deyiladi, suyuqlanma E nuqtada *evtektik suyuqlanma*, T_E harorat esa, *evtektik harorat* deyiladi. Qattiq evtektika 2 ta qattiq faza (A va B moddalarning kristallaridan) iborat bo'ladi. FG to'g'ri chizig'idagi har bir nuqta suyuqlanmadan va A va B kristallari bo'lgan 2 ta qattiq fazadan iborat sistemaning tarkibini ko'rsatadi. FG chizig'i evtektik to'g'ri chiziq yoki *solidus chizig'i* deyiladi. Ushbu chiziqdan pastda suyuq faza bo'lmaydi.

Likvidus va solidus chiziqlari bilan diagramma 4 qismga bo'linadi. Likvidusdan yuqoridagi qismda bitta faza (suyuqlanma) bo'ladi. Qolgan 3 ta yuzalarda: suyuqlanma + A kristallar; suyuqlanma + B kristallar; $AFGB$ yuzada A va B kristallarning aralashmasi bo'ladi. M figurativ nuqta bilan belgilangan suyuqlanmaning sovish jarayonini ko'ramiz. Diagrammada sistemaning harorati va tarkibini tavsiflovchi har qanday nuqta figurativ nuqta deyiladi. M nuqtada sistema bivariant: $F=1$; $F=3-1=2$, ya'ni fazalar sonini o'zgartirmasdan (ma'lum chegaralarda) harorat va suyuqlanmaning tarkibini ixtiyoriy ravishda o'zgartirish mumkin. Haroratni a_0 nuqttagacha pasaytirsak, A moddaning birinchi kristallari ajrala boshlaydi. Bunda $F=2$ va $F=3-2=1$, ya'ni monovariantli sistemaga ega bo'lamiz: faqat haroratni ixtiyoriy o'zgartirishimiz mumkin, tarkib esa $T_A E$ bilan belgilanadi. Sistemani sovitishni davom ettirsak suyuqlanmadan A kristallari ajralib chiqishi davom etadi. Natijada suyuqlanma B komponent bilan boyiydi. b_0 figurativ nuqtada sistema 2 fazali, monovariantligicha qoladi. Suyuqlanmaning tarkibini aniqlash uchun b_0 nuqtada b_2 b_1 gorizontal chiziq o'tkazamiz. b_2 b_1 chizig'i *konmada chizig'i* deyiladi. b_2 va b_1 nuqtalardan muvozanatdagi fazalarning harorati va tarkibi aniqlanadi: b_2 nuqta A kristallarini, b_1 nuqta suyuqlanma tarkibini ko'rsatadi.

Sovish egri chizig'i *ad* oralig'ida *Ma* ga nisbatan yotiqroq. Buning sababi A moddaning kristallanishida issiqlikning ajralib chiqishidir, natijada sovish jarayoni sekinlashadi. Sovitish davom ettiril-

sa, harorat T_E evtektik haroratgacha pasayadi va sistema d_0 figurativ nuqtaga yetadi. E nuqtada suyuqlanmaning tarkibi evtektik bo'la- di va qattiq evtektika (A va B kristallarining aralashmasi) ajralib chiqadi.

d_0 nuqtada (B kristallari ham ajralib chiqqandan so'ng) muvo- zanatda 3 ta faza bo'ladi: 1 ta suyuq, 2 ta qattiq, $F= 3$ va erkinlik darajasi $F = 3-3 = 0$, ya'ni d_0 nuqtada nonvariant, uch fazali 2 kom- ponentli sistema bo'ladi. $F = 0$ ekanligi ushbu 3 ta fazalar ma'lum shartlar bajarilgandagina muvozanatda bo'lishi mumkinligini ko'r- satadi: harorat evtektik T_E bo'lishi kerak, suyuqlanma esa evtektik tarkibga (E nuqta) ega bo'lishi shart. Haroratni ham, suyuqlanma- ning tarkibini ham ixtiyoriy o'zgartirib bo'lmaydi (fazalar sonini o'zgartirib yubormasdan).

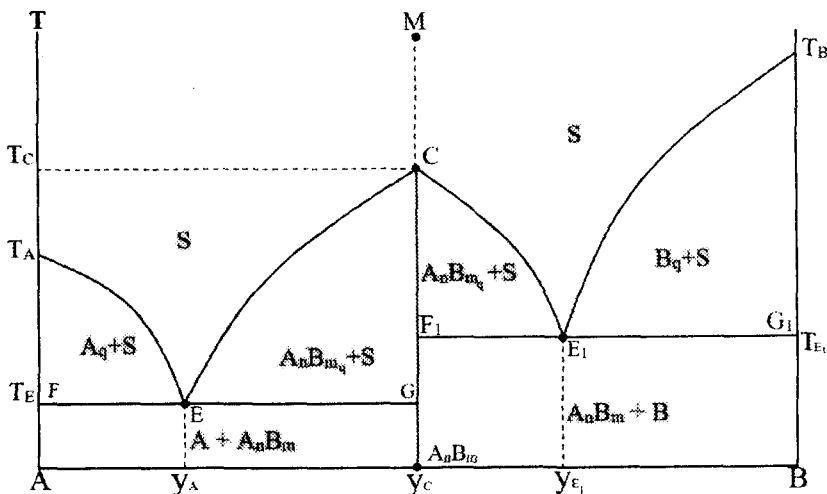
d_0 figurativ nuqtada T_E haroratda kristallanish jarayoni suyuq- lanmaning to'liq sovishi bilan tugaydi. Suyuq faza yo'qolgandan so'ng sistemada 2 ta qattiq faza (A va B kristallari) qoladi ($F = 1$). e_0 nuqtada 2 ta qattiq fazaning sovishi davom etadi.

Suyuqlanmani sovitish jarayonining boshidan uni yo'qolib ke- tishigacha suyuq faza tarkibining o'zgarishini ko'rsatuvchi Ma_0b_1E chiziq kristallanish yo'li deyiladi.

V.10. Kongruent va inkongruent suyuqlanuvchi sistemalar

Agar A va B komponentlar parchalanmasdan (kongruent ravish- da) suqlanadigan barqaror kimyoviy birikma A_mV_n hosil qilsa (V.11- rasm), sistema holat diagrammasining likvidus chiziqlarida keskin maksimum paydo bo'ladi. Bunda kristall fazaning tarkibi suyuq fazaning tarkibi bilan mos keladi. C nuqtaning ikki tarafida E va E_1 evtektik nuqtalar joylashgan. V.11-rasmda belgilangan C nuqta yoysimon shaklda bo'lganligi sababli distektik (grekchadan "qiyin suyuqlanadigan") nuqtaga to'g'ri keladi. Agar maksimum keskin shaklga ega bo'lganda, C nuqta Kurnakov ta'limoti bo'yicha singul- yar nuqta deyiladi. Sistemaning tarkibi toza A komponent bilan AB

kimyoviy birikma orasida joylashgan bo'lsa, T_E evtektik haroratda u_E tarkibli suyuqlanma A va AB kristallari bilan birgalikda mavjud bo'ladi. Sistemaning tarkibi AB kimyoviy birikma bilan B komponent orasida bo'lsa, E_1 evtektikaga to'g'ri keladigan T_{E_1} harorat y_{E_1} tarkibli suyuqlanma AB va B kristallari bilan birga mavjud bo'ladi. Shunday qilib, ko'rib chiqilgan diagramma evtektikaga ega 2 ta holat diagrammalaridan ($A-AB$ va $AB-B$) iboratdir.



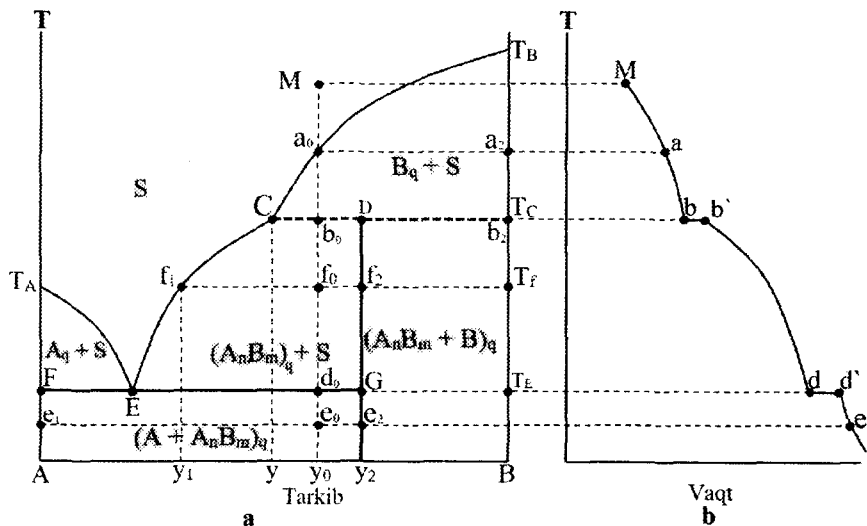
V.11-rasm. Kongruent suyuqlanuvchi kimyoviy birikmali sistemaning holat diagrammasi.

Kongruent suyuqlanuvchi AB kimyoviy birikmaga to'g'ri keluvchi M figurativ nuqtadagi suyuqlanmaning sovish jarayonini ko'rib chiqamiz (V.11-rasm). Ushbu tarkibda mustaqil parametrlarning soni 1 ga teng, chunki sistema bitta AB kimyoviy birikmadan tashkil topishi mumkin. T_C haroratda AB ning kristallari ajralib chiqadi ($F=2$) va erkinlik darajalarining soni $F = 1-2+1 = 0$, ya'ni sistema 1 komponentli, 2 fazali, invariant (nonvariant) va o'zgarmas haroratda kristallanadi.

O'zgarmas tarkibli qattiq kimyoviy birikma – bu 1 ta faza, 1 ta kristall panjara, unda komponentlarning zarrachalari to'g'ri ket-

ma-ketlikda joylashgan va kristall panjaraning hamma joyida komponentlar orasidagi munosabat bir xildir.

A va B komponentlari AB kimyoviy birikma hosil qila oladigan, ammo suyuqlanishi inkongruent (ya'ni parchalanish bilan) ravishda boruvchi ikki komponentli sistemaning holat diagrammasi V. 12-rasmda keltirilgan.



V.12-rasm. Inkongruent suyuqlanuvchi kimyoviy birikmali sistemaning holat diagrammasi.

Inkongruent suyuqlanuvchi AB kimyoviy birikma T_C haroratdan pastdagina barqarordir. Shuning uchun harorat ozgina oshirilganda ham ushbu qattiq birikma parchalanadi va 2 ta faza hosil qiladi: B komponentning kristallari va y tarkibli suqlanma (C nuqta). M nuqtaga mos keluvchi suyuqlanmani sovitdik, CB likvidus chizig'ida joylashgan a_0 nuqtada B komponentning kristallari ajrala boshlaydi. a_0 bilan e_0 nuqtalari orasidagi haroratlar intervalida sistema 2 fazali va monovariantlidir: $F = 2 - 2 + 1 = 1$. b_0 nuqtada T_C haroratda AB birikmaning kristallanishi boshlanadi va davom etadi, uning tarkibi y_2 (D nuqta) ga mos keladi. Bunda muvozanatda 3 ta

faza bo'ldi: suyuqlanma, AB va B kristallari. Erkinlik darajalari soni $F = 2-3+1 = 0$ bo'ldi, bu esa T_C haroratning, y (C nuqta) eritma tarkibining va y_2 (D nuqta) kimyoviy birikma tarkibining doimiyligini ko'rsatadi.

Suyuqlanmaning tarkibi o'zgarasligi uchun AB ning kristallanishi bilan bir vaqtda avval kristallangan B ning kristallari erishi kerak. Bunda suyuqlanmadagi B komponentning miqdori o'zgaras qilib ushlab turiladi.

C nuqta peritektik (o'tar) nuqta, T_C – peritektik harorat va suyuqlanma – *peritektik suyuqlanma* deyiladi. Peritektik nuqtada ham evtektik nuqta kabi suyuqlanma va 2 ta qattiq faza muvozanatda bo'ldi. Ammo sovitilganda uch fazali sistemadagi jarayonlar tubdan farqlanadi. Evtektik nuqtada birdaniga 2 ta qattiq faza ajraladi, peritektik nuqtada esa 1 ta qattiq faza ajraladi, ikkinchisi suyuqlanadi. Sovish egrisida peritektik haroratda vv gorizontaal chiziq kuzatiladi.

b_0 nuqtada sovitilgan jarayon avval ajralgan barcha B kristallarining erishi bilan tugaydi. Suyuqlanma va AB kristallaridan iborat 2 fazali sistema qoladi. Erkinlik darajasi $F = 2-2+1 = 1$. Sovitilganda 2 fazali sistemaning harorati pasayadi va suyuqlanmadan AB ning kristallari ajraladi. Bunda har bir haroratga suyuqlanmaning ma'lum tarkibi mos keladi (CE egrisi). Suyuqlanmaning yanada sovitilishi (f_φ , d_φ , e_0 figurativ nuqtalar) oddiy $A-AB$ evtektikali sistemaning holat diagrammasi bilan ifodalanadi.

V.11. Yelka qoidasi

Suyuqlanish (holat) diagrammasidan foydalanib nafaqat muvozanatdagi fazalarning soni va ularning tarkibini, balki turli fazalar massalari orasidagi munosabatni ham aniqlash mumkin. Bunda yelka qoidasidan foydalaniladi. Uni quyidagi misolda tushuntiramiz.

V.12-rasmdagi f_0 figurativ nuqtaga B komponentning y_0 , massa % ni tutgan sistema mos keladi. Bu sistema 2 ta fazadan iborat: AB

kristallari (f_2 nuqta) va suyuqlanma (f_1 nuqta). Ularda B komponentning miqdori y_2 va y_1 massa % ni tashkil qiladi. Umumiy material balansni quyidagicha ko'rsatish mumkin:

$$m_0 = m_1 + m_2 \quad (\text{V.38})$$

bu yerda: m_0 – butun sistemaning massasi; m_2 va m_1 – AB kristalning va suyuqlanmaning massasi.

B komponentning material balansini quyidagi tenglama orqali ifodalash mumkin

$$m_0 \frac{y_0}{100} = m_1 \frac{y_1}{100} + m_2 \frac{y_2}{100} \quad (\text{V.39})$$

(V.38) va (V.39) tenglamalardan m_0 ni yo'qotib, quyidagi tenglikni olamiz:

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{y_0 - y_1}{y_2 - y_0} \quad (\text{V.40})$$

Ushbu tenglik yelka qoidasi deyiladi.

$y_0 - y_1 = f_0 f_1$ va $y_2 - y_0 = f_0 f_2$ bo'lgani uchun yelka qoidasini quyidagicha yozishimiz mumkin:

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{f_0 f_1}{f_0 f_2} \quad (\text{V.41})$$

bundan

$$m_2 (f_0 f_2) = m_1 (f_0 f_1) \quad (\text{V.42})$$

Yelka qoidasi nomi (V.41) tenglamaning mexanikada yelka uchun chiqarilgan tenglama bilan o'xshashligi sababli berilgan. Bunda f_1, f_2 kesmani f_0 suyanchilik yelka, fazalarning m_1 va m_2 massalarini yelkaning uchlaridagi yuk desak bo'ladi.

(V.38) va (V.41) tenglamalarni birgalikda yechib, m_1 va m_2 norma'lumlarni topish mumkin (agar m_0, y_1 va y_2 berilgan bo'lsa).

V.12. Komponentlari o'zaro cheksiz va chekli eriydigan qattiq eritmali sistemalar

Ikki yoki undan ko'proq komponentlardan iborat tarkibi o'zgaruvchan bir jinsli sistemalar qattiq eritmalar deyiladi. Qattiq eritmalar 2 xil bo'ladi: kiritib joylashtirilgan va o'rin olish natijasida hosil bo'lgan qattiq eritmalar.

Kiritilgan qattiq eritmalarida bir komponentning zarrachalari (atom, molekula, ion) ikkinchi komponent kristall panjarasining tugunlari orasida joylashadi. Bunday eritmalar, masalan, metall-maslarni (bor, uglerod, vodorod, azot) metallarda eritib olinadi.

O‘rin olish qattiq eritmalarida bir komponentning zarrachalari boshqa komponentning kristall panjara tugunlaridagi zarrachalarining o‘rnini oladi. O‘rin olish qattiq eritmalarida panjara turi va atomlar soni saqlanadi, lekin uning hajmi va zichligi o‘zgaradi. Kristall panjaradagi bunday o‘zgarish izomorf o‘zgarish yoki *izomorfizm hodisasi* deyiladi.

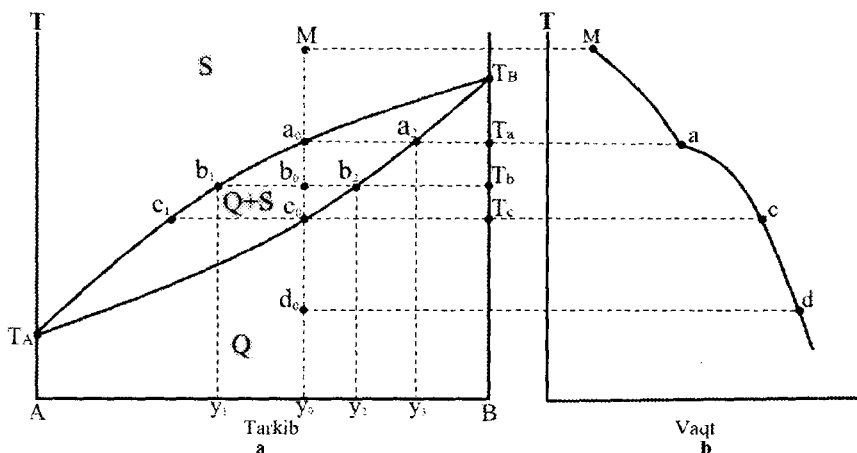
Qattiq eritma hosil bo‘lishi uchun qator shartlar bajarilishi kerak. Masalan, ion kristall panjarali birikmalar uchun komponentlarning kimyoviy tuzilishi bir xil bo‘lishi, ionlar zaryadlarining ishoralari teng bo‘lishi, ion radiuslarining iloji boricha yaqinligi, simmetriyaning va kristall katakcha o‘lchamlarining o‘xshashligi talab qilinadi. Ikkita izomorf komponentning zarrachalari kristall panjara tugunlarida bir-birini butunlay xaotik ravishda almashtiradi.

Qattiq eritmalar kimyoviy birikmalardan (K_2SO_4 va Rb_2SO_4 ; $KMnO_4$ va $KClO_4$) va oddiy moddalardan (Cu va Au; Ag va Pt) hosil bo‘lishi mumkin. Bertollidlar qattiq eritmalariga kiradi. Ularning kristall tuzilishi boshlang‘ich komponentlarnikidan farq qiladi.

Qattiq eritmalar hosil qiladigan sistemalar. Suyuq va qattiq holatlarda A va B komponentlar cheksiz eruvchanlikka ega bo‘lgan holat diagrammasi V.13-rasmda keltirilgan. $T_{A^0}T_B$ solidus chizig‘idan pastda qattiq eritmalarining mavjud bo‘lish sohasi:

$T_{A^0}T_B$ likvidus chizig‘idan yuqorida suyuq eritmalar sohasi joylashgan. Solidus va likvidus chiziqlari orasida suyuq va qattiq eritmalarining birga mavjud bo‘lish sohasi joylashgan. M figurativ nuqta bilan belgilangan qotishmaning sovishini ko‘rib chiqamiz. T_a haroratda a_0 nuqtada qattiq eritmaning kristallanishi boshlanadi va 2 fazali sistema hosil bo‘ladi: y_0 takribli suyuqlanma u_3 tarkibli qattiq eritma bilan muvozanatda bo‘ladi. T_a va T_c haroratlar intervalida erkinlik darajalar soni 1 ga teng ($F = 2-2+1 = 1$) va har bir haroratga

suyuq va qattiq eritmalarning ma'lum tarkibi mos keladi. Masalan, b_0 figurativ nuqtadagi y_0 tarkibli sistema 2 ta fazadan tarkib topgan: y_1 tarkibli suyuq eritma (b_1 nuqta) va y_2 tarkibli qattiq eritma (b_2 nuqta).



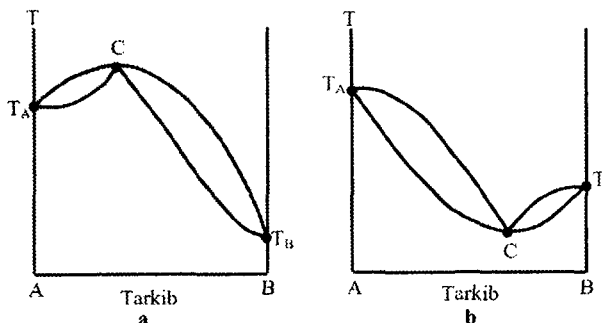
V.13-rasm. Qattiq holatda komponentlari cheksiz eriydigan sistemaning holat diagrammasi.

Yelka qoidasiga binoan b_0 figurativ nuqta uchun $\frac{m_1}{m_2} = \frac{y_2 - y_0}{y_0 - y_1}$;
 $m_1 + m_2 = m_0$,

bu yerda: m_0 – suyuqlanma massasi; m_1 va m_2 – suyuqlanma va qattiq eritmaning massasi. Suyuqlanmaning to'la qotishi T_c haroratda sodir bo'ladi; bunda qattiq eritmaning y_0 tarkibi (C_0 nuqta) a_0 boshlang'ich suyuqlanmaning y_0 tarkibiga mos keladi.

Diagrammada muvozanatda bo'lgan 3 ta faza yo'qligi sababli va erkinlik darajasi nolga teng bo'lmagani uchun sovish egrisida gorizontaal chiziqlar yo'q. Kristallanish yo'li $Ma_0b_1c_1$ chiziq bilan ifodalanadi.

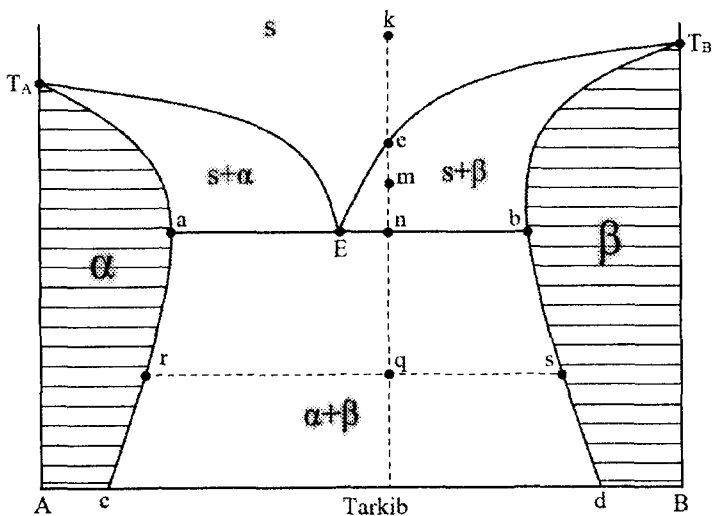
Qattiq holatda cheksiz eruvchanlikka ega boshqa tur holat diagrammalari V.14(a,b)-rasmlarda keltirilgan. Ekstremal nuqtada suyuq va qattiq eritmalarning tarkibi bir-biriga mos keladi. C nuqtadagi qattiq eritma xuddi toza modda kabi o'zgarmas haroratda suyuqlanadi. Uning kimyoviy tarkibi doimo bir xil bo'ladi, lekin u kimyoviy birikma emas, balki qattiq eritmadir.



V.14-rasm. Qattiq holatda cheksiz eruvchanlikka ega bo'lgan, ekstremal nuqtali sistemalarning holat diagrammasi:

a-maksimumga ega; b-minimumga ega.

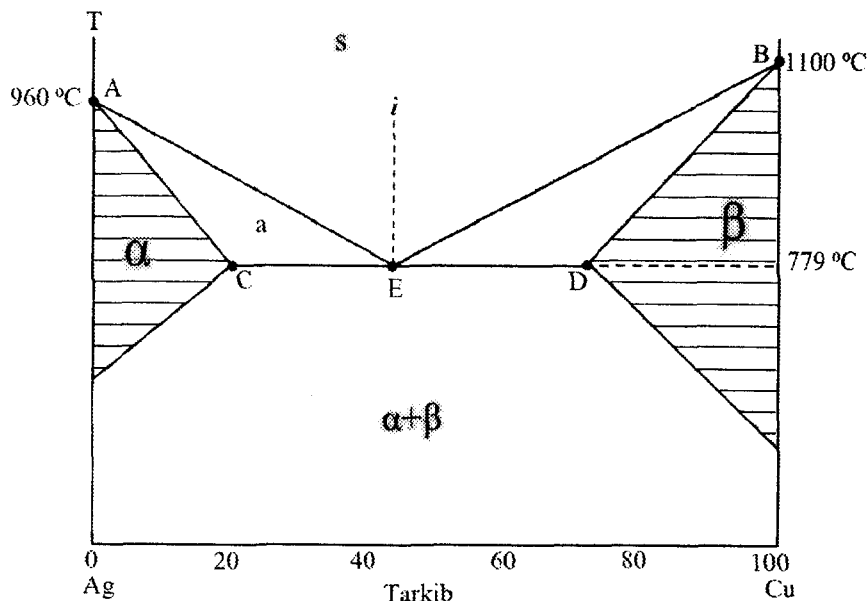
Chekli eruvchanlikka ega qattiq eritmali sistemalar. Chekli eruvchan holat diagrammalari ikki xil bo'ladi. 1-turdagi holat diagrammalariga 2 ta qattiq eritma tutgan sistemalar kiradi. 1-turga mansub sistemalarda qattiq eritmalar barcha haroratlarda barqaror bo'ladi (V.15-rasm). Bunda A va B komponentlar sistemada toza



V.15-rasm. Qattiq holatda ma'lum chegarada eriydigan sistema: C – suyuq qotishma; α – B ning A dagi qattiq eritmasi; β – A ning B dagi eritmasi; $\alpha + \beta$ – ikkala qattiq eritma aralashmasi.

holda emas, balki qattiq eritmalar holdida ajralib chiqadi. Bunday sistemalarda faqat ma'lum tarkibli qattiq eritmalar hosil bo'ladi. a va b nuqtalar orasida A ning B dagi qattiq eritmasi bilan B ning A dagi qattiq eritmasi aralash holda bo'ladi.

Agar k tarkibli suyuq qotishmani sovita borsak, e nuqtaga kelguncha sistema birgina fazadan, ya'ni suyuq qotishmadan iborat bo'ladi. m nuqtada va hattoki n nuqtada ham (to'la qotib bo'lmagan) sistema 2 fazali bo'ladi: E tarkibli suyuq evtektik qotishma va b tarkibli qattiq eritma. Sovitish yana davom ettirilsa, evtektik qotishma qotadi va a tarkibli va b tarkibli qattiq eritmalar aralashmasi hosil bo'ladi. Bu jarayon vaqtida fazalar soni 3 ta bo'ladi: E tarkibli suyuq qotishma; a tarkibli qattiq eritma (α -kristallari); b tarkibli qattiq eritma (β -kristallari). Kristallanish to'liq tugagandan keyin sistema 2 fazali bo'lib qoladi: α - va β -kristallari.



V.16-rasm. Qattiq holatda chekli eruvchanlikka ega sistemaning holat diagrammasi (1-tur).

Masalan, q nuqtadagi sistema r takribli qattiq eritma bilan S tarkibli qattiq eritma aralashmasidan iborat. Fazalarning miqdori orasidagi nisbat qs va qr masofalar orasidagi nisbatga tengdir (yelka qoidasi). V.16-rasmda kumush-mis sistemasining holat diagrammasi 1-tur diagrammasining misoli sifatida keltirilgan. Ushbu diagrammada AE va BE – likvidus chiziqlari, AC va BD – solidus chiziqlari va D – evtektik nuqta. Likvidusdan yuqorida mis va kumush qotishmasi suyuq holatda bo‘lib, α va β bilan belgilangan sohalarida qattiq eritmalar bo‘ladi. ACE va BDE sohalarida suyuq faza bilan qattiq fazalar muvozanatda bo‘ladi.

Nihoyat, CED chizig‘ining pastida kumushning misdagi qattiq eritmasi bilan misning kumushdagi qattiq eritmasidan iborat aralashma bo‘ladi.

Agar tarkibi evtektik qotishmaga to‘g‘ri keladigan suyuq qotishma (i) sovitilsa, harorat $779^{\circ}C$ da sistema qota boshlaydi, natijada misning kumushdagi C tarkibli qattiq eritmasi va kumushning misdagi D tarkibli qattiq eritmasi hosil bo‘ladi.

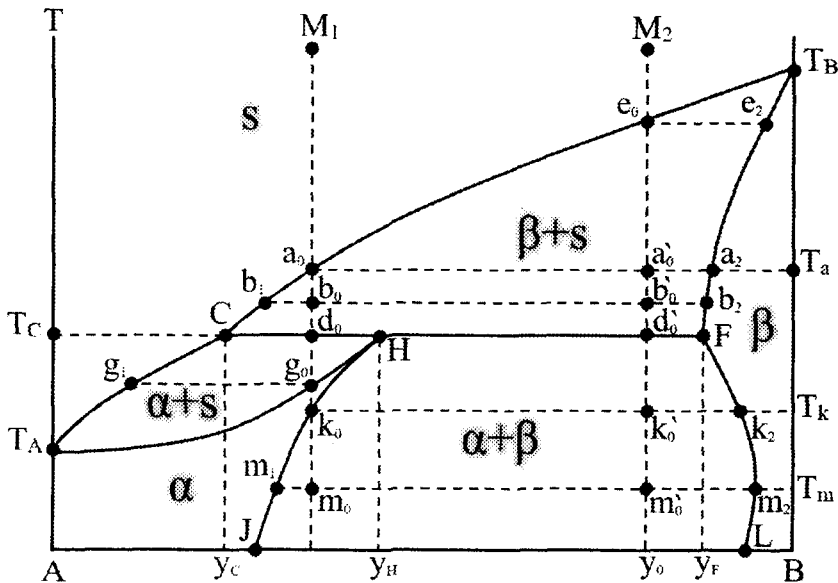
Bunday diagrammalar, umumiy holda, komponentlarning bir-birida eruvchanligi o‘zgarishi bilan quyidagicha o‘zgaradi:

– qattiq komponentlarning bir-birida eruvchanligi ortib borsa, V.15-rasmdagi evtektik chiziq (ab) qisqaradi. Eruvchanlik ortaversa, oxiri a nuqta bilan b nuqta birlashadi. Unda V.15-rasmdagi diagramma V.14b-rasmdagi diagrammaga aylanadi. V.14a, b-rasmlarda tasvirlangan sistemalarning komponentlari suyuq holatda ham, qattiq holatda ham bir-birida cheksiz eriydi. Diagrammaning C nuqtasi bilan ifodalangan qattiq eritma yuqorida ta’kidlaganimizdek, xuddi toza modda kabi o‘zgarimas haroratda suyuqlanadi. Uning kimyoviy tarkibi doimo bir xil bo‘ladi, lekin u kimyoviy birikma emas, balki qattiq eritmadir;

– qattiq eritma komponentlarining bir-birida eruvchanligi kamayib borsa, V.15-rasmdagi evtektik chiziq (ab) uzayadi; eruvchanlik kamayaversa, T_{Ac} va T_{Bd} chiziqlari ordinata chiziqlari bilan birlashib ketadi. Vaholanki bu vaqtda 1 ta evtektikali oddiy diagramma hosil bo‘ladi. Ammo ushbu diagrammada solidusdan pastda qattiq

eritmalarning aralashmasi ($\alpha + \beta$) bo‘ladi. Oddiy diagrammada esa, komponentlar qattiq holatda bir-birida erimasdan alohida-alohida kristallanadi.

2-turga mansub sistemalarda esa, qattiq eritmalardan biri ma’lum bir haroratgacha barqarordir (*V.17-rasm*). Bu diagrammada CF – peritektik chiziq va T_c – peritektik harorat. a_0 nuqtada β qattiq eritma ajrala boshlaydi (a_2 nuqta). Sovitish davom ettirilganda qattiq eritmaning tarkibi a_2F bo‘yicha, suyuq qotishmaning tarkibi esa, a_0C bo‘yicha o‘zgaradi. T_c haroratda va undan quyida α qattiq eritma barqaror bo‘ladi (H nuqta). Shuning uchun, T_c haroratgacha sovitilganda α qattiq eritmaning kristallari ajrala boshlaydi. Sistema 3 fazali bo‘ladi va $F = 0$; T_c harorat va 3 ta fazalarning tarkibi (C , H , F nuqtalar) o‘zgaras bo‘lib turishi kerak.



V.17-rasm. Qattiq holatda chekli suyuqlanuvchi sistemaning holat diagrammasi (2-tur).

C nuqtadagi tarkib (y_c) doimiy bo‘lishi uchun α qattiq eritmaning kristallanishi davomida avval ajralib chiqqan β qattiq eritma-

ning kristallari suyuqlanib ketishi kerak. Jarayon β kristallarning yo'qolishi bilan tugaydi ($F = 2$; $F = 1$).

V.13. Suyuq fazada chekli eruvchan sistemalar. Murakkab holat diagrammalari

Hamma suyuqliklar turli darajada o'zaro eriydi. Biroq eruvchanlik shu darajada farqlanadiki, unga qarab sistemalarni bir nechta guruhga bo'lish mumkin:

1. Bir-birida deyarli erimaydigan suyuqliklar: benzol–suv, simob–suv.

2. Cheklangan miqdorda o'zaro eruvchi suyuqliklar: anilin–suv, metil spirti–geksan, suv–efir–qahrabo kislota nitrili, benzol–bromofom–chumoli kislota, suv–atseton–ksilol.

3. Bir-birida cheksiz eruvchi suyuqliklar: metil spirti–suv, benzol–xloroform, benzol–xloroform–uglerod to'rt xlorid, 420 °C dan yuqorida *Bi–Cd–Zn*.

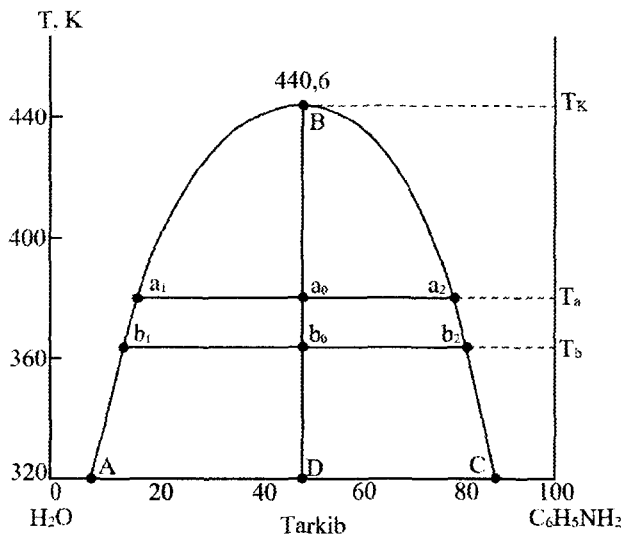
Termik analizda ko'rilgan qattiq qotishmalarning hammasi suyuq fazada o'zaro cheksiz eriydi. Suyuqliklar esa, suyuq fazada ham chekli eruvchanlikka ega bo'lishi mumkin. Quyidagi diagrammalar bunga misol bo'la oladi.

Suv–anilin sistemasini ko'rib chiqamiz. V.18-rasmda suv–anilin sistemasining holat diagrammasi keltirilgan. Ushbu rasmdagi *AB* egri chizig'i suv qavatining tarkibini *T* ga, *BC* egri chizig'i esa anilin qavatining *T* ga bog'liqligini ko'rsatadi. a_1 , a_2 va b_1 , b_2 – konnoda chiziqlari bo'lib, muvozanatdagi qavatlarning fugurativ nuqtalarini birlashtiradi.

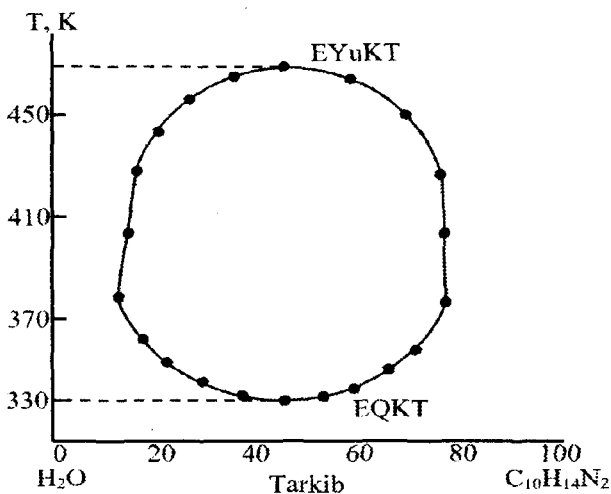
B nuqtada ikkala qavatning tarkibi bir xil bo'ladi (440,6K), undan yuqori haroratda suyuqliklar cheksiz eriydi: T_k – erishning yuqori kritik harorati (EYuKH)

deyladi. Demak, harorat ortishi bilan eruvchanlik ortib boradi. *ABC* dan yuqorida faqat suyuq soha mavjud bo'ladi. *ABC* ning ichida fazalarning qavatlanishi kuzatiladi, ya'ni suv anilin bilan o'zaro aralashmaydi.

a_0 nuqtada sistema 2 ta qavatga ajraladi: a_1 va a_2 tarkibli aralashmalar hosil bo'ladi va fazalar soni $F = 2$, erkinlik darajasi $F = k - G + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$ ga teng bo'ladi.



V.18-rasm. Suv-anilin sistemasining holat diagrammasi.



V.19-rasm. Suv-nikotin sistemasining holat diagrammasi.

Agar suyuqliklarning o‘zaro erishi past haroratda ham cheklangan bo‘lsa va erishning ushbu harorati minimumdan o‘tsa, *quyi kritik harorat (EQKH)* deyiladi:

Suv–nikotin sistemasi (V.19–rasm) chekli eruvchanlikka ega bo‘lib, haroratlarning 330–450 K oralig‘idan tashqaridagina ularning o‘zaro erishi kuzatiladi.

Erishning yuqori kritik haroratida fazalarning o‘zaro erish jarayoni issiqlik yutilishi bilan boradi. Erishning quyi kritik haroratida esa o‘zaro erish jarayoni ekzotermik jarayondir.

V.14. Uch komponentli sistemalar

Uch komponentli sistemaning tarkibini ifodalash uchun teng tomonli uchburchakdan foydalaniladi. Uchburchakning uchlariga toza komponentlarning, tomonlariga esa 2 komponentli sistemalarning tarkibi qo‘yiladi. Uchburchakning ichidagi har bir nuqta uch komponentli sistemaning tarkibini ko‘rsatadi.

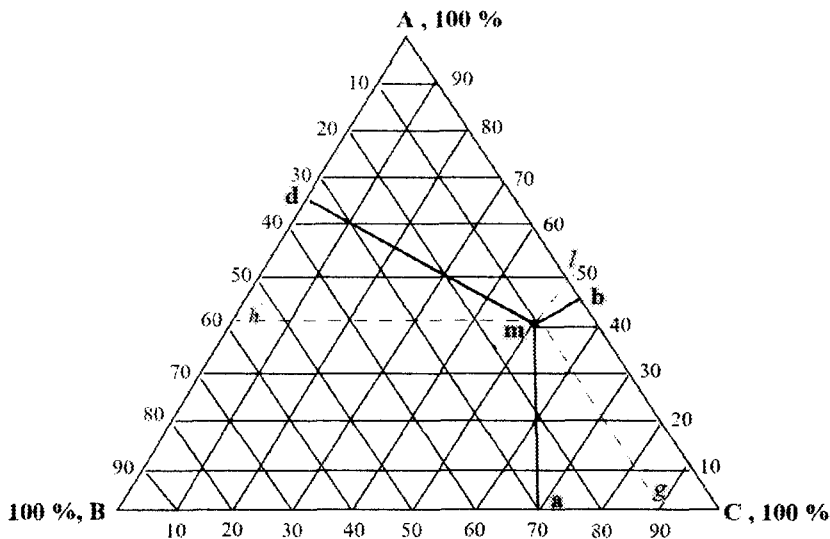
Uch komponentli sistemada o‘zgaruvchan kattaliklar sifatida p , T va 2 ta konsentratsiya bo‘ladi. Odatda 3 komponentli kondensirlangan sistemalarning tadqiqoti o‘zgarmas bosimda olib boriladi. 3 ta o‘zgaruvchiga bog‘liq sistemaning xossalarini fazoviy diagramma orqali ifodalash mumkin. Bunday diagramma 3 tomonli to‘g‘ri burchakli prizma ko‘rinishida bo‘ladi. Prizmaning asosini teng tomonli uchburchak tashkil qiladi va u uchlamchi sistemaning tarkibini ko‘rsatadi, balandligi esa haroratni belgilaydi. Uch komponentli sistemani tekislikda ifodalash uchun bosim ham, harorat ham o‘zgarmasligi shart.

Teng tomonli uchburchakning uchlari A , B va C toza moddalarga to‘g‘ri keladi. Uchburchakning ichida joylashgan har bir nuqta uch komponentli sistemalarning tarkibini ifodalaydi. Nuqta qanchalik uchburchakning uchiga yaqin bo‘lsa, shu komponentning foizi shunchalik ko‘p bo‘ladi.

Teng tomonli uchburchak vositasida uch komponentli sistemaning tarkibini ifodalash uchun Gibbs va Rozebum usullaridan foydalaniladi.

Gibbs usuliga ko'ra (V.20-rasm), uch komponentli sistemaning uchburchak ichidagi biror nuqtaga to'g'ri keladigan tarkibini aniqlash uchun o'sha nuqtadan uchburchakning uchala tomoniga perpendikulyar tushiriladi. Bu kesmalarning yig'indisi teng tomonli uchburchakning balandligiga teng, uni 100 % deb qabul qilamiz. Uchburchak ichidagi m nuqta uchburchakning A uchidan uzoqda bo'lgani uchun bu nuqtadagi aralashmada A komponentning miqdori kam bo'ladi, ya'ni A ning miqdori uning qarshisidagi tomondan boshlangan perpendikulyarning uzunligi bilan belgilanadi. Masalan, m nuqtadagi aralashmaning tarkibida 40% A bor. Xuddi shunday usulda B va C komponentlarning tarkibi ham topiladi: 10% B va 50% C .

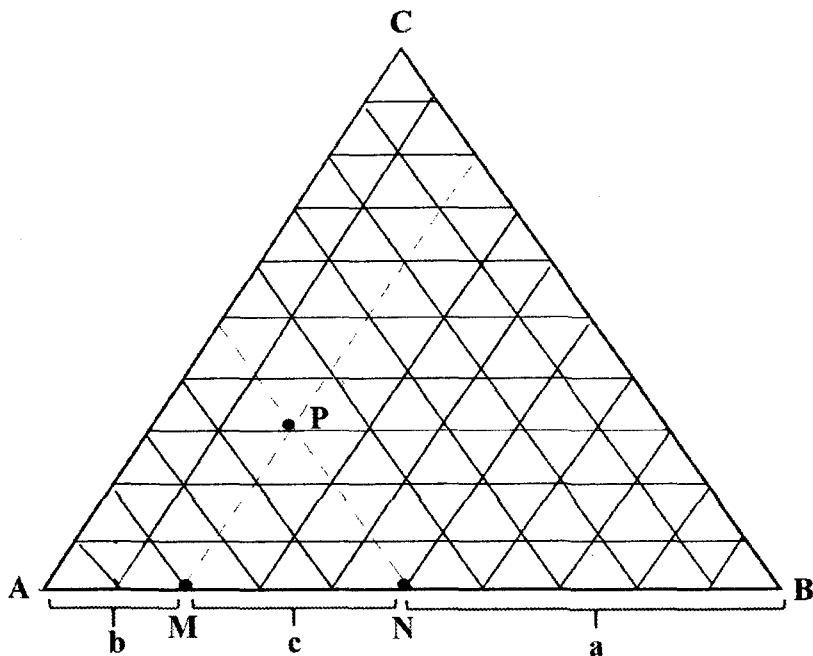
Rozebum usulida sistemaning tarkibini aniqlash uchun m nuqtadan uchburchakning 2 tomoniga parallel chiziqlar o'tkaziladi (V.21-rasm). Uchburchakning AB tomonidagi kesmalarning yig'indisi teng tomonli uchburchakning tomoniga teng.



V.20-rasm. Uch komponentli sistema tarkibini Gibbs usulida tasvirlash.

P nuqtadan uchburchakning 2 tomoniga o'tkazilgan parallel chiziqlar AB tomonni 3 ga bo'ladi va bu AM , MN , va NB kesmalar A , B va C komponentlarning miqdorini beradi.

Uchburchakning B uchining qarshisidagi tomonga chizilgan parallel b kesmani beradi va ushbu kesma B ning miqdorini belgilaydi. Uchburchakning A uchining qarshisidagi tomonga chizilgan parallel a kesmani beradi va u A komponentning miqdorini ifodalaydi.



V.21-rasm. Uch komponentli sistema tarkibini Rozebum usulida tasvirlash.

Teng tomonli uchburchakning tomonini 100% deb qabul qilsak, u holda P nuqta uchun $A = 50\%$, $B = 20\%$ ekanligini hamda C komponentning miqdori 30% ga tengligini aniqlash mumkin.

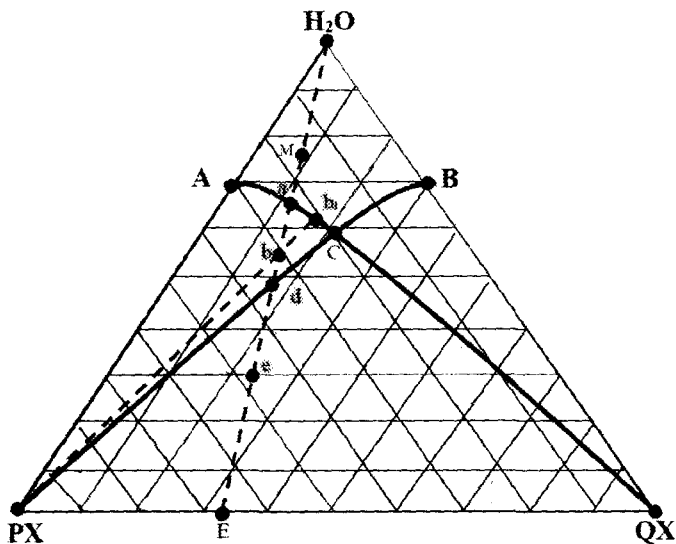
Uch komponentli sistemalarning holat diagrammalarini tuzishda bosimni o'zgarmas deb qabul qilsak, sistemaning erkinlik darajasi

$F = 3 - F + 1 = 4 - F$ tenglama bilan ifodalanadi. Harorat ham o'zgar-
mas bo'lganda erkinlik darajasi $F = 3 - F$ ifoda orqali aniqlanadi.
Suv bilan ikkita tuz (bir xil ionli) sistemasidagi fazaviy muvoza-
natni ko'rib chiqamiz. Agar ikkala tuzda kation va anionlar turlicha
bo'lsa, u holda sistema 4 komponentli bo'lib qoladi.

V.22-rasmda bir xil ionli 2 ta tuzning suvda eruvchanligi izo-
termik proyeksiyasining holat diagrammasi ifodalangan. Tuzlar
suv bilan gidratlar yoki qo'sh tuz, kompleks birikma yoki qattiq
eritmalar hosil qilmaydi. Rozebum uchburchagining uchlari H_2O ,
 RX va QX toza komponentlariga mos keladi. A nuqta suvning
to'yingan eritmasida RX ning konsentratsiyasini, B nuqta esa, QX
tuzining suvning to'yingan eritmasidagi konsentratsiyasini ko'rsa-
tadi. AC egri chizig'i RX tuzining QX ning turli tarkibli eritmali-
dagi eruvchanligini tavsiflaydi, BC esa, QX tuzining RX ning suvli
eritmasidagi eruvchanligini ko'rsatadi. C nuqtada eritma ikkala
tuz bilan to'yingan (evtonika) bo'ladi. H_2O cho'qqi bilan ACB
orasidagi maydonda joylashgan har bir nuqta tuzlarning to'yingan
eritmalariga to'g'ri keladi. $ACPX$ maydonidagi istalgan nuqta 2
ta tuzning eritmasi va PX qattiq tuzdan iborat 2 fazali sistemani
ifodalaydi.

$CBQX$ maydonidagi xohlagan nuqta 2 ta tuzning eritmasi va QX
qattiq tuzdan iborat sistemani bildiradi. $PXCQX$ maydoni 3 fazali
sistemalarga mos keladi: ikkala tuz bilan to'yingan C tarkibli eritma
hamda PX va QX kristallari.

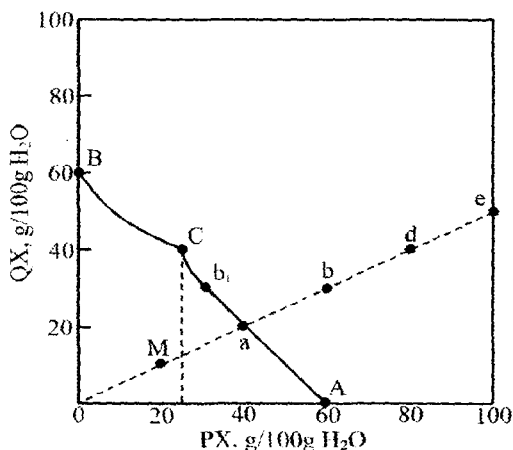
Agar M figurativ nuqtaga to'g'ri keluvchi to'yinmagan eritmani
olib, sekin-asta suvni bug'latsak, suv kamayishi bilan sistemadagi
tuzlarning miqdoriy nisbati o'zgarmaydi. Shuning uchun bug'latish
jarayonida sistemaning tarkibiga to'g'ri keluvchi figurativ nuqtalar
(H_2O) E chizig'ida yotadi. a nuqtada PX tuzining kristallari ajra-
la boshlaydi. b figurativ nuqtaga mos keluvchi eritmaning tarkibini
topish uchun PX cho'qqidan va b nuqtadan AC egrichizig'idagi b_1
nuqtagacha kesishguncha konnoda o'tkazamiz.



V.22-rasm. Bir xil ionli 2 ta tuzning suvda eruvchanligi diagrammasi:
Rozebum uchburchagiga izotermik proyeksiya.

d nuqtada eritma ikkala tuzga nisbatan to‘yingan bo‘lib qoladi: ushbu eritmaning tarkibi C nuqta bilan ifodalanadi. Suvni bug‘latishni davom ettirsak, ikkinchi QX tuzining kristallanishi boshlanadi. Eritmaning tarkibi o‘zgarmas bo‘lib qoladi (C nuqta), chunki 3 ta faza bo‘lganda izotermik proyeksiyada erkinlik darajalari soni nolga teng ($F = 3; F = k - F = 3 - 3 = 0$). e nuqtada sistema C tarkibli eritma va PX hamda QX kristallarining aralashmasidan iborat. Suv to‘liq chiqarilganda E nuqtada PX va QX quruq tuzlarning aralashmasi hosil bo‘ladi. Ushbu tuzlarning massa miqdorlarining munosabati QXE va PXE kesmalarining munosabatiga teng bo‘ladi.

Bir xil ionli va evtonikaga ega ikki tuz eritmasining holat diagrammasini to‘g‘ri burchakli koordinatalar sistemasida ham ifodalash mumkin (V.23-rasm). Koordinata o‘qlari bo‘yicha komponentlarning nisbiy miqdorlari qo‘yiladi. Bunday ifodalashda PX va QX toza komponentlarga javob beruvchi nuqtalar cheksizlikda bo‘ladi. C nuqtada eritma ikkala tuz bilan to‘yingan.



V.23-rasm. Bir xil ionli ikkita tuzning suvdagi eruvchanlik diagrammasi: to'g'ri burchakli koordinatalar sistemasidagi izotermik proyeksiya.

M nuqta bilan ifodalangan 2 tuzning to'yinmagan eritmasidan o'zgarmas haroratda suvning bug'lanishini ko'rib chiqamiz. Figurativ nuqta OMe to'g'ri chizig'i bo'yicha siljib boradi, chunki ikkala tuzning sistemadagi massalarining nisbati o'zgarmaydi. a nuqtada PX tuzining kristallanishi boshlanadi; b nuqtada PX kristallari bilan b_1 tarkibli eritma muvozanatda bo'ladi; d nuqtada ikkinchi QX tuzining kristallanishi boshlanadi ($F = 3$) va eritmaning tarkibi C nuqta bilan tavsiflanadi. Bug'latish davom ettirilsa ikkala tuz kristallarining ajralib chiqishi davom etadi. Eritmaning tarkibi o'zgarmaydi, chunki erkinlik darajalarining soni nolga teng ($F = k - \Phi = 3 - 3 = 0$). Agar tuzlar suv bilan gidratlar yoki qo'sh tuzlar, kompleks birikmalar yoki qattiq eritmalar hosil qilsa, ikki tuzning suvdagi eritmalarining holat diagrammalari ancha murakkab ko'rinishda bo'ladi.

Bob yuzasidan savol va topshiriqlar

1. Faza, komponent, komponentlar soni, erkinlik darajasi, mustaqil parametrlar tushunchalari.

2. Fazalar qoidasini yozing va uni turli sistemalarga tadbiiq eting.
3. Klapeyron-Klauzius tenglamasini tushuntiring.
4. Suyuqlikning to‘yingan bug‘i deb nimaga aytiladi?
5. Muvozanat holatida suyuq va qattiq fazalari bor bir komponentli sistemaning termodinamik erkinlik darajalari soni nechaga teng?
6. Bir komponentli sistemaning holat diagrammasidagi uchlamchi nuqta nima?
7. $26,6 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ bosim ostida siklogeksan va etilasetat bir xil haroratda qaynaydi. Nima uchun normal bosimda siklogeksanning qaynash harorati etilasetatnikidan $3,6 \text{ }^\circ\text{C}$ yuqori?
8. Fazaviy muvozanatning umumiy termodinamik sharti qanday?
9. Qattiq jism ustidagi to‘yingan bug‘ bosimi haroratga qanday bog‘langan?
10. Berilgan haroratda suyuqlikning bug‘lanish issiqligini grafik yordamida hisoblash kerak. Grafikni tuzing va hisoblash formulasini yozing.
11. Bir komponentli sistemaning uchlamchi nuqtasida termodinamik erkinlik darajalarining soni nechaga teng?
12. Tashqi bosim o‘zgartirilganda suyuqlikning qaynash harorati o‘zgaradi. Bug‘lanish issiqligining qaynash haroratiga bog‘liqligini qaysi tenglama bilan ifodalash mumkin va nima uchun?
13. Suvning oddiy va yuqori bosimlardagi holat diagrammalari.
14. Birinchi va ikkinchi tur fazaviy o‘tishlarni tushuntiring.
15. Erenfest tenglamalarini tushuntiring.
16. Oltinugurt va fosforning holat diagrammalari.
17. Fizik-kimyoviy va termik tahlil tushunchalari.
18. Sovish diagrammasini tushuntiring.
19. Monotrop va enantiotrop fazaviy o‘tishlar qanday bo‘ladi?
20. Konnodada chizig‘i, kristallanish yo‘li tushunchalari.
21. Ikki komponentli sistemalarning holat diagrammasi.
22. Suyuq holatda cheksiz eriydigan va qattiq eritma hosil qilmaydigan ikki komponentli sistemaning holat diagrammasi.
23. Inkongruent suyuqlanuvchi kimyoviy birikma tutgan ikki komponentli sistemalarning holat diagrammasi.

24. Evtetik, peritektik, singulyar va distetik nuqtalar.
25. Likvidus va solidus chiziqlarining ma'nosi qanday?
26. Qattiq va suyuq holatlarda cheksiz eriydigan ikki komponentli sistemalar.
27. Peritektik nuqta bilan evtetik nuqta orasida qanday farqlar bor?
28. Uch komponentli sistemalar. Rozebum va Gibbs usullari.
29. Qattiq eritmalar. Chekli va cheksiz eruvchanlikka ega qattiq eritmali sistemalar.
30. Bir komponentli sistemalarda geterogen muvozanatlarni ifodalovchi tenglamani keltirib chiqaring.
31. Klapeyron-Klauzius tenglamasining aniq, taqribiy va integral ko'rinishini yozing.
32. Kongruent ravishda suyuqlanuvchi kimyoviy birikma tutgan ikki komponentli sistemalarning holat diagrammasini tushuntiring.
33. Ikki komponentli sistemalarda uchraydigan holat diagrammalarining turlarini ko'rsating.
34. Yelka qoidasini tushuntiring.

VI BOB.

ERITMALAR TERMODINAMIKASI

VI.1. Umumiy tushunchalar

Eritmalar fizikaviy kimyo tomonidan o'rganiladigan eng asosiy sistemalardan biri hisoblanadi. Bu sistemalar hayotda va texnikada juda katta ahamiyatga ega. Shu sababli ham fizikaviy kimyo fan sifatida eritmalar nazariyalarini yaratish natijasida vujudga kelgan. Shunga qaramasdan, eritmalar nazariyasi hozirgi kungacha ham mukammal emas. Buning sababi oddiy ko'ringan ushbu sistemalarning juda ham murakkabligidir.

Deyarli har bir texnologik jarayonlarda eritmalar ishlatiladi. Odamlar iste'mol qiladigan oziq-ovqat mahsulotlarining ko'pi suvli eritmalaridir. Hayvon va o'simliklardagi asosiy biokimyoviy jarayonlar hamda kimyoviy reaksiyalarning asosiy qismi ham eritmalarda boradi. Suvning hayotdagi beqiyos ahamiyati mana shular bilan belgilanadi.

Fizik-kimyoviy nuqtai nazardan eritma deganda nima tushuniladi? Eritma kamida ikkita moddadan (komponentdan) iborat bo'ladi, demak eritma bir necha moddalarning aralashmasidir. Lekin har qanday aralashma ham eritma bo'la olmaydi. Tabiatdagi barcha aralashmalarni ikkiga bo'lish mumkin: geterogen va gomogen. Geterogen aralashmalarga suspenziya va emulsiyalarni misol qilish mumkin. Bunday ko'p fazali sistemalar turli qismlarda turlicha fizik-kimyoviy xossalarga ega. Geterogen, mexanik aralashmalarning komponentlari oddiy usullarda (masalan, filtrlash orqali) bir-biridan ajratilishi mumkin. Gomogen aralashmalar bir jinsli bo'lib, ularning hamma qismlari bir xil fizik-kimyoviy xossalarga ega. Ularning komponentlari orasida chegara sirt bo'lmaydi va shu sababli, gomogen aralashmalarni oddiy mexanik usullarda bir-biridan ajratib bo'lmaydi. Eritmalarning bir jinsliliigi undagi komponentlarning alohida molekulalargacha yoki molekulalarning (ayrim hollarda

ionlar yoki atomlarning) kichik assosiatlarigacha bo'linganligi bilan bog'liq. Mana shuning uchun chin eritmalarini molekulyar-dispers sistemalar deb ham atashadi. Eritmalar o'zining tarkibi ma'lum chegarada uzluksiz o'zgarishi mumkinligi bilan kimyoviy birikmalardan farqlanadi. Eritma moddalarning oddiy aralashish jarayonidan murakkabroqdir. Bunda erituvchi bilan eriyotgan modda o'rtasida o'zaro ta'sir bo'ladi. Bunday ta'sir kimyoviy ta'sirdan o'z xususiyati bilan farq qiladi va kuchsizroq bo'ladi. Lekin ba'zi hollarda erishdagi o'zaro ta'sir natijasida xuddi kimyoviy reaksiyalardagi kabi issiqlik effektlari kuzatiladi. Demak, eritma mexanik aralashma bilan kimyoviy birikma o'rtasidagi holatni egallaydi va uni quyidigacha ta'riflash mumkin: chin eritma – tarkibi ma'lum chegarada uzluksiz o'zgartirilishi mumkin bo'lgan bir jinsli molekulyar-dispers sistema.

Molekulyar-kinetik nuqtai nazariga binoan chin eritmalaridan geterogen aralashmalarga o'tish uzluksiz bo'ladi. Aralashmalarning bu ikki turi o'rtasidagi sohani (1–1000 nm) kolloid eritmalar egallaydi. Kolloid eritmalar o'ziga xos bo'lib, mexanik aralashmalar va chin eritmalaridan tubdan farq qiluvchi xususiyatlarga ega. Hozirda fanning shiddatli ravishda rivojlanishi natijasida kolloid eritmalar bilan chin eritmalar orasidagi sohani, ya'ni zarrachalari 1–100 nm radiusga ega sistemalar alohida sinfga ajratildi. Bu sistemalarni o'rganuvchi Nanokimyo fani vujudga keldi va nanotexnologiya, nanomateriallar kabi atamalar paydo bo'ldi.

Eritmalarga berilgan ta'rifdan ularning turli-tuman bo'lishi mumkinligi ko'rinib turibdi. Haqiqatdan ham eritmalar gaz, suyuq va qattiq agregat holatlarida bo'lishi mumkin. Suyuq agregat holatidagi, ayniqsa suvdagi eritmalar juda katta amaliy ahamiyatga ega. Shuning uchun ham, ba'zi olimlar suyuq agregat holatidagi gomogen aralashmalarni chin eritmalar deb nazarda tutishni taklif qilmoqdalar. Qattiq holatda ham bir jinsli aralashmalar (aralash kristallar, ayrim qotishmalar, minerallar) bor bo'lib, mineralogiya va metallurgiyada ahamiyatga ega.

Bu bo‘limda biz suyuqliklardagi, asosan suvdagi eritmalarni o‘rganamiz. Suyuqliklarda qattiq jismlardagi kabi yaqin tartib kuzatiladi. Bundan tashqari, kondensirlangan sistemalar gazsimon holat uchun keltirib chiqarilgan qonunlarga bo‘ysinmaydi. Kristal-simon qattiq jismlarda uzoq tartib ham kuzatiladi. Suyuqliklarda esa, zarrachalarning harakatchanligi nisbatan yuqori bo‘lganligi sababli tartibli holat “agregat” yoki “klaster” lar hosil bo‘lish chegaralarida kuzatiladi. Ushbu tartibli holatlar barqaror bo‘lmaydi, ulardagi bog‘lar doimo buziladi va yangidan paydo bo‘ladi. Bunda qo‘shni klasterlar o‘rtasida zarrachalar almashishi kuzatiladi. Harorat pasayishi bilan bunday agregatlarning barqarorligi ortadi va kristallanish harorati yaqinida suyuqlik kvazikristall tuzilishga ega bo‘ladi. Suyuqlik bilan qattiq jism o‘rtasidagi o‘xshashlik energetik nuqtai nazardan ham tasdiqlanadi. Masalan, mis kristallining sublimatlanish issiqligi 334 kJ/mol bo‘lsa, uning suyuqlanish issiqligi $12,9 \text{ kJ/mol}$ ga teng, ya‘ni atomlarni to‘liq ajratish uchun ketgan issiqlik kristall panjarani buzish uchun ketgan issiqlikdan 25 marta ko‘proq. Demak, misning suyuqlanishida bog‘lar to‘liq uzilmaydi va buning uchun energiyaning 4 foizi yetarli bo‘ladi. Bu esa suyuq va qattiq holatlar xossalariining o‘zaro yaqinligini va ularning gaz xossalariidan keskin farq qilishini ko‘rsatadi. Lekin suyuq va qattiq holatlar o‘rtasidagi farq ham katta. Suyuqliklarning fizik-kimyoviy xossalari izotrop bo‘lsa, kristall holat uchun anizotropiya hodisasi tegishlidir. Suyuqlik va qattiq jismlar o‘zining deformatsiyalanishi va oquvchanligi bilan ham farqlanadi. Shishasimon holatga yuqori qovushqoqlikka ega o‘ta sovutilgan suyuq holat deb qarash mumkin, chunki, ushbu holatga izotroplik hamda yaqin tartib tavsiflidir. Termodinamik nuqtai nazardan, shishasimon holat metastabil (beqaror) bo‘ladi. Strukturaviy nuqtai nazardan, suyuqliklar qattiq jism bilan gazlar o‘rtasidagi oraliq holatni egallaydi. Shu sababli suyuqliklarning, ayniqsa suyuq eritmalarning strukturasi va xossalariini nazariy ko‘rib chiqish juda ham murakkab masaladir.

Eritma hosil bo‘lishiga olib keladigan jarayon erish jarayoni deyiladi. Ushbu jarayonning tabiati, eritmalarning tabiati kabi ho-

zirgi kungacha yetarli darajada aniqlanmagan. Erish jarayonining va eritmalarining tabiati haqida ikkita qarama-qarshi fikr mavjud. Fizik nuqtai nazardan erish toza fizikaviy jarayon bo'lib, bunda qattiq jismlarning kristall panjarasi buziladi. Eritmalarga kimyoviy ta'sirlashmayotgan bir necha moddalarning molekulyar aralashmasi kabi qaraladi. D.I.Mendeleyevning klassik ishlarida bunga qarama-qarshi fikrlar bildirilgan. Ularga ko'ra erish kimyoviy jarayon bo'lib, solvatlanish (yoki gidratlanish) deb atalgan. D.I.Medeleyevning fikricha, eritmalar komponentlarning kuchsiz birikmalari bo'lib, ular qisman dissotsilangan holatda bo'ladi va kimyoviy birikmalardan tarkibining o'zgaruvchanligi bilan farq qiladi. Hozirgi vaqtda fizikaviy va kimyoviy nazariyalar o'zaro yaqinlashmoqda. Hozircha, kimyoviy nazariya miqdoriy xulosalarga erishishga imkon bermayapti. Zamonaviy nazariyada eritmalaridagi molekular orasida fizikaviy va kimyoviy kuchlarning ta'siri hisobga olinadi.

Suyuq aralashmalarda erituvchi va erigan modda farqlanadi. Erituvchi deb miqdor jihatdan ko'p bo'lgan suyuq komponentga aytiladi. Eritmada kamroq miqdordagi boshqa komponentlar erigan moddalar deyiladi. Eritilayotgan moddalar qattiq, suyuq va gazsimon bo'lishi mumkin. Erituvchi va erigan modda molekulari orasidagi o'zaro ta'sir *solvatlanish* (erituvchi suv bo'lgan xususiy hol gidratlanish) deyiladi. Ionni o'rab turgan erituvchi molekularining to'plami *solvat qavat* deb ataladi, natijada, erituvchi molekulari mustaqil harakatlana olmay qoladi va ion bilan birga harakatlanadi. Ionning uzoqroqdagi erituvchi molekulariga ta'siri natijasida ikkilamchi solvat qavat hosil bo'ladi, u erituvchining umumiy strukturasi va eritmaning makroskopik xossalari ta'sir qiladi.

VI.2. Parsial molyar kattaliklar. Kimyoviy potensial. Gibbs-Dyugem tenglamasi

Erimalarning muvozanatdagi xossalari ularning tarkibi va komponentlarning xossalari bog'liqligini o'rnatish uchun parsial molyar kattaliklardan foydalaniladi.

Eritmaning qandaydir ekstensiv termodinamik xossasini (eritmaning miqdoriga bog‘liq bo‘lgan) ko‘rib chiqamiz:

$$G_{um}, F_{um}, H_{um}, S_{um}, V_{um}, C_{p,um}$$

Erituvchi va erigan moddadan iborat 2 komponentli eritma uchun uning X_{um} ekstensiv xossasi erituvchining n_1 mollar soniga, erigan moddaning n_2 mollariga bosim P va haroratga T bog‘liq: $X_{um} = f(p, T, n_1, n_2)$.

Eritmaning ekstensiv xossasi X_{um} holat funksiyasi ekanligini nazarda tutib, ushbu ifodadan $P = const$ va $T = const$ bo‘lganida to‘liq differensial olamiz:

$$dX_{um} = \left(\frac{\partial X_{um}}{\partial n_1} \right)_{p,T,n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial X_{um}}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1} dn_2 \quad (\text{VI. 1})$$

(VI.1) tenglamadagi qavs ichidagi ifodani quyidagicha belgilaymiz:

$$\bar{X}_i = \left(\frac{\partial X_{um}}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} \quad (\text{VI.2})$$

Unda (VI.1) tenglama soddaroq ko‘rinishni oladi:

$$dX_{um} = \bar{X}_1 dn_1 + \bar{X}_2 dn_2 \quad (\text{VI.3})$$

bu yerda: \bar{X}_i – parsial molyar kattalik yoki eritmadagi i -komponentning xossasidir.

Eritma i -komponentining parsial molyar kattaligi deb P , T va boshqa komponentlarning mollar soni n_j o‘zgarmas bo‘lganda, eritmaga i -komponentning cheksiz kichik miqdori qo‘shilganda eritma xossasining cheksiz kichik o‘zgarishiga aytiladi. Yoki boshqacha ta’riflasak ham bo‘ladi: eritma i -komponentining parsial molyar kattaligi deb eritmaning katta miqdoriga, P va T o‘zgarmas bo‘lganda, i -komponentning 1 moli qo‘shilgandagi ushbu ekstensiv xossaning o‘zgarishiga aytiladi.

Eritmaning katta miqdori olinishiga sabab i -komponentdan 1 mol qo‘shganda eritmaning tarkibi o‘zgarmasligidir. Toza modda uchun parsial molyar kattalik uni 1 molining ekstensiv xossasiga teng:

$$\bar{X}_i = X_i^0 \quad (\text{VI.4})$$

Eritmaning termodinamik xossalariga (G_{um} , H_{um} , S_{um} , ...) i -komponentning parsial molyar kattaligi to'g'ri keladi: \bar{G}_i – Gibbsning parsial molyar energiyasi; \bar{H}_i – parsial molyar entalpiya; \bar{S}_i – parsial molyar entropiya; \bar{V}_i – parsial molyar hajm.

Parsial molyar kattaliklar ichida eng ahamiyatlisi Gibbsning parsial molyar energiyasi \bar{G}_i bo'lib, u kimyoviy potensialga ayniydir:

$$\mu_i \equiv \bar{G}_i \quad \text{yoki} \quad \left(\frac{\partial G_{um}}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} = \mu_i \quad (\text{VI.5})$$

Demak, parsial molyar kattaliklarda doimo P va T doimiy deb olinishi kerak. Kimyoviy potensialda esa turli funksiyalarning xususiy hosilalari turlicha o'zgarmas kattaliklarda olinadi: masalan, F uchun V va $T = \text{const}$; H uchun p va $S = \text{const}$.

Muvozanatning boshqa mezonlariga ham (F , U , H , S), eritmadagi moddaning miqdori o'zgarishi bilan yuqoridagi mulohazalarni yuritishimiz mumkin. Bunda funksiyadan komponentning mollar soni bo'yicha olingan xususiy hosilasi ham ushbu komponentning kimyoviy potentsiali deyiladi:

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

Parsial molyar kattaliklar orasida xuddi oddiy termodinamik kattaliklar orasidagi kabi munosabatlarning saqlanib qolishi katta amaliy ahamiyatga ega.

Masalan, $G = H - TS$ tenglamadagi Gibbs energiyasidan, p , T , va n_j lar o'zgarmas bo'lganda, n_i bo'yicha hosila olsak,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} = \left(\frac{\partial H_{um}}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} - T \left(\frac{\partial S_{um}}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} \quad (\text{VI.6})$$

tenglama kelib chiqadi.

(VI.1) va (VI.5) tenglamalarni hisobga olsak (VI.6) o'rniga quyidagicha yozishimiz mumkin:

$$\mu_i = \bar{H}_i - T \bar{S}_i \quad (\text{VI.7}),$$

bu yerda: μ_i – i -komponentning kimyoviy potentsiali; \bar{H}_i – i -komponentning parsial molyar entalpiyasi; \bar{S}_i – i -komponentning parsial molyar entropiyasi.

Shunday qilib, parsial molyar kattalik yordamida eritmalarga kimyoviy termodinamikaning barcha matematik apparatini qo‘l-lash mumkin. Bu esa, eritmalarning istalgan muvozanat xossalarini termodinamik tenglamalar yordamida ifodalashga yordam beradi: komponentning eritma ustidagi bug‘ bosimi, eritma muzlash haroratining pasayishi va qaynash haroratining ortishi, moddalarning eruvchanligi, osmotik bosim, moddaning o‘zaro aralashmaydigan erituvchilarda taqsimlanishi va hokazo.

Eritma komponentlari parsial molyar kattaliklarining orasidagi munosabatlarni chiqarish uchun (VI.3) tenglamani eritma tarkibi o‘zgaras bo‘lgan hol uchun integrallaymiz. Eritma tarkibining o‘zgarasligi uchun eritmaga ikkala komponentdan kichik ulushlarda va ma‘lum nisbatlarda qo‘shib boriladi. Bunda parsial molyar kattaliklar o‘zgarasdan qoladi:

$$X_{um} = \bar{X}_1 n_1 + \bar{X}_2 n_2 \quad (\text{VI.8})$$

(VI.8) tenglamada integrallash doimiysi nolga teng, chunki $n_1 = 0$ va $n_2 = 0$ bo‘lganda, $X_{um} = 0$ bo‘ladi.

Endi (VI.8) tenglamani n_1 , n_2 , \bar{X}_1 , \bar{X}_2 o‘zgaruvchan kattalik deb, differensiallaymiz:

$$dX_{um} = \left(\bar{X}_1 dn_1 + \bar{X}_2 dn_2 \right) + \left(n_1 d\bar{X}_1 + n_2 d\bar{X}_2 \right) \quad (\text{VI.9})$$

(VI.1) va (VI.9) tenglamalarni solishtirsak,

$$n_1 d\bar{X}_1 + n_2 d\bar{X}_2 = 0 \quad (\text{VI.10})$$

ekanligi kelib chiqadi.

(VI.8) va (VI.10) tenglamalarning ikkala tarafini $(n_1 + n_2)$ ga bo‘lamiz va $x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$ va $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ (x_1 va x_2 – erituvchi va erigan moddalarning molyar qismlari) ekanligini hisobga olib:

$$X = x_1 \bar{X}_1 + x_2 \bar{X}_2 \quad (\text{VI.11})$$

$$x_1 d\bar{X}_1 + x_2 d\bar{X}_2 = 0 \quad (\text{VI.12})$$

tenglamalarni keltirib chiqaramiz, bu yerda: $X = X_{um} / (n_1 + n_2)$ 1 mol eritmaning xossasi.

i ta komponentlardan iborat eritma uchun yig'indi barcha komponentlar uchun olinadi:

$$X = \sum_i x_i \bar{X}_i; \quad \sum_i x_i d\bar{X}_i = 0 \quad (\text{VI.13})$$

(VI.11), (VI.12) va (VI.13) tengliklar *Gibbs-Dyugem tenglamalari* deyiladi va termodinamikaning fundamental tenglamalari qatoriga kiradi. Ular yordamida ideal eritmalar qonunlarini asoslab berish mumkin (Raul va Genri).

(VI.12) tenglamadan bir komponentning parsial molyar kattaligini bilgan holda 2-komponentnikini hisoblash mumkin:

$$d\bar{X}_2 = -\frac{x_1}{x_2} d\bar{X}_1; \quad \bar{X}_2' = \bar{X}_2 - \int_{x_1}^{x_1'} \frac{x_1}{x_2} d\bar{X} \quad (\text{VI.14})$$

Parsial molyar kattalik sifatida kimyoviy potensial μ_i (u, o'z navbatida, Gibbsning parsial molyar energiyasiga ayniy edi: VI.5 tenglamaga qarang) olingan Gibbs-Dyugem tenglamasi muhim ahamiyatga ega:

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad (\text{VI.15})$$

(VI.15) tenglama (VI.12) ning o'zidir, chunki bu yerda $d\mu_i = d\bar{X}_i$.

X_1^0 va X_2^0 xossalarning yig'indisidan, ularning eritmadagi miqdoriga proporsional ravishda, 1 mol eritmaning xossasi tashkil topsa, u additiv X_{ad} deyiladi:

$$X_{ad} = x_1 X_1^0 + x_2 X_2^0 \quad (\text{VI.16})$$

bu yerda: X_1^0 – 1 mol erituvchining xossasi; X_2^0 – 1 mol erigan mod-daning xossasi. $x_1 = 1 - x_2$ ni (VI.16) ga qo'ysak,

$$X_{ad} = X_1^0 + (X_2^0 - X_1^0)x_2 \quad (\text{VI.17})$$

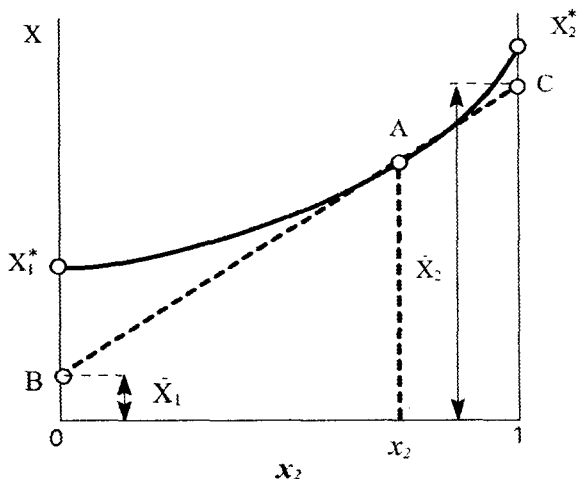
(VI.17) tenglamadan ko'rinib turibdiki, X_{ad} ning x_2 ga bog'liqligi to'g'ri chiziqli, chunki X_1^0 va $(X_2^0 - X_1^0)$ o'zgarmas kattaliklardir.

(VI.11) tenglamada X ning x_2 ga bog‘liqligi to‘g‘ri chiziqli emas, chunki \bar{X}_1 va \bar{X}_2 koeffitsiyentlar tarkibga qarab o‘zgaradi. Shuning uchun umumiy holda eritmaning xossasi additiv kattalik emas.

(VI.11) va (VI.16) tenglamalardan

$$\Delta X = x_1 \Delta \bar{X}_1 + x_2 \Delta \bar{X}_2 \quad (\text{VI.18})$$

bu yerda: ΔX – eritma xossasining o‘zgarishi (additivlikdan chetlanishi) deyiladi; $\Delta \bar{X}_1$ – erituvchi parsial molyar xossasining o‘zgarishi; $\Delta \bar{X}_2$ – erigan modda parsial molyar xossasining o‘zgarishi. Parsial molyar kattaliklarni grafik yordamida aniqlash mumkin. Parsial molyar kattaliklarni kesmalar usulida aniqlash uchun $X = f(x_2)$ bog‘liqlik tuziladi. So‘ngra biror berilgan A tarkibda egri chizig‘iga urinma o‘tkaziladi.



VI.1-rasm. Parsial molyar kattaliklarni kesmalar usulida aniqlash:

A tarkibli (x_2) eritma uchun komponentlar-ning $\Delta \bar{X}_1$ va $\Delta \bar{X}_2$ parsial molyar kattaliklari: B va C nuqtalarda X_1^* va X_2^* – toza hol-dagi komponentlarning ekstensiv xossalari.

Ushbu urinmaning ordinata o‘qi bilan kesishgan B va C nuqtalari ($x_1 = 1$ va $x_2 = 1$ da) \bar{X}_1 va \bar{X}_2 parsial molyar kattalikning qiymatini hosil qiladi.

VI.3. Eritmalarning termodinamik nuqtai nazardan tasniflanishi

Eritmalar termodinamikasi bo‘limida bir jinsli (gomogen) sistemalardagi chin fizik-kimyoviy muvozanat qonunlari ko‘rib chiqiladi. Bunday sistemalarning xohlagan nuqtasi bir xil fizik-kimyoviy xossalarga ega bo‘ladi. Eritmalar termodinamik nazariyasining asosiy masalasi – muvozanat xossalarini eritmaning tarkibiga va uning komponentlari xossalriga bog‘liqligini o‘rganishdan iborat. Ushbu nazariya umumiy holda eritmalarning molekulyar strukturasi va komponentlar orasidagi molekulyar ta’sirlarning tabiatiga bog‘liq emas. Termodinamik nuqtai nazardan eritmalar ideal, cheksiz suvultirilgan va noideal (yoki real) eritmalarga tasniflanadi.

Ideal eritmalar. Bir xil agregat holatda olingan komponentlarni har qanday nisbatda aralashtirish natijasida issiqlik effekti kuzatilmasa va hajm o‘zgarishiga, entropiyaning o‘zgarishi esa ideal gazlarni aralashtirgandagi entropiyaning o‘zgarishiga teng bo‘lsa, bunday eritmalar ideal deyiladi:

$$\Delta H = 0; \quad \Delta V = 0; \quad \Delta S = \Delta S_{id} \quad (\text{VI.19})$$

Ideal eritmalarning termodinamik xossalari parsial molyar katalik orqali ifodalanadi. *1 mol* eritma uchun:

$$\Delta H = x_1 \Delta \bar{H}_1 + x_2 \Delta \bar{H}_2 \quad (\text{VI.20})$$

$$\Delta V = x_1 \Delta \bar{V}_1 + x_2 \Delta \bar{V}_2 \quad (\text{VI.21})$$

$$\Delta S_w = x_1 \Delta \bar{S}_{id,1} + x_2 \Delta \bar{S}_{id,2} \quad (\text{VI.22})$$

1 mol ideal eritma hosil bo‘lishidagi entropiyaning o‘zgarishi

$$\Delta S_{id} = -x_1 R \ln x_1 - x_2 R \ln x_2 \quad (\text{VI.23})$$

(VI.19-VI.23) tenglamalardan:

$$\Delta \bar{H}_1 = 0; \quad \Delta \bar{V}_1 = 0; \quad \Delta \bar{S}_{id,1} = -R \ln x_1 \quad (\text{VI.24})$$

$$\Delta \bar{H}_2 = 0; \quad \Delta \bar{V}_2 = 0; \quad \Delta \bar{S}_{id,2} = -R \ln x_2 \quad (\text{VI.25})$$

Ideal eritmada har xil molekularning o‘zaro ta’sir energiyasi bir xil molekularning o‘zaro ta’sir energiyasiga va hamma molekular-

ning hajmi o'zaro teng bo'ladi. Shunday qilib, ideal eritmalarda o'zaro ta'sir mavjuddir (ideal gazlarda o'zaro ta'sir yo'q, deb olingan edi).

Eritmaning fizikaviy xossalari uning termodinamik xossalariga bog'liq. Eritmadagi barcha molekullarning ta'sirlashish energiyalari bir xil bo'lgani uchun ularning fazodagi taqsimlanishi bir tekis bo'ladi. Shuning uchun ideal eritma komponentlarini aralastirgandagi entropiya o'zgarishi ideal gazlarning aralashish entropiyasidan farq qilmaydi. Natijada suyuq komponentlardan ideal eritma hosil bo'lishining issiqlik effekti nolga teng bo'ladi. Ideal eritma hosil bo'lishida uning hajmi o'zgarmaydi, chunki barcha komponentlar molekullarining hajmi bir xil.

Ideal eritmalarining xossalariga yaqin bo'lgan eritmalar bor. Ular tabiati yaqin bo'lgan moddalardan hosil bo'ladi: izotoplarning aralashmasi, izomerlarning aralashmasi, organik birikmalar gomologik qatoridagi qo'shni gomologlarning aralashmalari va boshqalar. Ideal eritmalar komponentining kimyoviy potentsiali bilan uning tarkibi orasidagi oddiy munosabatni chiqaramiz. Eritma hosil bo'lishida komponent kimyoviy potentsialining o'zgarishi uchun

$$\Delta\mu_i = \Delta\bar{H}_i - T\Delta\bar{S}_i \quad (\text{VI.26})$$

deb yozishimiz mumkin.

Ideal eritma uchun (VI.22) va (VI.23) tenglamaga binoan (VI.24) tenglamadan

$$d\mu_1 = RTd \ln x_1 = RT \frac{dx_1}{x_1}; \quad \mu_1 = \mu_1^* + RT \ln x_1; \quad (\text{VI.27})$$

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{p,T} = \frac{RT}{x_1} \quad (\text{VI.28})$$

$$d\mu_2 = RTd \ln x_2 = RT \frac{dx_2}{x_2}; \quad \mu_2 = \mu_2^* + RT \ln x_2; \quad (\text{VI.29})$$

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right)_{p,T} = \frac{RT}{x_2} \quad (\text{VI.30})$$

kelib chiqadi.

bu yerda μ_1^* va μ_2^* – toza erituvchi va toza eritilgan moddalarning kimyoviy potentsiallari.

Agar komponent suyuq modda bo'lsa, uning differensial erish issiqligi ideal eritmada nolga teng. Agar komponent qattiq modda bo'lsa, uning erish issiqligi moddaning suyuqlanish issiqligiga teng bo'ladi, chunki Gess qonuni bo'yicha qattiq moddaning eritmada erishini 2 ta jarayon orqali ifodalash mumkin: qattiq jismning suyuqlanishi va uning ideal eritmada erishi. Gazsimon moddaning ideal eritmada erish issiqligi kondensatsiyalanish issiqligiga yoki bug'lanish issiqligining manfiy qiymatiga teng bo'ladi.

Cheksiz suyultirilgan eritmalar. Erigan moddaning konsentratsiyasi cheksiz kam bo'lsa, bunday eritma cheksiz suyultirilgan deyiladi. Har qanday cheksiz suyultirilgan eritmada erituvchi ideal eritmalar qonunlariga bo'ysunadi, erigan modda esa bo'ysunmaydi. Shu sababli ideal eritmalar taalluqli bo'lgan barcha tenglamalarni cheksiz suyultirilgan eritmalarda erituvchi uchun qo'llashimiz mumkin.

Real eritmalar. Ideal va cheksiz suyultirilgan eritmalarining termodinamik qonuniyatlariga bo'ysunmagan barcha eritmalar *real* (noideal) *eritmalar* deyiladi. Real eritmalarining muvozanat xossalari Lyuis taklif qilgan aktivlik usulida aniqlanadi. Real eritmalar ichida atermal va regulyar eritmalar alohida ajratiladi. Hosil bo'lish issiqligi nolga teng real eritmalar *atermal eritmalar* deyiladi, ya'ni:

$$\Delta H_{\text{aralashish}} = 0; \Delta V_{\text{aralashish}} = 0; \Delta S_{\text{aralashish}} \neq \Delta S_{\text{id}}$$

Bu ideal eritmalar xosdir, shuning uchun bunday eritmalar energetik xossalari nuqtai nazaridan ideal eritmalardek qarash mumkin. Ammo ular molekularining o'lchami katta farq qiluvchi komponentlardan iborat va shu sababli, molekulyar hajmlari bilan kuchli farqlanadi. Ushbu sinfga ba'zi polimerlarning monomerlardagi (gidratlangan) eritmaları tegishlidir. Bunday polimerdagi bitta zvenoning monomer bilan ta'sirlashish energiyasi ikkita monomer molekularining ta'sirlashish energiyasiga yaqin. Shuning uchun $\Delta H_{\text{aralashish}} = 0$. Ammo entropiya ideallikdan sezilarli darajada farq qilishi mumkin: $\Delta S_{\text{aralashish}} \neq \Delta S_{\text{id}}$ Atermal eritmalarining misolida

faqat energetik o'zgarishlarning kuzatilmasligi eritma ideal bo'lishi uchun yetarli shart emasligi ko'rinib turibdi. Bunday sistemalarga tabiiy kauchuk–benzol, polistiro–*n*-propilasetat, poliizobutilen–benzol sistemalarini misol tariqasida keltirishimiz mumkin.

Agar noideallik asosan aralashish issiqligi bilan bog'liq bo'lsa, bunday eritma regulyar deyiladi: $\Delta H_{aralashish} \neq 0$; $\Delta V_{aralashish} = 0$; $\Delta S_{aralashish} = \Delta S_{id}$. Regulyar eritmalar sinfi unchalik katta emas, degan fikr bor edi. Bu xulosa umumiy tushunchalardan ham kelib chiqadi: molekullarning o'zaro ta'sirlashish energiyasining o'zgarishi ularning fazodagi taqsimlanishini o'zgartirmasligi mumkin emas, bu esa entropiyaning ideallikdan chetlanishiga olib keladi. Shuning uchun regulyar eritmalarining bo'lishi mumkinmas, deb o'ylangan. Ammo tajribalar sezilarli $\Delta H \neq 0$ qiymatlarda va yuqori haroratlarda $\Delta S_{id} \approx \Delta S_{real}$ ekanligini ko'rsatmoqda. Gildebrand eritmaning hosil bo'lishida $\Delta H \neq 0$ va $\Delta S = \Delta S_{id}$ bo'lgan hol, ya'ni entropiya xuddi ideal eritmalarnikidek bo'lgan holni *regulyar eritma* deb atagan. Ushbu nazariyada eritmalarining boshqa nazariyalari kabi aralashish hajmining o'zgarishi e'tiborga olinmaydi: $\Delta V_{aralashish} = \Delta V_{id}$.

VI.4. Aktivlik va aktivlik koeffitsiyenti

Noideal eritmalarda ideal eritmalar qonunlaridan chetlanish aktivlik (faollik) yordamida aniqlanadi (Lyuis usuli).

Ideal eritmadagi *i*-komponent kimyoviy potensialining ushbu komponentning eritmadagi x_i molyar qismiga bog'liqligi quyidagicha yoziladi:

$$d\mu_i = RTd \ln x_i, \quad (VI.31)$$

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i, \quad (VI.32)$$

$$\mu_{i,2} = \mu_{i,1} + RT \ln \frac{x_{i,2}}{x_{i,1}} \quad (VI.33)$$

bu yerda μ_i^* – *i*-komponentning ($x_i = 1$) kimyoviy potentsiali, u harorat, bosim va modda tabiatidan bog'liq; $\mu_{i,1}$ – μ_i ning 1 va 2-holatlardagi qiymatlari.

Noideal eritmada i -komponentning kimyoviy potensialini hisoblash uchun (VI.31)–(VI.33) tenglamalarda konsentratsiya (molyar qism) o‘rniga i -komponentning aktivligi qo‘yiladi:

$$d\mu_i = RTd \ln a_i \quad (\text{VI.34})$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (\text{VI.35})$$

$$\mu_{i,2} = \mu_{i,1} + RT \ln \frac{a_{i,1}}{a_{i,2}} \quad (\text{VI.36})$$

bu yerda μ_i^0 – standart kimyoviy potensial. Standart holatda aktivlik 1 ga teng deb qabul qilinadi: $a_i^0 = 1$.

Eritma i -komponentining aktivligi deb, ideal eritmadaagi komponent kimyoviy potensialining ifodasiga qo‘yib, noideal eritmadaagi i -komponent kimyoviy potensialining haqiqiy qiymatini olishga yordam beruvchi kattalikka aytiladi.

Aktivlik koeffitsiyenti eritmadaagi komponent aktivligini uning konsentratsiyasiga nisbatidir:

$$a_x = \gamma_x x; \quad a_m = \gamma_m m; \quad a_c = \gamma_c C,$$

Bu yerda: x, m, C – erigan moddaning molyar qismlardagi, molyar yoki molyar konsentratsiyalari; a_x, a_m, a_c – aktivliklar; $\gamma_x, \gamma_m, \gamma_c$ – aktivlik koeffitsiyentlari.

Aktivlik va aktivlik koeffitsiyentlarini hisoblash uchun standart holat tanlanadi, unda a va γ 1 ga teng deb qabul qilinadi. Ikki-ta cheksiz eruvchi suyuqliklarning eritmaları uchun standart holat sifatida toza erituvchi tanlanadi bu yerda: $x_1 \rightarrow 1$ da: $a_{x_1} \rightarrow 1$, $\gamma_{x_1} \rightarrow 1$; $x_2 \rightarrow 1$ da: $a_{x_2} \rightarrow 1$, $\gamma_{x_2} \rightarrow 1$.

VI.5. Uchuvchanlik va uchuvchanlik koeffitsiyenti.

Dyugem-Margulis tenglamasi

Kimyoviy potensialni (real gazning) ikki usulda hisoblash mumkin: holat tenglamalari orqali va Lyuis usulida.

Lyuis usulida toza ideal gazning kimyoviy potensialini hisoblash uchun xuddi avvalgi ifodalar qo‘llaniladi, lekin bosim o‘rniga boshqa o‘zgaruvchi – fugitivlik (uchuvchanlik) qo‘yiladi:

$$d\mu = RTd \ln f; \quad \mu = \mu^* + RT \ln f \quad (\text{VI.37})$$

bu yerda: μ^* – integrallash doimiysi. Ideal gaz uchun kimyoviy potensialning ifodasiga qo‘yib, real gaz uchun kimyoviy potensialning qiymatini aniqlaydigan kattalik uchuvchanlik deb ataladi.

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \bar{f} \quad (\text{VI.38})$$

bu yerda: μ^0 – real gazning kimyoviy potentsiali;

$\bar{f} = f / f^0$ – real gazning nisbiy fugitivligi;

$f^0 = p^0$ – standart bosimga teng deb hisoblanuvchi real gazning standart fugitivligi.

SI sistemada $f^0 = p^0 = 0.1013$ MPa; f – ushbu o‘lchov birligida ifodalangan real gazning fugitivligi. Agar bosim va fugitivlik atmosferalarda ifodalansa, $f^0 = p^0 = 1$ atm va $\bar{f} = f$ (atm), ya‘ni nisbiy fugitivlikning qiymati uning absolyut qiymatiga teng bo‘ladi.

Real gaz fugitivligining f_1 dan f_2 gacha o‘zgarishida kimyoviy potensialning o‘zgarishi

$$\mu_2 - \mu_1 = \Delta\mu = RT \ln(f_2 / f_1) = RT \ln(\bar{f}_2 / \bar{f}_1) \quad (\text{VI.39})$$

Fugitivlikning real gazning bosimiga nisbati *fugitivlik koeffitsiyenti* deyiladi:

$$\gamma = \frac{f}{p} \quad (\text{VI.40})$$

Fugitivlik bosimning o‘lchoviga ega. Fugitivlik koeffitsiyentining o‘lchov birligi yo‘q. Real gaz aralashmalari uchun parsial bosim o‘rniga parsial fugitivlik tushunchasi kiritiladi f_i .

Komponentning parsial uchuvchanligi uning kimyoviy potentsialiga bog‘liq: muvozanatdagi fazalarda kimyoviy potentsiallarning tengligidan komponentlarning uchuvchanligi tengligi ham kelib chiqadi. Quyidagi

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln f_i \quad (\text{VI.41})$$

tenglamani differensiallab, olingan natijani Gibbs-Dyugemning $\sum n_i d\mu_i = 0$ tenglamasiga qo‘ysak, p va $T = \text{const}$ da komponentlar-

ning parsial uchuvchanliklarining eritma tarkibiga bog'liqligini topamiz:

$$\sum n_i d\mu_i = RT \sum n_i d \ln f_i = 0 \quad (\text{VI.42})$$

bundan binar eritma uchun

$$n_1 d \ln f_1 + n_2 d \ln f_2 = 0 \quad (\text{VI.43})$$

yoki

$$d \ln f_1 = -\frac{n_2}{n_1} d \ln f_2 = -\frac{x_2}{x_1} d \ln f_2 \quad (\text{VI.44})$$

O'z-o'zidan ko'rinib turibdiki, agar gazlarning binar eritmasi yoki binar eritma ustidagi to'yingan bug' ideal bo'lsa, unda $f_1 = p_1$ va $f_2 = p_2$ bo'ladi va

$$d \ln p_1 = -\frac{x_2}{x_1} d \ln p_2 \quad (\text{VI.45})$$

(VI.44) va (VI.45) tenglamalar Gibbs-Dyugem tenglamalarining variantlaridan bo'lib, eritmalarning termodinamik nazariyasida katta ahamiyatga ega. (VI.45) tenglamani *Dyugem-Margulis* tenglamasi deyiladi.

Shuni ta'kidlash lozimki, parsial bosim o'rniga fugitivlikni yuqori bosimda qo'llashga to'g'ri keladi, shundagina ideal gazlardan chetlanishlar sezilarli bo'ladi. Turli gazlar uchun ushbu chetlanishlar turli bosimlarda kuzatiladi, lekin odatda 5–10 MPa (50–100 atm) atrofida bo'ladi. Kichik bosimlarda (0,5–1,0 MPa) parsial fugitivlik parsial bosimga deyarli teng bo'ladi.

(VI.34) va (VI.35) tenglamaga muvofiq eritma komponentlarining kimyoviy potentsiali ularning aktivliklari bilan quyidagicha bog'langan:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln a_1; \quad d\mu_1 = RT d \ln a_1;$$

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2; \quad d\mu_2 = RT d \ln a_2,$$

bu yerda: μ_1^0 va μ_2^0 – standart kimyoviy potentsiallar.

Komponentlarning o'zaro eruvchanligiga qarab eritma komponentlarining kimyoviy potentsiali hisoblanganda standart holatlar tanlanadi:

– cheksiz eruvchan komponentlar uchun toza komponentlar olinadi: $a_1 = 1$; $a_2 = 1$ va yuqoridagi tenglamalardan $\mu_1 = \mu_1^{0I}$; $\mu_2 = \mu_2^{0I}$, indeks (I) birinchi standart holatni bildiradi;

– o‘zaro chekli eriydigan eritmalarda erituvchi uchun 1-standart holat olinadi (toza erituvchi); erigan modda uchun ushbu moddaning konsentratsiyasi 1 ga teng bo‘lgan gipotetik eritma olinadi (cheksiz suyultirilgan eritma), bu 2-standart holat deyiladi:

$$a_2 = c = 1; \quad \mu_2 = \mu_2^{0I}$$

VI.6. Eritma komponentlarining aktivligi va aktivlik koeffitsiyentlarini aniqlash

Uchuvchan erigan moddaning aktivligini uning parsial bug‘ bosimi bo‘yicha aniqlash. Ikkinchi komponentning aktivligi uning parsial bug‘ bosimi orqali hisoblanadi:

$a_2^1 = \frac{p_2}{p_2^*}$; $\gamma_2^1 = \frac{a_2^1}{x_2}$, bu yerda: p_2 va p_2^* – erigan moddaning eritma ustidagi va toza suyuq modda ustidagi bug‘ bosimi; γ_2^1 – aktivlik koeffitsiyenti. I indeksi tanlangan standart holatning raqamini bildiradi.

Erigan moddaning aktivligini erituvchining bug‘ bosimi orqali aniqlash. Ushbu usulda Gibbs-Dyugem tenglamasidan foydalaniladi: Gibbs-Dyugem $x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$ tenglamasiga $d\mu_1 = RT d \ln a_1$ va $d\mu_2 = RT d \ln a_2$ tenglamalarini qo‘ysak,

$$d \ln a_2 = -\frac{x_1}{x_2} d \ln a_1 \tag{VI.46}$$

hosil bo‘ladi. (VI.46) ni integrallasak,

$$\ln a_2 = \ln a_2^1 + \int_{a_1^1}^{a_1} \frac{x_1}{x_2} d(-\ln a_1) \tag{VI.47}$$

(VI.47) integral grafik usulida aniqlanadi.

VI.7. Komponentning eritma ustidagi to‘yingan bug‘ bosimi.

VI.7.1. Raul va Genri qonunlari

Eritmalarning to‘yingan bug‘ bosimiga oid miqdoriy qonuniyat topish yo‘lida Raulga qadar qilingan harakatlar muvaffaqiyatsiz bo‘lib chiqdi, chunki bu maqsad uchun elektrolitlar eritmasi olinar va dissotsilanish tufayli manzara qorong‘ilashib ketar edi. Raul esa organik moddalarning eritmalarini oldi. Olim eritmalarning to‘yingan bug‘ bosimini o‘lchashda uchun Torrichelli naylaridan foydalandi. Bu nayga avval toza erituvchi kiritib, uning to‘yingan bug‘ bosimi (p_1^0) ni, so‘ngra ma’lum konsentratsiyali eritma kiritib, uning to‘yingan bug‘ bosimi (p_1) ni o‘lchadi.

Raulning suyultirilgan eritmalar bilan qilgan tajribalarida p_1 doimo p_1^0 dan kichik bo‘ldi.

Raul 1887-yilda quyidagi qonunni ta’rifladi:

– noelektrolit moddalarning suyultirilgan eritmalarida erituvchi bug‘ bosimining absolyut pasayishi (o‘zgarmas haroratda) ma’lum miqdordagi erituvchida erigan moddaning mollari soniga proporsional bo‘lib, uning tabiatiga bog‘liq emas. ($p_1^0 - p_1$) ayirma eritmada erituvchi bug‘ bosimi pasayishining absolyut miqdorini ko‘rsatadi.

Raul qonuni quyidagicha ham ta’riflanadi:

– erituvchi bug‘ bosimining nisbiy pasayishi erigan moddaning molyar qismiga teng

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = x_2 \quad (\text{VI.48})$$

Raul qonuni yuqorida yozilgan shaklda uchuvchan bo‘lmagan (yoki ayni haroratda bug‘ bosimi toza erituvchining bug‘ bosimiga qaraganda juda kichik bo‘lgan) moddalarning suyultirilgan eritmalariga tatbiq etilishi mumkin, chunki, eritma konsentratsiyasi kichik bo‘lganda Raul qonuni tajribaga mos keladi.

(VI.48) formuladan Raul qonunining boshqa shaklini olish mumkin:

$p_1^0 - p_1 = p_1^0 x_2$; $p_1 = p_1^0 - p_1^0 x_2$; $p_1 = p_1^0(1 - x_2)$ va $1 - x_2 = x_1$ bo‘lgani uchun:

$$p_1 = p_1^0 x_1$$

bu yerda: x_1 erituvchining molyar qismi.

(VI.49) tenglama quyidagicha ta'riflanadi:

– erituvchining eritma ustidagi parsial bug' bosimi erituvchi molyar qismi bilan toza erituvchi bug' bosimi orasidagi ko'payt-maga teng.

Ideal eritmalar. (VI.49) tenglamani quyidagicha keltirib chiqarish mumkin:

$$d\mu_i = RTd \ln p_i \quad (VI.50)$$

tenglamaga komponentlarning kimyoviy potentsiallari ifodalarini qo'ysak, (ideal eritma uchun):

$$d\mu_1 = RTd \ln x_1; \quad d\mu_2 = RTd \ln x_2 \quad (VI.51)$$

quyidagini olamiz:

$$d \ln p_i = d \ln x_i \quad (VI.52)$$

(VI.52) tenglamani p_i^0 dan p_i gacha $x_i = 1$ dan x_i gacha integrallasak:

$$\ln \frac{p_i}{p_i^0} = \ln x_i \quad (VI.53)$$

Bundan:

$$p_1 = p_1^0 x_1; \quad p_2 = p_2^0 x_2 \quad (VI.54)$$

bu yerda: p_1^0 – suyuq erituvchi ustidagi bug' bosimi; p_2^0 – suyuq, toza erigan modda ustidagi bug' bosimi. Ko'rinib turibdiki, (VI.54) va (VI.49) tenglamalar ayniydir. Ular *Raul qonuni* yoki *tenglamalari* deyiladi.

Cheksiz suyultirilgan eritmalar. Bunday eritmada Raul tenglamasini erituvchiga qo'llasa bo'ladi. Undan uchmaydigan erigan moddaning M_2 molekulyar massasini aniqlash mumkin. Buning uchun erituvchining suyultirilgan eritma ustidagi bug' bosimi ma'lum bo'lishi kerak.

(VI.54) dagi $p_1 = p_1^0 x_1$ tenglamani quyidagicha o'zgartiramiz:

$$p_1 / p_1^0 = x_1; \quad (1 - p_1) / p_1^0 = 1 - x_1 \quad (VI.55)$$

Bundan: $\frac{p_1 - p_1^0}{p_1^0} = 1 - x_1$ yoki $\frac{\Delta p_1}{p_1^0} = x_2$ (VI.56)

kelib chiqadi, bu yerda: $\frac{\Delta p_1}{p_1^0}$ – erituvchining eritma ustidagi bug‘ bosimining nisbiy pasayishi; u erigan moddaning molyar qismiga teng edi. $n_1 = \frac{g_1}{M_1}$ va $n_2 = \frac{g_2}{M_2}$ ekanligini va $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1}$ (eritma cheksiz suyultirilgan bo‘lgani uchun $n_2 \rightarrow 0$) ni hisobga olib, (VI.56) dan erigan moddaning molekulyar massasini ifodalaydigan tenglamani keltirib chiqaramiz:

$$M_2 = M_1 \frac{g_2}{g_1} \cdot \frac{1}{(\Delta p_1 / p_1^0)} \quad (\text{VI.57})$$

bu yerda: M_1 – erituvchining molekulyar massasi; g_1 – erituvchining massasi; g_2 – erigan moddaning massasi. Cheksiz suyultirilgan eritmada erigan modda uchun Raul qonunini tadbqiq etish mumkin emas.

Cheksiz sultirilgan eritma deb, erigan moddaning konsratsiyasi cheksiz kichik bo‘lgan eritmaga aytiladi: xohlagan noideal cheksiz suyultirilgan eritmada erituvchi ideal eritmalar qonuniga bo‘ysunadi, erigan modda esa bo‘ysunmaydi. Shuning uchun cheksiz sulyutirilgan eritmalarda, ideal eritmalar uchun to‘g‘ri bo‘lgan barcha tenglamalarni erituvchi uchun qo‘llash mumkin. Ammo kimyoviy potensial uchun Gibbs-Dyugem tenglamasidan $x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$ erigan moddaning cheksiz suyultirilgan eritma ustidagi parsial bug‘ bosimining eritmani tarkibiga bog‘liqligini keltirib chiqarsa bo‘ladi. Gibbs-Dyugem tenglamasiga $d\mu_1 = RT d \ln x_1$ va $d \ln p_1 = \frac{d\mu_1}{RT}$; $d \ln p_2 = \frac{d\mu_2}{RT}$ tenglamalaridan $d\mu_1$ va $d\mu_2$ ning qiymatini qo‘ysak: $x_1 RT d \ln x_1 + x_2 RT d \ln p_2 = 0$ va

$$d \ln p_2 = -\frac{x_1}{x_2} d \ln x_1 \quad (\text{VI.58})$$

tenglamani olamiz.

$x_1 = 1 - x_2$ va $= -dx_2$ ekanligini hisobga olib (VI.58) tenglamaning o‘ng tomonini o‘zgartiramiz:

$$-\frac{x_1}{x_2} d \ln x_1 = -\frac{x_1}{x_2} \frac{dx_1}{x_1} = \frac{dx_1}{x_2} = -\frac{d(1-x_2)}{x_2} = \frac{dx_2}{x_2} = d \ln x_2 \text{ va quyidagi}$$

$$d \ln p_2 = d \ln x_2 \quad (\text{VI.59})$$

tenglamani olamiz. (VI.59) ni integrallasak,

$$\ln p_2 = \ln x_2 + \ln K_2 \quad (\text{VI.60})$$

kelib chiqadi, bu yerda: $\ln K_2$ – integrallash doimiysi. (VI.60) dan:

$$p_2 = K_2 x_2 \quad (\text{VI.61})$$

hosil bo‘ladi. (VI.61) ifoda *Genri qonuni* deyiladi.

Genri qonuniga binoan erigan moddaning cheksiz suyultirilgan eritma ustidagi parsial bug‘ bosimi shu eritmada erigan moddaning molyar qismiga proporsionaldir. Genrining doimiysi K_2 tajriba natijalarini ekstrapolyatsiya qilish asosida aniqlanadi:

$$K_2 = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \left| \frac{p_2}{x_2} \right| \quad (\text{VI.62})$$

Yuqorida ko‘rganimizdek, Genri qonuni $p_2 = K_2 x_2$ cheksiz suyultirilgan eritmalarda erigan modda uchun (kamroq konsentratsiyali komponent uchun) qo‘llaniladi. Ideal eritmalarda esa $K_2 = p_2^0$ (Genri koeffitsiyenti toza erigan moddaning to‘yingan bug‘ bosimiga teng) bo‘lgani uchun, Genri qonuni Raul qonuniga $p_2 = p_2^0 x_2$ o‘tadi.

Demak ideal eritmalarda kichik to‘yingan bug‘ bosimlarida ($f_2 = p_2$, ya’ni, uchuvchanlik bilan bug‘ bosimi teng bo‘lganda) quyidagi ko‘rinishga ega bo‘ladi:

$$K_2 = p_2^0; \quad p_2 = p_2^0 x_2 \quad (\text{VI.63})$$

(VI.54) va (VI.63) tenglamalar ideal eritmalarning parsial bosimlarining kichik bosimlardagi xossalarini ifodalaydi (juda to‘yingan bug‘ bosimida Raul tenglamasining aniqligi yo‘qoladi, chunki bug‘ning ideal gaz qonunlaridan chetlanishi ortib ketadi). Bunday hollarda gazlarning termodinamik xossalarini bosim bilan emas, balki uchuvchanlik f_1^0 bilan ifodalash kerak va Raul qonuni (VI.54) quyidagi ko‘rinishga o‘tadi: $f_1 = f_1^0 x_1 = f_1^0 (1 - x_2)$.

(VI.54) va (VI.63) tenglamalar $f_2 = K x_2$; $f_2 = f_2^0 x_2$ ($x_2 = 1$ da $K = f_2^0 = f_2$) bilan birgalikda *Raul-Genrining birlashgan qonuni* deyiladi (noideal eritmalarda $K \neq f_2^0$).

VI.7.2. Gazlarning eruvchanligi

Genrining (VI.61) tenglamasi gazlarning suyuqliklarda eruvchanligini o'rganishda muhim ahamiyatga ega. Agar erigan modda gaz bo'lsa, (VI.61) tenglamadagi x_2 kattalik p_2 bosimdagi gazning suyuqlikda erishini ko'rsatadi. Genri tenglamasidan cheksiz suyultirilgan eritmalarda gazlarning eruvchanligi ularning eritma ustidagi parsial bosimiga proporsionalligi kelib chiqadi:

$$x_2 = \frac{p_2}{K_2} = \frac{1}{K_2} \cdot p_2 \quad (\text{VI.64})$$

bu yerda: x_2 – erigan gazning molyar qismi; $1/K_2$ – haroratga bog'liq doimiy; p_2 – gazning eritma ustidagi bosimi.

Amalda erigan gazning miqdorini molyar qismlarda emas, balki hajm birligida ifodalash qabul qilingan. Agar gazning hajmi tajriba haroratida o'lchansa, Genri qonuni

$$V_T = K_{\text{eruv}} \cdot p_2 \quad (\text{VI.65})$$

ko'rinishni oladi, bu yerda, K_{eruv} – eruvchanlik koeffitsiyenti. Demak, eruvchanlik koeffitsiyenti – bu berilgan haroratda va erituvchining birlik hajmida gazning 1 MPa ga teng bo'lgan parsial bosimida erigan gazning hajmidir.

Agar gazning hajmi 273K da o'lchansa, Genri tenglamasi quyidagicha o'zgaradi:

$$V_0 = K_{\text{yul}} \cdot p_2 \quad (\text{VI.66})$$

bu yerda: K_{yul} – gazning yutilish koeffitsiyenti. Yutilish koeffitsiyenti – bu erituvchining birlik hajmida, gazning 1 MPa ga teng bo'lgan bosimida va 273 K da erigan gazning hajmidir.

(VI.65) va (VI.66) tenglamalardagi koeffitsiyentlar orasida oddiy munosabatlar mavjud. Agar (VI.65) ni (VI.66) ga bo'lsak va p_2 ni bir xil desak ($p_2 = \text{const}$), bu tenglikni topamiz:

$$K_{\text{eruv}} / K_{\text{yul}} = V_T / V_0 \quad (\text{VI.67})$$

Gaz ideal gazlarning qonunlariga bo'ysunadi, deb hisoblab (xususan, Gey-Lyussak qonuniga: $V_T / V_0 = T / 273$), ushbu tenglamani olamiz:

$$K_{eruv.} / K_{yur.} = \frac{T}{273} \quad (\text{VI.68})$$

Noideal eritmalar. Bunday eritmalar uchun $d \ln p_1 = \frac{d\mu_1}{RT}$; $d \ln p_2 = \frac{d\mu_2}{RT}$ formulalardagi kimyoviy potensialning ifodasini

$$d\mu_1 = RT d \ln a_1 \text{ va } d\mu_2 = RT d \ln a_2 \text{ tenglamaga qo'yamiz:}$$

$$d \ln p_i = d \ln a_i \quad (\text{VI.69})$$

(VI.69) ni integrallasak,

$$\ln p_i = \ln a_i + \ln K_i \quad (\text{VI.70})$$

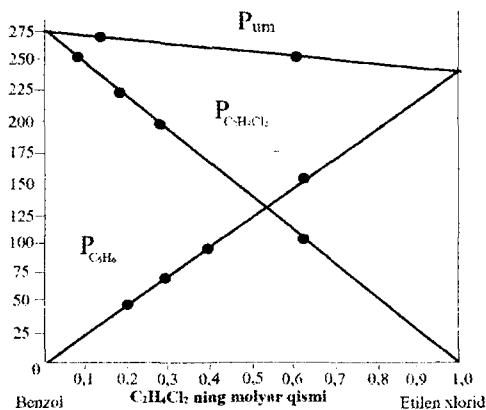
bu yerda: $\ln K_i$ – integrallash doimiysi.

Erituvchi va erigan modda uchun

$$p_1 = K_1 a_1; \quad p_2 = K_2 a_2 \quad (\text{VI.71})$$

Agar ikkala komponent o'zaro eruvchi suyuqliklar bo'lsa, standart holat uchun toza komponent olinadi:

$$p_1 = p_1^0 a_1; \quad p_2 = p_2^0 a_2 \quad (\text{VI.72})$$



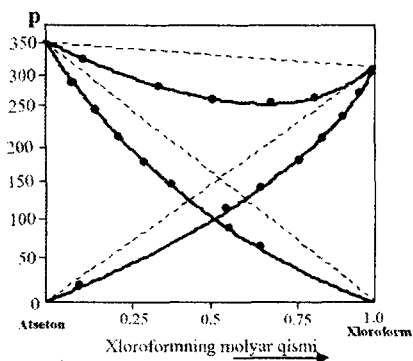
VI.2-rasm. Benzol–etilenxlorid sistemasining bug' bosimi diagrammasi.

Ideal eritmalarda tajriba asosida topilgan parsial va umumiy bug' bosimi nazariy yo'l bilan, ya'ni Raul qonuniga muvofiq hisoblab chiqarilgan parsial va umumiy bosimga teng bo'ladi (VI.2-rasm).

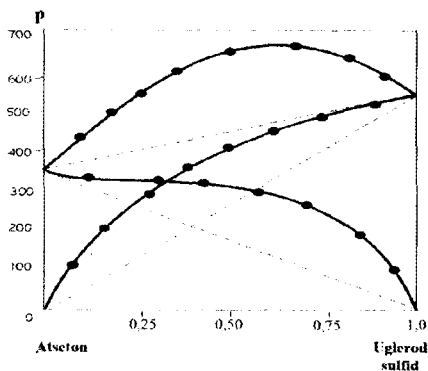
Noideal eritmalarda (VI.3-rasm) tajribada topilgan parsial va umumiy bug' bosimi nazariy yo'l bilan (Raul va Genri tengla-

malaridan) hisoblab chiqarilgan bosimga nisbatan kichik. Atseton va xloroform molekulalari orasida kimyoviy ta'sir bo'lganligi sababli, ushbu sistema Raul qonuniga bo'ysunmaydi va manfiy chetlanishlar kuzatiladi. Atseton–uglerod sulfid sistemasi Raul qonunidan musbat chetlanadi (VI.4-rasm).

Raul qonunidan chetlanishlarga kimyoviy omillar (assotsilanish, dissotsilanish, solvatlanish, vodorod bog'lari, kimyoviy bog' hosil bo'lishi) ham, fizikaviy omillar (molekulalarning hajmlari orasidagi farq, molekulalararo ta'sir) ham sabab bo'ladi. Agar turli molekulalar bir xil molekulalarga nisbatan kuchsizroq o'zaro tortilsa, u holda molekulalarning suyuq fazadan gaz fazaga o'tishi osonlashadi (toza suyuqliklarga nisbatan) va musbat chetlanish kuzatiladi. Turli molekulalarning o'zaro tortilishi kuchaysa (solvatlanish, vodorod va kimyoviy bog'lar), molekulalarning gaz fazaga o'tishi qiyinlashadi va Raul qonunidan manfiy chetlanishlar kuzatiladi.



VI.3-rasm. Atseton–xloroform sistemasining bug' bosimi diagrammasi.



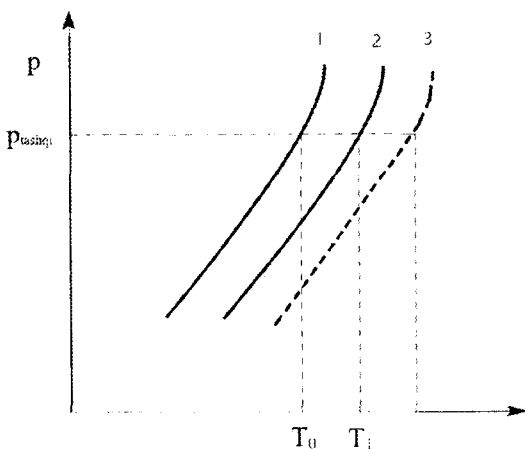
VI.4-rasm. Atseton–uglerod sulfid sistemasining bug' bosimi diagrammasi.

Manfiy chetlanuvchi eritmalar hosil bo'lganda issiqlik ajralib chiqadi. Bunday eritmalarda bug'lanish qiyinlashadi va bug' bosimi diagrammasida minimum hosil bo'ladi.

Issiqlikning yutilishi bilan hosil bo'ladigan eritmalar Raul qonunidan musbat chetlanuvchi sistemalardir. Bu holda bug'lanish jarayoni osonlashadi, ya'ni bug' bosimi ideal eritmanikidan ko'p bo'ladi.

VI.8. Suyultirilgan eritmalar qaynash haroratining ortishi va muzlash haroratining pasayishi

Ebulioskopiya. Uchmaydigan modda eritilganda u erituvchining bug' bosimini kamaytirib, uning qaynash haroratini oshiradi. Suyuqlikning to'yingan bug' bosimi tashqi p_{tashqi} bosimga tenglashganda, u qaynaydi. Suyuqlikning qaynash haroratini topish uchun uning to'yingan bug'ining haroratga bog'liqlik grafigini tuzish va undan $p = p_{tashqi}$ bo'lgan T_0 haroratni topish yetarlidir. Shu T_0 nuqta p_{tashqi} bosimda suyuqlikning qaynash haroratiga to'g'ri keladi (VI.5-rasm).



VI.5-rasm. Erituvchining va uchmaydigan moddalar eritmalarining qaynash haroratini grafikdan hisoblash.

Eritma ustidagi to'yingan bug' bosimining haroratga bog'liq egri chizig'i toza erituvchidan pastroqda o'tganligi sababli eritmaning qaynash harorati erituvchidan doimo katta bo'ladi ($T_1 > T_0$). Eritmaning konsentratsiyasi qanchalik katta bo'lsa, qaynash haroratining farqi shunchalik kattalashadi, chunki to'yingan bug' bosimi shunchalik pastdan o'tadi (VI.5-rasm). Eritmaning va erituvchining qaynash harorati orasidagi farq eritmaning tavsifiy xossasidir va qaynash haroratining ortishi nomini olgan: $\Delta T_{qay} = T_1 - T_0$.

Ushbu kattalikni ideal eritmalar uchun nazariy Raul qonunidan foydalanib hisoblash mumkin (VI.6-rasm).

$$\frac{p_0 - p}{\Delta T_{qay}} = tg\alpha \quad (VI.73)$$

Ammo toza erituvchi ustidagi bug' bosimi egri chizig'i uchun

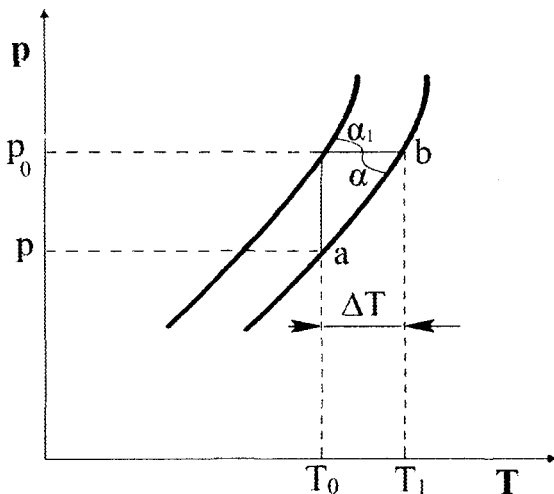
$$tg\alpha_1 = \frac{dp_0}{dT} \quad (VI.74)$$

Hisoblashda ab egri chizig'ining kesmasini to'g'ri chiziq deb olayapmiz, chunki ΔT_q ning qiymati nisbatan kichik. Erituvchining T_0 qaynash haroratidagi dp_0 / dT ning qiymatini Klapeyron-Klauzius tenglamasidan topish mumkin. Bunda to'yingan bug' ideal gaz qonunlariga bo'ysunadi deb hisoblaymiz:

$$\frac{1}{p_0} \cdot \frac{dp_0}{dT} = \frac{\lambda}{RT_0^2} \quad (VI.75)$$

bu yerda: λ – erituvchining solishtirma bug'lanish issiqligi.

$\frac{dp_0}{dT}$ ning qiymatini (VI.73) ga qo'ysak,



VI.6-rasm. Eritmalarning qaynash harorati ortishini hisoblash.

$$\frac{p_0 - p}{\Delta T_{qay}} = \frac{p_0 \lambda}{RT_0^2} \quad \text{yoki} \quad \Delta T_{qay} = \frac{RT_0^2}{\lambda} \left(\frac{p_0 - p}{p_0} \right) \quad (VI.76)$$

Raul qonunidan $\frac{p_0 - p}{p_0} = x_2$ foydalansak,

$$\Delta T_{qay} = \frac{RT_0^2}{\lambda} x_2 \quad (\text{VI.77})$$

ya'ni, ideal eritma qaynash haroratining ortishi erigan moddaning molyar qismiga to'g'ri proporsional (bu tajribada tasdiqlangan). (VI.77) tenglamani suyultirilgan eritmalar uchun qulayroq ko'rinishda yozishimiz mumkin. Suyultirilgan eritmalar uchun

$$x_2 = \frac{M_1}{1000} \cdot m \quad (\text{VI.78})$$

(VI.78) dan (VI.77) ga x_2 ning qiymatini qo'ysak,

$$\Delta T_{qay} = \frac{RT_0^2}{1000\lambda} m M_1 \quad (\text{VI.79})$$

yoki

$$\Delta T_{qay} = \frac{RT_0^2}{1000L} m \quad (\text{VI.80})$$

bu yerda: $L = \lambda / M_1$ – erituvchining molyar bug'lanish issiqligi;

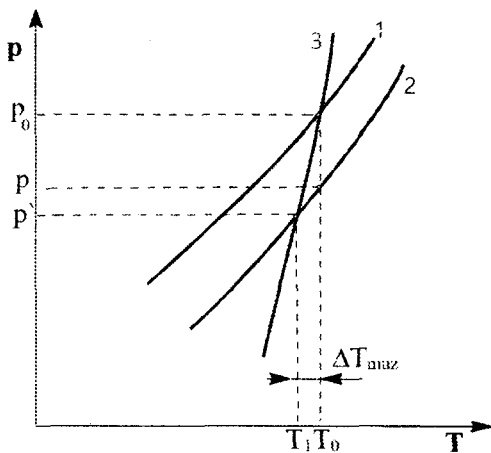
$\frac{RT_0^2}{1000L} = K_E$ ebulyoskopik doimiy deyiladi.

Ebulyoskopik doimiy faqat erituvchining xossalari bog'liq va erigan moddaning xossalari bog'liq emas. K_E kattalikni qaynash haroratining molekulyar ortishi ham deyiladi, chunki u $m=1$ da ΔT_{qay} ga teng: $\Delta T_{qay} = K_E$. Turli erituvchilar uchun K_E ebulyoskopik doimiyning qiymati quyidagicha: $0,52^\circ$ (H_2O); $1,20^\circ$ (C_2H_5OH); $2,60^\circ$ (C_6H_6); $5,00^\circ$ (CCl_4).

Krioskopiya. Eritma ustidagi bug' bosimi pasayganligini hisobga olsak, uchmaydigan moddalarning eritmaları toza erituvchiga nisbatan pastroq haroratda muzlashi kerakligini ko'rsatish mumkin. Masalan, dengiz suvlari noldan past haroratda muzlaydi. Suyuqlikning muzlash harorati (yoki qattiq jismning suyuqlanishi) deb shunday haroratga aytiladiki, ushbu haroratda suyuqlik va undan kristallanish natijasida hosil bo'lgan qattiq modda muvozanatda bo'ladi, ya'ni ular bir xil uchuvchanlikka (yoki bir xil to'yingan bug' bosimiga) ega bo'ladi.

Muzlash haroratini grafikdan topish uchun (VI.7-rasm) suyuq erituvchi (1) va qattiq faza (3) uchun to‘yingan bug‘ bosimining haroratga bog‘liqlik egri chiziqlarini chizish kerak. 3-egri chiziq 1-egri chiziqqa nisbatan kattaroq og‘ish burchagiga ega. Bu Klappeyron-Klauzius tenglamasidan kelib chiqadi: $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2}$.

Sublimatlanish (3) (qattiq→bug‘) uchun $\frac{dp}{dT}$ bug‘lanish (1) ga nisbatan katta, chunki sublimatlanish issiqligi λ_{sub} bug‘lanish issiqligi λ_b dan kristall panjaraning buzilishi uchun talab qilingan issiqlik miqdoridan (eski adabiyotlarda yashirin suyuqlanish issiqligi deyiladi) katta.



VI.7-rasm. Eritmalar muzlash haroratining pasayishini aniqlash: 1–suyuq erituvchi; 2–eritma; 3–qattiq erituvchi.

1 va 3- egri chiziqlarning kesishish nuqtasi suyuq va qattiq fazalar muvozanatda bo‘lgan T_0 haroratni belgilaydi. Bu harorat erituvchining muzlash haroratidir. Eritmaning muzlash haroratini aniqlashda, xuddi yuqoridagiga o‘xshab, eritma ustidagi erituvchining bug‘ bosimi egri chizig‘i (2) bilan qattiq fazaning egri chizig‘i (3) kesishgan nuqtasi topiladi. Bu mumkin, chunki eritma

muzlaganda qattiq faza ko‘rinishida toza erituvchi ajraladi (sho‘r ko‘llardagi muz toza holdagi suvdur). 2-egri chiziq 1-egri chiziqdan pastroqdan o‘tganligi sababli, eritmaning muzlash harorati T_1 toza erituvchining muzlash harorati T_0 dan doimo past bo‘ladi. Ushbu haroratlarning $T_0 - T_1$ farqi eritmani tavsiflovchi xossa bo‘lib, uni eritma muzlash haroratining pasayishi ΔT_{muz} deyiladi. Muzlash haroratining pasayishi, xuddi qaynash haroratining ortishiga o‘xshab, eritmaning konsentratsiyasi ortishi bilan ortadi. ΔT_{muz} bilan eritma konsentratsiyasi orasidagi bog‘liqlikni Klapeyron-Klauzius tenglamasidan foydalanib topamiz.

Klapeyron-Klauzius tenglamasini qattiq jism–bug‘ va eritma–bug‘ muvozanatlari uchun yozamiz: $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\lambda_{sub}}{RT^2}$ va $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\lambda_b}{RT^2}$, bu yerda: λ_{sub} va λ_b – sublimatlanish va bug‘lanish issiqliklari.

λ_{sub} va $\lambda_b = \text{const}$ deb, yuqoridagi tenglamalarni T_1 dan T_0 gacha integrallaymiz: $\ln \frac{p_0}{p_1} = \frac{\lambda_{sub}}{RT_0 T_1} (T_0 - T_1)$ va $\ln \frac{p_0}{p_1} = \frac{\lambda_b}{RT_0 T_1} (T_0 - T_1)$

Birinchi tenglamadan ikkinchisini ayirsak,

$$\ln p \frac{p_0}{p} = \frac{(\lambda_{sub} - \lambda_b)}{RT_0 T_1} \cdot \Delta T_{muz}. \quad (\text{VI.81})$$

$(\lambda_{sub} - \lambda_b) = Q$ – erituvchining molekulyar suyuqlanish issiqligi, shuningdek $T_1 \approx T_0$ (chunki ΔT_{muz} kichik) ekanligini e‘tiborga olib quyidagi tenglamani yozishimiz mumkin:

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{Q}{RT_0 T_1} \cdot \Delta T_{muz}. \quad (\text{VI.82})$$

Raul qonuniga binoan $\ln \frac{p_0}{p} = h x_1 = \ln(1 - x_2)$. Suyultirilgan eritmalarda x_2 juda kichik bo‘lgani uchun $\ln(1 - x_2)$ ni qatorga ajratib va qatorning 1-hadi bilan chegaralanib $\ln \frac{p}{p_0} = x_2$ ni olamiz. $\ln \frac{p}{p_0}$ ning qiymatini (VI.82) tenglamaga qo‘yamiz:

$$\Delta T_{muz} = \frac{RT_0^2}{Q} \cdot x_2 \quad (\text{VI.83})$$

ya‘ni muzlash haroratining pasayishi erigan moddaning molyar qis-miga proporsionaldir.

Xuddi yuqoridagidek, suyultirilgan eritmalar uchun x_2 ning o'rniga; $\Delta T_{muz.} = \frac{RT_0^2}{Q} \cdot \frac{M_1}{1000} \cdot m$ ni kiritsak,

$$\Delta T_{muz.} = \frac{RT_0^2}{1000q} \cdot m \quad (\text{VI.84})$$

bu yerda: $q = \frac{Q}{M} - l$ g qattiq fazaning suyuqlanish issiqligi,

$$\frac{RT_0^2}{1000q} K_{muz.} \quad (\text{VI.85})$$

muzlash haroratining molekulyar pasayishi deyiladi. U $m = 1$ da $\Delta T_{muz.}$ ga teng: $K_{muz.} = \Delta T_{muz.}$. Ushbu konstanta faqat erituvchining xossalari bog'liq bo'lib, turli eritilgan moddalar uchun bir xildir. $K_{muz.}$ H_2O uchun: $1,86^\circ$, kamfora uchun: $48,20^\circ$.

Eritmalarning muzlash harorati M. Lomonosov tomonidan 1748-yilda o'lchangan. U eritmalar pastroq haroratda muzlashini aniqlagan. $\Delta T_{muz.}$ ning konsentratsiyaga bog'liqligini miqdoran Blagden ko'rsatgan. Ammo (VI.84) tenglamani Vant-Goff keltirib chiqargan.

Eritmalarning muzlash haroratini o'lchashga asoslanib, ularning xossalari o'rganish usulini Bekman ishlab chiqqan. Ushbu usul *krioskopiya* deb nomlangan. Krioskopiya eritma xossalarni o'rganishning juda ham aniq usullaridan biri bo'lib, aniqlik $0,000001^\circ$ gacha yetkazilgan.

Yuqorida keltirib chiqarilgan tenglamalardan erigan moddaning molekulyar massasini aniqlashda foydalanish mumkin, chunki bug' bosimining nisbiy pasayishi, qaynash haroratining ortishi va muzlash haroratining pasayishi erigan moddaning tabiatiga bog'liq emas va faqat 1000 g erituvchidagi uning mollar soni bilan belgilanadi. Yuqoridagi tenglamalarni quyidagi ko'rinishda yozamiz:

$$\frac{\Delta p}{p} = Kt; \quad \Delta T_K = K_F t; \quad \Delta T_{muz.} = K_{muz.} m.$$

Agar a g erigan modda va b g erituvchili eritma tayyorlasak, $t = \frac{1000a}{bM}$ ni olamiz. t ning qiymatini yuqoridagi tenglamalarga qo'ysak,

$$\frac{\Delta P}{P^0} = K \frac{1000a}{bM}; \quad \Delta T_K = K_E \frac{1000a}{bM}; \quad \Delta T_{muz} = K_{muz} \frac{1000a}{bM},$$

bundan $M = K \frac{1000a}{b \cdot \frac{\Delta P}{P^0}} = K_E \frac{1000a}{b \Delta T_K} = K_{muz} \frac{1000a}{b \Delta T_K}$ moddaning molekulyar massasini hisoblash mumkin.

Shreder tenglamasi. Klapeyron-Klauziusning bug‘lanish va sublimatlanish jarayonlarining tenglamalaridan hamda suyuqlanish jarayoni uchun (VI.81) tenglamadan foydalanib qattiq moddalarining suyuqliklarda erishini ifodalovchi Shreder tenglamasini keltirib chiqarish mumkin. U quyidagi mulohazalardan keltirib chiqiladi. To‘yingan eritmada moddaning erigan qismi bilan erimay qolgan qismi muvozanat holatida turadi va erigan moddaning kimyoviy potentsiali ikkala fazada ham bir xil bo‘ladi. Demak, erigan moddaning eritma ustidagi parsial bug‘ bosimi uning kristall ustidagi to‘yingan bug‘ bosimi, yani sublimatlanish bosimiga teng bo‘ladi: $P_2 = P_2^S$. Moddaning suyuqlanish issiqligi yuqorida aytilgandek, sublimatlanish va bug‘lanish issiqliklarining farqiga teng bo‘lganligi sababli Raul qonuniga ko‘ra, $P_2 = P_2^0 x_2$ va $x_2 = \frac{P_2}{P_2^0}$ yoki $x_2 = \frac{P_2^S}{P_2^0}$ ekanligini hisobga olib, (VI.81) tenglamadan Shreder tenglamasining differensial ko‘rinishini quyidagicha ifodalash mumkin:

$$d \ln x_2 / dT = Q_{suyuql.} / RT^2.$$

Ushbu tenglama qattiq moddaning ideal eritmada eruvchanligini haroratga bog‘liqligini ko‘rsatadi. Qattiq moddaning suyuqlanish issiqligi bilan kristallanish issiqligi ushbu moddaning suyuqlanish haroratida o‘zaro teng $\lambda_{suyuql.} = \lambda_{krist.}$ deb hisoblab, Shreder tenglamasini x_2 dan 1 gacha va T_1 dan T_0 gacha integrallasak, qattiq moddaning ideal eritma hosil bo‘lishidagi eruvchanligini ifodalovchi tenglamaning integral ko‘rinishini keltirib chiqaramiz:

$$\lg x_2 = \frac{Q_{suyuql.} (T_1 - T_0)}{4,575 T_1 T_0}.$$

VI.9. Diffuziya va osmos. Osmotik bosim qonunlari

Diffuziya. Aralashma konsentratsiyasining tashqi ta'sirlarsiz o'z-o'zidan tenglashish jarayoni *diffuziya* deyiladi. Termodinamik nuqtai nazardan, diffuziya qaytmas jarayon bo'lib, sistema entropiyasining ortishi bilan boradi. Molekulyar-kinetik nuqtai nazardan diffuziya molekullarning xaotik issiqlik harakati natijasi bo'lib, zarrachalarni geometrik fazoda teng taqsimlanishga olib keladi.

Jarayonni miqdoriy tavsiflash uchun diffuziya tezligi (diffuzion oqim) tushunchasi kiritilgan. Diffuzion oqim deb, diffuziya yo'nalishiga perpendikulyar bo'lgan maydon birligidan vaqt birligi ichida diffuziyalanuvchi moddaning miqdoriga aytiladi:

$$\frac{1}{S} \cdot \left(\frac{dm}{dt} \right) \quad (\text{VI.86})$$

bu yerda $m - t$ vaqt ichida S sirdan o'tgan moddaning massasi. Diffuziya tezligi diffuziyalanuvchi moddaning tabiati, diffuziya o'tayotgan muhit va haroratga bog'liq. Fik diffuziyaning quyidagi asosiy qonunini o'rnatgan: $T = \text{const}$ da diffuziya tezligi diffuziyalanuvchi modda kimyoviy potensialining gradiyentiga to'g'ri proporsional. Ideal sistemalar uchun kimyoviy potensial gradiyenti konsentratsiya gradiyentiga proporsional bo'lgani uchun Fik qonuni quyidagicha yoziladi:

$$\frac{1}{S} \left(\frac{dm}{dt} \right) = -D \text{grad}C = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_t \quad (\text{VI.87})$$

bu yerda: $\text{grad}C = \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_t$ – birlik uzunlik uchun konsentratsiyaning o'zgarishi (eng sodda holdagi diffuziya); D – diffuziya koeffitsiyenti deb ataluvchi doimiy kattalik.

Fikning 1-qonuni faqat statsionar jarayonlarga qo'llanishi mumkin bo'lgani sababli undan D ni aniqlab bo'lmaydi: konsentratsiyaning gradiyenti fazoda va vaqtda o'zgaradi. Shuning uchun buda Fikning 2-qonunidan foydalaniladi:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_x = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)_t \quad (\text{VI.88})$$

Fikning 2-qonuni ma'lumki, konsentratsiyaning o'zgarish tezligi konsentratsiya gradiyentining masofa bo'yicha o'zgarishiga to'g'ri proporsional. Ushbu (VI.88) tenglamadan D ni hisoblash mumkin. (VI.88) tenglamani umumiy holda integrallab bo'lmaydi. Faqat xususiy hollarda integrallanadi:

$$\frac{C_2}{C_1} = e^{-\frac{x_2^2 - x_1^2}{4D}} \quad (\text{VI.89})$$

bu yerda: C_2 va C_1 - t vaqtda diffuziya boshlanuvchi nuqtadan x_2 va x_1 masofalardagi aralashmaning konsentratsiyalari.

Diffuziya koeffitsiyentini hisoblashda asosan, (VI.89) tenglama ishlatiladi. Diffuziya koeffitsiyenti diffuziyalanuvchi molekularaning o'lchamiga bog'liq: molekulyar massa qanchalik katta bo'lsa, diffuziya tezligi shunchalik kichik va demak, D ham kichik bo'ladi. Harorat ortishi bilan molekularaning harakatlanish tezligi ortadi, demak, D ham ortadi, lekin harorat ortishi bilan diffuziya kimyoviy jarayonlarga nisbatan ancha sekin ko'payadi.

Geterogen sistemalardagi reaksiyalarning kinetikasida diffuziya katta ahamiyatga ega. U tabiatning umumiy hodisalaridan biridir. Konsentratsiyalarning tenglashishiga olib keluvchi har qanday jarayon o'z-o'zidan boruvchi bo'ladi. Buni tajribada ko'rsatish mumkin: shisha qalpoqning tagiga konsentratsiyalari turlicha 2 ta bir xil eritmalarni qo'yamiz. Bir ozdan so'ng ularning konsentratsiyalari tenglasha boshlaydi. Bu hodisa suvning suyultirilgan eritmadan bug'lanib, konsentratsiyasi yuqoriroq bo'lgan eritmaning sirtida kondensatsiyalanishi hisobiga boradi (chunki konsentratsiyasi kam bo'lgan eritma ustidagi bug' bosimi ko'proq bo'ladi). Konsentratsiyalarning asta-sekin tenglashishiga olib keluvchi bunday jarayon *izotermik haydash* deyiladi.

Osmos. Biror moddaning C_1 konsentratsiyali eritmasi idishi bilan xuddi shu moddaning konsentratsiyasi kichikroq C_2 bo'lgan idish ichiga tushirilgan deylik. Agar ichki idishning devorlari g'ovak bo'lib, eritma komponentlarining molekulari g'ovaklardan o'ta olsa edi, unda sistemada oddiy diffuziya borar edi. Ichki idish-

ning devorlari yarim oʻtkazgich materialdan yasalgan boʻlib, undan erituvchining molekulari bemaol oʻta olsin, erigan moddaning molekulari toʻliq oʻta olmasin. Bu holda oddiy diffuziya mumkin emas: erigan moddaning molekulari idish devoridan oʻtolmaydi. Ammo eritma konsentratsiyalarining tenglashish jarayoni borishi mumkin: tashqi idishdagi erituvchining molekulari ichki idishga oʻtadi va konsentratsiyalar tenglashadi. Erituvchi suyultirilgan eritmada konsentrlangan eritmaga oʻtadi, jarayon konsentratsiyalarning tenglashishi yoʻnalishida boradi. Yarim oʻtkazgich toʻsiq (parda) orqali bunday bir taraflama diffuziya jarayoni *osmos* deyiladi. Yarim oʻtkazgich materiallar tabiatda koʻp tarqalgan. Barcha oʻsimlik va hayvonlarning membranalari bunga misol boʻladi. Har bir hujayra (oʻsimlik va hayvonlarning) yarim oʻtkazgich qobiq bilan qoplangan. Yarim oʻtkazgich membranalarni tayyorlash ham mumkin, masalan, sellofan, turli yuqori molekulyar birikmalar, mineral kolloid choʻkmalar.

Yarim oʻtkazuvchanlikning mexanizmi hozirgacha toʻliq aniqlanmagan. Yarim oʻtkazgich materiallar molekulyar elaklarga oʻxshaydi degan taxminlar notoʻgʻri boʻlib chiqdi, chunki baʼzan bunday membranalardan kattaroq molekularlar oʻtib, kichikroqlari ushlanib qoladi. Bundan tashqari, bunday toʻsiqlarning kapillyarlari molekularlarning diametridan ancha katta boʻladi. Yarim oʻtkazuvchanlik xossasi sirdagi hodisalarga (adsorbsiyaga) bogʻliq boʻlishi mumkin. Ammo bu masala ham oxirigacha oʻrganilmagan. Ideal yarim oʻtkazgich toʻsiqlar tabiatda yoʻqligini eslatib qoʻyish kerak (xuddi ideal gazlar kabi). Real yarim oʻtkazgich toʻsiqlar erituvchi molekularini deyarli erkin oʻtkazadi, erigan moddaning molekularini esa deyarli ushlab qoladi.

Osmos hodisasi tabiatda katta ahamiyatga ega. Hujayralardagi barcha modda almashinishlar – ozuqa moddalarning hujayralarga borishi, almashinish mahsulotlarining ulardan chiqishi osmotik tabiatga ega. Shu sababli osmos hodisasini birinchi bor botanik Pfeffer oʻrgangan.

Osmosning tabiatdagi rolini ko'rsatish uchun daraxtning tanasiga suv va mineral tuzlarning kirib borish mexanizmini ko'rib chiqamiz. O'simliklarning ildiz sistemasi hujayralari tuproqda bo'ladi va tuproq suyuqligi bilan ta'sirlashib turadi. Tuproq suyuqligida tuzlarning miqdori ildiz sistemasi hujayralari sharbatidagidan kamroq, ya'ni tuproq namining osmotik bosimi kamroq bo'ladi. Bunday eritmalar gipotonik deyiladi. Osmos hisobiga suv gipotonik eritmadan o'simliklarning dastlabki hujayralariga so'riladi va hujayra sharbatini suyultiradi, natijada hujayraning sharbati ham gipotonik bo'lib qoladi (boshqa hujayralarga nisbatan). Shu sababli suv yuqoridagi hujayralarga o'ta boshlaydi. Shunday qilib, suv daraxt tanasi bo'ylab ko'tariladi. Sho'rlangan tuproqlarda o'simliklarning ildizi yomon otishini osmos yordamida tushuntirish oson. Dengiz yoki sho'r ko'l yaqinidagi tuproqlar yuqori namlikka ega va o'simliklarning hayoti uchun zarur bo'lgan mineral tuzlar ham yetarli darajada. Ammo agar tuproq suyuqligining osmotik bosimi hujayra sharbatining osmotik bosimidan yuqori bo'lsa, bu suyuqlikni o'simlik o'zlashtira olmaydi. Bu holda osmos teskari yo'nalishda boradi: suv hujayra sharbatidan tuproq suyuqligiga o'tadi. Tuproq suyuqligining hujayraga o'tishi *endoosmos* deyiladi. Hujayra sharbatidan suyuqlikning tuproqqa o'tishi *ekzoosmos* deyiladi. Endoosmos – gipotonik (gipotonik eritmalarda osmotik bosim hujayra sharbatidagidan kam bo'ladi), ekzoosmos esa gipertonik eritmalarda boradi. Ulardagi osmotik bosim hujayra sharbatinikidan yuqori. Tirik o'simlik va hayvon to'qimalarining elastikligini (turgor deb ataladi) ham osmos bilan tushuntirsa bo'ladi. Agar o'simlik to'qimasi gipotonik eritmada bo'lsa, suv hujayralardagi bosimni oshiradi va uning yarim o'tkazgich qobug'ini sellyulozadan iborat tashqi zich qobug'igacha siqadi.

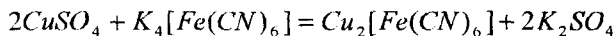
To'qimalardagi osmotik bosimning har qanday buzilishlari turli kasalliklarning kelib chiqishiga sabab bo'ladi (masalan, osmoregulyatsiya buzilganligi sababli, oyoqlarning shishib ketishi). Osmotik xossalarning vaqtinchalik tuzilishlari to'qimalarda turli fiziologik

tuyg'ularni keltirib chiqaradi: masalan, chanqoqlik – sho'r ovqat yegandan keyin paydo bo'ladi. Bunda hujayra sharbatida tuzlarning miqdori ortib ketadi. Ma'lumki, qattiq issiq bo'lganda sayohatchilarga sho'rttak ichimlik beriladi. Ushbu paradoks juda oson tushuntiriladi. Kuchli issiqda ter bilan barcha organizmdan ko'p miqdorda tuz chiqib ketadi. Terda tuzning miqdori hujayra sharbatidagidan ko'proq bo'lgani uchun osmoregulyatsiya buziladi va to'qimalardagi osmotik bosim me'yoridan kamayib ketadi. Ammo organizm osmotik bosimning har qanday chetlashishiga bir xil reaksiya bilan javob beradi – chanqoqlik bilan. Chanqoqlikdan qutilish uchun to'qimalardagi osmotik bosimni oshirish kerak, ya'ni ularga suv emas, balki qo'shimcha tuzlarni kiritish kerak.

To'qimalarning osmotik xossalarini tibbiyotda dorilarni qon tomir ichiga yuborilayotganda ham e'tiborga olish lozim. Kiritilayotgan eritmaning osmotik bosimi qon plazmasining bosimi bilan bir xil bo'lishi, ya'ni u bilan izotonik bo'lishi kerak. Masalan, odamlarning qon tomiri ichiga ko'p miqdorda kiritilishi mumkin bo'lgan fiziologik eritma – bu NaCl ning izotonik eritmasidir. Osmotik bosimi 0,9% NaCl nikidan katta bo'lgan eritmalar – gipertonik eritma, kichik bo'lsa – gipotonik eritma deyiladi.

Osmotik bosim qonunlari. Osmotik bosim – osmosni to'xtatish uchun eritmaga berilishi kerak bo'lgan qo'shimcha bosimdir.

Eng sodda osmometr sopol stakan (CuSO_4 ning suvdagi eritmasi bilan) va tashqi idishdan ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ iborat eritma) iborat, unda quyidagi reaksiya boradi:



Stakan devorlaridagi g'ovaklarda $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ tuzi cho'kadi va juda yaxshi yarim o'tkazgich parda hosil bo'ladi. Membrana orqali suv molekullari erkin harakatlanadi va stakandagi eritmani (masalan, shakar eritmasini) suyultiradi (endoosmos). Stakanda suyuqlikning hajmi ortib ketadi va osmometr nayida gidrostatik bosim hosil bo'ladi. Vaqt o'tishi bilan dinamik muvozanat qaror topadi. Gidrostatik bosim orqali osmotik bosimni aniqlash mumkin.

Gidrostatik bosim osmotik bosimga tenglashganda osmos hodisasi to'xtaydi. Agar eritmaga bosimni sun'iy ravishda oshirsak, ekzoosmos ketadi va suv katakchadan chiqa boshlaydi.

Osmotik bosimni taxminiy aniqlash uchun biologik usullarni ham qo'llash mumkin (Gyugo de Friz). Agar qattiq selluloza qobug'i, yarim o'tkazgich protoplazma, hujayra sharbatidan iborat o'simlik hujayrasini gipotonik eritmaga solsak endoosmos natijasida protoplazma tashqi qobug'ga siqilgan bo'ladi. Tashqi suyuqlikning osmotik bosimini oshirsak, u gipertonik bo'lib qoladi va ekzoosmos kuzatiladi, natijada hujayra protoplazmasi bujmayadi va tashqi qobug'dan chetlashadi. Mikroskop tagida boradigan bu hodisani *plazmoliz* deyiladi. Osmotik bosimni mikroskopsiz, vizual ham kuzatish mumkin. Buning uchun hayvonlarning hujayralarini-qizil qon zarrachalarini ko'ramiz. Ular mustahkam tashqi qobug'ga ega emas, shuning uchun gipotonik eritmada ularning qobug'i, suv uning ichiga kirgani tufayli hosil bo'lgan bosimga chiday olmasdan yirtiladi va suyuqlik qizil rangga bo'yaladi (gemoliz deyiladi).

De-Friz o'zining tadqiqotlariga asoslanib, quyidagi xulosaga kelgan:

bir xil haroratda turli moddalarning bir xil molyar konsentratsiyada olingan eritmalarining osmotik bosimi bir xil bo'ladi yoki ekvimolekulyar eritmalar o'zaro izotonik bo'ladi.

Pfefer va De-Frizning tekshirishlariga asoslanib, 1886-yilda Vant-Goff eritmalarining fizikaviy nazariyasini yaratdi, osmotik bosimning konsentratsiya va haroratga bog'liqlik qonuniyatlarini topdi.

Osmotik bosimni hisoblash uchun ideal gazning holat tenglamasini ishlatamiz $pV = nRT$, bu yerda $C = \frac{n}{V}$ ekanligini hisobga olsak:

$$p = CRT \quad \text{yoki} \quad \pi = CRT \quad (\text{VI.90})$$

bu yerda: π – osmotik bosim; C – molyar konsentratsiya. Ushbu tenglama faqat noelektrolitlarning cheksiz suyultirilgan eritmaları uchun to'g'ri natija beradi. Real eritmalarining osmotik bosimi ushbu tenglama yordamida hisoblangandan yuqoridir.

Eritmalarning osmotik bosimi ularning barcha xossalari bilan bevosita bog‘langan: to‘yingan bug‘ bosimi, qaynash va muzlash haroratlari. Shuning uchun, osmotik bosimni erituvchining eritma ustidagi bug‘ bosimi qiymati bo‘yicha hisoblash mumkin (eritmaning qaynash va muzlash haroratlari bo‘yicha). Ushbu kattaliklarni aniqlash oson. Osmotik bosimni bevosita aniqlamasdan, ΔT_{muz} , ΔT_q yoki Δp ning qiymati orqali hisoblanadi.

Vant-Goff qonuni termodinamik yo‘l bilan chiqarilishi mumkin: erituvchining ideal eritmadagi kimyoviy potentsiali

$$\mu_1 = \mu_0 + RT \ln x_1 = G_1 + RT \ln x_1 \quad (\text{VI.91})$$

$\ln x_1 < 0$ bo‘lgani uchun, $\mu_1 < G_1$ va shu sababli erituvchi yarim o‘tkazgich pardadan eritmaga o‘tadi (jarayon kimyoviy potentsialning kamayishi bilan boradi).

Osmotik muvozanat o‘rnatishda eritmadagi erituvchining kimyoviy potentsialini $\Delta\mu$ ga oshirib, G_1 ga tenglashtirish kerak:

$$G_1 + RT \ln x_1 + \Delta\mu = G_1 \quad (\text{VI.92})$$

bundan:

$$\Delta\mu = -RT \ln x_1 \quad (\text{VI.93})$$

$\Delta\mu$ ning qiymatini topish mumkin, $\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial p}\right)_T = \bar{V}_1$ ekanligini hisobga olib (\bar{V}_1 – erituvchining eritmadagi parsial molyar hajmi), uni doimiy deb hisoblab (p ga bog‘liq emas):

$$\Delta\mu = \int_0^p \bar{V}_1 dp = \bar{V}_1 p \quad (\text{VI.94})$$

(VI.94) dagi $\Delta\mu$ ning qiymatini (VI.93) ga qo‘yamiz:

$$p = -\frac{RT}{\bar{V}_1} \ln x_1 = -\frac{RT}{\bar{V}_1} \ln(1 - x_2) \quad (\text{VI.95})$$

bu yerda x_2 – erigan moddaning molyar qismi. Agar $x_2 < 1$ bo‘lsa (suyultirilgan eritma), unda $\ln(1 - x_2) \approx -x_2$ va

$$p = \frac{RT}{\bar{V}_1} \cdot x_2 \quad (\text{VI.96})$$

Cheksiz suyultirilgan eritmalarda $\frac{x_2}{V_1} = C$ bo'lgani uchun yuqorida keltirilgan

$$p = CRT \quad (\text{VI.97})$$

Vant-Goff tenglamasi kelib chiqdi. Shunday qilib, Vant-Goff tenglamasi cheksiz suyultirilgan eritmalarga tegishli. (VI.95) tenglama aniqroqdir, u osmotik bosimni ideal eritmalarning boshqa xossalari bilan bog'lab turadi. Masalan, Raul qonunidan $x_1 = \frac{p}{p_0}$ ekanligini hisobga olsak,

$$p = -\frac{RT}{V_1} \ln \frac{p}{p_0} = \frac{RT}{V_1} \ln \frac{p_0}{p} \quad (\text{VI.98})$$

Osmotik bosimni tajribada oson aniqlanadigan kattaliklar bilan bog'lash mumkin ($\Delta T_{qay.} = \frac{RT_0^2}{\lambda} \cdot x_2$ va $\Delta T_{muz.} = \frac{RT_0^2}{Q} \cdot x_2$ dan foydalanib):

$$\pi = \frac{LT}{V_1 T_0^2} \cdot \Delta T_{qay.} = \frac{qT}{V_1 T_{muz.}^2} \cdot \Delta T_{muz.} \quad (\text{VI.99})$$

(VI.98) va (VI.99) tenglamadan foydalanib, ebullioskopik va krioskopik o'lchash yordamida eritmaning osmotik bosimi topiladi.

Elektrolit eritmalarda osmotik koeffitsiyent i real eritmalarning ideallikdan chetlanishini ko'rsatadi:

$$i = \frac{\pi_{cheksiz\ suyult.}}{\pi_{nazariy}}$$

VI.10. Taqsimlanish koeffitsiyenti. Ekstraksiya

Ikkita toza suyuqliklarning aralashmasida agar ular bir-birida erimasa yoki chekli eruvchanlikka ega bo'lsa, ikkita qavat hosil bo'ladi. To'liq o'zaro erimaydigan aralashmada qavatlarida toza komponentlar bo'lib: chekli eruvchanlikka ega bo'lgan aralashmalarda turli tarkibli eritmalar bo'ladi. Agar bunday aralashmaga uchinchi modda qo'shilsa (ikkala komponentda eriydigan), muvozanat qaror topgandan so'ng, uchinchi modda ikkala qavatda taqsimlanadi va turli konsentratsiyali eritmalar hosil qiladi.

Ikki faza orasida taqsimlangan moddaning muvozanat sharti uning fazalardagi kimyoviy potentsiallarining tengligi bo'ladi: $\mu_3^I = \mu_3^{II}$. 3-moddaning birinchi va ikkinchi fazalardagi ideal eritmaları uchun quyidagini yozish mumkin:

$$\mu_3^{OI} + RT \ln x_3^I = \mu_3^{OII} + RT \ln x_3^{II} \quad (\text{VI.100})$$

bu yerda: x_3^I va x_3^{II} – uchinchi moddaning fazalardagi molyar qismlari. O'zgartirishlar kiritib, $T = \text{const}$ da

$$\ln x_3^I / x_3^{II} = \frac{\mu_3^{OII} - \mu_3^{OI}}{RT} = f(T) = \text{const} \quad (\text{VI.101})$$

demak,

$$\frac{x_3^I}{x_3^{II}} = K_{\text{taq.}} = f_1(T) \quad (\text{VI.102})$$

ga teng bo'ladi va $K_{\text{taq.}}$ haroratga bog'liq bo'ladi.

Uchinchi komponentning eritmaları noideal bo'lsa, molyar qismlar aktivliklar bilan o'zgartiriladi:

$$\frac{a_3^I}{a_3^{II}} = K_{\text{taq.}} \quad (\text{VI.103})$$

$a_i = \gamma_i C_i$ bo'lgani uchun $K_{\text{taq.}} = \frac{\gamma_3^I C_3^I}{\gamma_3^{II} C_3^{II}}$ yoki $K^I = \frac{C_3^I}{C_3^{II}}$; $K^I = \frac{\gamma_3^I}{\gamma_3^{II}}$, bu yerda: γ_3^I va γ_3^{II} – erigan moddaning 1- va 2-erituvchilardagi aktivlik koeffitsiyentlari; C_3^I va C_3^{II} – erigan moddaning 1- va 2-erituvchilardagi konsentratsiyalari.

Eritmani suyultirganda aktivlik koeffitsiyentlari 1 ga yaqinlashadi, ularning nisbatlari esa taxminan o'zgarmas bo'lib qoladi. Shuning uchun suyultirilgan eritmada taqsimlanishning formal koeffitsiyenti K' konsentratsiyaga deyarli bog'liq emas. Bunday eritmalar uchun K va K' ning qiymatlari deyarli teng.

Ideal eritmalar qonunlaridan barcha chetlanishlarni aktivlik koeffitsiyentlari bilan hisobga olinadi. Shu sababli 2 ta erituvchida taqsimlanayotgan komponentning aktivliklari aniq bo'lsa, (VI.103) tenglamani dissotsilanish yoki assotsilanish jarayonlari uchun qo'llasa bo'ladi.

Ekstraksiya jarayoni ikkita aralashmaydigan erituvchilarda moddaning taqsimlanishiga asoslangan. Erigan moddani erituvchi bilan deyarli aralashmaydigan boshqa erituvchi yordamida (ekstragent) eritmadan ajratib olish *ekstraksiya* deyiladi. Ekstraksiya murakkab tabiiy va texnikaviy eritmalardan tashkiliy qismlarni ajratib olishda keng qo'llaniladi. Erigan moddani to'liq ekstraksiya qilib olish uchun ekstraksiya jarayoni bir necha marta o'tkaziladi. Moddani ekstragentning kichik miqdori bilan bir necha marta ekstraksiya qilish umumiy miqdori xuddi shunday bo'lgan ekstragent bilan 1 marta ekstraksiya qilishdan ancha samaraliroq bo'ladi.

Kimyoviy texnologiyada ko'p martalik ekstraksiyani qarama-qarshi oqim jarayoni bilan almashtiriladi. Masalan, ekstraksiya qilinayotgan eritma vertikal kolonnada pastdan yuqoriga ko'tarilsin, ekstragent esa katta zichlikdagi mayda tomchilar ko'rinishida eritma qavatidan yuqoridan pastga qarab o'tsin. Ekstragent va ekstraksiya qilinayotgan eritmaning har bir qavatida muvozanatga yaqin holat qaror topadi. Bunda kolonnaning yuqori qismida ekstragentning yangi tomchilari ekstraksiya qilinayotgan eritmadan moddaning oxirgi qoldiqlarini ajratib oladi. Kolonnaning quyi qismida ekstragentning tomchilari eritmaning yangi miqdori bilan to'qnashadi va ekstraksiyalanayotgan moddaning ekstragentdagi miqdori maksimal qiymatga yetadi.

VI.11. Uchuvchan suyuq aralashmalar termodinamikasi. Gibbs-Konovalov qonunlari. Azeotrop aralashmalar

Erigan moddaning cheksiz suyultirilgan eritma ustidagi parsial bug' bosimi Genri qonuni bilan ifodalanadi. Ideal eritmalarda Genri koeffitsiyenti erigan moddaning to'yingan bug' bosimiga teng bo'lib qoladi va Genri qonuni Raul qonuniga o'tadi: $p_2 = p_2^0 x_2$. Raul qonuni erigan moddaning bug' bosimi toza erituvchinikidan juda kichik, ya'ni uchuvchan bo'lmagan moddalarning suyultirilgan eritmalarigagina tadbiq etilishi mumkin, shundagina Raul qonuni tajribaga mos keladi. O'ta to'yingan bug' bosimida va gazlar aralas-

hmalarida Raul tenglamasining aniqligi yo'qoladi, Chunki bug'ning ideal gaz qonunlaridan chetlanishi oshib ketadi. Bunday hollarda bosim o'rniga uchuvchanlik qo'llaniladi. Ammo Gibbs-Dyugem va Dyugem-Margulis tenglamalaridan erigan moddaning cheksiz suyultirilgan eritma ustidagi parsial bug' bosimi eritmaning tarkibiga bog'liqligini keltirib chiqarish mumkin.

Uchuvchan moddalar aralashmalari (eritmaları) bug' bosimining qonuniyatlarini *Gibbs-Konovalov qonuni* ifodalaydi. Ushbu haroratda yuqori bug' bosimiga ega suyuqlikka uchuvchan suyuq modda deyiladi. Ikkala komponenti uchuvchan suyuqlikdan iborat eritmalar *uchuvchan suyuq aralashmalar* deyiladi (neft va toshko'mirni qayta ishlash mahsulotlari bunga misol bo'ladi). Uchuvchan aralashmalar ikki xil bo'ladi: umumiy bug' bosimining eritma tarkibiga bog'lanishida ekstremal nuqtalar bo'lmagan va ekstremal nuqtalarga ega bo'lgan bog'lanishli aralashmalar. Gibbs-Konovalov qonunlari suyuqlik bilan bug'ning tarkibi orasidagi munosabatlarni o'rnatganligi sababli ahamiyati juda katta. Masalan, rektifikatsiya jarayoni suyuqlik-bug' muvozanati o'rnatilganda suyuqlikning va bug'ning tarkiblari teng emasligiga asoslangan. Ushbu hodisalarni ifodalashda Gibbs-Dyugem va Dyugem-Margulis tenglamalari ahamiyatli, chunki uchuvchan aralashmalar, asosan, noideal (real) eritmalaridir. Avvalambor ikkala fazalarning muvozanat tarkibini ko'rib chiqish foydalidir. O'zining bug'i bilan ta'sirlashayotgan ideal suyuq eritmalar uchun ham tarkiblar turlicha bo'lishi mumkin ekan.

Raul qonuniga binoan $p_i = x_i p_i^0$, bu yerda: x_i eritmaning tarkibi. Bug'ning tarkibini y_i bilan belgilaylik. Holat tenglamasini $V_p = RT$ $V = const$ da Dalton qonuni ko'rinishida yozish mumkin:

$$\frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{p_i}{\sum p_i} = y_i \quad (\text{VI.104})$$

Dalton qonuni bug'ning tarkibi y_i ni parsial p_i va umumiy bosim $p_\Sigma = \sum p_i$ lar orqali ifodalaydi:

$$y_i = \frac{p_i}{\sum p_i} \quad (\text{VI.105})$$

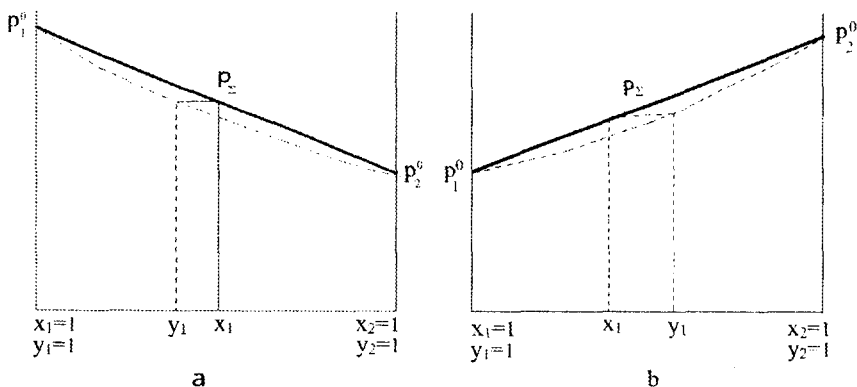
Raul qonuni p_i ni y - komponentning eritmadagi molyar qismi x_i bilan bog‘lab turadi. Bu biz qidirayotgan x_i va y_i orasidagi tenglamani beradi:

$$y_i = \frac{p_i}{\sum p_i} = \frac{p_i^0 x_i}{p_\Sigma} \quad \text{yoki} \quad \frac{y_i}{x_i} = \frac{p_i^0}{p_\Sigma} \quad (\text{VI.106})$$

(VI.106) tenglamadan ideal eritmalar da gaz fazasi doimo uchuvchanligi yuqoriroq komponent bilan boyiganligi ko‘rinadi. Bu VI.8-rasmda ko‘rsatilgan:

$$a) \quad p_1^0 > p_\Sigma; y_1 > x_1 \quad p_2^0 < p_\Sigma; y_2 < x_2$$

$$b) \quad p_1^0 < p_\Sigma; y_1 < x_1 \quad p_2^0 > p_\Sigma; y_2 > x_2$$



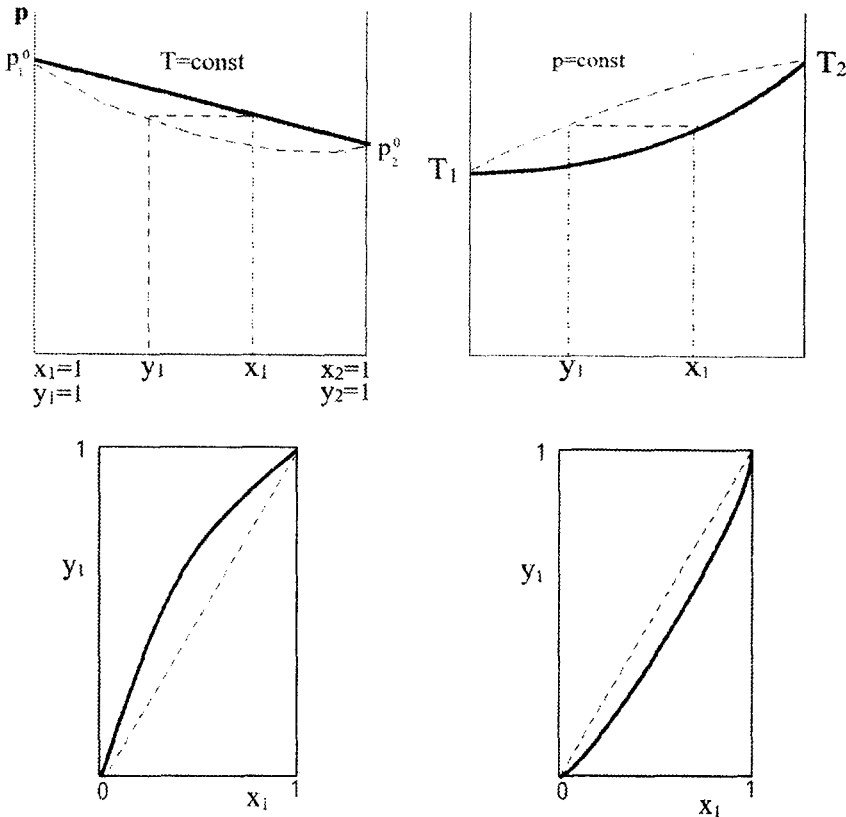
VI.8-rasm. Suyuqlikning (uzluksiz chiziqlar) va bug‘ning (punktir) tarkiblari (2 komponentli ideal suyuq eritmalar uchun).

Bug‘ning yuqoriroq bosimi qaynash haroratining pastroq ekanligini bildiradi. Shuning uchun eritmalar nazariyasida va rektifikasiya jarayonlarini ifodalashda tarkibni eritmaning qaynash haroratiga bog‘liqlik grafi ko‘p ishlatiladi. Bunda umumiy bosim p_Σ tashqi bosimga tenglashadi: normal qaynash harorati uchun 1 atm .

Binar ideal eritmalar ning xossalarini ifodalashda qo‘llaniladigan diagrammalarning to‘plami VI.9-rasmda keltirilgan.

Ideal suyuq eritmalar ichida gaz va suyuq fazalari tarkiblarining tengligi faqat ikkala komponent bug‘ bosimi bir xil $p_1^0 = p_2^0$ bo‘lgan aralashmalarda kuzatiladi. Gaz fazasi doimo uchuvchanroq kompo-

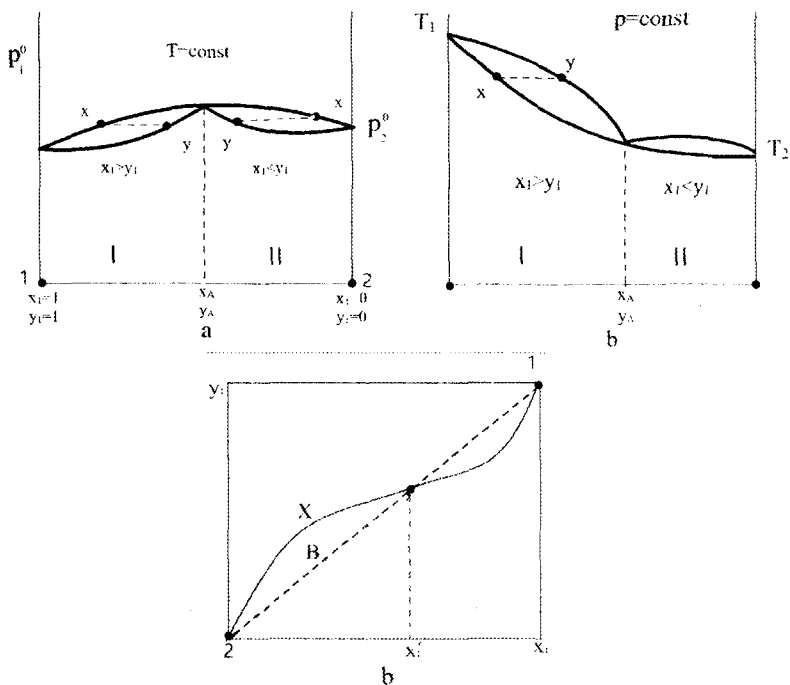
nent bilan boyigan bo'lishi tabiiy holdek ko'rinadi, ammo bu tabiiat qonuni emas. Real sistemalar turli-tuman xossalarga ega va tajriba natijalariga ko'ra gaz fazasi uchuvchanligi kamroq komponent bilan ham boyigan bo'lishi mumkin ekan.



VI.9-rasm. Ideal binar eritmalar uchun umumiy bosim ($T = \text{const}$), qaynash harorati ($p = \text{const}$), suyuqlik va bug'ning tarkibi (sxema): oxirgi 2 ta grafikdagi diagonal (punktir) gaz va suyuq fazalarining tarkiblari tengligiga mos keladi.

Noideal eritmalarda parsial bosim ideal eritmalarinikiga nisbatan katta yoki kichik bo'lishi mumkin, ammo u toza komponentnikidan doimo kichik. Shu sababli parsial bosimlar tarkib funksiyasi

sifatida ekstremumlarga ega emas, umumiy bosim esa minimum va maksimumlardan o'tadi. Raul qonunidan ikkala komponent bo'yicha musbat chetlanishlarda ($\gamma_1 > 1$ va $\gamma_2 > 1$) umumiy bosim maksimumdan o'tishi $p_\Sigma = p_1 + p_2$ va p_1^0 yoki p_2^0 dan oshib ketishi mumkin. Bunday holat azeotropiyaning hosil bo'lishiga olib keladi: eritmaning ma'lum tarkibida suyuqlik va bug' bir xil tarkibga ega bo'lib qoladi, ya'ni suyuqlik komponentlarga ajralmasdan haydalanadi. Ushbu hodisa 1810-yilda Dalton tomonidan $H_2O - HNO_3$ sistemi misolida aniqlangan. Dalton fikricha, bosimning maksimumi $H_2O \cdot HNO_3$ birikmaning hosil bo'lishiga to'g'ri keladi, chunki umumiy bosimning maksimumiga mos nuqtada suyuqlik va bug'ning tarkibi bir xil bo'ladi (VI.10-rasm).



VI.10-rasm. Raul qonunidan musbat chetlanishlar va ma'lum tarkibda azeotrop aralashaning hosil bo'lishi: a–bug' bosimi; **b**–qaynash harorati; **d**–suyuqlik va bug' tarkiblari.

1859-yilda x_A ning qiymati umumiy bosimga bog'liqligi topilgan, 1911-yilda esa, ushbu sinfga tegishli hodisalarni ifodalash uchun *azeotropiya* atamasi kiritilgan. Azeotrop yoki doimiy haroratda qaynaydigan $x=x_A$ tarkibli aralashmalar xuddi individual moddalar kabi tarkibi o'zgarmasdan haydaladi. Ammo qaynash haroratining minimumiga mos keluvchi (ushbu bosimda) azeotrop aralashmaning tarkibi, turli bosimlarda turlichadir. Azeotrop aralashmalarni haydash orqali ajratishning usullaridan biri xuddi shunga asoslangan. Ajratishning boshqa usullaridan biri maxsus tanlab olingan uchinchi komponentni qo'shishdan iborat bo'lib, uning ishtirokida azeotrop umuman hosil bo'lmaydi yoki 2-komponent bilan 3-komponent orasida hosil bo'ladi va 1-komponent sof holda ajratib olinadi.

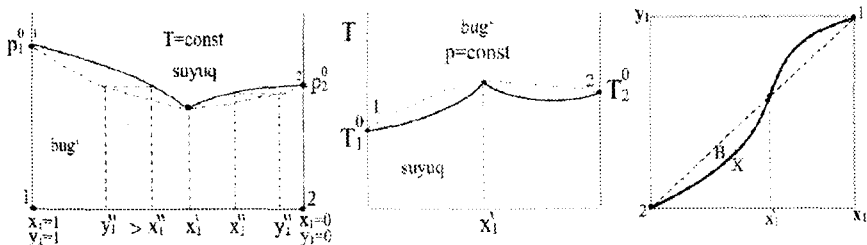
Azeotrop aralashmalar uchun "uchuvchanligi kattaroq komponent" degan tushunchaning ma'nosi bo'lmaydi. II sohada (VI.10-rasm), ya'ni $x_1 < x_A$ da bug' 1- komponent bilan boyigan, $x_1 > x_A$ da esa bug'da 2-komponent ko'proq. VI.10 (d)-rasmda 1-komponentning ikkala fazadagi molyar qismlari orasidagi munosabat ko'rsatilgan. VI.10,(a) va VI.10,(d)-rasmlardagi diagrammalarni solishtirishda toza komponentga mos keluvchi 1- va 2-nuqtalar diagrammalarning qarama-qarshi tomonlarida joylashganligini e'tiborga olish kerak. VI.10,(d)-rasmdagi diagonal (punktir) suyuqlik va bug' tarkiblarining tengligiga to'g'ri keladi. Bunga faqat $x=x_A$ bo'lganda bosimning ekstremum nuqtasida erishiladi.

Raul qonunidan manfiy chetlanishlarda ushbu haroratda umumiy bosimning minimumiga yoki o'zgarmas tashqi bosimda qaynash haroratining maksimumiga ega aralashmalar paydo bo'ladi. Bosim va haroratning ekstremularida ikkala fazaning tarkibi bir xildir (VI.11-rasm).

Har bir komponent uchun Raul qonunidan chetlanishlar bir tipda bo'lmasa, murakkabroq holat diagrammalari kuzatiladi. O'zaro chegarali eruvchi suyuqliklar uchun ham holat diagrammalari murakkab bo'ladi. Shunday qilib, noideal suyuq eritmalarining real holat diagrammalari juda xilma-xildir. Bunday tajribaviy natijalardan

eritmalar termodinamikasining usullari ayrim umumiy qonuniyatlarni keltirib chiqarishga erishgan:

Konovalov qonunlari va Vrevskiy qoidalari. Avvalo ushbu qonunlar empirik qonuniyatlar sifatida topilgan, ammo keyinchalik ularni Gibbs-Dyugem tenglamalari yordamida termodinamik nuqtai nazardan asoslab berishga muvaffaq bo'lindi. Hozirda ularni *Gibbs-Konovalov qonunlari* deyishadi.



VI.11-rasm. Raul qonunidan katta manfiy chetlanishlarga va Tqayn. maksimumiga ega bo'lgan sistemalar: a-bug' bosimi; b-qaynash harorati; c-suyuqlik va bug' tarkiblari.

Gibbs-Konovalovning 1-qonuni: to'yingan bug', sistemaga qo'shilganda, uning umumiy bosimini oshiruvchi komponent bilan boyigan bo'ladi yoki aralashmadagi komponentlardan qaysi biri aralashmaga qo'shilganda aralashmaning bug' bosimi ko'tarilsa yoki qaynash harorati pasaysa, bug'da o'sha komponent ko'p bo'ladi.

2-qonuni: umumiy bosimning ekstremum nuqtalarida suyuqlik va bug'ning tarkibi bir xildir.

3-qonuni: $T=const$ va $p=const$ da suyuq va gaz fazalarining tarkiblari mos ravishda o'zgaradi.

Ushbu qoidalarning bajarilishini yuqorida keltirilgan diagrammalardan kuzatish mumkin. Masalan, 1-qonundan faqat ideal suyuq eritmalar uchun gaz fazaning uchuvchanroq komponent bilan boyishigina emas, balki azeotrop hosil qilishi mumkin eritmalar tarkibi o'zgarishining barcha qonuniyatlari ham kelib chiqadi. Masalan, umumiy bosimida maksimum bo'lgan aralashmalarda

(VI.10-rasm) $x_1 < x_A$ da bug' uchuvchanligi kamroq bo'lgan 1-komponent bilan boyigan, u qo'shilganda umumiy bosim ortadi. Xuddi shunday, VI.11-rasmda $x_1 < x_1$ da bug' uchuvchanligi kamroq 2-komponent bilan boyigan. Bunday qonuniyatni empirik yo'l bilan o'rnatish juda ham mushkul bo'lar edi. Bu qonuniyat eritmalarning umumiy xossasi bo'lib chiqdi. Gibbs-Konovalovning 1-qonuni komponentlarning kritik haroratidan uzoqroq sohada barcha eritmalar uchun bajariladi. 2- va 3- qonunlar har qanday eritmalar uchun termodinamikaning umumiy qonunlari ekanligi ma'lum bo'ldi. Bug'ni ideal gazlarning aralashmasi deb qarash mumkin bo'lgan holni ko'rib chiqamiz.

$$\text{Gibbs-Dyugem } x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0,$$

$$\text{Dyugem-Margulis } x_1 d\ln p_1 + x_2 d\ln p_2 = 0,$$

Dalton $\frac{p_1}{p_2} = \frac{y_1}{y_2}$ tenglamalaridan $x_1 \frac{dp_1}{p_1} + x_2 \frac{dp_2}{p_2} = 0$ tenglamani va undan

$$dp_1 = -\frac{x_2}{x_1} \cdot \frac{p_1}{p_2} \cdot dp_2 \quad (\text{VI.107})$$

tenglamani keltirib chiqargan edik.

(VI.107) tenglamaning ikkala tarafini dx_2 bo'lamiz va p_1/p_2 o'rniga uning y_1/y_2 qiymatini qo'yamiz:

$$dp_1 = -\frac{x_2}{x_1} \cdot \frac{p_1}{p_2} \cdot dp_2 \quad (\text{VI.108})$$

bu yerda: y_1, y_2 eritma bilan muvazanatdagi 1-va 2-komponentlarning bug'dagi molyar qismlari.

Uchuvchan suyuq aralashma ustidagi umumiy bug' bosimi komponentlar parsial bosimlarining yig'indisiga teng:

$$p_{\Sigma} = p_1 + p_2 \quad (\text{VI.109})$$

(VI.109) tenglamaning ikki tarafidan x_2 bo'yicha hosila olamiz:

$$\frac{dp}{dx_2} = \frac{dp_1}{dx_2} + \frac{dp_2}{dx_2} \quad (\text{VI.110})$$

(VI.108) ifodani (VI.110) ga qo'ysak,

$$\frac{dp}{dx_2} = \frac{dp_2}{dx_2} \left(1 - \frac{x_2}{x_1} \cdot \frac{y_1}{y_2}\right) \quad (\text{VI.111})$$

bu yerda: $\alpha = \frac{x_2}{x_1} \cdot \frac{y_1}{y_2}$ ga teng.

α ning qiymati eritmaning tarkibiga bog'liq. Eritmaning tarkibi u bilan muvozanatdagi bug'ning tarkibidan qanchalik ko'p farq qilsa, α shunchalik 1 dan farq qiladi va uchuvchan aralashmani xaydash yordamida komponentlarga ajratib olish shunchalik oson bo'ladi.

Agar $\alpha=1$ bo'lsa, komponentlarni haydash yo'li bilan azeotrop aralashmani ajratib bo'lmaydi, chunki $x_2 = y_2$ va $x_1 = y_1$ yoki $x_2 y_1 = x_1 y_2$.

(VI.111) tenglama cheksiz aralashuvchi binar uchuvchan suyuq aralashmalarning asosiy tenglamasidir. Uchuvchan aralashma ustidagi umumiy bug' bosimi va komponentning bug'dagi va eritmadagi nisbiy miqdori uchun qonuniyatlarni keltirib chiqaramiz. Komponentning eritmadagi miqdori ortishi bilan bug'ning parsial bosimi doimo ortadi:

$$\begin{aligned} p_1 &= p_1^o x_1; & p_2 &= p_2^o x_2 \\ p_1 &= p_1^o a_1; & p_1 &= p_1^o a_2 \end{aligned}$$

Ushbu tenglamalardan:

$$\frac{dp_2}{dx_2} > 0 \quad \text{va} \quad \frac{dp_1}{dx_1} > 0 \quad (\text{VI.112})$$

Ammo eritma ustidagi bug' bosimi p_Σ eritma tarkibi o'zgarishi bilan ortishi yoki kamayishi mumkin. Agar umumiy bug' bosimi p_Σ 2-komponentning eritmadagi molyar qismi x_2 ortishi bilan ortsa ($\frac{dp_\Sigma}{dx_2} > 0$), (VI.111) tenglamaga muvofiq:

$$1 - \frac{x_2 y_1}{x_1 y_2} > 0 \quad \text{va} \quad \frac{y_2}{y_1} > \frac{x_2}{x_1} \quad (\text{VI.113})$$

Bundan:

$$y_2 > x_2 \quad \text{va} \quad y_1 < x_1 \quad (\text{VI.114})$$

Aksincha, 2-komponentning eritmadagi molyar qismi x_2 ortishi bilan umumiy bug' bosimi p_Σ kamaysa, (VI.111) tenglamaga muvofiq: $y_2 < x_2$ va $y_1 < x_1$. Ushbu tengsizliklar Gibbs-Konovalovning 1-qonunini ifodalaydi.

Birinchi xil uchuvchan aralashmalar uchun VI.12, a-rasm, 1, 1', 1'' egri chiziqlar eritmada 2-komponentning miqdori ortishi bug'ning umumiy bosimini oshiradi, chunki dp_2/dx_2 hosila (2 va 2 chiziqlar) musbat bo'ladi. Bunda 2-komponentning bug'dagi miqdori eritmadagidan ko'p bo'ladi.

Ikkinchi xil uchuvchan aralashmalar uchun (VI.12,a-rasm, 2,2' chiziqlar) p_1^*A va p_2^*B chiziqlarda dp_2/dx_2 hosila musbat va 2-komponentning bug'dagi miqdori eritmadagidan ko'p bo'ladi. p_2^*A va p_1^*B chiziqlarda dp_2/dx_2 manfiy va 2-komponentning bug'dagi miqdori eritmadagidan kam bo'ladi.

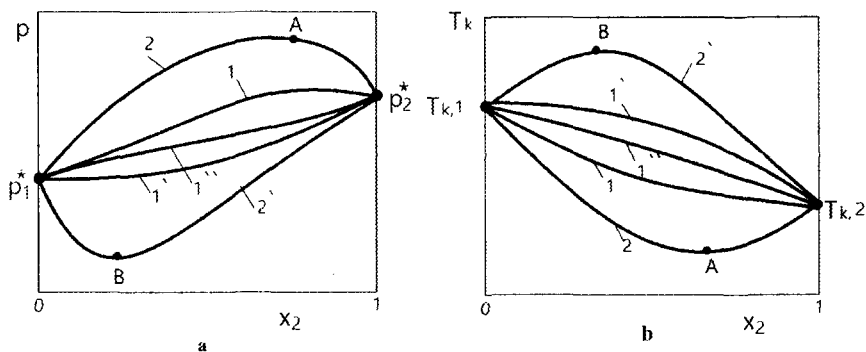
A va B ekstremal nuqtalarda

$$\frac{dp_2}{dx_2} = 0 \quad (\text{VI.115})$$

(VI.115) tenglamani (VI.111) tenglamaga qo'yib,

$$1 - \frac{x_2 y_1}{x_1 y_2} = 0 \quad \text{va} \quad \frac{y_2}{y_1} = \frac{x_2}{x_1} \quad (\text{VI.116})$$

ni olamiz.



VI.12-rasm. Umumiy bug' bosimi (a) va qaynash haroratining (b) eritma tarkibiga bog'liqligi.

Bundan ekstremumlar uchun $x_2 = y_2$ va $x_1 = y_1$ (VI.117) suyuq va bug' fazalar tarkiblarining tengligi kelib chiqadi. (VI.117) tenglamalar Gibbs-Konovalovning 2-qonunini ifodalaydi.

Ekstremum nuqtalariga to'g'ri keladigan aralashmalar, azeotrop yoki ajralmasdan qaynaydigan, yoki o'zgarish haroratda qaynaydigan aralashmalar deyiladi.

Gibbs-Konovalovning 3-qonunini muhokama qilganda mavjud fazalarning har birini termodinamik barqarorligi shartlarini e'tiborga olish zarur:

$$\left[\frac{\partial \mu_i(c)}{\partial x_i} \right]_{T, p, \text{ tarkib}} > 0; \quad \left[\frac{\partial \mu_i(\text{bug})}{\partial y_i} \right]_{T, p, \text{ tarkib}} > 0$$

Yuqoridagi shartlardan muvozanatda turgan sistemalar uchun Gibbs-Konovalov 3-qonunining bajarilishi kelib chiqadi:

$$\left(\frac{\partial x_i}{\partial y_i} \right)_{T, P_2} > 0; \quad \left(\frac{\partial y_i}{\partial x_i} \right)_{T, P_2} > 0$$

Uchuvchan aralashma bilan muvozanatda bo'lgan bug'ning tarkibiga harorat ta'sirining asosiy qonuniyatlari *Vrevskiy qonunlari* bilan ifodalanadi.

Vrevskiyning 1-qonuni: o'zgarish tarkibli eritmaning harorati oshirilganda uning bug'i parsial molyar bug'lanish issiqligi yuqori komponent bilan boyiydi.

2-qonuni: agar binar sistema umumiy bosimning maksimumi bilan tavsiflansa, u holda harorat ko'tarilganda azeotrop aralashmada parsial molyar bug'lanish issiqligi katta bo'lgan komponentning konsentratsiyasi ortadi.

Agar sistema umumiy bosimning minimumi bilan tavsiflansa (qaynash haroratining maksimumi), u holda, harorat ko'tarilganda, azeotrop aralashmada parsial molyar bug'lanish issiqligi kichik bo'lgan komponentning konsentratsiyasi ortadi.

3-qonuni 1- va 2-qonunlardan kelib chiqadi: agar binar sistema umumiy bosimning maksimumi bilan tavsiflansa, harorat o'zgartirilishi bilan bug'ning va suyuq azeotrop aralashmaning tarkibi bit-ta yo'nalishda o'zgaradi. Agar binar sistema umumiy bosimning minimumi bilan tavsiflansa, harorat o'zgartirilishi bilan, bug'ning va azeotrop aralashmaning tarkibi qarama-qarshi yo'nalishda o'zgaradi.

Eritmalar termodinamikasida harorat, umumiy bosim, muvozanatdagi fazalarning tarkibi orasidagi o‘zaro bog‘lanishni Gibbs-Dyugemning turli ko‘rinishdagi tenglamalari yordamida yoki Van-der-Vaals tenglamasi yordamida tahlil qilinadi. Bu tenglamani keltirib chiqarish murakkabroq bo‘lsa ham, undan tadqiqotlar uchun zarur xulosalar chiqarish mumkin.

VI.12. Suyuq aralashmalarni haydash

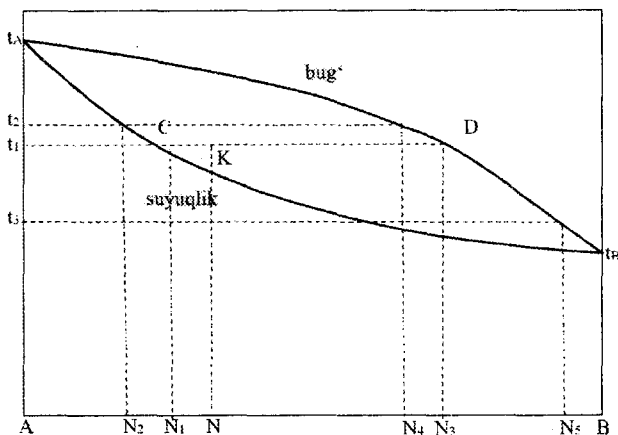
Haydash yordamida eritmani tarkibiy qismlarga ajratish jarayoni distillyatsiya deyiladi. Ushbu usulning asosini muvozanatdagi suyuqlik va bug‘larning tarkibi turlicha ekanligi tashkil etadi. Muvozanatdagi suyuqlik va bug‘larning tarkibi qancha katta farq qilsa, ajratish shuncha oson bo‘ladi: ajratish koeffitsiyenti α ning qiymati eritmani miqdoran tavsiflaydi va eng sodda sistemalarda α tarkibga bog‘liq bo‘lmaydi: $\alpha = \frac{P_B^0}{P_A^0}$. Murakkab sistemalarda α tarkibga bog‘liq bo‘ladi.

Suyuqlikda: N_3 tarkibli bug‘ B komponent bilan boy bo‘lgani uchun eritmada A komponent ko‘proq bo‘ladi.

Bug‘da: suyuqlikdan bug‘lanib chiqqan N_3 tarkibli (D nuqta) bug‘ni kondensatlasak, ajratib olingan kondensat t_3 da qaynaydi va uning bug‘i N_3 tarkibga ega bo‘ladi, u B komponent bilan boyigan bo‘ladi.

Kondensatlanish-bug‘lanish jarayonini davom ettirsak, juda toza B komponent ajralib chiqishiga erishamiz.

Aralashmani haydash yo‘li bilan turli haroratlarda qaynaydigan suyuqliklarni ayrim-ayrim idishlarga yig‘ib olish usuli *fraksiyaviy* yoki *maydalab haydash* deyiladi. Bu usul azeotropsiz sistemalarda komponentlarni ajratishga yordam beradi. Ammo bu usul juda murakkab va ko‘p mehnat talab qiladi. Amalda laboratoriyada deflegmatordan foydalaniladi.



Tarkib

VI.13-rasm. Binar sistemaning tarkib-qaynash harorati diagrammasi

Sanoatda suyuqliklar aralashmasini haydash uchun rektifikatsiyaviy kolonnalar ishlatiladi. Ulardan eng ko'p tarqalgani likopchali kolonnalardir. Kolonnalardagi likopchalar soni qanchalik ko'p bo'lsa, rektifikatsiya jarayoni shunchalik samarali bo'ladi. Usulning ajratish qobiliyati uchta omilga bog'liq: 1. Ajratish koeffitsiyenti (α); 2. Kolonnaning likopchalari soni; 3. Har bir likopchanning samaradorligi.

Bob yuzasidan savol va topshiriqlar

1. Termodinamik jihatdan eritmalarning sinflanishi.
2. Eritmaning ekstensiv termodinamik xossasini tushuntiring.
3. Parsial molyar kattaliklar qanday usullarda hisoblanadi?
4. Gibbs-Dyugem tenglamalarini tushuntiring.
5. Dyugem-Margulis tenglamasi qanday sistemalarga qo'llaniladi?
6. Lyuis usulini tushuntiring.
7. Uchuvchanlik va uchuvchanlik koeffitsiyenti tushunchalari.

8. Aktivlik va aktivlik koeffitsiyentlari qanday usullarda aniqlanadi?

9. Raul qonuni va undan chetlanishlarning sabablarini tushuntiring.

10. Genri qonuni va u qanday sistemalarga qo'llaniladi?

11. Ebulioskopik va krioskopik konstantaning ma'nosi nima?

12. Osmotik bosim qonunlarini asoslab bering.

13. Qattiq moddalarning uchuvchanligini tushuntiruvchi Shreder tenglamasini yozing.

14. Ekstraksiya va taqsimlanish koeffitsiyentini izohlang.

15. Gibbs-Konovalov qonunlarini tushuntiring.

16. Vrevskiy qonunlarini izohlang.

17. Uchuvchan moddaning suyuq uchuvchan erituvchidagi suyultirilgan eritmasi mavjud. Erigan moddaning to'yingan bug' bosimi uning eritmadagi konsentratsiyasi funksiyasi sifatida qaysi qonun bo'yicha o'zgaradi?

18. Ikki komponentli ideal eritma ustidagi umumiy to'yingan bug' bosimi uchun matematik ifodani yozing, agar x_1 va x_2 – komponentlarning molyar qismlari va p_1^0 va p_2^0 – toza komponentlar ustidagi to'yingan bug' bosimlari bo'lsa.

19. Individual moddalarning molyar entropiyasi, entalpiyasi va Gibbs energiyasi. Ideal binar eritmadagi ushbu komponentlarning tegishli parsial molyar kattaliklari o'zaro qanday bog'langan?

20. Shakarni suvda o'zgarmas harorat va bosimda eritilganda sistemaning Gibbs energiyasi qanday o'zgaradi?

21. Uchuvchan erituvchi, uchmaydigan moddaning suyultirilgan eritmasi va uchuvchan moddaning ushbu konsentratsiyadagi suyultirilgan eritmasi mavjud. Ushbu sistemalarning qaysi biri yuqoriroq qaynash haroratiga ega va nima uchun?

22. Parsial molyar kattalikning matematik ifodasini yozing. Bunda quyidagi belgilashlardan foydalaning: L – eritmaning ekstensiv xossasi; L – intensiv xossasi; n_i – ushbu komponentning eritmadagi mollari.

23. Binar eritma komponentlari aktivlik koeffitsiyentlari orasida Gibbs-Dyugem qonuni bo'yicha qanday bog'lanish bor?

24. Eritma komponentining parsial molyar energiyasi deb nimaga aytiladi?

25. Katta bo'lmagan bosimlarda gazning uchuvchanligi qanday taxminiy tenglama bilan ifodalanadi?

26. Eritma komponentining parsial molyar hajmi qanday qiymatlarni qabul qiladi (musbat, manfiy yoki nolga teng)?

VII BOB. KIMYOVIY KINETIKA

VII.1. Kimyoviy kinetikaning asosiy tushunchalari

Kimyoviy kinetika kimyoviy reaksiyalarning tezliklari haqidagi fan bo'lib, turli jarayonlarni vaqt birligi ichida borish mexanizmlari va qonuniyatlarini o'rganadi. Ma'lumki, sodir bo'layotgan jarayon qanday vaqt oralig'ida va qay holatda bo'lishiga termodinamika javob bera olmaydi. Kimyoviy kinetika qonunlari yordamida vaqtning nihoyatda kichik ulushlarida yoki yillab sodir bo'ladigan reaksiyalar, nihoyatda murakkab ravishda ketadigan yadro reaksiyalari, turli tirik organizmlardagi reaksiyalarni o'rganish mumkin.

Kimyo sanoatida jarayonlarni tezlashtirish usullarini ishlab chiqish, xalal beruvchi qo'shimcha reaksiyalarning tezligini kamaytirish, uskunalarni avtomatlashtirish borasida kimyoviy jarayonlarni vaqt birligi ichida sodir bo'lish qonuniyatlarini o'rganish talab qilinadi.

Odatda, kimyoviy reaksiyalar murakkab jarayon bo'lib, turli elementar bosqichlardan iborat. Har bir elementar bosqich o'ziga xos zarrachalarning o'zaro ta'sirlanishiga bog'liqdir. Ilmiy jihatdan shu kabi ta'sirlanishlarning kinetikasini o'rganish reaksiyalarni qanday yo'l bilan olib borish mumkinligini, ya'ni ularning mexanizmini nazariy va amaliy jihatdan o'rganish imkoniyatini beradi. Kimyoviy kinetika dastlabki rivojlanish davrlarida asosan reaksiyaning tezligini o'rganishga va asosan reaksiyalarni sinflarga ajratishga hamda molekulyar-kinetik nazariyaga asoslangan holda reaksiyalar borishini ifodalovchi kinetik tenglamalarni yaratishga e'tibor berilgan. Reaksiyalarni bu tariqa o'rganish formal kinetika deb ataladi. Keyinchalik reaksiya kinetikasini o'rganishda e'tibor ko'proq reaksiyalarning mohiyati, mexanizmi va boshqa xossalarini o'rganishga qaratildi.

Demak kimyoviy kinetika formal va nazariyalarni o'rganuvchi qismlardan iborat bo'lib, kinetik nazariyalar asosida kimyoviy ta'sirlarning mexanizmlari va reaksiyalarning borish qonuniyatlari yoritib beriladi. Kimyoviy reaksiyaning har taraflama asoslangan mexanizmini bilish ancha murakkab bo'lganligi uchun bir qancha nazariyalar taklif qilingan. Ularning asosiylari gazlarning molekulyar-kinetik nazariyasiga asoslanib taklif qilingan faol to'qnashishlar va faollashgan komplekslar (o'tar holat) nazariyasidir. Faollashgan komplekslar sifat nazariyasi asosida G.Eyring va M.Polyani (1935) statistik termodinamikaning matematik apparatidan foydalangan holda, reaksiyalarning absolyut tezliklari deb nomlangan miqdoriy nazariyani taklif qilganlar. Eritmalarda boruvchi reaksiyalarning kinetikasi diffuzion mexanizm bo'yicha boradi va to'qnashishlar nazariyasi asosida tushuntiriladi. Eritmalardagi reaksiyalarning mexanizmi gazlardagiga nisbatan ancha murakkab, chunki boshlang'ich moddalarning molekullari bir-biri bilan emas, balki erituvchi molekullari bilan ham to'qnashadi. Eritmalarda molekullar gazlardagiga nisbatan o'zaro ancha yaqin joylashgan va umumiy to'qnashishlar soni ko'p bo'lishiga qaramasdan ikkita ta'sirlashayotgan moddalarning o'zaro to'qnashishi qiyinlashadi, chunki buning uchun ular erituvchi qavatidan diffuziyalanib o'tishi kerak bo'lib qoladi. Eritmalarda ko'pincha ion reaksiyalar borganligi sababli ularga erituvchining dielektrik singdiruvchanligi va eritmaning ion kuchi ta'sir qiladi. Eritmaning ion kuchi birlamchi va ikkilamchi tuz effektlarini keltirib chiqaradi.

Kimyoviy reaksiyalar kinetik jihatdan molekulyarligi va tartibiga ko'ra tasniflanadi. Reaksiyaning molekulyarligi bir vaqtda to'qnashib kimyoviy reaksiyaga kirishgan molekullar turining soni bilan belgilanadi va mono-, bi- va uch molekulyar reaksiyalarga bo'linadi. Monomolekulyar reaksiyalarga ba'zi ajralish reaksiyalari, molekullar ichida atomlarning qayta guruhlanishi, izomerlanish reaksiyalari, radioaktiv parchalanish misol bo'ladi. Murakkab efir suyultirilgan eritmasining gidrolizi reaksiyasida suvning miqdori ko'pligi sababli

uning konsentratsiyasi o'zgarmaydi. Shuning uchun bu kabi reaksiyalar *pseudomonomolekulyar* deyiladi. Oddiy reaksiyalar kam uchraydi. Ko'pincha bir vaqtning o'zida bir necha xil oddiy reaksiyalar yonma-yon (parallel), ketma-ket (konsekutiv) yoki birga boradi. Bunday reaksiyalar *murakkab reaksiyalar* deyiladi.

Murakkab reaksiyalarning kinetik ta'limotiga ko'ra yonma-yon yoki ketma-ket boradigan oddiy reaksiyalar o'zaro bog'liq bo'lmaydi. Har qaysi oddiy reaksiya bir vaqtning o'zida mustaqil boradi va ularning har biri ham massalar tasiri qonuniga bo'ysunadi. Konsentratsiyalarning umumiy o'zgarishi ayrim reaksiyalarda sodir bo'lgan konsentratsiya o'zgarishlarining yig'indisiga teng bo'ladi. Murakkab reaksiyalardagi oddiy reaksiyalar yonma-yon borayotgan bo'lsa, umumiy tezlik oddiy reaksiyalar tezliklarining yig'indisiga, agar ketma-ket borayotgan bo'lsa eng sekin borayotgan reaksiyaning tezligiga teng bo'ladi.

Reaksiya tartibi reaksiya tezligining qaysi darajada konsentratsiyaga bog'liqligini ko'rsatadi. Reaksiya tartibi jarayonda qatnashayotgan bir modda uchun alohida topilsa *xususiy tartib* deyiladi. Barcha moddalar xususiy tartiblarining yig'indisi reaksiyaning umumiy tartibini beradi. Agar reaksiya bir bosqichda borsa, reaksiya tartibi bilan molekulyarligi o'zaro mos kelishi mumkin, lekin ko'pincha reaksiyalar bir qancha bosqichlarda borganligi tufayli reaksiya tartibi bilan molekulyarligi turli qiymatlarni qabul qiladi. Masalan, yuqorida keltirilgan murakkab efirning suyultirilgan eritmada gidrolizlanish reaksiyasi bimolekulyar (yoki *pseudomonomolekulyar*) bo'lib, birinchi tartibli. Ushbu reaksiyada efirning miqdori ham ortiqcha olinsa, reaksiya natijasida sarflanayotgan efir o'rmi efir qatlamidan to'ldirib borilganligi sababli uning konsentratsiyasi doimiy bo'ladi va natijada reaksiya tezligi o'zgarmaydi. Demak ushbu reaksiya nolinni tartibli bo'ladi. Reaksiya davomida bitta yoki bir necha moddalarning konsentratsiyalari o'zgarmay qolsa, *pseudo* yoki *kuzatilgan* tartib atamasi qo'llaniladi. Reaksiyaning tezligi reaksiya davomida o'zgarmasa, bunday reaksiya nolinni tartibli bo'ladi.

Nolinchi tartibli reaksiyalar ko'pincha geterogen va fotokimyoviy jarayonlarda uchraydi. Radioaktiv parchalanish reaksiyalari ham nolinchi tartibli reaksiyalarga kiradi.

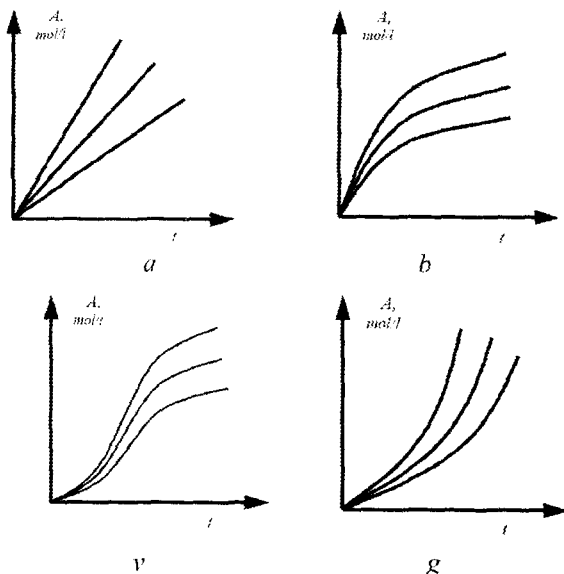
VII.1-jadval

Turli tartibli kimyoviy reaksiyalarning differensial va integral kinetik tenglamalari

Reaksiya tartibi	Differensial kinetik tenglama	Integral kinetik tenglama
$n=0$	$-\frac{dC_A}{dt} = k_0$	$C_A = C_A^0 - k_0 t$
$n=1$	$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A$	$\ln C_A = \ln C_A^0 - k_1 t$ $\ln \frac{C_A^0}{C_A} = k_1 t$
$n=2$	$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A^2$ $-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A C_B$	$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^0} = k_2 t$; $\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^0} + k_2 t$; $\frac{1}{C_A^0 - C_B^0} \cdot \ln \frac{C_A C_B^0}{C_A^0 C_B} = k_2 t$
$n=3$	$-\frac{dC_A}{dt} = k_3 C_A^3$	$\left(\frac{1}{2C_A}\right) \left(\frac{1}{2C_A^0}\right) k_3 t$

*Ushbu tenglamalardan grafik yordamida reaksiya tartibi aniqlanadi.

Reaksiya tartibini aniqlashning bir necha differensial va integral usullari mavjud. U formal kattalik bo'lib, modda miqdoriga, bosim, harorat va katalizator ishtirokiga bog'liq, u 0,5 dan 4 gacha bo'lgan qiymatlarni qabul qilishi mumkin.



VII. 1-rasm. Modda unumining vaqtga bog‘liqligini ifodalovchi kinetik egrilar: a) to‘g‘ri chiziqli bog‘lanish reaksiyaning mexanizmi reaksiya davomida o‘zgarmasligini ko‘rsatadi; b) kinetik egri chiziq tashqariga bo‘rtganligi reaksiya jarayonida hosil bo‘layotgan asosiy yoki qo‘shimcha moddalar tomonidan reaksiyaning sekinlashtirilayotganini bildiradi; v) S-simon ko‘rinishdagi grafik gel effektining paydo bo‘lishi yoki radikal polimerlanishda ikkilamchi jarayonning ketishi bilan bog‘liq; g) kinetik egrichiziqlarning ichkariga bo‘rtganligi reaksiya muhitida reaksiyani sekinlashtiradigan oz miqdordagi begona moddalarning borligini yoki jarayon avtotezlashish bilan ketishini ko‘rsatadi.

Kinetik tenglamalar kimyoviy kinetikaning yana bir asosiy tushunchalaridan. Kinetik tenglama – tezlikni yoki birorta kinetik doimiyni unga ta‘sir qiluvchi (yoki uni tashkil qiluvchi) omillar bilan bog‘liqliklarining matematik ifodasi. Kinetik doimiylarga tezlik va muvozanat konstantasi, reaksiyaning xususiy va umumiy tartibi, faollanish energiyasi hamda sterik omillar kiradi. VII.1-jadvalda turli tartibli reaksiyalarning differensial va integral kinetik tenglamalari keltirilgan.

Kinetik tenglamalar asosida tuzilgan grafik bog‘lanishga *kinetik egrilar* deyiladi. Kinetik egrilar turli xil bo‘ladi. Masalan, modda unumining vaqtga bog‘liqligi 4 xil ko‘rinishga ega (VII. 1-rasm).

Reaksiyalar boshlang'ich moddalarning agregat holatiga qarab yoki ularning o'zaro eruvchanligiga asosan gomogen va geterogen sistemalarda ketadiganlarga bo'linadi. Kimyoviy kinetikaning yuqorida keltirilgan tushunchalari va nazariyalari gomogen sistemalarda boradigan reaksiyalarga taalluqlidir. Ikkita faza chegarasida ketadigan kimyoviy va fizikaviy jarayonlar muhim amaliy ahamiyatga ega. Rudalardan metallarning qaytarilishi, qattiq yoqilg'ining yonishi, bug'lanish va kondensatlanish, erish va kristallanish, adsorbiylanish va absorbiylanish, katalitik reaksiyalar, elektrod-elektrolit eritmasi chegarasidagi elektrokimyoviy reaksiyalar va boshqa, jarayonlar geterogen reaksiyalarga kiradi. Geterogen sistemadagi reaksiyalarning kinetikasi o'ziga xos xususiyatlarga ega. Reaksiya davomida yangi faza hosil bo'lsa, geterofazaviy reaksiya degan tushuncha ham ishlatiladi.

Geterogen sistemadagi jarayonlarning kinetikasi birinchi bor qattiq moddalarning suyuqliklarda erishini batafsil o'rganish orqali tushuntirilgan va Nernst tomonidan geterogen jarayonlar kinetikasining diffuzion nazariyasi taklif qilingan. Bu jarayonlarning diffuzion mexanizmi haqidagi tasavvurlar faqat erish uchun emas, balki qator boshqa reaksiyalar uchun ham qo'llanishi mumkin. Ammo barcha geterogen jarayonlarning tezligi diffuziya bilan belgilanadi deb hisoblash noto'g'ri, chunki bunday jarayonlar ketma-ket bosqichlardan iborat bo'lib, ularning har biri limitlovchi bo'lishi mumkin. Hozirgi tasavvurlarga ko'ra geterogen jarayonlar uch guruhga bo'linadi: kinetik, diffuzion va oraliq sohalarida boruvchi reaksiyalar. U quyidagi asosiy bosqichlardan iborat:

- reagentni eritmadan qattiq jism sirtiga yetkazish;
- qattiq jism sirtida kimyoviy reaksiyaning sodir bo'lishi;
- reaksiya mahsulotlarini sirtidan eritma ichiga olib o'tish.

Reaksiya tezligi boshlang'ich moddalarning muhitga kirish tezligidan katta bo'lsa, reaksiya diffuzion sohada borayotgan bo'ladi. Bunday jarayonlarda fazalararo chegaraga moddaning yetkazib berilishi konveksiya va diffuziya hisobiga amalga oshadi. Muhitning

to'liq siljishi *konveksiya* deyiladi. U eritmaning hajmi bo'yicha turli zichlik bo'lganligi tufayli paydo bo'ladi. Eritmani aralashtirish yoki qattiq jismni aylantirib turish natijasida konveksiyani hosil qilish ham mumkin. Diffuziya esa eritmaning hajmida konsentratsiyalar gradiyenti mavjudligi tufayli paydo bo'ladi. Demak, ta'sirlashuvchi moddalarning fazalararo chegaraga tashilishi molekulyar yoki konvektiv diffuziya natijasida boradi. Bunday reaksiyalarga erish, metall oksidlarining gazlar bilan qaytarilish jarayonlari kiradi va bunda tashqi diffuziya yoki tashqi massani tashish haqida fikr yuritiladi.

Geterojen reaksiyalarda ko'pincha yuqori g'ovaklik tufayli katta solishtirma sirtga ega qattiq jismlar qatnashadi. Bunday holdlarda jarayonning kinetikasi ta'sirlashayotgan moddalarning qattiq jism kapillyarlarining ichiga kirish tezligi, ya'ni ichki diffuziya bilan belgilanadi. Ko'pchilik geterojen reaksiyalarda xuddi shu ichki diffuziya limitlovchi bosqich bo'ladi. Ichki diffuziya kuzatiladigan jarayonlarning tezligi Fikning ikkinchi qonuni asosida hisoblanadi. Birinchi va uchinchi bosqichlar umumiy qonuniyat-larga bo'ysunadi.

Geterojen jarayonlarning eng sekin boruvchi (limitlovchi) bosqichi fazalararo chegaradagi kimyoviy reaksiyaning o'zi ham bo'lishi mumkin. Bu holda jarayon kinetik sohada boradi. Reaksiya kinetik sohada borganda boshlang'ich moddalarning muhitga kirish tezligi reaksiya tezligidan ancha katta bo'ladi. Bunda reaksiya tezligi gomofazaviy reaksiyalardagi kabi, asosan, boshlang'ich moddalarning konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi.

Diffuzion sohada faollanish energiyasi (7,5 kkal/mol dan oshmaydi) kinetik sohanikidan (10 kkal/mol dan kattaroq) ancha kichik bo'ladi. Reaksiya muhitni aralashtirish tezligi diffuzion sohadagi reaksiya tezligiga ta'sir qiladi, kinetik sohadagiga esa ta'sir qilmaydi. Diffuzion sohadagi reaksiyaning tezligi boshlang'ich moddalarning konsentratsiyasiga bog'liq emas, ya'ni jarayon nolinchida tartibda boradi.

Reaksiya olib borish usuliga qarab statsionar sharoitda va oqimda boradigan reaksiyalarga ajratiladi. Statsionar sharoitda konsent-

ratsiyalarning shunday gradiyentlari hosil qilinadiki, bunda reaksiyaning barcha ketma-ket boruvchi bosqichlarining tezligi bir xil bo'ladi.

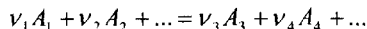
VII.2. Kimyoviy reaksiyaning tezligi

Kimyoviy reaksiyaning tezligi deb, o'zaro ta'sirlashayotgan moddalar konsentratsiyasining 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 konsentratsiyalari vaqt birligi oralig'ida kichik miqdorga o'zgaradi desak reaksiya tezligi quyidagicha ifodalanadi:

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

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

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, reaksiyaning kinetik tenglamasidagi daraja ko'rsatichlari yig'indisiga aytiladi. Masalan, quyidagicha reaksiya sodir bo'layapti desak:



bunda to'g'ri reaksiya tezligining $V = kC_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2} \dots$ kinetik tenglamasi bo'yicha reaksiya tartibi $(\nu_1 + \nu_2 + \dots)$ yig'indi orqali ifodalanadi.

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

Reaksiya bir bosqichdan iborat bo'lsa, uning tezligi o'zaro ta'sirlashayotgan moddalar stexiometrik koeffitsiyentlariga mos ravishda ularning konsentratsiyalariga proporsional bo'lar edi, ya'ni yuqoridagi keltirilgan reaksiya tenglamasi uchun quyidagini yozish mumkin bo'lardi:

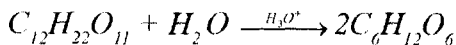
$$V = - \frac{dC}{dt} = k C_{A_1}^{\nu_1} \cdot C_{A_2}^{\nu_2} \quad (\text{VII.2})$$

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

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

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

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



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

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

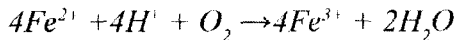
Tenglamadan ko'rinib turibdiki, ayni reaksiyani *uchinchi tartibli reaksiya* deyish mumkin edi. Aslida esa reaksiya aralashmadagi suvning miqdori erituvchi sifatida ortiqcha ekanligi va gidroksoniy ioni katalizator sifatida o'zgarmas miqdorga egaligi sababli reaksiya tezligini

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

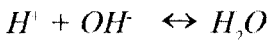
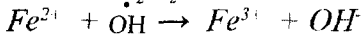
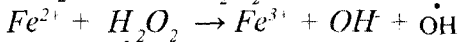
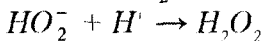
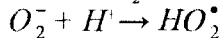
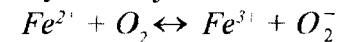
ko‘rinishda yozish kifoya qiladi. Natijada yuqoridagi reaksiya birinchi tartibli reaksiya ekanligini ko‘ramiz.

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

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



Tenglamadan ko‘rinib turibdiki, reaksiya borishi 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 egadir. Shuning uchun ham ushbu reaksiyaga quyidagi bosqichlardan iborat reaksiyalar majmuasi sifatida qarash mumkin:



Keltirilgan reaksiya tenglamalaridan ko‘rinib turibdiki, birorta ta‘sirilanishda 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 uhmolekulyar bo‘lishi mumkin. Lekin biz yuqorida qayd etganimizdek uchta va undan ortiq zarrachalarning bir vaqtda o‘zaro to‘qnashish ehtimolligi juda kichik. Sxematik ravishda reaksiyaning molekulyarligini quyidagicha ifodalash mumkin:

1) $A \rightarrow L$ – monomolekulyar reaksiyalar

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

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

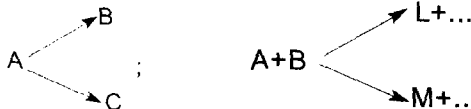
Agarda reaksiya davomida bir dona o‘zaro ta’sirlashish sodir bo‘layotgan bo‘lsa, reaksiya tartibi bilan molekulyarligi bir-biriga teng bo‘ladi. Murakkab reaksiyalarda esa reaksiya tartibi alohida reaksiya bosqichlarining molekulyarliklariga bog‘liq bo‘ladi.

Reaksiyalar moddalarning o‘zaro ta’sirlashishiga ko‘ra, oddiy va murakkab bo‘ladi. Odatda, oddiy reaksiyalar bir tomonga yo‘nalgan bo‘lib, bitta kimyoviy bosqichdan iborat. Murakkab reaksiyalarning bir necha turi bor. Ularni sxematik ravishda quyidagi turlarga bo‘lish mumkin:

1. Qaytar reaksiyalar



2. Yonma-yon (parallel) boruvchi reaksiyalar

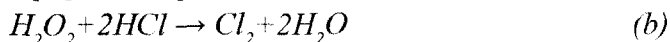
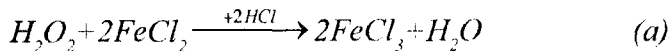


3. Birga boruvchi reaksiyalar



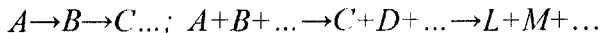
Bu turdagi reaksiyalarning biri o‘z-o‘zicha boradi va uning mahsulotlaridan biri ikkinchi reaksiyaning sodir bo‘lishiga sababchi bo‘ladi. Masalan, misolimizdagi (a) reaksiyada hosil bo‘lgan L modda (b) reaksiyaning borishiga yordam beradi. Odatda ikkala re-

aksiyada ham ishtirok etuvchi A modda aktor deb ataladi. A moddasi bilan reaksiyaga oson kirishib ikkinchi reaksiyaga sababchi B modda induktor deb ataladi. C modda akseptor deb ataladi. O‘z-o‘zicha sodir bo‘luvchi birinchi reaksiyani birlamchi, undan keyin boruvchi reaksiya 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



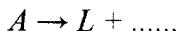
Umuman, formal kinetikaning vazifasi reaksiyada ishtirok etayotgan moddalar konsentratsiyasining vaqt birligi ichida o‘zgarishini o‘rganish orqali har qanday sharoitda reaksiya doimiysini hisoblashga yordam beruvchi tenglamalarni tuzishga qaratilgan. Buning uchun o‘rganilayotgan reaksiya tartibini aniqlash asosiy omillardan biri hisoblanadi.

VII.3. Reaksiya tartibi

O‘zgarmas haroratda reaksiyaning kinetik tenglamasini chiqarish uchun reaksiyada ishtirok etayotgan moddalardan birortasining konsentratsiyasi vaqtga bog‘liqligini o‘rganish kerak. Buning uchun (VII.2) tenglamadan foydalanamiz. Agar (VII.2) tenglamani integrallasak konsentratsiya bilan vaqt o‘rtasidagi o‘zaro bog‘liqlik kelib chiqadi. Olingan natijalarni amaliy yo‘l bilan aniqlangan konsentratsiyaning (C_j) vaqtga bog‘liqlik egri chiziqlari 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:



(VII.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,

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

bo'ladi. Bunda C_0 va C dastlabki moddaning boshlang'ich va t vaqtdagi konsentratsiyalari.

Olingan natijalarni (VII.2) bilan taqqoslasak,

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

kelib chiqadi. Monomolekulyar reaksiyalarda reaksiyadan so'ng olingan moddaning miqdori dastlabki modda hajmiga bog'liq bo'lmagani uchun yuqoridagi tenglamaga hajm kiritilmagan. Agarda (VII.3) ni quyidagicha yozsak

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

va uni 0 dan x va 0 dan t oraliqlarida integrallasak

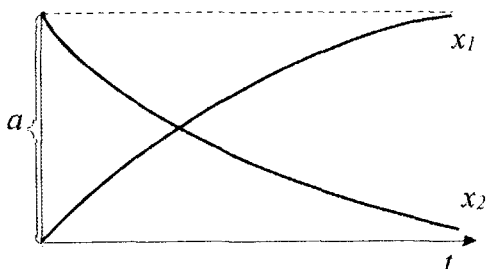
$$\ln a - \ln(a-x) = \ln \frac{a}{a-x} = k_1 t \quad (\text{VII.5})$$

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

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (\text{VII.6})$$

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. Agar 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 VII.2-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'lanadi.



VII.2-rasm. Dastlabki modda x_1 va reaksiya mahsuloti x_2 konsentratsiyalari o'zgarishining vaqtga bog'liqligi.

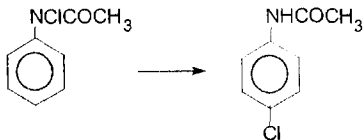
Shunga muvofiq, (VII.6) tenglamadan $x = \frac{a}{2}$; $t = t_{1/2}$ ekanligini hisobga olsak

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,693}{k_1} \quad (\text{VII.7})$$

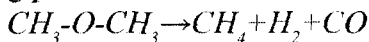
bo'ladi. Reaksiyaning yarim yemirilish vaqti faqat muvozanat doimiysiga bog'liq bo'lib, reaksiya uchun olingan moddaning boshlang'ich konsentratsiyasiga bog'liq emas.

Birinchi tartibli reaksiyalarga quyidagilarni ko'rsatish mumkin:

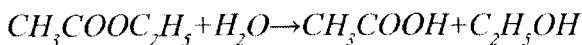
1. Atsetoxloranilinni paraxloratsetoanilidga izomerlanish reaksiyasi



2. Dimetil efrining parchalanishi

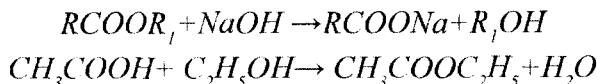


3. Murakkab efrining suyultirilgan eritmadagi gidrolizi

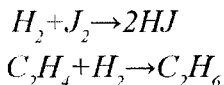


Bu reaksiyada suvning miqdori ko'p bo'lganligi sababli, uning konsentratsiyasi o'zgarmay qoladi deb hisoblanadi. Shuning uchun ham bu kabi reaksiyalarni psevdomonomolekulyar reaksiyalar deb ataladi.

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



Gaz fazada sodir bo'ladigan birikish reaksiyalari:



Agar yuqoridagi reaksiya tenglamalarini umumiy $A+B \rightarrow L+M$ sxematik reaksiya tenglamasi orqali ifodalasak va dastlabki vaqtdagi ($t=0$) A va B moddalarining konsentratsiyalarini tegishli ravishda a va b deb olsak, t vaqt o'tgandagi konsentratsiyalarini $(a-x)$ va $(b-x)$ deb olsak, (VII.3) tenglikni quyidagicha yozish mumkin:

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

(VII.8) dagi o'zgaruvchan kattaliklarni ajratsak,

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k_2 dt \quad (\text{VII.9})$$

hosil bo'ladi. Bu tenglamalardagi k_2 – ikkinchi tartibli reaksiya tezligi doimiysi.

Agar reaksiyaga kirishayotgan moddalar konsentratsiyalari o'zaro teng bo'lsa ($a=b$), (VII.9) quyidagicha yoziladi:

$$\frac{dx}{(a-x)^2} = k_2 dt \quad (\text{VII.10})$$

Reaksiyaning dastlabki shartlari $t=0$ va $x=0$ dan kelib chiqqan holda (VII.10) ni integrallasak, ayni holat uchun ikkinchi tartibli reaksiyaning kinetik tenglamasi hosil bo'ladi:

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k_2 t \quad (\text{VII.11})$$

(VII.11) dan x va k_2 ning qiymatini topish mumkin:

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

$$k_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)} \quad (\text{VII.13})$$

(VII.13) dan ko'rinib turibdiki, ikkinchi tartibli reaksiya tezligi doimiysining o'lchov birligi qo'llanilayotgan konsentratsiya birligiga bog'liq bo'lib $[k_2] = [c]^{-1} [t]^{-1}$, $\text{mol}^{-1}/\text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ bilan ifodalanadi.

Ikkinchi tartibli reaksiyalar uchun yarim o'zgarish vaqti tushunchasini bitta modda ikkinchi tartibli reaksiya mexanizmi bo'yicha o'zgarsa yoki ikki moddaning konsentratsiyalari o'zaro teng bo'lgan hollardagina qo'llanishi mumkin. Agar reaksiyaning yarim o'zgarish vaqtini $t_{1/2}$ desak, shu vaqt oralig'ida sarf bo'lgan modda miqdori $a/2$ ga teng bo'lsa, (VII.13) dan

$$t_{1/2} = \frac{1}{a k_2} \quad (\text{VII.14})$$

ekanligini ko'ramiz. (VII.14) dan ko'rinib turibdiki, yuqoridagi shartga ko'ra yarim o'zgarish vaqti ikkinchi tartibli reaksiyalar uchun moddalar konsentratsiyasiga teskari proporsional kattalikdir.

Agarda reaksiyaga kirishayotgan moddalar konsentratsiyalari o'zaro teng bo'lmasa ($a \neq b$), (VII.8) ga asosan

$$k_2 dt = \frac{dx}{a-b} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-x} \right) \quad (\text{VII.15})$$

tengligi kelib chiqadi. (VII.15) ni $x=0$ dan x gacha va $t=0$ dan t gacha integrallash quyidagini beradi:

$$k_2 t = \frac{1}{a-b} [\ln(a-x) - \ln(b-x)] - \frac{1}{a-b} \ln \frac{b}{a} \quad (\text{VII.16})$$

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

(VII.16) dan k_2 ni qiymati quydagiga teng bo'ladi:

$$k_2 = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (\text{VII.17})$$

Reaksiya uchun olingan moddalardan birining konsentratsiyasi ikkinchisidan ancha katta bo'lsa (masalan, $b \gg a$ va hech vaqt $a > b$ bo'la olmasligini hisobga olsak), (VII.16) quyidagicha yoziladi:

$$\ln \left(\frac{a}{a-x} \right) = bk_2 t \quad (\text{VII.18})$$

(VII.6) va (VII.18) dan $k_1 t = bk_2 t$ yoki $k_1 = bk_2$ ekanligini ko'rish mumkin. Demak, bu turdagi reaksiyalarni birinchi tartibli reaksiyalarga taqqoslash mumkin ekan.

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

$$\frac{dx}{dt} = k_3 (a-x)^3 \quad (\text{VII.19})$$

Agarda (VII.19) ni 0 dan x va 0 dan t oraliqda integrallasak,

$$k_3 t = \frac{1}{(a-x)^3} - \frac{1}{2a^2} \quad (\text{VII.20})$$

hosil bo'ladi. Bunda $\frac{1}{2a^2}$ integrallash doimiysi. (VII.20) dan quyidagi kelib chiqadi:

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

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

$$\frac{dx}{dt} = k_3 (a-x)(b-x)(c-x) \quad (\text{VII.21})$$

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

$$k_3 = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{(a-b)(c-a)} \ln \frac{a}{a-x} + \frac{1}{(a-b)(b-c)} \ln \frac{b}{b-x} + \frac{1}{(b-c)(c-a)} \ln \frac{1}{c-x} \right] \quad (\text{VII.22})$$

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

Uchinchi tartibli reaksiyaga quyidagilar misol bo'la oladi:



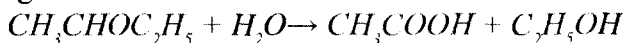
Umuman olganda, o'zaro ta'sirlashayotgan moddalar miqdori bir xil bo'lgan hol uchun n -tartibli reaksiyaning tezlik doimiysini yuqorida qilingan hisoblashlar asosida quyidagicha ifodalash mumkin:

$$k_n = \frac{1}{t} \frac{1}{(n-1)} \frac{a^{n-1} (a-x)^{n-1}}{a^{n-1} (a-x)^{n-1}} \quad (\text{VII.23})$$

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

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_n} \frac{1}{(n-1)} \frac{2^{n-1}}{a^{n-1}} \quad (\text{VII.24})$$

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

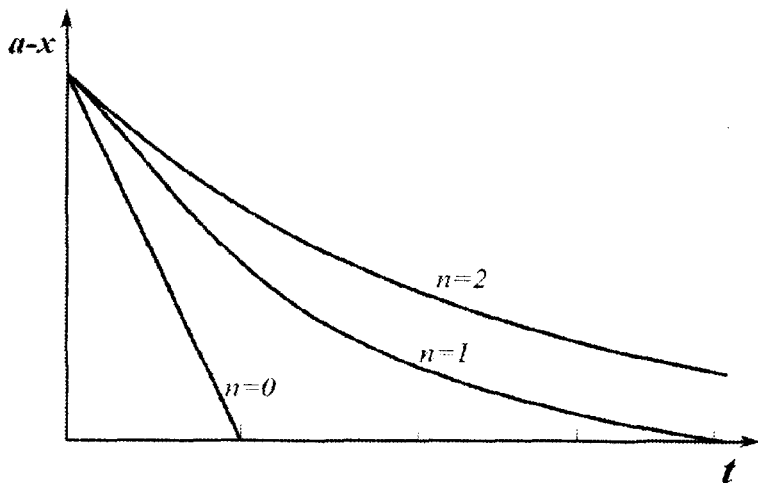


reaksiyasida efirning miqdori ortiqcha olinsa, reaksiya natijasida sarflanayotgan efir o'rni efir qatlamidan uzluksiz to'ldirilib borilganligi sababli konsentratsiyasi doimiyligicha qoladi. Natijada reaksiya tezligi o'zgarmaydi reaksiya nolinchii tartibga ega bo'ladi. Bunday reaksiyalar ko'pchilik geterogen va fotokimyoviy jarayonlarda uchraydi. (VII.23) tenglamaga $n=0$ ni qo'ysak va tegishli o'zgartirishlar kiritsak,

$$a-x = a - k_0 t \quad (\text{VII.25})$$

ekanligini ko'rish mumkin. Nolinchii tartibli reaksiyaning o'lchov birligi $[k_0] = [c] [t]^{-1}$ yoki $mol \cdot t^{-1} \cdot s^{-1}$ bilan ifodalanadi. (VII.24) ga $n = 0$ ni qo'ysak, nolinchii tartibli reaksiyaning yarim o'zgarish vaqtini topamiz:

$$t_{1/2} = \frac{a}{2k_0} \quad (\text{VII.26})$$



VII.3-rasm. Dastlabki miqdorlari teng turli tartibdagi reaksiyalarning kinetik egrchiziqilari.

Demak, (VII.26) ga ko'ra, yuqoridagi kabi reaksiyalar uchun $t_{1/2}$ modda miq-doriga to'g'ri proporsional va tezlik doimiysiga teskari proporsional kattalik ekan.

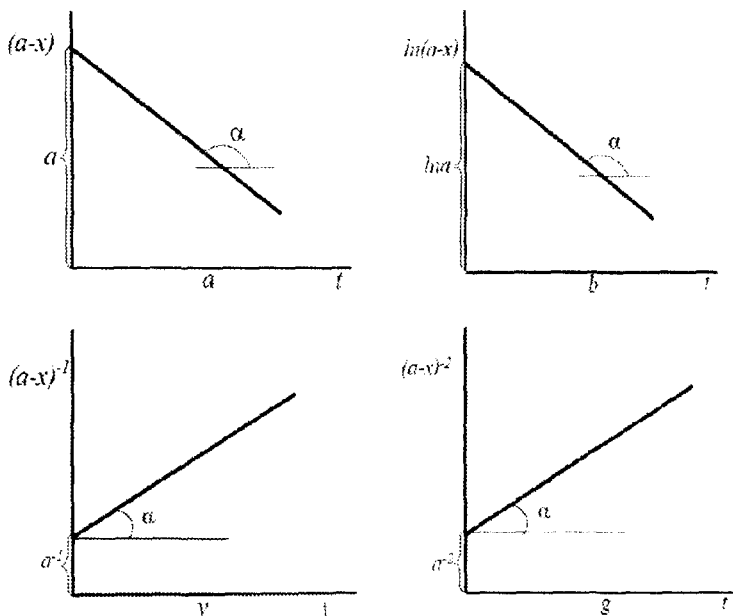
VII.3-rasmdan ko'rinib turibdiki, $n=0$ bo'lganda $a-x$ ning vaqt mobaynida o'zgarishi deyarli to'g'ri chiziqdan iborat. $n = 1$ va $n = 2$ bo'lganda bu bog'liqlik egrichiziq ko'rinishiga ega. Yuqorida keltirgan misolimizdan tashqari ko'pchilik radioaktiv parchalanish reaksiyalari ham nolinchi tartibli reaksiyalarga kiradi.

VII.4. Reaksiya tartibini aniqlash usullari

Reaksiya tartibini aniqlashning bir necha tajribaviy usullari mavjud. Ularni ikki guruhga – integral va differensial guruhlarga bo'lish mumkin. Bu usullar olingan tajribaviy ma'lumotlarni kinetik tenglamalarga 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. Agar 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, hisoblashlar boshqa kinetik tenglamalar orqali bajariladi. Agar tezlik doimiysining qiymati turli vaqt uchun o'zaro mos kelsa yoki amaliyotda yo'l qo'yiladigan ba'zi xatoliklarni hisobga olgan holda bir-biridan oz miqdorda farq qilsa, reaksiya tartibi shu kinetik tenglama orqali ifodalangan tartibga to'g'ri keladi.



VII.4-rasm. Reaksiya tartibini grafik usulida aniqlash
($a - n=0$; $b - n=1$; $v - n=2$ va $g - n=3$ uchun).

Qilingan hisoblashlar hech qaysi tenglamada qoniqarli natija bermasa, o'rganilayotgan reaksiya mexanizmi murakkab ekanligi va reaksiya tartibi kasr sonlar orqali ifodalanishi yoki manfiy ishoraga ega bo'lishi mumkin ekanligini ko'rsatadi.

O'rniga qo'yish usulining ikkinchi turi grafik usul bo'lib, bunda 0 dan 3-tartibgacha bo'lgan reaksiyalar uchun mos ravishda $(a-x)$, $\ln(a-x)$, $(a-x)^{-1}$ va $(a-x)^{-2}$ kattaliklarni vaqtga bog'liqlik chizmalari tuziladi. VII.4-rasmda ko'rsatilganidek, bog'liqlik to'g'ri chiziqdan iborat bo'lsa, ayni reaksiya shu tartibga mos kelishini ko'rsatadi. a , b , v va g rasmlarning ordinata o'qidagi a , $\ln a$, a^{-1} va a^{-2} kesmalar mos ravishda dastlabki modda miqdoriga 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 (VII.24) tenglamadan foydalanamiz. (VII.24) ni quyidagi ko'rinishda yozib olsak,

$$t_{1/2} a^{n-1} = \frac{1}{k_n} \cdot \frac{1}{n-1} 2^{n-1} - 1 \quad (\text{VII.27})$$

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

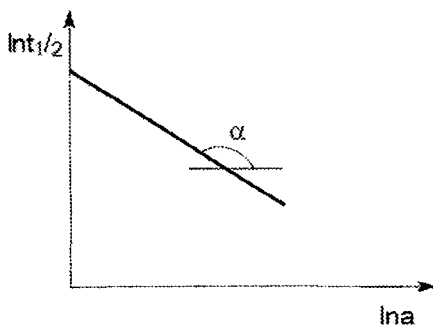
$$(t_{1/2})_1 a_1^{n-1} = (t_{1/2})_2 a_2^{n-1} = \dots = (t_{1/2})_j a_j^{n-1} \quad (\text{VII.28})$$

tengliklarini yozish mumkin. Bu tengliklardan n ning qiymatini topish mumkin

$$n = 1 - \frac{\ln(t_{1/2})_2 - \ln(t_{1/2})_1}{\ln a_2 - \ln a_1} \quad (\text{VII.29})$$

Reaksiya tartibini aniqlashning grafik usullaridan biri (VII.24) tenglamaning logarifmlangan ko'rinishidan, ya'ni tenglamasidan foydalanishga asoslangan. $\ln t_{1/2}$ ni $\ln a$ ga bog'liqligi to'g'ri chiziqni bersa (VII.5-rasm), uni og'ish burchagining tangensi $tga = 1 - n$ ga teng bo'lib, bundan n ni topish mumkin. Reaksiya tartibini aniqlashning integral usulidan yana biri Ostvald-Noyes usuli bo'lib, u reaksiya uchun olingan moddaning miqdorini qandaydir $t_{1/x}$ vaqt oralig'ida o'lchashga asoslangan.

$$\ln t_{1/2} = \ln \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)} - (n-1) \ln a \quad (\text{VII.30})$$



VII.5-rasm. Yarim ajralish vaqtini moddaning boshlang'ich miqdoriga bog'liqligi.

Bu usulga ko'ra, n tartibli reaksiya uchun (VII.24) tenglama quyidagicha yoziladi:

$$t_{1/x} = \frac{[x/(x-1)^{n-1}] - 1}{(n-1)ka^{n-1}} \quad (\text{VII.31})$$

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

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

$$V_o = k[A_o]^n [B_o]^m \quad (\text{VII.32})$$

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

Reaksiyaga kirishayotgan moddalardan birining miqdorini boshlang'ich vaqt oralig'idan o'zgarishi, ya'ni avval A modda, keyin B modda miqdorining o'zgarishi o'rganiladi. Agar o'tkazilgan turli tajribalarda B modda miqdori o'zgarimas bo'lsa, (VII.32) ni quyidagicha yoziladi:

$$V_o = k[A_o]^n \quad (\text{VII.33})$$

Turli vaqt ichida ($t_{1/x}$) aniqlangan reaksiya tartibi

Tartib	Ajrallish vaqti $t_{1/x}$		
	$t_{1/2}$	$t_{1/3}$	$t_{1/4}$
0	$a/2k$	$a/3k$	$a/4k$
1	$\ln 2/k$	$\ln(3/2)/k$	$\ln(4/3)/k$
2	$1/ka$	$1/2ka$	$1/3ka$
3	$3/2ka^2$	$5/8ka^2$	$7/18ka^2$
n	$\frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)ka^{n-1}}$	$\frac{(3/2)^{n-1} - 1}{(n-1)ka^{n-1}}$	$\frac{(4/3)^{n-1} - 1}{(n-1)ka^{n-1}}$

Boshlang'ich reaksiyada A moddaning miqdori doimiy saqlanib B moddaning miqdori o'zgarishi kuzatilsa, (VII.32) ni quyidagicha yozish mumkin:

$$V_o = k [B_o]^m \quad (\text{VII.34})$$

(VII.32) tenglamani logarifmlasak,

$$\ln V_o = \ln k + n \ln [A_o] + m \ln [B_o] \quad (\text{VII.35})$$

hosil bo'ladi. Bu tenglamadagi $\ln k$ va $m \ln [B_o]$ (B moddaning miqdori doimiy bo'lganligi uchun) o'zgarmas kattalik bo'lganligi sababli (VII.35) quyidagi qo'rinishga keladi:

$$\ln V_o = n \ln [A_o] \quad (\text{VII.36})$$

Reaksiyani A moddaga nisbatan ikki xil boshlang'ich miqdorlar bo'yicha o'tkazilsa va (VII.35) dan foydalanib, shu reaksiya tezligining o'zaro nisbatini olsak,

$$\frac{V_o^{(1)}}{V_o^{(2)}} = \frac{[A_o^{(2)}]^n}{[A_o^{(1)}]^n} \quad (\text{VII.37})$$

va uni logarifmlasak,

$$\ln V_o^{(1)} - \ln V_o^{(2)} = n \ln \frac{[A_o^{(2)}]}{[A_o^{(1)}]} \quad (\text{VII.38})$$

hosil bo'ladi.

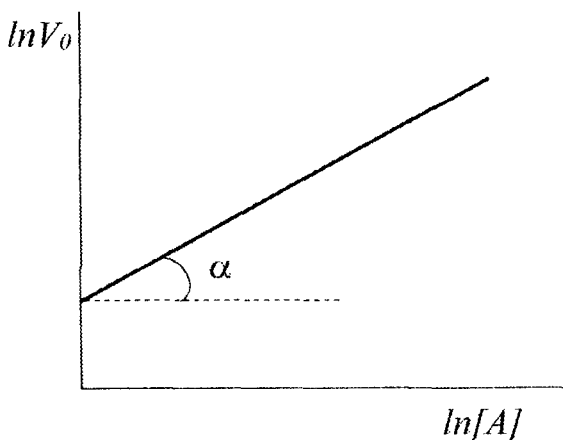
(VII.38) dan n ni topamiz:

$$n = \frac{\ln V_0^{(1)} - \ln V_0^{(2)}}{\ln [A_0^{(2)}] - \ln [A_0^{(1)}]} \quad (\text{VII.39})$$

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

$$m = \frac{\ln V_0^{(1)} - \ln V_0^{(2)}}{\ln [B_0^{(2)}] - \ln [B_0^{(1)}]} \quad (\text{VII.40})$$

A va B moddalari bo'yicha topilgan xususiy reaksiya tartiblarining yig'indisi umumiy reaksiya tartibini beradi ($n_g = n + m$). Moddalar-dan biri bo'yicha olingan boshlang'ich reaksiya tezligini uning miqdoriga bog'liqlik $\ln V_0 = f(\ln[A])$ diagrammasi tuzilsa (VII.6-rasm), to'g'ri chiziqning og'ish burchagidan reaksiya tartibini topish mumkin. Bunda $\text{tg}\alpha = n$ bo'ladi.



VII.6-rasm. Vant-Goff usuli bilan reaksiya tartibini aniqlash.

VII. 5. 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'lganadi 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 haroratlarda oraliqda hayvonlarning mavjud bo'lishiga sharoit yaratiladi. Agar reaksiya tezligining harorat koeffitsiyenti turli reaksiyalar uchun juda katta farq bilan o'zgaranda edi, haroratning kichik o'zgarishlari ham hayvonlar organizmidagi statsionar holatning hayot bilan uyg'un bo'lmagan buzilishlarga olib kelardi. 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 yordam beradi.

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

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = -\frac{Q_v}{RT^2} \quad (\text{VII.41})$$

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

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = -\frac{Q_v}{RT^2} \quad (\text{VII.42})$$

Reaksiyaning issiqlik effekti ikkita kattalikning farqi $Q_v = E_2 - E_1$ ekanligini hisobga olsak, quyidagi tenglamalar kelib chiqadi:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + B \quad (\text{VII.43})$$

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + B \quad (\text{VII.44})$$

bu yerda: B – doimiy son. Arrenius $B=0$ ekanligini ko'rsatdi va bu holda yuqoridagi tenglama

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} \quad (\text{VII.45})$$

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. (VII.45) tenglamani integrallasak,

$$\ln k = -\frac{E_A}{RT} + C \quad (\text{VII.46})$$

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

$$k = e^{-E_A/RT+C} = e^C \cdot e^{-E_A/RT+C} = 10^{0.4343 \cdot C} \cdot e^{-E_A/RT} \quad (\text{VII.47})$$

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

$$A = 10^{0.4343 \cdot C} \quad (\text{VII.48})$$

U holda (VII.47) tenglama quyidagi ko‘rinishni oladi:

$$k = Ae^{-E_A/RT} \quad (\text{VII.49})$$

$$\ln k = \ln A - E_A/RT \quad (\text{VII.50})$$

$$\ln k = -B/T + C \quad (\text{VII.51})$$

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

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

$$\text{tga} = E_A/2,303R \quad \text{ba} \quad E_A = \text{tga} \cdot 4,575 \quad (\text{VII.52})$$

(VII.45) tenglamani T_1 dan T_2 gacha aniq integrallansa, ya‘ni T_1 va T_2 dagi k_1 va k_2 topilsa, quyidagi tenglamadan E_A ni hisoblash mumkin:

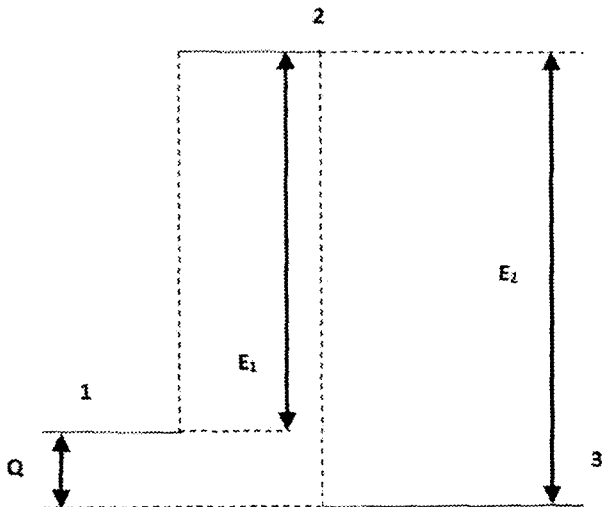
$$\ln k_2/k_1 = E_A/2,303R \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\text{VII.53})$$

Arrenius tenglamasidan $\ln k = f(1/T)$ bog‘liqligi chiziqli ekanligi kelib chiqadi. Bu esa turli-tuman reaksiyalar uchun tajribada olingan natijalarga to‘g‘ri 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.

Faol to'qnashishlar nazariyasi. Kimyoviy kinetika nazariyalari kimyoviy reaksiyaning elementar akti sodir bo'lishining zarur sharti reaksiyada qatnashayotgan zarrachalarning o'zaro to'qnashish 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 aniqlanganlaridan juda ko'p tartiblarga ortiqdir. Bunday natija molekullarning ayrim to'qnashishlarigina samarali bo'lib, faqat ular reaksiyaning elementar akti amalga oshishiga sababchi bo'lishidan dalolat beradi. Molekullarning barcha to'qnashishlari ijobiy samara bermadi. Buni reaksiya tezligining harorat ortishi bilan eksponensial ravishda ortishi, to'qnashishlarning umumiy soni esa, sezilarsiz o'zgarishi ham tasdiqlaydi.

Arrenius to'qnashgan molekullarning 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 deyildi. Bu 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 ko'p 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 kerakligi uchun Arrenius tasavvurlarini oson asoslash mumkin. Shunday qilib, kimyoviy jarayonda ma'lum energetik to'siqni yengish talab qilinadi. Ushbu fikrlar VII.7-rasmda tasvirlangan: ekzotermik reaksiyaning boshlang'ich moddalari (1) va mahsulotlari (3) energiya sathlari hamda boshlang'ich moddalar orasida reaksiyaning elementar akti boradigan minimal energiya

sathi (2) sxematik ravishda keltirilgan. E_1 va E_2 kattaliklar to'g'ri va teskari reaksiyalarning faollanish energiyalarini tavsiflaydi: $Q = E_1 - E_2$.



VII.7-rasm. Faollanish energiyasi tushunchasining sxematik ifodasi.

$$Z_{ef} = Ze^{\frac{E}{RT}} \quad (\text{VII.54})$$

Reaksiyon aralashmada faol molekularlar issiqlik harakati natijasida paydo bo'ladi va kimyoviy ta'sir sodir bo'layotganda sarflanadi. Zarrachalarning to'qnashishlar natijasida faollanish tezligi ularni reaksiyada sarflanish tezligidan ancha katta deb taxmin qilinadi. Demak, kimyoviy jarayon molekularning tezliklar bo'yicha Maksvelcha muvozanat taqsimlanishini deyarli buzmaydi. Bolsman statistikasi bo'yicha faol to'qnashishlar Z_{ef} ya'ni faol molekularning to'qnashishlari soni va bimolekulyar reaksiyaning tezlik konstantasi, barcha molekular to'qnashishlari samarali bo'lgan hol uchun

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \frac{1}{2} \ln T + A \quad (\text{VII.55})$$

bu yerda: A – doimiy kattalik. $\ln T$ ning qiymati haroratga deyarli bog‘liq bo‘lmagani uchun ushbu tenglama bilan $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$ tenglamasi bir-biriga mosdir. Demak faol to‘qnashishlar nazariyasi tajribada o‘rnatilgan reaksiya tezligining haroratga bog‘liqligini sifat jihatdan to‘g‘ri ifodalaydi.

Tajriba natijalari 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.

Ba‘zan tezlik doimiysining hisoblangan qiymatlari kattalikning tartibi bo‘yicha tajriba natijalari bilan to‘g‘ri keladi. Ammo ko‘pchilik bimolekulyar jarayonlar uchun tezlik doimiysining hisoblab topilgan qiymati tajribada topilgan qiymatdan juda katta bo‘ldi. Bunday natija faol molekullarning barcha to‘qnashishlari ham samarali emasligidan dalolat beradi.

Faol to‘qnashishlar nazariyasidan hisoblab topilgan tezlik doimiysining qiymati tajriba natijalariga mos kelishi uchun to‘qnashishlarning yetarli energiyasidan tashqari, molekullar to‘qnashayotganda ularning ma‘lum oriyentatsiyasi ham talab qilinadi. Shu sababli Arrenius tenglamasiga sterik omil p deb ataluvchi tuzatma ko‘paytuvchi kiritiladi:

$$k = pk_0 e^{-E/RT} \quad (\text{VII.56})$$

Turli reaksiyalar uchun u 10^{-6} dan 1 gacha bo‘lgan oraliqda o‘zgarib turadi. Nazariy jihatdan sterik omil hozirgacha hisoblanmaganligi faol to‘qnashishlar nazariyasining ahamiyatini kamaytiradi, chunki ushbu nazariya kimyoviy reaksiyalarning absolyut tezliklarini avvaldan aytib berish imkoniyatiga ega emas. Shunga qaramasdan, Arreniusning faqat yuqori energiya zaxirasiga ega molekullar to‘qnashishi mumkin degan fikri to‘g‘ridir.

Molekullar faqat to‘qnashishlar natijasidagina emas, balki nur energiyasini yutish, qattiq moddalarning sirtiga adsorbilanish va

kimyoviy reaksiyaning elementar aktining o'zi sodir bo'layotganda ham faollanishi mumkin.

Faollashgan kompleks yoki o'tar holat nazariyasi. Faol to'qnashishlar nazariyasining asosiy kamchiligi shundan iboratki, unda kimyoviy reaksiyaning elementar akti bir zumda sodir bo'ladi deb hisoblanadi. Aslida esa u ma'lum vaqt oralig'ida amalga oshadi. Molekulalar to'qnashishga ulgurmasdan oldin valent kuchlar o'zini ko'rsata boshlaydi va to'qnashishdan so'ng ham ma'lum vaqtgacha ta'sir qilib turadi. Buni A atom va BD molekula orasidagi $A+BD \rightarrow AB+D$ reaksiya misolida tushuntiramiz. A atomi BD molekulaga B va D atomlarning yadrolarini birlashtirib turuvchi to'g'ri chiziq bo'yicha yaqinlashadi, chunki bunday yaqinlashish energetik jihatdan eng qulay bo'lib, minimal energiya kerak bo'ladi. Zarrachalar yaqinlashishi bilan B va D atomlari orasidagi bog' kuchsizlanib, A va B atomlar orasida esa yangi bog' shakllanib boradi va shunga mos ravishda barcha sistemaning potensial energiyasi ham o'zgaradi. Natijada sistemaning alohida bir holati – o'tar holat vujudga keladi. O'tar holatda BD molekulasidagi bog'lar yetarli darajada kuchsizlangan va A va B atomlar orasida yangi bog' o'zini ko'rsatayotgan bo'ladi. Demak bu holatda uchala atom ham o'zaro bog'langan bo'lib, faollashgan kompleks hosil qiladi. Ushbu kompleks juda ham beqaror bo'lib, u malum energiya zaxirasiga hamda aniq konfiguratsiyaga ega. 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, yashash vaqti juda kam bo'lganligi sababli faollashgan kompleksda davriy tebranishlar amalga oshishga ulgurmaydi va shuning uchun uni spektroskopik usulda o'rganib bo'lmaydi. Faollashgan kompleksning tebranma erkinlik darajalari soni barqaror molekulalarnikidan kichik, chunki unda reaksiya yo'li bo'yicha tebranma harakat kuzatilmaydi. Lekin faollashgan kompleksning ilgarilanma harakat erkinlik darajalari soni barqaror

molekulalarga qaraganda ko'proq bo'ladi, chunki u reaksiya yo'li bo'yicha harakatlanadi.

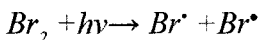
Ushbu mulohazalar kvant-kimyoviy hisoblar bilan tasdiqlangan va reaksiyaning elementar aktini amalga oshirish uchun potensial to'siqni yengib o'tish kerakligini ko'rsatadi. Jarayonning faollanish energiyasini tavsiflovchi ushbu to'siqning balandligi faollashgan kompleks bilan boshlang'ich moddalar orasidagi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

VII.6. Zanjirli reaksiyalar

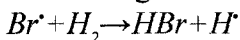
Biz yuqoridagi bo'limlarda ko'rib chiqqan reaksiyalardan farqli ravishda zanjirsimon ko'rinishda sodir bo'ladigan murakkab reaksiyalar mavjud bo'lib, bunday reaksiyalar ba'zan faol markazlar va erkin radikal ishtirokida sodir bo'ladi. Bunday reaksiyalarning mavjudligi 1913-yilda M.Bodenshteyn tomonidan bildirilgan. U 1916-yilda zanjirli reaksiyalarda energetik qo'zg'algan molekullar, keyinroq (1918) esa, V.Nernest vodorod xloridni vodorod va xlordan hosil bo'lish reaksiyasi misolida atom va erkin radikallar ishtirok etish sxemasini ko'rsatib bergan.

Zanjirli reaksiyalarga ko'plab misollar keltirish mumkin, masalan, azonning termik parchalanishi, vodorod va uglevodorodlarning xlor va brom bilan ta'sirlanishi, organik birikmalarning polimerlanishi, radioaktiv parchalanish reaksiyalari, shu kabi reaksiyalar qatoriga kiradi.

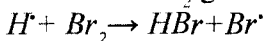
I.N. Semyonovning ta'limotiga ko'ra, zanjirli reaksiyalar sodir bo'lish jarayoni, asosan, uch bosqichdan, ya'ni zanjirning hosil bo'lishi, o'sishi va uzilishidan iboratdir. Zanjirning hosil bo'lish bosqichi eng ko'p energiya talab etiladigan jarayondir. Bunda neytral atom yoki molekulalardan faol markazlar hosil bo'ladi. Masalan, H_2 va Br_2 dan HBr hosil bo'lishida H_2 va Br_2 aralashmasiga nur ta'sir ettirilganda, H_2 ga qaraganda, Br_2 osonroq dissotsilanishi sababli quyidagi jarayon sodir bo'ladi:



Hosil bo'lgan Br^\cdot radikali H_2 bilan bog'lanadi

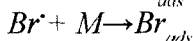
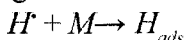


H^\cdot radikali Br_2 ga ta'sir etadi.



Shu tariqa, ketma-ket reaksiyalar davom etadi. Odatda bu kabi zanjirning o'sish reaksiyalari uchun energiya ko'p sarf bo'lmaydi.

Erkin radikallar yoki atomlarning so'nishi, reaksiyaning to'xtashi, uchinchi bosqich-zanjirning uzilishiga olib keladi. Uzilish faol markazlarni idish devoriga adsorbilanishi (urilishi) va natijada, neytral molekullarning hosil bo'lishiga bog'liq bo'ladi:

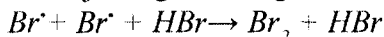


bunda M – idish devori yuzasi.

Bu kabi zanjirning uzilishi birinchi tartibli reaksiyalar qatoriga va bunday uzilish chiziqsimon uzilish turiga kiradi. Ayni reaksiya tezligi quyidagicha ifodalanadi:

$$V_y = k_y M [Br^\cdot] \quad (\text{VII.57})$$

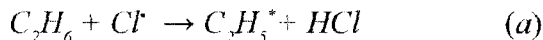
Ba'zi sharoitlarda erkin radikallarning biror neytral molekula bilan to'qnashishi ham zanjirning uzilishiga olib keladi, masalan,



Ushbu zanjirning uzilish tezligi qo'yidagicha yoziladi:

$$V_y = k_y [HBr] [Br^\cdot]^2 \quad (\text{VII.58})$$

Zanjirli reaksiyalar tarmoqlanmagan va tarmoqlangan reaksiyalarga bo'linadi. Tarmoqlanmagan zanjirli reaksiyalar ham zanjirning hosil bo'lishi, o'sishi va zanjirning uzilishi bosqichlaridan iborat bo'ladi. Bunday reaksiyalarni tavsiflashda zanjir bo'g'ini va uzunligi tushunchalaridan foydalanamiz. Zanjir bo'g'ini, asosan, reaksiyaning boshlanishiga sababchi bo'lgan va reaksiya davomida ishtirok etuvchi faol markazlardan hosil bo'lib, reaksiyada ishtirok etgan faol markazni qayta tiklanishiga olib keluvchi ketma-ket sodir bo'ladigan elementar reaksiyalar yig'indisini ifodalaydi, masalan, $C_2H_6 + Cl_2 \rightarrow C_2H_5Cl + HCl$ reaksiyasida zanjir bo'g'ini quyidagi (a) va (b) elementar reaksiyalardan iborat bo'ladi:



Hosil bo'layotgan zanjirning o'rtacha uzunligi zanjirning hosil bo'lishida paydo bo'lgan har bir faol markazga to'g'ri keladigan to'liq zanjir bo'g'ini bilan o'lchanadi.

Agarda α bilan zanjirning o'rtacha uzunligini, β bilan har bir zanjir bo'lagida zanjirning uzilish ehtimolligini va $\alpha=1-\beta$ bilan zanjirni davom etish ehtimolligini belgilasak,

$$v = \frac{\alpha}{\beta} = \frac{1-\beta}{\beta} = \frac{V_D}{V_V} \quad (VII.59)$$

bo'ladi, bunda V_D va V_V – zanjirni davom etish va uzilish tezliklari. Tarmoqlanmagan zanjirli reaksiyalarning uzluksiz ravishda davom etishi uchun, zanjirning hosil bo'lish tezligi bilan zanjirning uzilish tezliklari teng bo'lishi kerak. Ayni turdagi reaksiyaning tezligi

$$V = n_0 v = \frac{V_D}{\beta} \quad (VII.60)$$

tengligi orqali ifodalanadi. Bunda: n_0 – bir sekundda hosil bo'ladigan zanjirli soni, v – zanjirning uzunligi (bo'g'inlar soni). (VII.60) tengligi qaror topishi uchun reaksiyani boshlanganligiga ma'lum vaqt o'tgan bo'lishi kerak, chunki zanjirning o'sishi uchun ma'lum miqdorda vaqt talab qilinadi.

Tarmoqlanmagan zanjirli reaksiyaning faol markazlar hosil bo'lish miqdorini (n) vaqtga bog'liqlik differensial tenglamasi quyidagi ko'rinishga ega:

$$\frac{dn}{dt} = n_0 - gn \quad (VII.61)$$

bunda g – uzilish reaksiyasining solishtirma tezligi.

Reaksiyaning boshlang'ich holati uchun $n=0$, $t=0$ deb hamda n_0 va g larni ayni sharoitda o'zgarmas kattaliklar deb (VII.61) ni integrallasak,

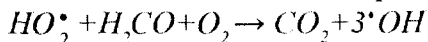
$$n = \frac{n_0}{g} (1 - e^{-gt}) \quad (VII.62)$$

Agar reaksiya tezligi V va faol markazlar hosil bo'lish soni n o'rtasida $V=ln$ tengligi mavjudligini hisobga olsak, reaksiya tezligi-ning vaqtga bog'liqlik tenglamasi quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi

$$V = \frac{I_{\text{max}}}{g} (1 - e^{-gt}) \quad (\text{VII.63})$$

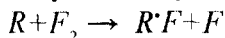
bunda l – reaksiya mahsulotini hosil bo'lishida zanjirni o'sishga olib keluvchi reaksiyaning solishtirma tezligi.

Zanjirli reaksiyalarning yana ham murakkabroq turi, bu tarmoqlangan zanjirli reaksiyalardir. Bunday reaksiyalarga bir vaqtda ikki yoki undan ortiq faol markazlarning hosil bo'lishi bilan boradigan reaksiyalar kiradi. Bu kabi reaksiyalarda faol markazlarning hosil bo'lishi va shu bilan birga, reaksiya tezligining oshishi shiddatli ravishda sodir bo'lib, dastlabki moddalar miqdorini yetarlicha kamayish vaqtigacha tezlik oshadi so'ngra kamayadi. Bu turdagi reaksiyalarga oksidlanish (yonish yoki portlash) bilan boradigan reaksiyalar kiradi. Masalan, yuqori haroratda metanning oksidlanishi natijasida hosil bo'ladigan HO_2^{\bullet} radikali reaksiyaning oraliq mahsuloti – formaldegid bilan ta'sirlashib, uchta $\bullet OH$ radikalini hosil qiladi:



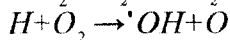
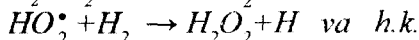
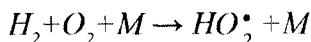
Har bir hosil bo'lgan faol markaz orqali reaksiya davom etishi natijasida tarmoqlangan reaksiya sodir bo'ladi.

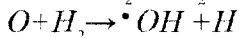
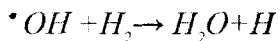
Tarmoqlanish reaksiyalari atom yoki radikallarning hosil bo'lishi bilan boradigan qo'zg'algan molekulalar reaksiyalarida ham boradi, masalan, ftorlash reaksiyasini olaylik:



Bu vaqtda shunday katta miqdorda energiya ajraladiki, bu energiya $R-F$ bog'i energiyasidan katta bo'ladi, natijada, $R^{\bullet}F$ molekulasi monomolekulyar mexanizm bo'yicha R^{\bullet} radikali va F atomiga ajralib, reaksiya tarmoqlarini hosil bo'lishiga olib keladi.

Ba'zi reaksiyalar, masalan, vodorodni oksidlanish reaksiyasida (yuqori bosimda va yuqori haroratda) siyrak tarmoqlangan zanjir reaksiyasi sodir bo'ladi. Bunday reaksiya bosqichlarini quyidagicha tavsiflash mumkin:





Reaksiyada ishtirok etayotgan M ortiqcha energiyani yutuvchi qoʻshimcha zarrachadir, baʼzan uning oʻrnini idish devori egallashi mumkin. Ayni reaksiyalar qatoridagi $H + O_2 \rightarrow \cdot OH + O$ reaksiyasi $H_2 + O_2 + M \rightarrow HO_2 \cdot + M$ reaksiyasiga qaraganda sekinroq borgani sababli zanjirda tarmoqlanish sodir boʻladi. (VII.61) tenglamadagi kabi tarmoqlangan zanjirli reaksiyalar tezligini quyidagicha ifodalash mumkin:

$$\frac{dn}{dt} = n_0 - gn + fn = n_0 - (g - f)n \quad (\text{VII.64})$$

bunda: gn – faol markazlarning soʻnish tezligi, fn – tarmoqlanish natijasida faol markazlarning hosil boʻlish tezligi.

Hisoblashni soddalashtirish maqsadida reaksiyaning boshlangʻich sharoitida $t=0$ da $n=0$ boʻlishini hisobga olgan holda, g va f ni oʻzgarmas kattalik deb hisoblab hamda dastlabki moddalar miqdorining oʻzgarishini inobatga olmagan holda (VII.64) ni integ-rallasak, quyidagi tenglama kelib chiqadi:

$$n = \frac{n_0}{f - g} \left(e^{(f-g)t} - 1 \right) \quad (\text{VII.65})$$

(VII.65) dagi t vaqt oraligʻida faol markazlar sonining oshishi orqali ifodalangan reaksiya tezligi quyidagicha ifodalanadi:

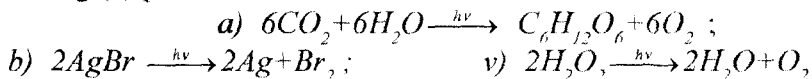
$$V = \frac{l \cdot n_0}{f - g} \left(e^{(f-g)t} - 1 \right) \quad (\text{VII.66})$$

bunda l – zanjir uzayishining solishtirma tezligi.

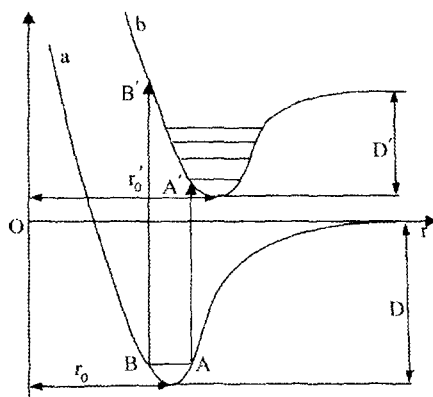
VII.7. Fotokimyoviy reaksiyalar

Nur taʼsirida boradigan reaksiyalarga fotokimyoviy reaksiyalar deb aytiladi. Bunday reaksiyalar gaz, suyuq va qattiq fazalarda sodir boʻlishi mumkin. Bunday reaksiyalarga quyosh nuri taʼsirida boradigan oʻsimliklardagi fotosintez reaksiyalarini, lyuminesensiya hodisasini va turli boʻyoqlar rangini nur taʼsirida oʻzgarishini misol

qilib ko'rsatish mumkin. Bunday reaksiyalar to'liq uzunligi 170 dan 750 nm gacha bo'lgan ko'zga ko'rinuvchi va ultrabinafsha nurlari ta'sirida sodir bo'ladi. Misol sifatida fotosintez reaksiyasini (a), fotografiyadagi kumushni galogenli birikmalarining (b), va peroksidlarning (v) parchalanishini keltirish mumkin:



Reagentlar tomonidan nurning yutilishi natijasidagina fotokimyoviy reaksiya borib, bunda yutilgan energiya kvanti modda molekulasining energiyasini oshiradi va molekula qo'zg'algan holga o'tadi. VII.8-rasmda asosiy (a) va qo'zg'algan (b) holdagi molekular atom yadrolari o'rtasidagi masofa (r) ning potensial energiyaga bog'liqlik egrichiziq-lari berilgan. Odatda, elektron pog'onalarining qo'zg'alishi juda tez sodir bo'ladiki, yadro o'z holatini o'zgartirishga ulgurmaydi. Natijada asosiy holatdagi potensial energiya A nuqtadan qo'zg'algan holdagi potensial energiya egrichizig'ining A' nuqtasiga, xuddi shu kabi B nuqta B' nuqtaga o'tadi. Energiya holatining bunday o'zgarishi molekulani qo'zg'algan holatga o'tishiga olib keladi. Natijada molekulaning mustahkamligi susayadi va dissotsilanish energiyasining kamayishiga olib keladi.



VII.8-rasm. Asosiy (a) va qo'zg'algan (b) holdagi molekular atom yadrolari o'rtasidagi masofaning potensial energiyaga bog'liqligi.

Molekulaning energiyasi B nuqtadagiga qaraganda yuqoriroq boʻlgan B nuqtasiga koʻchganligi sababli molekulaning energiyasi uning dissotsilanishi uchun yetarli boʻladi. Baʼzi hollarda tarqalayotgan energiya kvanti potensial energiyadan kam boʻlsa, molekula tomonidan yutilgan energiya fluorestsensiya yoki fotolyuminestsensiya hodisalariga sarf boʻlib, molekula oʻzining asosiy energetik holatiga qaytishi mumkin. Bunda kimyoviy oʻzgarishlar sodir boʻlmaydi.

Nur taʼsirida boradigan fotokimyoviy reaksiyalar qonuniyatlaridan biri Buge (1729) va Lambert (1760) tomonidan yaratilgan boʻlib, uni *Buge-Lambert qonuni* deb ataladi. Bu qonun muhitning nur yutish qobiliyati energiya oqimiga bogʻliq emasligini koʻrsatadi:

$$-\frac{1}{I} \frac{dI}{dx} = L \quad (\text{VII.67})$$

bunda: I – muhit qatlamiga tushayotgan nur oqimining tezligi ($E \cdot \text{sm}^{-1} \cdot \text{sek}^{-1}$, bunda E – tizimdan tashqari Eynshteyn birligi); dx – bir jinsli nur yutuvchi muhitning cheksiz yupqa qatlami; L – muhitning yutuvchanligi.

1852-yilda Ber tomonidan muhitning yutuvchanligi L bilan shu qatlamdagi tushayotgan nurni yutayotgan molekulalar miqdori (n) oʻrtasidagi oʻzaro bogʻliqlik aniqlandi:

$$L = kn \quad (\text{VII.68})$$

bunda k –yutilishning molekulyar koeffitsiyenti. Agar (VII.67) va (VII.68) dan

$$-\frac{1}{I} \frac{dI}{dx} = kn \quad (\text{VII.69})$$

ekanligini hisobga olgan holda, (VII.69) dagi I ni I dan I_x gacha va x ni 0 dan nur yutuvchi qatlamni umumiy qalinligi l gacha integrallab, bir qator oʻzgartirishlar kiritsak,

$$I_l = I_0 e^{-knl} \quad (\text{VII.70})$$

hosil boʻladi, bunda: I_0 – tushayotgan nurning boshlangʻich tezligi, I_l – l qalinlikdagi qatlamdan oʻtgan nur oqimining tezligi. (VII.70) tenglama Buge-Lambert-Berning birlashgan tenglamasi deyiladi.

Agar shu tenglamaga k ning o'rtacha molyar yutilish koeffitsiyentini qo'ysak, ya'ni $kn = \varepsilon C$ tengligidan foydalansak, Buge-Lambert-Ber tenglamasi quyidagi ko'rinishda yoziladi:

$$I_t = I_0 e^{-\varepsilon C l} \quad (\text{VII.71})$$

bunda: C – nurlanayotgan modda konsentratsiyasi. Odatda, I_t/I_0 nisbati muhitning o'tkazuvchanligi deb, $-\lg(I_t/I_0)$ esa, muhitning yutuvchanligi yoki optik zichlik (D) deb ataladi. (VII.70) va (VII.71) tenglamalarni, asosan, ideal eritmalar uchun qo'llash mumkin.

Fotokimyoviy reaksiyalarning birinchi qonuni Grotgus va Dreperlar tomonidan yaratilgan bo'lib, u quyidagicha ta'riflanadi: faqat muhit tomonidan yutilgan nur undagi sodir bo'ladigan kimyoviy o'zgarishlarga sabab bo'ladi.

Eynshteyn va Shtern tomonidan asoslab berilgan fotokimyoning ikkinchi qonuni *ekivalentlik qonuni* deb ataladi va u quyidagicha ta'riflanadi: birlamchi ta'sirlanishdagi yutilgan nur kvanti bir dona molekulaning o'zgarishiga olib keladi.

Fotokimyoviy jarayonlarni tavsiflashda birlamchi (ϕ_1), ikkilamchi (ϕ_2) va ularga bog'liq bo'lgan umumiy kvant unumi (F) tushunchasidan foydalaniladi. Bular o'rtasidagi bog'liqlik quyidagicha ifodalanadi:

$$F = \phi_1 \cdot \phi_2 \quad (\text{VII.72})$$

Birlamchi kvant unumi ϕ_1 birlamchi ta'sirlanish natijasida qo'zg'algan molekulalar sonining yutilgan kvant soniga nisbati orqali o'lchanadi. Odatda, ϕ_1 ning qiymati birga teng yoki undan kichik bo'lishi mumkin. Ikkilamchi kvant unumi ϕ_2 jarayonda hosil bo'lgan molekulalar soni birlamchi ta'sirlanish natijasida sarflangan molekulalar soniga nisbati bilan o'lchanib, sodir bo'layotgan ikkilamchi reaksiyalar me'yorini ko'rsatadi.

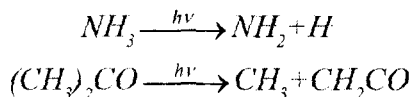
Eynshteyn-Shtarkning ekivalentlik qonuniga ko'ra, bir *mol* modda tomonidan yutilgan energiya quyidagicha ifodalanadi:

$$E_m = N_A h \nu = N_A \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{VII.73})$$

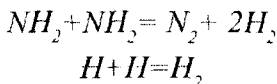
bunda: N_A – Avagadro soni ($6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), h – Plank doimiysi ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$), c – yorug'lik tezligi ($3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), ν – chastota (c^{-1}),

ω – to‘lqin soni (m^{-1}), λ – nurlanish to‘lqin uzunligi (m). Eynshteyn bo‘yicha $E_m = I$ deb qabul qilingan. Lekin turli fizik-kimyoviy jarayonlar tufayli tushayotgan nurning bir qismi kimyoviy reaksiyaga sarf bo‘lmay, balki issiqlik energiyasi sifatida tarqalishi mumkinligi sababli E_m birdan kichik bo‘lishi mumkin.

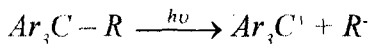
Fotokimyoviy reaksiyalar bir necha turga bo‘linadi. Shulardan biri fotoparchalanish yoki fotodissotsilanish reaksiyalaridir. Bunday reaksiyalarga bob boshida keltirilgan AgBr va H_2O_2 ning nur ta‘sirida parchalanishi reaksiyalarini misol qilib olish mumkin. Bundan tashqari, molekularning parchalanishi natijasida erkin radikallar ham hosil bo‘ladi, masalan:



Bu reaksiyaning birinchi bosqichidir. Reaksiyaning ikkinchi bosqichini nur ta‘sir etmay “qorong‘ida” boradigan qismi tashkil etadi:



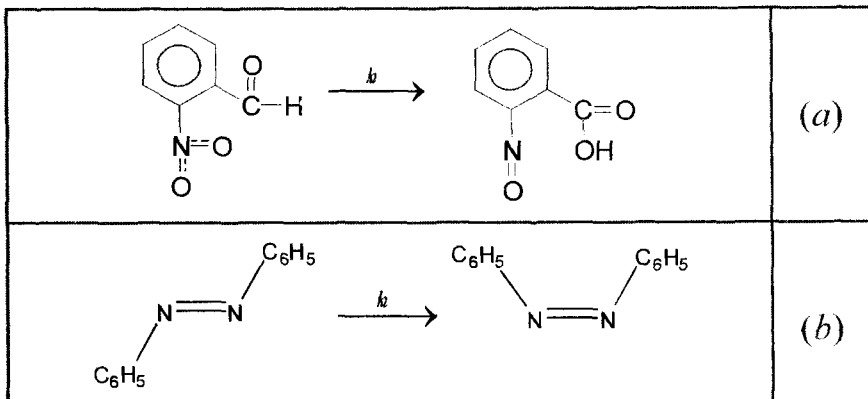
Fotodissotsilanish reaksiyalari natijasida fotoionlanish ham sodir bo‘ladi:



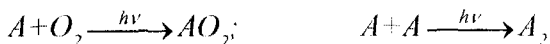
Ba‘zan radikallanish va ionlanish jarayoni bir vaqtda sodir bo‘lishi mumkin. Bunday reaksiyalarni sxematik ravishda quyidagicha ifodalasa bo‘ladi:



Fotokimyoviy reaksiyalarning yana bir turi foto qayta guruhlanish reaksiyalari bo‘lib, bu reaksiyalarga quyidagi *o*-nitrobenzaldegidni *o*-nitrobenzoy kislotasiga tautomerlanish (*a*) va azobenzolni *trans*-ko‘rinishdan *tsis*-ko‘rinishga izomerlanishi (*b*) reaksiyalari misolida ko‘rishimiz mumkin:



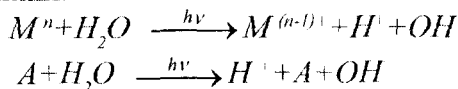
Nur ta'sirida ba'zi moddalarni kislorod ishtirokida oksidlanishi, bir xil molekullarni o'zaro birikib dimerlar hosil qilishi, bo'yoqlarni fotogidrolizlanish reaksiyalari fotobirikish reaksiyalari yoki fotosintez deb aytiladi. Sxematik ravishda ularni quyidagicha ifodalash mumkin:



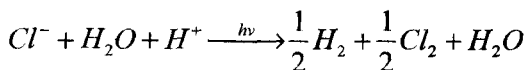
Bularga misol qilib kislorod ishtirokida toluoldan nur ta'sirida perikslarning, benzoy kislotasining hosil bo'lishi kabi reaksiyalarni ko'rsatish mumkin.

Fotokimyoviy reaksiyalarda elektronlarning ko'chishi natijasida fotooksidlanish va fotoqaytarilish reaksiyalari sodir bo'ladi. Fotooksidlanish reaksiyalarida organik yoki anorganik moddalar molekullari va ionlari ishtirok etadi. Masalan, fotosintez reaksiyasida suv birlamchi fotooksidlanishga uchraydi va qorong'ida sodir bo'ladigan ikkilamchi reaksiya CO gazini uglevodorodlargacha qaytarilishga sabab bo'ladi.

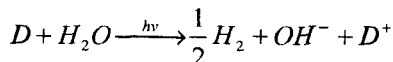
Fotooksidlanish reaksiyalariga quyidagi sxema bo'yicha gidratlangan komplekslarning parchalanishi va suvni eritmalarda oksidlanishini keltirish mumkin:



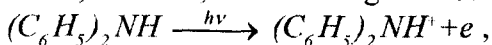
bunda A – elektronlar akseptori. Suvdan tashqari fotooksidlanish reaksiyalarida Cl^- , OH^- , SO_3^{2-} , Fe^{2+} va boshqa ionlar ham ishtirok etishi mumkin, masalan,



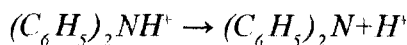
Yuqorida keltirilgan reaksiyalardan farqli ravishda elektronodonorlar ishtirokida suv molekulasini qaytarilishi ham kuzatiladi:



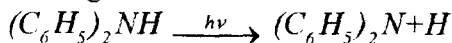
Birgina fotokimyoviy reaksiyada oksidlanish hamda qaytarilish sodir bo'lishi mumkin, masalan, difenilaminga nur ta'sirini olaylik:



ya'ni reaksiya natijasida elektron ajralib chiqib, ortiqcha zaryadli beqaror molekula va undan proton hosil bo'lib neytral molekula o'tadi:

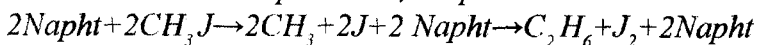
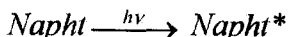


Yuqoridagi reaksiyalarni umumlashgan holda yozilsa, neytral vodorod atomi hosil bo'lganini ko'ramiz:

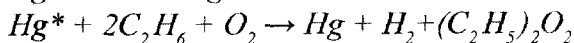
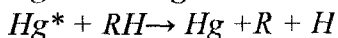
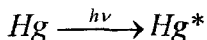


Bu reaksiya fotoqaytarilish reaksiyasiga kiradi.

Ba'zi moddalarning fotokimyoviy reaksiyaga kirishishi uchun berilayotgan nur miqdori yetarli darajada bo'lsada, reaksiya bormaydi. Shu kabi reaksiyani amalga oshirish uchun berilayotgan nur ta'sirida faol markazlar hosil qila oladigan qo'shimcha moddalardan foydalaniladi. Bu kabi reaksiyalar *fotosensibillanish reaksiyalari* deb ataladi. Fotosensibillanish reaksiyalariga misol sifatida metil yodidni benzolli eritmada naftalin ishtirokidagi dissotsilanish reaksiyasini keltirish mumkin:



Faol markaz hosil qiluvchi sifatida metallar yoki biror inert jism ishtirok etishi mumkin. Masalan, simob ishtirokida uglevodorodlarning oksidlanishini yozamiz:



Yuqorida ko'rib o'tilgan fotokimyoviy reaksiyalarning deyarli barchasi fotosensibillanish reaksiyalarida sodir bo'lishi mumkin.

Fotokimyoviy reaksiyalarga haroratning ta'siri turli reaksiyalarda o'ziga xos bo'lib, bir xil qonuniyatga bo'ysunmaydi. Buning asosiy sababi fotokimyoviy reaksiya tezligi yutilayotgan kvant miqdoridan bog'liq bo'lib, haroratning ta'siri ahamiyatga ega bo'lmaydi. Ba'zi reaksiyalarda haroratning oshishi qaytar reaksiya tezligini oshirib, fotokimyoviy reaksiya unumining pasayishiga olib keladi.

Bob yuzasidan savol va topshiriqlar

1. Reaksiyaning tartibi deb qanday kattalikka aytiladi va u qanday qiymatga 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 va differensial usullari bor?
5. lgK ning T^{-1} ga bog'liqlik chizmasi qanday ko'rinishga ega?
6. Tezlik doimiysining o'lchami qanday va u qanday kattaliklarga bog'liq?
7. Birinchi tartibli reaksiyaning tezlik doimiysi tenglamasini yozing.
8. Birinchi va ikkinchi tartibli reaksiyalar o'lchamlarini ko'rsating.
9. Kimyoviy reaksiyaning tezlik doimiysiga quyidagi omillarning qaysilari ta'sir etadi: reaksiyaning tabiati, moddalar konsentratsiyasi, katalizator ishtiroki, eritmaning tabiati, bosim va harorat.
10. Harorat 235 dan 305K gacha ko'tarilsa, reaksiya tezligi ikki marta ortadigan reaksiyaning faollanish energiyasini hisoblang.

11. Reaksiya tezligi logarifmining teskari harorat bilan bog'liqlik grafigi qanday ko'rinishga ega bo'ladi?
12. 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.
13. Birinchi reaksiyaning faollanish energiyasi ikkinchi reaksiyanikidan katta. T_1 haroratda bu reaksiyalarning tezlik doimiylari teng. Agar $T_2 > T_1$ bo'lsa, T_2 haroratda reaksiyalarning tezlik doimiy-si nisbati qanday bo'ladi?
14. Faollanish energiyasini hisoblash uchun qanday tajribaviy qiymatlar kerak?
15. Zanjirli reaksiyalarning turlari, tezligi va tezlik tenglamasi.
16. Tarmoqlangan zanjirli reaksiyalar va ularda faol markazning hosil bo'lish miqdori nimaga bog'liq?
17. Fotokimyoviy reaksiyalarda muhit qatlamiga tushayotgan nur tezligining reaksiya unumiga bog'liqligi.
18. Foto qayta guruhlanish reaksiyalari. Fotosensibillanish reaksiyalari.
19. Parallel va konsekutiv reaksiyalar.
20. Faollashgan komplekslar nazariyasi.
21. O'tar holat nazariyasi.
22. Reaksiyalarning absolyut tezliklari nazariyasi.
23. Reaksiyalarning psevdomolekulyarligi va psevdotartibi tushunchalari.
24. Kimyoviy reaksiyalarning kinetik tenglamalari.
25. Geterogen sistemalardagi reaksiyalar kinetikasining o'ziga hos to-monlari qanday?
26. Kimyoviy reaksiyaning limitlovchi bosqichi tushunchasi.
27. Geterogen jarayonlarning diffuzion mexanizmi.
28. Kinetik sohada boruvchi reaksiyalar.

VIII BOB. KATALIZ

VIII. 1. Kataliz to'g'risida umumiy tushunchalar

“Kataliz” atamasi fanga 1836-yilda Berselius tomonidan kiritilgan. Turli moddalar ta'sirida reaksiya tezligini oshirishni kataliz deb atashdi. Katalitik reaksiyalar tabiatda juda ko'p tarqalgan bo'lib, kimyoviy texnologiyada va hayotda katta ahamiyatga ega. Buni biokimyoviy jarayonlarning tezligini biologik katalizatorlar – fermentlar boshqarishini misol sifatida keltirishimiz mumkin. Ko'p kimyoviy ishlab chiqarishlarda ham katalitik jarayonlardan foydalaniladi. Avval oddiy deb hisoblangan ko'pgina reaksiyalar aslida ta'sirlashayotgan moddalarning tarkibida bo'lgan katalizatorlarning kam miqdori bilan tezlashtiriladi. Bazan 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 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 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 o'zgarmaydi. Demak katalizator to'g'ri va teskari reaksiyalarni bir xil tezlashtiradi.

Ularning yana bir o'ziga xosligi ularning tanlovchanligi bilan bog'liq. Universal katalizatorlar mavjud emas, har bir reaksiya

uchun o'zining maxsus katalizatori kerak bo'ladi. 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 katalizatorni tanlash ko'p vaqtni talab qiladi. Masalan, ammiak sintezi uchun katalizator sifatida 20 mingdan ko'proq moddalar sinab ko'rilgan va tanlangan temir eng samarali katalizator ekanligini hozir ham ta'kidlab bo'lmaydi. Aksincha, texnikada ishlatilayotgan katalizatorlar mukammallikdan juda uzoqdir. Sintetik katalizatorlar bilan fermentlarning katalitik xossalarini solishtirishning o'zigina shunday xulosaga olib keladi.

Sun'iy tayyorlangan katalizatorlarning faolligi yetarli darajada bo'lmaganligi sababli, ko'p reaksiyalarni yuqori haroratda olib borishga to'g'ri keladi. Bu esa texnologik jarayonlarni qiyinlashtiradi va ishlab chiqarish xarajatlarini ko'paytiradi. Termodinamik hisobdan ma'lumki ammiakni sintez qilish xona haroratida borishi mumkin. Ammo ushbu reaksiyani quyi haroratda yetarli darajada tezlashtiruvchi katalizator hozirgacha topilmagan. Shu sababli ammiak 500 °C da sintez qilinadi, lekin ushbu haroratda ammiakning ko'p qismi parchalanadi ham. Ammiakning unumini oshirish uchun jarayonni yuzlab atmosfera bosimda 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 katalizatorni tanlash usullarini ishlab chiqishdan iborat. 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 tezli-

gining katalizator konsentratsiyasiga proporsionalligidadir. Demak katalizator reaksiyada bevosita ishtirok etadi, deb taxmin qilish mumkin. Lekin boshqa tomondan reaksiya tugagandan so'ng katalizator kimyoviy o'zgarmaydi. O'tar birikmalar 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. Bu nazariya asosiy tajribaviy dalillarni tushuntiradi, ya'ni katalizatorning tanlab ta'sir qilishini hamda reaksiya tezligining katalizator konsentratsiyasiga proporsionalligini tasdiqlaydi.

Ammo gomogen kataliz mexanizmi doimo oraliq birikmalar hosil bo'lishi bilan bog'lanmagan. Masalan, zanjirli reaksiyalarda katalizatorning roli zanjirning o'sishiga ta'sir qilish bilan bog'liq. Bunda zanjirning uzunligi ortadi, bu esa jarayonning tezlashishiga olib keladi.

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

Oksidlanish-qaytarilish kataliziga elektron juftlarning uzilishi va elektronlarning bir molekuladan boshqasiga o'tishi (gomolitik) kuzatiladigan jarayonlar kiritiladi. Bunday reaksiyalar eritmalarda ko'pincha turli ionlar bilan tezlashtiriladi. Ionlarning katalitik ta'siri ularning strukturasi bog'liq. Ionning tarkibi qanchalik murakkab bo'lsa, bir xil sharoitlarda uning katalitik ta'siri shunchalik yuqori bo'ladi. Murakkab zarrachalarda erkinlik darajalari soni katta bo'lganligi sababli, ular reaksiyaning elementar akti davomida ajralayotgan energiyani o'ziga yig'ib olishi mumkin. Ushbu energiya keyinchalik ta'sirlashayotgan moddalarni faollashtirish uchun ishlatiladi. Bunday jarayonni katalizator yordamida energiyani rekupe-

ratsiyalash 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'lishiga bog'liq bo'lib, keyinchalik u mahsulotga aylanadi, ferment esa o'zgar olmaydi. Fermentlarda oqsildan iborat tashuvchining borligi fermentativ katalizning o'ziga xosliklarini keltirib chiqaradi. Ulardan eng ahamiyatlisi fermentlarning katalitik ta'siri haroratning va muhit kislotaliligining kichik oralig'idagina namoyon bo'lishidadir. Fermentlarning eng yuqori faolligi 40–50°C oralig'ida yotadi. 40°C dan pastda fermentlarning faolligi keskin kamayadi, 0°C ga yaqin haroratda fermentativ jarayonlar deyarli to'xtaydi. Fermentlar faolligining xuddi shunday keskin kamayishi 50°C dan yuqorida ham kuzatiladi. Buning sababi harorat optimal sharoitlardan chetlashganda oqsildan iborat tashuvchi strukturasi o'zgarishidir. Har bir ferment eritma pH ning ma'lum oralig'ida yuqori faollikni namoyon qiladi. Fermentlarning faolligi reaksiyon aralashmada begona qo'shimchalarning mavjudligiga ham bog'liq bo'ladi.

Kataliz jarayoni tabiatda, ya'ni biokimyoviy reaksiyalarda, texnologik jarayonlarda va kimyoviy izlanishlarda juda muhim 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 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'lishiga bog'liq.

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

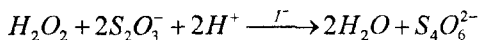


Shu reaksiya katalizator ishtirokida quyidagicha amalga oshadi:

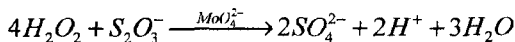


bunda K – katalizator. (b) va (d) reaksiyalarning tezligi (a) reaksiyasining tezligidan katta bo‘ladi. Bu farq, asosan, ishtirok etayotgan katalizatorning faolligiga bog‘liq.

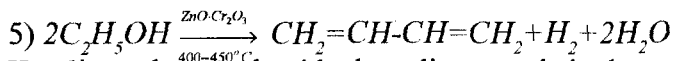
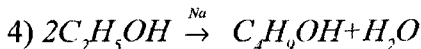
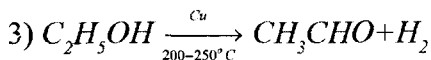
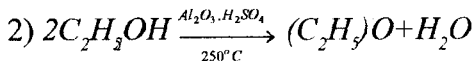
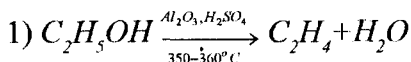
Katalizatorlarda tanlovchanlik (selektivlik) mavjud bo‘lib, biror reaksiyani tezlatgan katalizator boshqa reaksiyaga ta’sir etmasligi mumkin yoki tezligi past bo‘ladi. Agarda biror reaksiyaning tezligiga bir necha katalizator ta’sir eta olsa, bu ta’sirlanish turli usulda bo‘lishi mumkin. Masalan, tiosulfatning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



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



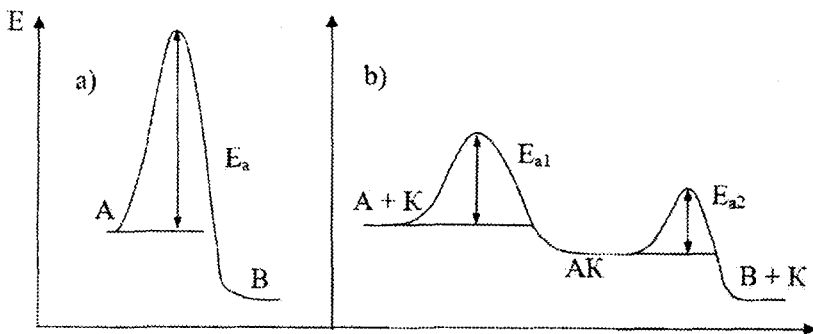
Reaksiya sharoiti va katalizator turini o‘zgartirish orqali etil spirtidan turli mahsulotlar olish mumkin:



Katalizatorlar yordamida boradigan reaksiyalar tezliklarining oshishi asosan, reaksiya uchun olingan moddalar faollanish energiyalarining kamayishiga 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 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 VIII.1-rasmda ko‘rsatilgan.



VIII.1-rasm. Kimyoviy reaksiyaning energetik diagrammasi:
a) katalizator ishtirokisiz; b) katalizator ishtirokida.

Rasmdan ko‘rinib turibdiki, katalizatorsiz sodir bo‘layotgan $A \rightarrow B$ reaksiyaning faollanish energiyasi E (a) katalizator ishtirokida borayotgan $A + K \rightarrow AK$ (K –katalizator) va $AK \rightarrow B + K$ reaksiyalarining faollanish energiyalari E_1 va E_2 (b) ning yig‘indisidan katta ($E > E_1 + E_2$) bo‘lganligi uchun (a) reaksiyaga qaraganda (b) reaksiyaning tezligi yuqori bo‘ladi. Agar katalizator ishtirokidagi reaksiya uchun $E_1 = E_2$ deb qaralsa, $\frac{1}{2}E = E_1 = E_2$ ekanligini ko‘rish mumkin. (a) reaksiyada uchun reaksiyaning tezlik doimiysi

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

tenglamasi orqali ifodalanishini hisobga olsak

$$k_1 = k_2 = A_1 e^{-E_1/RT} \quad (\text{VIII.2})$$

tengligi hosil bo‘ladi.

(a) va (b) reaksiyalari sodir bo‘lganda, entropiya o‘zgarishi katta bo‘lmaganligi sababli $A \approx A_1$ deb qarab, (VIII.1) va (VIII.2) dan

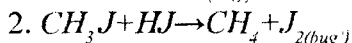
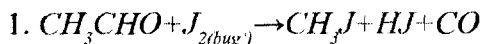
$$\frac{k_1}{k} = e^{\frac{E}{2RT}} \quad (\text{VIII.3})$$

nisbatni olish mumkin. (VIII.3) tenglama katalizator ishtirokida reaksiya tezligi qanchaga oshayotganini ko'rsatadi. (VIII.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 yuqori bo'ladi.

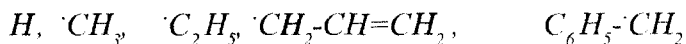
Katalizatorlar ishtirokidagi reaksiyalar asosan uch turga bo'linadi: gomogen, geterogen va fermentativ katalizlar.

VIII.2. Gomogen kataliz

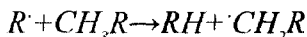
Reaksiyada ishtirok etayotgan moddalar va katalizator bir fazada bo'lsa *gomogen kataliz* deb ataladi. Gomogen kataliz ham VIII.1-rasmda ko'rsatilganidek bir necha bosqichlarda borib, reaksiyaning tezligi faollanish energiyasining o'zgarishiga bog'liq. Masalan, katalizator ishtirokisiz atsetaldegid parchalanishining ($\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$) faollanish energiyasi 191 kJ/mol ga teng, shu reaksiyani yod bug'i ishtirokida olib borilsa, bu qiymat 136,0 kJ/mol ga teng bo'lib, reaksiya quyidagi bosqichlarda sodir bo'ladi:



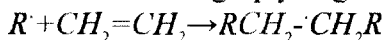
Gomogen katalizning asosiy tomonlaridan biri shundan iborotki, reaksiya davomida karboanion, karbokation va turli radikallar ko'rinishidagi reaksiyaga kirishish qobiliyati kuchli beqaror oraliq moddalar hosil bo'ladi. Bu kabi faol zarrachalardan biri erkin radikallar va atomlardir. Erkin radikallar va atomlar juftlashmagan elektron tutgan ko'p atomli neytral zarrachalardan iborat bo'lib, katalitik reaksiyalar davomida oraliq zarrachalar sifatida hosil bo'ladi, masalan:



Bu kabi zarrachalarning muhim xususiyatlaridan biri ularning kimyoviy faolligi bo'lib, bu nisbiy kattalik zarrachalar o'rtasida va radikallar ishtirokida sodir bo'layotgan reaksiyalar tezlik doimiy-larining o'zaro nisbatlari orqali kimyoviy faollik o'lchanadi. Erkin radikallarning kimyoviy faolligi bir qancha omillarga bog'liq. Ulardan biri reaksiyada ishtirok etayotgan radikal turiga bog'liqligidir, masalan:

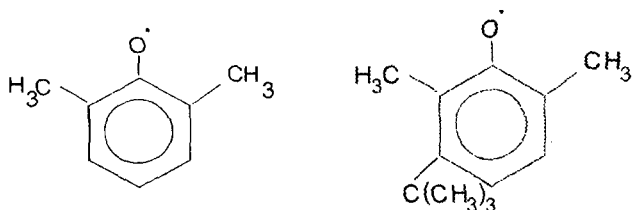


reaksiyasi uchun C_2H_5 (etil), CCl_3 (trixlorometil) va CH_3 (metil) radikallarining faolligi gaz fazada $400^\circ K$ da 1: 320: 720 nisbatida bo'ladi. Shu radikallarni etilen ishtirokidagi quyidagi reaksiyasi uchun



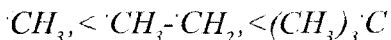
yuqoridagi nisbat 1:2:2 ekanligi ma'lum bo'lgan. Demak, faollikning o'zgarishi reaksiya uchun olingan moddaga ham bog'liq bo'ladi.

Erkin radikallarning faolligini o'zgarishiga sababchi omillardan yana biri reaksiyon markaz yaqinida hajmi katta o'rinbosarlarning borligidir, masalan, 2,6-dimetilfenoksilinning tetraallilgidroksididan vodorod atomini tortib olish reaksiyasi tezlik doimiysi suyuq fazada $1,7 \cdot 10^3$ l/mol·sek ga teng, 2,4,6-uchuchlamchibutilfenoksil esa shu reaksiyada $1 \cdot 10^1$ l/mol·sek ga teng tezlik doimiysi bilan reaksiyaga kirishadi, ya'ni ikkita uchlamchi butil guruhi radikalning faolligini ikki marta kamaytiradi:



Radikallarning faolligiga erkin valentlik (juftlashmagan elektronlar)ka ega atom bilan bog'langan o'rinbosarlar borligi ham katta ta'sir etadi. Masalan, $C-H$ bog'idan vodorod atomini tortib olish

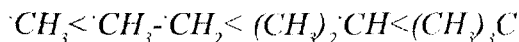
bo'yicha alkil radikallarini quyidagi qator ko'rinishida joylashtirish mumkin:



Ta'kidlangandek, juftlashmagan elektronning vinil guruhi yoki benzol halqasi bilan delokallanishi radikalning kimyoviy faolligi pasayishiga olib keladi.

Karbokationlar va kation-radikallar faol zarrachalarning ikkinchi turiga kiradi. Bu kabi zarrachalarni uglerod atomida musbat zaryadli karbokation-ionlar tashkil etib, ularning hosil bo'lishi qanchalik oson bo'lsa, turg'unligi shunchalik katta bo'ladi, ammo faolligi shunchalik kam bo'ladi. Karbokationlarning barqororligi quyidagi qonuniyatga to'g'ri keladi:

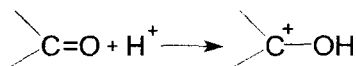
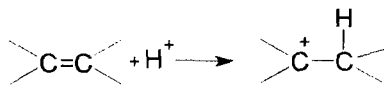
a) Tarkibidagi vodorodni – CH_3 yoki boshqa guruhga almashtirilishi:



b) Tarkibida taqsimlanmagan elektron juftli geteroatom tutgan va II- elektronli guruhlar kiritilishi:

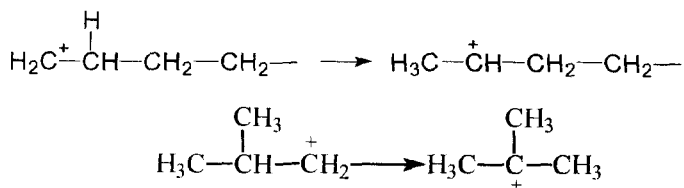


Bulardan tashqari, karbokationning barqororligi taqsimlanmagan p -elektronlar jufti yoki qo'shbog' hamda benzol halqasining π -elektronlari bilan ta'sirlanishi natijasida zaryadning delokallashishiga ham bog'liq. Bunday zarrachalar turli geterolitik reaksiyalarda faol oraliq zarracha sifatida hosil bo'ladi. Masalan, karbokation protonni (H^+) qo'shbog'ga birikishidan hosil bo'lishi mumkin:

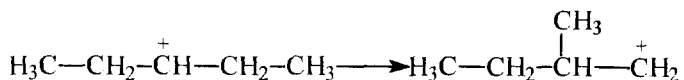


Karbokationlarni radikallardan kimyoviy xossalari jihatidan asosiy farqi ularni tezlik bilan izomerlanish xususiyatiga egaligidadir. Izomerlanish jarayoni ham gidrid ionining hamda karbokationning ko'chishi hisobiga sodir bo'ladi.

Gidrid-ionining ko‘chishini quyidagicha yozish mumkin:

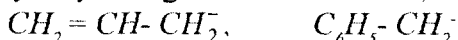


Metil anionining ko‘chib o‘tishi karbokation uglerod zanjirining izomerlanishiga olib keladi:

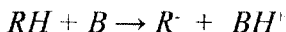


Kation radikalalar juftlashmagan elektronga va musbat zaryadga ega bo‘ladi. Bunday zarrachalar molekullardan elektron tortib olish va radikalga proton biriktirish orqali hosil bo‘ladi.

Faol zarrachalarning yana bir turi karboanionlar va anion radikalardir. Karboanionlar o‘zida bo‘linmagan elektron juftiga ega uglerod atomli manfiy zaryadlangan ionlardan iborat, masalan,



Karboanionlar organik molekullarga kuchli asos ta‘sir ettirish orqali olinadi:

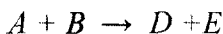


Bu kabi ionlar metallorganik birikmalar orqali ham olinadi:



Anion radikal manfiy zaryadli juftlashmagan elektronga ega zarracha bo‘lib, anionga elektron birikishi natijasida hosil bo‘ladi.

Reaksiya uchun olingan moddalarni katalizator bilan o‘zaro ta‘sirlashishi birgalikda yoki alohida bo‘lishi mumkin. Birgalikdagi mexanizm bo‘yicha faol kompleksga katalizator bilan birga o‘zaro ta‘sirlashayotgan barcha moddalar kiradi. Masalan, quyidagi elementar reaksiyani olaylik:



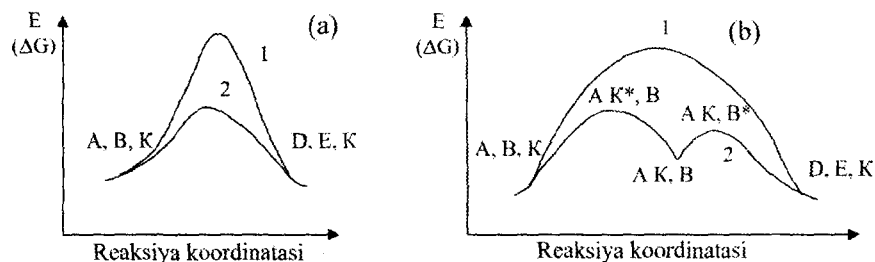
Agar reaksiya katalizatorsiz olib borilsa, AB kompleks hosil bo‘lib reaksiya



sxemasi bo'yicha sodir bo'ladi. Shu reaksiya katalizator ishtirokida ABK faol kompleksni hosil bo'lishi bilan boradi:



ABK' faol kompleksining hosil bo'lishi bilan boradigan reaksiya tezligining oshishi (VIII.2-rasm) faollanish energiyasining kamayishi bilan bog'liq.



VIII.2-rasm. **Oraliq faol kompleks hosil bo'lish bilan sodir bo'ladigan reaksiyaning faollanish energiyasiga katalizator ta'siri:** a) birgalikdagi va b) alohida boradigan mexanizm; 1) katalizatorsiz; 2) katalizator ishtirokida.

Reaksiyada qatnashayotgan moddalar soni ikki va undan ortiq bo'lsa, birgalikdagi faol kompleksning hosil bo'lish ehtimolligi kam bo'lganligi sababli, ko'pchilik katalitik reaksiyalar alohida mexanizm bilan faol kompleks hosil bo'lish orqali sodir bo'ladi:



VIII.2,b-rasmda ko'rsatilganidek, energetik diagramma har bir faol kompleksga (AK' va AKB') va hosil bo'layotgan oraliq mahsulotlarga (AK) tegishli maksimum va minimumlardan iborat.

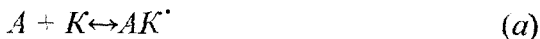
Gomogen kataliz reaksiyalari, yuqoridagilardan kelib chiqqan holda bir necha turga bo'linishi mumkin: bir modda ishtirokidagi reaksiya:



bunda: A – reagent; P – reaksiya mahsuloti. Bu tur bo'yicha

$A+K \rightarrow AK^*$ tenglamasiga asosan oraliq faol kompleks hosil bo'lib, so'ngra $AK \rightarrow P+K$ tenglamasi bo'yicha katalizator ajralib chiqadi.

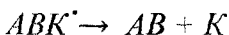
Agarda reaksiyada ikki modda qatnashsa ($A+B \rightarrow P$), avval reagentlardan biri katalizator bilan ta'sirlanib, oraliq mahsulot hosil qiladi:



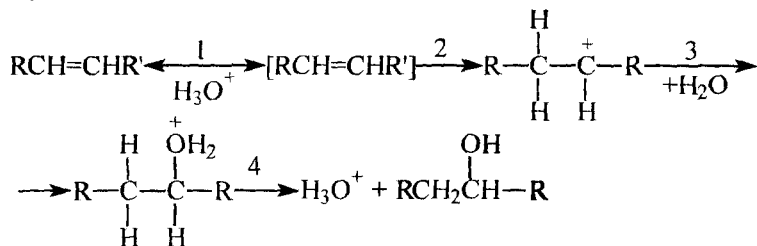
So'ngra, hosil bo'lgan mahsulot (AK) ikkinchi reagent bilan ta'sirlashib, yangi faol kompleks hosil qiladi:



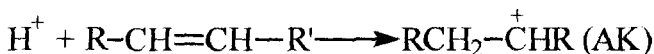
Keyingi bosqichda reaksiya mahsuloti bilan katalizator ajralib chiqadi:



(a) va (b) da ko'rsatilganidek, faol komplekslarning hosil bo'lishi qaytar jarayon bo'lib, shu jarayonning tezlik doimiysiga bog'liq bo'ladi. Berilgan reaksiya turlariga misol sifatida olefinlarni katalizator sifatida mineral kislotalar (H_3O^+) ishtirokidagi gidratlanish reaksiyasini keltirish mumkin:

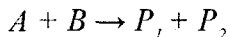


Ushbu jarayonning 1 va 2-bosqichlarida olefin molekulasidagi $C=C$ bog'i oraliq π -kompleks hosil qilib protonlanadi va oraliq birikma hosil qiladi. Ixchamlantirilgan holda bu sxemani quyidagicha yozish mumkin:

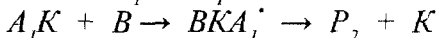
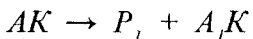
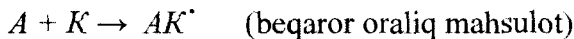


3-bosqichda hosil bo'lgan modda suv molekulasini bilan qayta birikib $AK+B \rightarrow ABK^*$ ni beradi. 4-bosqichda proton H_3O^+ ko'rinishida ajralib chiqib reaksiya mahsuloti hosil bo'ladi.

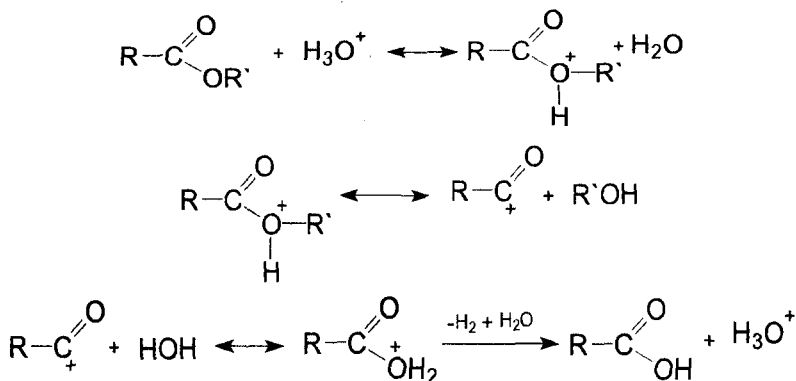
Agarda ikki modda o'rtasidagi reaksiya davomida ikkita mahsulot



hosil bo'lsa, katalizatorning ta'sirini sxematik ravishda quyidagicha ko'rsatish mumkin:



Bu kabi reaksiyalarga murakkab efirlarni H_3O^+ ishtirokidagi reaksiyasini misol sifatida keltirish mumkin:



Yuqoridagilardan shuni hulosa qilish mumkin: gomogen kataliz bo'yicha boradigan reaksiyalarda katalizator reagent bilan faol kompleks AK^+ yoki AKB^+ va oraliq mahsulot AK hosil qilish orqali sodir bo'lar ekan. Shu kabi reaksiyalar bosqichlarining tezliklari quyidagi omillarga bog'liq:

1) oraliq birikma (yoki AK^+ turidagi kompleks) hosil bo'lishida reagent molekulasidagi elektron bulutlarni qayta taqsimlanishi, masalan, protonni (H^+ yoki H_3O^+) reagent molekulasiga birikishi molekula elektrofilligini oshiradi. Bu esa reagentni kuchsiz nukleofil reagent bilan birikish qobiliyatini kuchaytiradi;

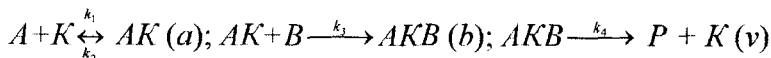
2) agarda AKB kompleks hosil bo'lishida ikkala reagent ham qatnasha (alohida mexanizm bo'yicha), katalizator ularni fazoviy yaqinlashishini ta'minlaydi;

3) katalizator reagent kompleksining hosil bo'lishida sinxron parchalanishga va yangi bog'larning hosil bo'lishiga sababchi bo'lib reagentlardan reaksiya mahsulotining hosil bo'lishiga olib keladi.

VIII.3. Gomogen kataliz kinetikasi

Gomogen katalizning kinetik tenglamasi "Kimyoviy kinetika" bobida ko'rib chiqqan usullar kabi keltirib chiqariladi. Lekin nokatalitik reaksiyalardan farqli ravishda, katalitik reaksiyalarda ba'zi reagentlarning miqdori kinetik tenglamada ishtirok etmasligi mumkin. Kinetik tenglamaga reaksiyada ishtirok etayotgan katalizator miqdori ham ba'zan kiritiladi.

Agarda katalitik reaksiya $A+B \rightarrow P$ sxemasi bo'yicha borayotgan bo'lsa, har bir reaksiya bosqichlarini



ko'rinishda yozish mumkin. Bu yerda: k_1 va k_2 oraliq birikma (AK) ning hosil bo'lishi va boshlang'ich reagentlarga parchalanish tezlik doimiylari; k_3 - AKB kompleksining hosil bo'lish tezlik doimiysi; k_4 - reaksiya mahsuloti (P) ning tezlik doimiysi. Bunda umumiy reaksiyaning tezligi sifatida AKB kompleksining reaksiya mahsuloti va katalizatorga ajralishning eng sekin boradigan bosqichi olinadi, ya'ni:

$$V = k_4 C_{AKB} \quad (\text{VIII.1})$$

O'zgarmas miqdor tamoyiliga ko'ra, (b) va (v) reaksiyalari tezliklaridan kelib chiqqan holda S_{AKB} ning vaqt birligi ichida o'zgarishini quyidagicha ifodalash mumkin:

$$\frac{dC_{AKB}}{dt} = V_3 - V_4 = k_3 C_{AK} C_B - k_4 C_{AKB} = 0 \quad (\text{VIII.2})$$

(VIII.2) dan $k_3 C_{AK} C_B = k_4 C_{AKB}$ ekanligidan

$$C_{AKB} = \frac{k_3 C_{AK} C_B}{k_4} \quad (\text{VIII.3})$$

kelib chiqadi. Qaytadan o'zgarish miqdori tamoyilini AK oraliq kompleks uchun qo'llasak,

$$\frac{dC_{AK}}{dt} = V_1 - V_2 - V_3 = 0 \quad (\text{VIII.4})$$

ekanligini ko'ramiz.

(VIII.4) dagi tezliklar o'rniga ularning qiymatlarini qo'ysak,

$$\frac{dC_{AK}}{dt} = R_1 C_A C_K - R_2 C_{AK} - R_3 C_{AK} C_B = 0 \quad (\text{VIII.5})$$

ekanligi va bundan

$$C_{AK} (k_2 + k_3 C_B) = k_1 C_A C_K \quad (\text{VIII.6})$$

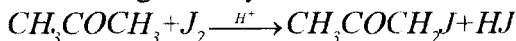
tengligini yozish mumkinligi uchun AK kompleksining miqdorini topish mumkin:

$$C_{AK} = \frac{k_1 C_A C_K}{k_2 + k_3 C_B} \quad (\text{VIII.7})$$

(VIII.7) ni (VIII.3) ga va chiqqan natijani (VIII.1) ga qo'ysak, gomon katalitik reaksiya tezligi tenglamasi hosil bo'ladi:

$$\frac{dC_{AK}}{dt} = \frac{k_1 k_2 C_A C_B C_K}{k_2 + k_3 C_B} \quad (\text{VIII.8})$$

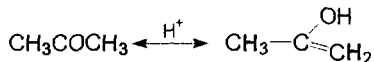
Yuqorida keltirilganlarga misol sifatida atsetonni yod bilan vodorod ioni ishtirokidagi reaksiyasini keltirish mumkin:



Reaksiyaning tezligi atseton va vodorod ionining miqdoriga bog'liq bo'lib, yodning miqdoriga bog'liq bo'lmaydi:

$$\frac{d[CH_3COCH_3]}{dt} = k[CH_3COCH_3][H^+]$$

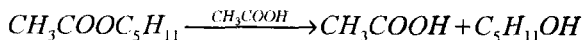
Buning sababi reaksiyaning umumiy tezligini ifodalovchi atseton va vodorod ioni ishtirokida qaytar ravishda sodir bo'ladigan ketonning yenollanish reaksiyasidir:



Navbatdagi bosqichda yenolning yod bilan birikishi va katalizator – vodorod ionining ajralib chiqishi juda tez sodir bo'ladi:



Ba'zi katalitik reaksiyalarda katalizator vazifasini reaksiya mahsuloti bajarishi mumkin, masalan, uchlamchi amilasetatni gidrolizi reaksiyasida hosil bo'layotgan sirka kislotasi katalizator vazifasini bajaradi:



Bu kabi reaksiyalar *avtokatalitik reaksiyalar* deb ataladi. Bunday reaksiyalar ikkinchi tartibli reaksiyaga kiradi, uning kinetik tenglamasi quyidagicha ifodalanadi:

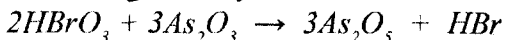
$$\frac{dx}{dt} = k(x + x_0)(1 - x) \quad (\text{VIII.9})$$

bunda: x – parchalangan amilasetatning nisbiy miqdori; x_0 – sirka kislotaning boshlang'ich nisbiy miqdori.

(VII.70) ni nitegrallasak va $t = 0$ da $x = 0$ ekanligini hisobga olib, integrallash doimiysi o'zgarmas kattalik ekanligini bilgan holda, quyidagini hosil qilamiz:

$$kt = \frac{1}{1 + x_0} \ln \frac{x + x_0}{(1 - x)x} \quad (\text{VIII.10})$$

Birinchi tartibli avtokatalitik reaksiyalarga bromat kislotasi va arsentium oksidi o'rtasidagi reaksiya misol bo'ladi:



Bu reaksiyaning umumiy tezligi eng sekin boradigan bromat va bromid kislotalarining o'zaro ta'sirlanishiga bog'liq bo'lib, reaksiya tezligi quyidagicha ifodalanadi:

$$\frac{dx}{dt} = kx(1 - x) \quad (\text{VIII.11})$$

(VII.72) integrallansa

$$kt = \ln \frac{x}{1 - x} - \text{const} \quad (\text{VIII.12})$$

hosil bo'ladi. (VII.73) tenglamadagi integrallash doimiysini reaksiyaning yarim yemirilish davridan foydalanilgan holda, aniqlash mumkin:

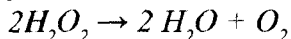
$$\ln \frac{x}{1-x} = k(t - \tau) \quad (\text{VIII.13})$$

bunda τ – reaksiyaning yarim yemirilish davri.

VIII.4. Gomogen katalitik reaksiyalarning turlari

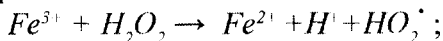
Gomogen katalitik reaksiyalarda qo‘llaniladigan katalizatorlar, reagentlar bilan ta’sirlashish mexanizmlariga va katalizatorga bog‘liq ravishda, bir necha turga bo‘linadi.

Oksidlanish-qaytarilish katalitik reaksiyalarida katalizator sifatida tuz holdagi o‘zgaruvchan valentli metallarning oddiy va murakkab ionlaridan foydalaniladi. Bu kabi reaksiyalarga vodorod peroksidni Fe^{3+} ioni ishtirokida parchalash misol bo‘ladi. Bu reaksiya katalizator ishtirokisiz juda sekin boradi:

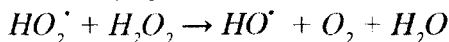
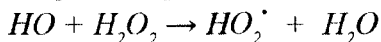
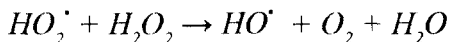


Fe^{3+} ionlari ishtirokida reaksiya keskin tezlashadi. Buning sababi quyidagilardan iborat:

a) katalizatorning oksidlangan ko‘rinishi Fe^{3+} qaytaruvchi H_2O_2 molekullari bilan ta’sirlashib, qaytarilgan Fe^{2+} ionlarini hosil qiladi, H_2O_2 molekullari esa oksidlangan ko‘rinishga o‘tadi va HO_2 radikalini hosil qiladi:

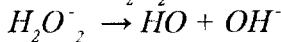


b) HO_2^{\cdot} radikalari H_2O_2 molekullarini quyidagicha parchalanishiga olib keladi:



Bu sikl zanjirning uzilishigacha davom etadi;

v) katalizator Fe^{3+} ning regenerasiyasi qaytarilgan Fe^{2+} ni ham qaytaruvchilik, ham oksidlovchilik xossasiga ega bo‘lgan H_2O_2 molekulasi bilan ta’sirlanishi natijasida sodir bo‘ladi:



Gomogen katalitik reaksiyalarning ikkinchi turi kislotasiz katalitik reaksiyalar bo'lib, Brensted-Louri va Lyuislarning kislotasiz nazariyalariga asoslangan quyidagi asosiy turlardan iborat:

a) alohida kislotasiz (katalizator H^+ yoki H_3O^+);

b) umumiy kislotasiz (katalizator NA turidagi kuchli mineral kislotalar);

v) alohida asosli (katalizator OH^- ionlari);

g) umumiy asosli (xohlagan B asos), bunga asoslar, ammiak, aminlar, anilin va boshqalar kiradi.

Asosli kataliz (alohida va umumiy) kislotasiz gomogen katalizda asosiy usul bo'lib hisoblanadi. Bunda reagent molekularining faollanishi protonning ajralishi va faol anionning hosil bo'lishi uni vodorod bog'i hisobiga kompleks hosil qilishi bilan boradi:

a) alohida asosli $AH + OH^- \rightarrow A^- + H_2O$;

b) umumiy asosli $AH + B \rightarrow A^- + BH^+$ ёки $AH + B^- \rightarrow A^- + BH$

Hosil bo'lgan faol zarracha – karboanionning o'zgarishi ikki xil mexanizm bilan borishi mumkin.

1. Elektron bulutning qayta taqsimlanishi natijasida karboanionning monomolekulyar parchalanadi va katalizator regeneratsiyalanadi. Bunda bir vaqtda reaksiyaning barcha mahsulotlari (oralik mahsulot va reaksiya mahsulotlari) hosil bo'ladi. Keyingi bosqichda reaksiya mahsuloti bilan bir qatorda katalizatorning regeneratsiyasi sodir bo'ladi. Bunga to'yingan organik kislotalarning dekarboksillanish reaksiyasini misol sifatida keltirish mumkin:

$RCH_2 - COOH + OH^- \rightarrow RCH_2COO^- + H_2O$ (faollanish);

$RCH_2COO^- \rightarrow CO_2 + RCH_2^-$ (1- mahsulotning hosil bo'lishi);

$RCH_2^- + H_2O \rightarrow RCH_3 + OH^-$ (2- mahsulotning hosil bo'lishi va katalizator regeneratsiyalanishi).

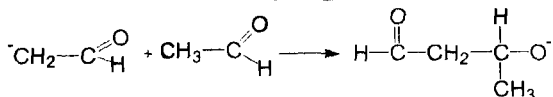
2. Katalizator bilan faollangan reagent nukleofil sifatida ikkinchi reagent molekulari bilan (yoki birinchi reagent molekulari bilan) ta'sirlashib, karboanion hosil qiladi. Misol sifatida asetaldehidni ikki molekulasiz o'zaro ta'sirlashib, aldegidospirt hosil qilish ya'ni aldokondensatlanish reaksiyasini olamiz:



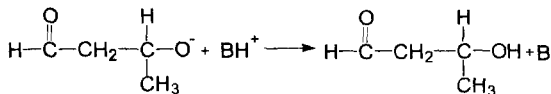
Bu reaksiya asosli katalizator (ammiak, anilin, trimetilamin, Brensted-Lauri asoslari) ishtirokida oraliq birikma karboanion hosil qiladi:



Hosil bo'lgan karboanion nukleofil sifatida asetaldegidni ikkinchi molekulasi bilan ta'sirlashib, yangi karboanionni hosil qiladi:

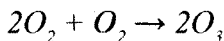


Keyingi bosqichda reaksiya mahsuloti aldegidospirt va katalizator ajralib chiqadi:

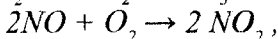
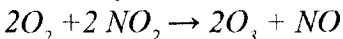


Umumiy kislota-asosli katalitik reaksiyalarda Brensted kislotasi va asosi, ya'ni HA-B qo'llaniladi. Elektrofil katalitik reaksiyalarda Lyuis katalizatorlari AlCl_3 , BF_3 , CoCl_3 va ba'zi metall ionlari Li^+ , Ag^+ , Hg^{2+} ishlatiladi. Bunday katalizga aromatik uglevodorodlarning elektrofil o'rin olish reaksiyasi (alkillash, nitrolash) va olefinlarga galogenlarning birikish reaksiyalari kiradi.

Gomogen katalitik reaksiyalarning yana bir turi—gaz fazadagi gomogen katalitik reaksiyalardir. Bunday reaksiyalarda katalizator sifatida NO , NO_2 , Br_2 va boshqa moddalar qo'llaniladi. Masalan, SO_2 dan SO_3 gazini olishda NO_2 gazi katalizator sifatida ishtirok etadi. Kisloroddan ozon hosil qilish reaksiyasi katalizatorsiz nihoyatda sekin boradi:



Shu reaksiya NO_2 ishtirokida juda tez ketadi:



ya'ni NO_2 qayta hosil bo'ladi.

Yuqorida to‘xtab o‘tilgan gomogen-katalitik reaksiyalardan tas-hqari reaksiyon muhitda eruvchan kompleks birikma hosil qiluvchi koordinasion gomogen-katalitik reaksiyalar va turli fermentlar yoki biokatalizatorlar ishtirokida boradigan fermentativ kataliz reaksiya-lari ham mavjud.

VIII.5. Geterogen kataliz va uning turlari

Fazalarni chegaralovchi yuzada sodir bo‘ladigan reaksiyalar *Ge-terogen katalitik reaksiyalar deb* aytiladi. Bunday reaksiyalarda ka-talizator sifatida metallar, oksidlar, tuzlar va boshqa moddalar ishla-tiladi. Ba‘zan suyuq katalizatorlardan ham foydalaniladi, masalan, sulfat kislota ishlab chiqarishda SO_2 ni O_2 bilan oksidlab SO_3 gazini olishda katalizator sifatida suyuq holdagi sulfovanadat ishlatiladi.

Faza chegarasidagi yuzada boradigan jarayonlar nihoyatda turli va murakkab bo‘lganligi sababli geterogen kataliz nazariyasi ham har xil bo‘lib, ba‘zan bir-biriga qarama-qarshidir. Masalan, silikogel sur-tilgan rux oksidi ishtirokida metanolni parchalash rux oksidi kristal-larining yuzasiga bog‘liqligi qayd etilgan. Teylarning fikricha, kata-lizatorning barcha yuzasi faol bo‘lmay, balki ma‘lum faol markazlar faoliyat ko‘rsatadi. Uning fikricha, faol markazlar kristall panjarada bo‘shroq joylashgan atomlar hisobiga hosil bo‘lishi mumkin.

Umuman olganda, hozirgi kungacha geterogen kataliz haqida yagona nazariya mavjud emas.

Yuqorida qayd etilganlardan kelib chiqqan holda, geterogen katalizni shartli ravishda quyidagi turlarga bo‘lish mumkin:

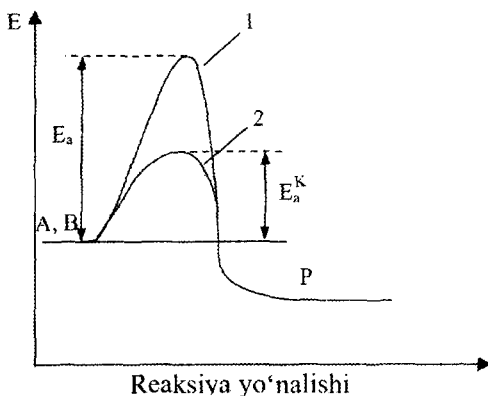
1. Metallar, metall oksidlari va qoplangan katalizatorlar sirtlari-dagi kataliz.

2. Qattiq kislotalar va oksidlar (kislotali katalizatorlarning faol markazlarini tavsiflovchi protonlar – Brensted markazlari yoki taq-simlanmagan elektron juftini birlashtiruvchi atomlar – Lyuis markaz-lari) orqali sodir bo‘ladigan kataliz.

3. Ko‘p funksional katalizatorlar sirtidagi kataliz o‘zida turli xossalarni jamlangan bo‘lib, komponentlar aralashmasidan iborat

bo'ldi, masalan, metall (platina yoki nikel) kislotali oksid (Al_2O_3) bilan aralashirilgan holda qo'llaniladi (Lyuis kislotasi).

4. Geterogenlashtirilgan metall kompleksi sirtidagi kataliz (polistirol, shisha va boshqa qattiq moddalar ustiga qoplangan metall komplekslari). Boshqa tur katalizatoridagi kabi geterogen katalizda ham katalizator reaksiyaning faollanish energiyasini kamaytirib reaksiya tezligiga ta'sir etadi, lekin reaksiyaning issiqlik effekti o'zgarib qolishi sababli, reagentlar va reaksiya mahsulotlarining energiyasi o'zgarib qolmaydi (VIII.3-rasm va VIII.1-jadval).



VIII.3– rasm. Nokatalitik (1) va katalitik (2) reaksiyalarning energetik holatlari: E_a va E_a^k lar nokatalitik va katalitik reaksiyalarning faollanish energiyalari.

VIII.1 - jadval.

Geterogen-katalitik reaksiyalarning faollanish energiyalari

Reaksiya tenglamasi	E_a , $kJ \cdot mol^{-1}$, katalizatorsiz	Katalizator	E_a^k , $kJ \cdot mol^{-1}$, katalizator bilan
$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$	182	Mis, nikel, platina	29–50
$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow SO_3$	240	Platina	60
$N_2O \rightarrow N_2 + \frac{1}{2}O_2$	244	Platina, oltin	136 121

VIII.6. Geterogen kataliz bosqichlari. Fizikaviy adsorbilanish va kimyoviy sorb bilanish

Barcha geterogen katalitik reaksiyalarning sodir bo'lishi bir qator bosqichlardan iborat:

- diffuziya – reagent molekularining fazodan katalizator sirtiga tarqalishi va ularning katalizator g'ovaklariga kirishi (adsorbilanish);
- katalizator sirtida faol markazlar hosil bo'lishi;
- reaksiya mahsulotlarining katalizator sirtidan desorbilanishi va faol markazlarining regeneratsiyasi;
- hosil bo'lgan reaksiya mahsulotlarining katalizator sirtidan ajralib chiqishi.

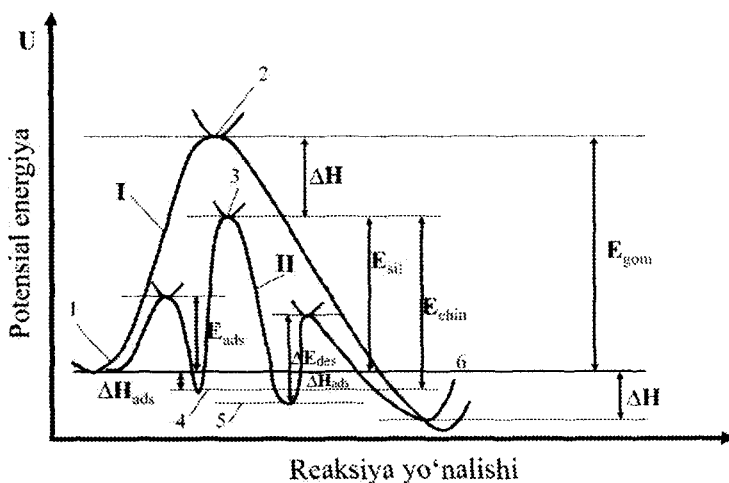
Geterogen katalitik reaksiyaning umumiy tezligini ifodalovchi limitlovchi bosqich va qo'llanilayotgan katalizator tabiatiga ko'ra katalitik jarayon quyidagi sohalarda borishi mumkin:

1. Limitlovchi bosqich adsorbilanish, kataliz, desorbilanish bosqichlaridan birida sodir bo'lsa, reaksiya kinetik sohada boradi, ya'ni reaksiya tezligi harorat va o'zaro ta'sirlashayotgan moddalar miqdoriga bog'liq bo'ladi.

Reagentlardan biri (masalan, A) katalizator sirtiga adsorbilanganda kinetik sohada boradigan $A+B \rightarrow P$ reaksiya quyidagi sxema bo'yicha sodir bo'lishi mumkin:

$A + K \rightarrow AK -$	A reagent molekulasining katalizator faol markaziga (K) adsorbilanib, AK faol kompleks hosil qilishi;
$AK + B \rightarrow BAK -$	adsorbilangan faol AK kompleksining gaz fazadagi ikkinchi (B) reagent molekulari bilan ta'sirlashib, BAK faol kompleksini hosil qilishi;
$BAK \rightarrow PK -$	BAK kompleksining P mahsulotga parchalanib katalizator sirtida adsorbilangan PK hosil qilishi;
$PK \rightarrow P + K -$	bir vaqtda katalizatorning regeneratsiyasi va reaksiya mahsulotlarini katalizator sirtidagi desorbilanishi.

Keltirilgan sxemadan ko‘rinib turibdiki, katalitik ta’sirlanib faol markaz hosil qilishi uchun reagentlardan bittasi katalizator sirtiga adsorbilanishi kerak. Faol markaz adsorbilanish natijasidagi ta’sirlanishidan tashqari kimyoviy sorbilanish hisobiga ham hosil bo‘ladi. Reaksiya hosil bo‘lgan adsorbilangan yoki kimyoviy sorbilangan qatlamlarda davom etadi. Gaz fazasida qattiq katalizator sirtiga adsorbilanish natijasida boradigan va desorbilanish orqali mahsulot hosil qiluvchi $A+B \rightarrow P$ sxema bo‘yicha boruvchi reaksiyaning energetik holati VIII.4-rasmda keltirilgan. Rasmdan ko‘rinib turibdiki, katalitik reaksiyaning energetik o‘zgarishi murakkab ko‘rinishga ega (II egrichiziq). Avval reaksiyaga kirishayotgan moddalardan biri (masalan, A) kimyoviy sorbilanadi, bu E_{ads} – faollanish energiyasi bilan belgilanadi. Natijada sistema AK faol kompleksni hosil bo‘lishi hisobiga kamroq energetik holatga o‘tadi. So‘ngra E_{chin} – chin faollanish energiyasiga ega katalizator sirtidagi faol markazlardan desorbilangan ABK faol kompleksi hosil bo‘ladi. Keyingi bosqich E_{des} – desorbilanish energiyasi hosil bo‘lgan mahsulotni katalizator sirtiga desorbilanishiga to‘g‘ri keladi.



VIII.4-rasm. Nokatalitik (I) va geterogen-katalitik (II) reaksiyalarning energetik egrichizqlari.

Geterogen katalitik reaksiyalarning faollanish energiyasi gomogen katalitik reaksiyalardan Arrenius tenglamasi yordamida tajriba asosida aniqlanuvchi siljувchan faollanish energiyasi orqali topiladi (VIII.4-rasm): $E_{sil} = E_{chin} - \Delta H_{ads}$, bunda ΔH_{ads} – reagentni adsorbilanish energiyasi, odatda ΔH_{ads} – qiymatini amaliy aniqlash qiyin bo‘lganligi sababli E_{sil} ning o‘zidan foydalaniladi.

2. Agar geterogen katalitik reaksiyaning limitlovchi bosqichi reagent yoki reaksiya mahsulotlarining katalizator sirtidan reaksiyon hajmga diffuziyasi hisoblansa, u holda katalitik reaksiya tashqi diffuzion sohada boradi va Fik tenglamasiga bo‘ysunadi:

$$v = \frac{dG}{dt} = -D \cdot S \frac{dC}{dz} \quad (\text{VIII.14})$$

bu yerda: $G - t$ vaqt ichida katalizator donasi sirtiga perpendikulyar Z yo‘nalish bo‘yicha diffuziyalanuvchi S konsentratsiyali modda massasi; S – katalizator donasining sirti (granula, sim); D – diffuziya koeffitsiyenti.

Tashqi diffuzion sohada reaksiya yuqori faollikga ega katalizator sirtida ketadi. Bunda reaksiya tezligi chiziqli, ya’ni turbulent oqim tezligiga bog‘liq bo‘ladi.

Yuqoridagi fikrlardan ko‘rinib turibdiki, geterogen kataliz reagentlarni katalizator yuzasiga fizikaviy adsorbilanishi kimyoviy sorb bilanishiga bog‘liq. Aslida bu ikki jarayon o‘rtasida keskin chegara yo‘q. Fizikaviy adsorbilanish quyi haroratlardayoq kam faollanish energiyasi bilan sodir bo‘lishi mumkin.

Fizikaviy adsorbilanish qiymati kimyoviy sorb bilanish qiymatidan oz farq qilsada, reagentning kondensatlanish haroratiga yaqinlashgan sari oshib boradi. Fizikaviy adsorbilanish qaytar jarayon. Uning adsorbilanish entalpiyasi katta bo‘lmaydi [(-10)–(-50)kJ/mol]. Odatda, fizikaviy adsorbilanish ekzotermik bo‘lib ($\Delta H < 0$), reagent molekularini katalizator ustiga kondensatlashishi natijasida sistema entropiyasining kamayishi bilan bog‘liq. Haqiqatdan ham Gibbs tenglamasiga ko‘ra, ΔS manfiy qiymatga ega bo‘lganda jarayon ekzotermik bo‘lishi kerak ($\Delta H < 0$). Bunga misol qilib qu-

yidagi jadvalda qurumga argon gazi va benzol bug'ining fizikaviy adsorbilanishi keltirilgan.

VIII.2 - jadval.

Qurumga argon gazi va benzol bug'ining fizikaviy adsorbilanishi

Adsorbent	T^0, K	$\Delta S^0, j \cdot mol^{-1}$	$\Delta H^0, kJ \cdot mol^{-1}$
<i>Ar</i>	140	- 79,4	- 8,9
<i>C₆H₆</i>	291	- 97,0	- 36,2

Fizikaviy adsorbilanish unchalik tanlovchanlikka ega bo'lmay, katalizatorning tabiatiga deyarlik bog'liq emas. Aksincha, kimyoviy sorb bilanish katalizator va reagentlarning yuzada o'zaro ta'sirlanishi natijasida kimyoviy modda hosil bo'lganligi sababli ularning tabiatiga bog'liq bo'ladi. Shuning uchun ham kimyoviy sorb bilanish entalpiyasining qiymati 100 kJ·mol⁻¹ dan yuqori bo'ladi. Hatto molibdenga kislorodning kimyoviy sorb bilanish entalpiyasi -720 kJ·mol⁻¹ ga teng. Bundan tashqari, fizikaviy adsorbilanishdan farqli ravishda kimyoviy sorb bilanish vaqtida entropiyaning o'zgarishi noldan katta va noldan kichik ham bo'lishi mumkin.

Kimyoviy sorb bilanish reagentning katalizator yuzasi bilan aynan to'qnashishidan tashqari adsorbilanuvchi qatlam orqali ham so'dir bo'lishi mumkin.

VIII. 7. Geterogen kataliz nazariyalari.

Adsorbilanish nazariyalari. Oraliq birikmalar nazariyasi.

Geterogen katalitik jarayonning zarur sharti ta'sirlashayotgan moddalardan hech bo'lmasa bittasining adsorbilanishidir. Shuning uchun reaksiyani katalitik tezlashishining sababi adsorbilanish deb taxmin qilindi. Adsorbilanish natijasida katalizator sirtida ta'sirlashayotgan moddalarning konsentratsiyasi ortadi va massalar ta'siri qonuniga binoan reaksiya tezlashishi kerak. Ammo bunday tushuntirish tajribaga to'g'ri kelmadi, chunki ta'sirlashayotgan moddalar konsentratsiyasining ortishiga qaraganda reaksiya tezligi katalizator

ta'sirida ortib ketadi. Bundan tashqari ko'p adsorbentlar katalitik faollikka ega emas. Bularning hammasi ta'sirlashayotgan moddalarning adsorbilanishi katalitik jarayon borishining yetarli sharti emasligini ko'rsatadi.

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 asosini tashkil etadi. 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 nazariyasiga binoan ayrim xulosalar tajribada ko'p marta tasdiqlangan. Ushbu nazariya katalitik jarayonlarning tajriba natijalari bilan mos keladigan kinetik tenglamalarini asoslab beradi. Moddalarning turli reaksiyalardagi katalitik xossalari oldindan aytib berish mumkinligi oraliq birikmalar nazariyasining amaliy jihatdan 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 to'g'ri keladi va ular oksidlanish jarayonlarida katalizator sifatida ko'p ishlatiladi. Gidratlash reaksiyalarining katalizatorlarini beqaror gidritlar hosil qila oladigan 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 nitridlarni hosil qiluvchi moddalar katalizatorlik vazifasini bajaradi. Shunday qilib, oraliq birikmalar nazariyasi am-

miak sintezining katalizatorlarini metallar orasidan qidirish kerakligini ko'rsatib beradi. Lekin magniy va kalsiy kabi metallarni katalizator sifatida ishlatib bo'lmaydi, chunki ular juda ham barqaror nitridlarni hosil qiladi.

Qalay va vismut kabi metallar ham katalizator sifatida ishlatilmaydi, chunki ular nitridlar hosil qilmaydi (past haroratlarda). Xlorlash jarayonlarining katalizatorlari sifatida ba'zan metallarning xloridlari ($AlCl_3$, $FeCl_3$ va boshqalar) dan foydalaniladi.

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. Afsuski bu nazariya 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, kristall panjara tugunlariga joylashgan katalizator sirt qavatidagi bir nechta qo'shni atomlar faol markaz vazifasini o'taydi. 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 to'g'ri 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, ba'zan katalizatorga bog'liq ravishda spirtlar degidratlanadi. Multiplet nazariyaga binoan katalizatorning selektiv ta'sirlanishi shu bilan tushuntiriladi.

Katalitik reaksiya borishi 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 xossalarini o'rganish natijasida yaratilgan. Inert tashuvchining sirti kam miqdorda qoplanganda, ushbu komponent alohida atomlar ko'rinishida joylashishi mumkin (amorf faza sifatida). Bunday adsorbilanuvchi katalizatorlar 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 assotsiatlaridan 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 migratsiyalanadi 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'lgandagi qoplanish darajasida katalizatorning faolligi eng yuqori bo'ladi. Bu nazariya tajribaviy ma'lumotlar asosida ulardagi atomlar sonini, migratsiyalanuvchi katakchaning o'lchamlarini, sirt birligidagi faol ansambllar sonini va bitta faol ansambllning mahsuldorligini hisoblashga yordam 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 hisoblanadi. 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 Pissarjevskiy asoslab bergan. U metallar va yarim o'tkazgichlar katalizatorlar ekanligiga va bunday moddalar ozod yoki kuchsiz bog'langan elektronlar tuzilishini va ular adsorbilanish qavatida boruvchi oksidlanish-qaytarilish jarayonlarida qatnashishi mumkinligiga e'tibor bergan. Misol uchun, vodorodning platinada katalitik oksidlanishini ko'rib chiqamiz. Gaz fazasida $2\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{N}_2\text{O}$ reaksiyasi sekin boradi, chunki ushbu reaksiyaning ketishi boshlang'ich moddalar molekularidagi bog'larning uzilishini, ya'ni ma'lum energetik to'siqni yengishni kerak bo'ladi. Metallning sirtida adsorbilanganda molekularlar ionlanishi mumkin. Kislorod metallning sirt qavatidagi ozod elektronini tortib, O^- ioniga aylanadi, metallning o'zi musbat zaryadlanib qoladi va adsorbilanayotgan vodorod molekularidan elektronni

tortib oladi. Bu jarayonlarda katalizator elektronlarning donori yoki akseptori bo'ladi. Uning sirtida adsorбилangan zarrachalar ionlanadi. Sirt bo'yicha migratsiyalanib, 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 elektronlarning ta'sirlashayotgan sirtidan chiqish ishi hamda atomlarning bo'sh d -qobug'lari bilan bog'lashgan. Ko'p hollarda haqiqatan ham qotishmalarning katalitik faolligi bilan ulardagi d -qobug'larning to'lish darajasi orasida bog'liqlik o'rganilgan. Shunday qilib, sirtidagi faol markazda boruvchi ko'pchilik geterogen katalitik jarayonlardagi elementar aktning mexanizmi ta'sirlashayotgan moddalar va katalizator orasida sodir bo'luvchi elektron almashinish bilan bog'liq ekan.

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

Geterogen katalitik jarayonlarda faqat radikal zanjirlar emas, balki energetik zanjirlar ham rivojlanishi mumkin. Gomogen sistemalarda molekularning harakatchanligi katta bo'lganligi sababli energetik zanjirlar rivojlanishining ehtimolligi juda kam. Qattiq jism sirtida zarrachalarning harakatchanligi ancha kichik, shuning uchun faol markaz reaksiyaning elementar aktidagi energiyani yig'ishi mumkin, u esa adsorбилangan molekularni qo'shimcha

faollantirishga ketadi. Shunday qilib, boshlang'ich katalitik akt keyingi aktning amalga oshishini osonlashtiradi. Energiyaning bunday rekuperatsiyasi sirtida ortiqcha energiyali nomuvozanat strukturalarning hosil bo'lishiga bog'liq. Yuqorida ta'kidlaganimizdek, bunday jarayon ko'proq fermentativ katalizga tegishlidir. Katalizatorning energiyani vaqtinchalik akkumulyatsiya qilishi natijasida kimyoviy reaksiya davomida uning sirtida faol markazlar soni ortadi. Oraliq mahsulotning hosil bo'lishi va parchalanishi reaksiyalariga nisbatan umumiy katalitik reaksiyaning tezroq borishini xuddi shu jarayonlar bilan tushuntirish mumkin.

Nihoyat, geterogen katalitik zanjirli reaksiyalar borishining yana bir mexanizmi Polyakov tomonidan o'rganilgan bo'lib, u katalizator sirtida ozod radikalning paydo bo'lishiga bog'liq. Ozod radikal reaksiya hajmi bo'yicha tarqalib, unda sekin-asta so'nib boruvchi gomogen zanjirli reaksiyani keltirib chiqaradi. Geterogen-gomogen deb ataluvchi bunday reaksiyalarda katalizator faqat ozod radikalni yetkazib beradi, jarayonning o'zi esa gomogen ravishda boradi. Katalitik jarayonlarning geterogen-gomogen mexanizmi ko'p hollarda tajribada tasdiqlangan.

VIII.8. Katalizator xossalari

Qattiq katalizatorlar haroratga, turli zaharlarga va suv bug'i ta'siriga chidamli hamda mexanik mustahkam bo'lishi kerak. Bundan tashqari ularning yetarli g'ovaklikka va solishtirma sirtga ega bo'lishi ham talab qilinadi. Katalizator donachalarining ma'lum o'lchamga ega bo'lishi ham muhimdir, chunki reaksiyaga kirishuvchi moddalarning katalizatorga diffuziyalanishi va katalizator qatlamidan o'tish jarayonlari uning o'lchamlariga bog'liq.

Katalizator faolligi. Kataliz, katalizator ishtirokida reaksiya tezligining nisbiy ortishi bo'lib, quyidagicha ifodalanadi:

$$k = V_K/V \quad \text{va} \quad B_K = \frac{k_K}{k} \quad (\text{VIII.15})$$

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

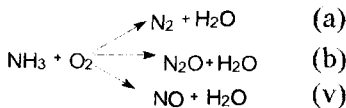
Katalizatorlarni o‘zaro taqqoslashda ularning solishtirma faolligidan foydalaniladi. Gomogen katalizda sirt faolligi o‘rniga katalizatorning konsentratsiya birligi orqali ifodalangan reaksiya tezligi qo‘llanilsa, geterogen katalizda berilgan haroratda katalizator sirt birligiga mos keluvchi reaksiya tezligi ishlatiladi.

Katalizatorsiz va katalizator ishtirokidagi reaksiyalar uchun Arrenius tenglamalari $k = Ae^{-E/RT}$ va $k_K = Ae^{-E_K/RT}$ ko‘rinishlarga ega bo‘lishidan va (VIII.15) dan

$$B_K = e^{AE/RT} \quad (\text{VIII.16})$$

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

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



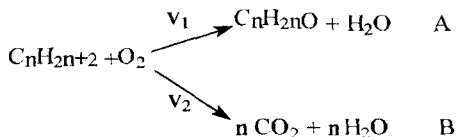
Bu jarayon platina ishtirokida olib borilsa, faqat (v) reaksiya sodir bo‘ladi. Qolgan reaksiyalar ayni sharoitda sodir bo‘lmaydi.

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

$$S_K = \frac{m_i}{\Sigma m} \cdot 100 \quad (\text{VIII.17})$$

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

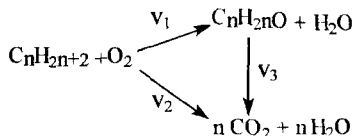
Selektivlikni aniqlashning ikkinchi usuli asosiy mahsulot hosil bo'layotgan reaksiya tezligini asosiy va qo'shimcha mahsulotlar hosil bo'lish reaksiya tezliklari yig'indisiga nisbati bilan o'lchanadi. Masalan, quyidagi sxematik reaksiyalarni olaylik:



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

$$S_K = \frac{V_1}{V_1 + V_2} \quad (\text{VIII.18})$$

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



bo'lsa, selektivlik quyidagicha ifodalanadi:

$$S_K = \frac{V_1 - V_3}{V_1 + V_2} \quad (\text{VIII.19})$$

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 da M_m (kg) yoki V_m (m^3) mahsulot hosil qilsa, katalizatorning unumdorligi quyidagicha ifodalanadi:

$$V_C = M_m / t \quad \text{yoki} \quad V_C = V_m / t V_K \quad (\text{VIII.20})$$

bunda V_C – katalizatorning solishtirma hajmi.

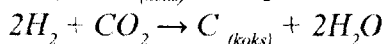
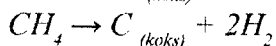
VIII.9. Katalizatorning ingibirlanishi va regeneratsiyasi

Geterogen katalizda ishlatiladigan qattiq holdagi katalizatorlarning ingibirlanishi ikki xil – fizikaviy va kimyoviy bo'lishi mumkin.

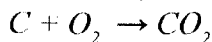
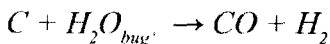
Fizikaviy ingibirlanishga katalizator gʻovaklarini berkilib qolishi, solishtirma sirt yoki faza solishtirma faolligining kamayishi (masalan, katalizator sirtiga qoplangan modda miqdorining kamayishi va kuyishi) kiradi.

Kimyoviy ingibirlanishlardan biri xomashyo tarkibidagi katalitik zaharlarni katalizator sirtiga adsorbilanishidir. Bu ingibirlanish qaytar jarayon boʻlib, xomashyo tarkibidagi katalitik zaharlardan tozalash orqali uning oldini olish mumkin. Masalan, neftning hidini yoʻqotish jarayonida nikel, platina, palladiy va boshqa metallarga 0,4–1,0 % atrofida alyuminiy oksidi, seolitlar va boshqa moddalar shimdirilgan holda ishlatiladi. Bu moddalar oltingugurtli organik moddalar taʼsiriga sezgir boʻlib, ularning taʼsirida katalizatorning faolligi kamayadi.

Katalizatorning oʻz-oʻzidan zaharlanishiga katalizator sirtida va gʻovaklarida uglerodning yutilib qolishi sabab boʻladi. Masalan, uglevodorodlarning oksidlanishi va krekningi, metanni suv bugʻi bilan konversiyasi reaksiyalarida katalizator sirtida koks hosil boʻladi:



Shu tariqa faolligi kamaygan katalizatorning sirtida hosil boʻlgan koksni yuvish yoki yoqish orqali qayta tiklanadi:



Baʼzi hollarda katalizatorlarning regeneratsiyasida kislota, ishqor va turli erituvchilardan ham foydalaniladi. Zaharlangan qimmatbaho metallar suyuqlantirib tozalanadi.

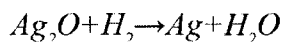
VIII.10. Katalizator tayyorlash

Gomogen katalizda ishlatiladigan katalizatorlar maxsus usullar bilan tayyorlanmaydi. Geterogen katalizda ishlatiladigan kataliza-

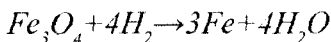
torlar maxsus tayyorlanadi. Bunda ularning fizikaviy va kimyoviy xossalari, tannarxi va mahalliy xomashyoligi kabi omillar e'tiborga olinadi. Katalizatorlarning faolligi, selektivligi, chidamliligi, solishtirma sirt, mexanik mustahkamligi va boshqa xossalari ularni tayyorlash usullariga bog'liq. Ularni tayyorlashning quyidagi usullari ko'p tarqalgan: cho'ktirish, aralashtirish va shimdirish.

Geterogen katalizda metall katalizatorlari ham ko'p ishlatiladi. Metall katalizatorlari quyidagi usullarda olinadi:

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



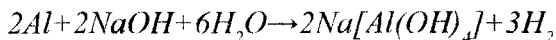
2. Ammiak sintezida ishlatiladigan temir katalizatorini olish uchun yuqori harorat va bosimda Fe_3O_4 dan tabletka tayyorlanadi va u qaytariladi:



3. Nodir metallar sim, to'r yoki yupqa gazlama holda ishlatiladi.

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

5. 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 uchun oson yuviladi va natijada, qolgan Ni g'ovaksimon holda bo'ladi (Reney katalizatori).

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

1. Katalizatorning tuzilishini yaxshilaydigan.
2. Katalizatorning xossasini o'zgartiradigan.

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

2-tur promotorlarning esa oz miqdori ham yaxshi natija beradi. Masalan, vodorod peroksidni parchalanishining katalizatori 98% $Fe_3O_4 + 2\% Al_2O_3$ dan iborat bo‘lishi mumkin.

Har ikkala tur promotorlarning kritik konsentratsiyalari mavjud.

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

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 molekulasini katalizatorning sirtiga qaytar adsorbsiyalanadi. Masalan, vodorodni oksidlashda qo‘llaniladigan platina katalizatori CO yoki etilen ta‘sirida zaharlanadi. Ular platina sirtidan desorbsiyalanganda katalizator yana faol bo‘lib qoladi. Ammiak sintezida ishlatiladigan katalizatorlar CO, CO₂, spirt va suv bug‘laridan qaytar zaharlanadi.

Qaytmas zaharlanishda zahar molekulari barqaror sirt birikmalar hosil qiladi va natijada desorbsiyalanmaydi. Bunda katalizator faolligini tiklash uchun sirtida hosil bo‘lgan birikmalar parchalanishi kerak.

Bob yuzasidan savol va topshiriqlar

1. Gomogen katalizatorlarning reaksiya tezligini oshirishdagi ta‘sirining mohiyati nimada?

2. Gomogen katalitik reaksiya tezligi gomogen katalizatorning reaksiyadagi boshlang‘ich konsentratsiyasiga bog‘liqligi? Javobingizni izohlang.

3. Gomogen katalitik reaksiyalarning qanday turlari mavjud?

4. Kislota-asosli gomogen katalitik reaksiyalarning turlarini aytib bering.
5. Maxsus kislotali katalizda katalizator sifatida qanday moddalar qoʻlaniladi?
6. Umumiy asosli katalizda katalizator sifatida qanday moddalar ishlatiladi?
7. Oksidlanish-qaytarilish gomogen katalitik reaksiyalar mexanizmining mohiyati nimada?
8. Gomogen katalizning geterogen katalizdan asosiy farqini ayting.
9. Gomogen reaksiyada oraliq modda deganda nimani tushuniladi?
10. Geterogen kataliz deb qanday katalizga aytiladi va uning qanday turlari mavjud?
11. Geterogen katalizda kimyoviy sorbilanish roli qanday boʻladi?
12. Geterogen katalizatorlarni tayyorlashning qanday usullarini bilasiz?
13. Katalizatorlarning solishtirma sirt yuzasi deganda nimani tushunasiz?
14. Fermentativ katalizda energiya rekuperatsiyasi, va ushbu katalizning mexanizmini tushuntiring.
15. Katalizator reaksiyaning muvozanat va tezlik konstantatsiga qanday taʼsir koʻrsatadi?
16. Gomogen katalitik reaksiyalarni oraliq birikmalar nazariyasi orqali tushuntiring.
17. Eritmalardagi gomogen-katalitik reaksiyalarning mexanizmlarini tushuntiring.
18. Katalizning multipler nazariyasi aytib bering.
19. Faol ansambllar nazariyasi, deganda nimani tushunasiz?
20. Katalizning elektron nazariyasi tushuntiring.
21. Katalizning zanjirli nazariyasi aytib bering.
22. Katalizatorning ingibirlanishi va regenerasiyasi.
23. Katalizatorlarni tayyorlash usullari.
24. Promotorlar. Katalizator zaharlari.

IX BOB. ELEKTROKİMYO

IX.1. Elektrolit eritmalarining xossalari

Suyultirilgan eritmalarining barcha umumiy xossalari (to‘yingan bug‘ bosimining nisbiy pasayishi, qaynash haroratining ortishi, muzlash haroratining pasayishi, osmotik bosim) erigan moddaning molyar qismiga chiziqli bog‘langan (erigan modda zarrachalarining soniga proporsional ravishda o‘zgaradi) va uning tabiatiga bog‘liq emas. Ushbu ta‘rif suyultirilgan eritmalar uchun Raul va Vant-Goffning umumlashgan qonunini ifodalaydi. Bunday umumiy qonuniyat organik moddalarning suvdagi va organik erituvchilardagi eritmaları uchun to‘g‘ri bo‘lib chiqdi. Ammo tuzlar, kislotalar va ishqorlarni suvdagi eritmalarining umumiy (kolligativ) xossalari yuqoridagi qonuniyatga bo‘ysunmasligi aniqlandi. Masalan, NaCl molyar eritmasi muzlash haroratining pasayishi suvning krioskopik doimiysidan ($1,86^{\circ}$) deyarli ikki baravar yuqori ($3,36^{\circ}$). Demak kislota, ishqor va tuzlarning suvli eritmalaridagi zarrachalarning soni eritmaning molyar konsentratsiyasiga mos kelmaydi. Bundan tashqari, suyultirilgan eritmalar qonunlaridan chetlanuvchi eritmalar organik moddalarning suvdagi eritmalariga nisbatan ancha yuqori elektr o‘tkazuvchanlikka ega. Bu esa eritmada zaryadlangan zarrachalar borligidan darak beradi. Eritmalari elektr tokini o‘tkazuvchi bunday moddalar *elektrolitlar* deb ataladi. Elektrolitlarning xossalari elektrolitik dissotsilanish nazariyasining asoschisi Arrenius (1887) tomonidan ko‘rib chiqilgan va umumlashtirilgan.

Erituvchining qutbli molekullari bilan erigan modda zarrachalari orasidagi ta‘sir natijasida elektrolitik dissotsilanish sodir bo‘ladi. Bunday ta‘sir hattoki kovalent bog‘larni ham, masalan, vodorod xloridni qutblantiradi. Ushbu gazni suvda eritayotganda dielektrik doimiysi katta bo‘lgan muhitda H-Cl bog‘ining kuchsizlanishi hisobiga vodorod va xlor ionlari hosil bo‘ladi. Gidratlanish

natijasida ionlar eritmaga o'tadi. Ion kristallarini (masalan, NaCl) suvda eritayotganda ham xuddi shunday jarayon kuzatiladi. NaCl ning kristall panjarasida Na^+ va Cl^- ionlari bo'lmasa ham, erituvchining qutbli molekulari bilan ta'sirlashishi kristalldagi bog'larning qutblanishiga, ularning kuchsizlanishiga va zarrachalarning gidratlangan ionlar hosil qilib eritmaga o'tishiga sharoit yaratadi. Gidratlanish jarayoni kuchli ekzotermik bo'lib, entalpiya kamayishi bilan o'z-o'zidan boradi. Odatda, gidratlanish darajasi (har bir ionni o'rab olgan erituvchi molekularining miqdori) juda katta bo'ladi. Faqat kislotaning ionlanishida gidratlanish darajasi 1 ga teng, bu esa vodorod ionining kichik o'lchami bilan bog'liq. Gidratlanish jarayonida proton H_2O molekulasiga kirib, giroksoniy H_3O^+ ionini hosil qiladi. Yangi kovalent bog' kislorodning erkin elektron jufti hisobiga donor-akseptor mexanizmi bo'yicha hosil bo'lib, to'yingan bo'ladi.

Elektrolitlarning ushbu qonunlardan chetlanishini baholash uchun Vant-Goff osmotik koeffitsiyent i tushunchasini kiritishni taklif qildi:

$$i = \frac{P_{\text{taj.}}}{P_{\text{noz.}}} = \frac{\Delta T_{\text{taj.}}}{\Delta T_{\text{noz.}}} = \frac{\Delta T_{\text{muz. taj.}}}{\Delta T_{\text{muz. noz.}}} = \frac{\Delta P_{\text{taj.}}}{\Delta P_{\text{noz.}}} \quad (\text{IX.1})$$

(IX.1) tenglama elektrolit eritmalarining termodinamik xossalari haqidagi tajriba ma'lumotlari asosida osmotik koeffitsiyentni hisoblash uchun ishlatilishi mumkin. Eng sodda elektrolitlar uchun osmotik koeffitsiyent $2 > i > 1$, murakkabroq elektrolitlar uchun $3 > i > 2$ ekanligi tajribada aniqlangan. Bunday chetlanishlar ko'proq yoki kamroq darajada bo'lib barcha elektrolitlar uchun tegishlidir. Demak elektrolit eritmalarining noelektrolitlar uchun o'rnatilgan qonunlardan chetlanishi qandaydir umumiy sabablardan kelib chiqadi. Yuqorida aytganimizdek, noelektrolitlar elektr tokini o'tkazmaydi, elektrolit eritmalariga esa elektr o'tkazuvchanlik xosdir. Elektrolitlarga tuzlar, mineral va organik kislotalar hamda asoslar kiradi. Ushbu moddalarning hammasi muhim amaliy ahamiyatga ega va ularning xossalari to'liq o'rganilgan.

Ma'lumki, elektr tokini o'tkazuvchilar birinchi va ikkinchi tur o'tkazgichlarga bo'linadi. Birinchi tur o'tkazgichlarda, ya'ni metallarda, elektr tokini elektronlar tashib o'tadi. Bunday o'tkazgichlardan tok o'tishining o'ziga xos tomoni kimyoviy o'zgarishlarning kuzatilmasligidadir (faqat issiqlik ajralib chiqadi).

Ikkinchi tur o'tkazgichlarda, ya'ni elektrolit eritmalarida, elektr tokini ionlar tashib o'tadi. Ikkinchi tur o'tkazgichlardan o'zgarmas tokning o'tishi faqat issiqlik ajralishini emas, balki kimyoviy o'zgarishlarni ham keltirib chiqaradi (elektroliz hodisasi). O'tkazgichlarning faqat birinchi va ikkinchi turlarga bo'linishi to'liq sinflanish emasligini eslatib o'tish lozim, chunki ulardan tashqari tabiatda yarim o'tkazgichlar (elektron yoki teshikli o'tkazuvchanlik) va aralash (elektron va ion) o'tkazuvchanlikka ega eritma va turli moddalarning suyuqlanmalari mavjud.

Elektrolit eritmalaridan o'zgarmas elektr tokining o'tishi ionlarning elektr maydonning qutblariga yo'nalgan harakati bilan, ya'ni musbat zaryadlangan zarrachalar – kationlarning manfiy qutbga – katodga va manfiy zaryadlangan zarrachalar – anionlarning musbat qutbga – anodga harakati bilan belgilanadi.

XIX asrning oxirigacha elektrolit eritmalarida tashqi elektr maydonning ta'sirida elektrolit molekulalarining parchalanishi natijasida ionlar paydo bo'ladi deb hisoblangan. Ammo elektrolit eritmalarining termodinamik xossalarini o'rganish natijalari ushbu qarashlarni o'zgartirishga olib keldi.

IX.2. Elektrolitik dissotsilanish nazariyasining asosiy holatlari

Elektrolit eritmalarining termodinamik xossalarini tushuntirish uchun Arrenius elektrolitlarning molekulalari ionlarga elektr maydoni ta'sirida emas, balki eritilgandayoq ajraladi, deb taxmin qildi. Elektrolit molekulalarining ionlarga bunday ajralishini Arrenius *elektrolitik dissotsilanish* deb atadi. Ushbu gipoteza keyinchalik kimyoda keng qo'llaniladigan nazariyaga aylandi.

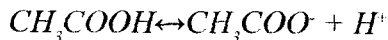
Xususan, analitik kimyoning ko'p qismlari elektrolitik dissotsilanish nazariyasiga asoslangan. Bundan tashqari, ushbu nazariya koordinasion birikmalar kimyosida hamda kislota va asoslar nazariyalarini tushuntirishda katta ahamiyatga ega. Elektrolit molekularining eritmada ionlarga ajralishi nima uchun ushbu eritmalarning termodinamik xossalari kutilayotgandan kattaroq natija berishini tushuntiradi. Haqiqatan ham, agar eritma 1 l da C g-mol CH_3COOH tutsa, uning osmotik bosimi Vont-Goff qonuni bo'yicha $P_{nuz} = CRT$ ga teng bo'ladi. Faraz qilaylik CH_3COOH ning har bir molekulasi 2 ta ionga ajraladi. Unda eritmaning umumiy konsentratsiyasi $2C$ bo'ladi. Osmotik bosim erigan modda zarrachalarining miqdoriga bog'liq bo'lganligi sababli, amaldagi osmotik bosim $P_{tqj} = 2CRT$ ga teng bo'lishi kerak, osmotik koeffitsiyent esa $i=2$. Haqiqatda esa, osmotik koeffitsiyent $2 > i > 1$ oraligida o'zgaradi va dissotsilanish kuzatilmagan holatdagidan kattaroq hamda to'liq dissotsilanish kuzatilgan holdan kichikroq qiymatlarni oladi. Ushbu natijalardan Arrenius elektrolitik dissotsilanish oxirigacha bormasligi va eritmada ionlar bilan bir vaqtda dissotsilanmagan molekular ham mavjud ekanligi haqida xulosa qildi. Shunday qilib, elektrolitik dissotsilanish nazariyasi asosida quyidagi taxminlar yotadi:

- elektrolit eritmalarda uning molekulari ionlarga ajraladi;
- elektrolitlar suvli eritmalarining elektr o'tkazuvchanligi eritmada ionlarning umumiy konsentratsiyasiga to'g'ri proporsional;
- elektrolitik dissotsilanish jarayoni qaytardir.

Arrenius taklif qilgan gipoteza avvaliga ko'p e'tirozlarni keltirib chiqardi, buning sababi olimlarning ionlar bilan atomlarning xossalari orasidagi prinsipial farqlarni tushunmaganlaridir. Shu sababli, Arrenius ko'p yillar davomida elektrolitik dissotsilanish nazariyasini tizimli ravishda asoslashga majbur bo'ldi.

IX. 3. Dissotsilanish darajasi va uni aniqlash

Arrenius bo'yicha, CH_3COOH eritmasida quyidagi muvozanat o'rnatiladi:



Ushbu jarayon oxirigacha bormaganligi sababli barcha molekularning qanday qismi ionlarga ajralishini belgilaydigan kattalik kiritish zarur. Arrenius ushbu kattalikni elektrolitik dissotsilanish darajasi α deb atadi. Demak, α ionlarga ajralgan molekular miqdorining erigan modda molekularining umumiy miqdoriga nisbatiga teng. α noldan birgacha o'zgarishi mumkin. Dissotsilanish darajasi ayrim hollarda foizlarda ham ifodalanadi.

Arrenius α ni aniqlash usullarini ishlab chiqdi. Birinchi usul α ning osmotik koeffitsiyent bilan bog'liqligiga asoslangan bo'lib, eng sodda 1-1 turdagi binar elektrolitlar uchun $i = \frac{P_{iqj}}{P_{noz}} = 1 + \alpha$. Har qanday elektrolitning (masalan, 3 ta ionlarga ajraluvchi ternar elektrolit) dissotsilanish darajasi bilan osmotik koeffitsiyent orasidagi bog'liqlik uchun Arrenius quyidagi

$$i = 1 + (v - 1)\alpha$$

tenglama taklif qildi, bu yerda $v = \nu_k + \nu_a$ – dissotsilanuvchi ionlarning soni.

Dissotsilanish darajasini hisoblashning boshqa birinchi usulga bog'liq bo'lmagan mustaqil usulini ishlab chiqish juda ham muhim, chunki bu turli yo'llar bilan aniqlangan α ning qiymati bir xil bo'lishini ko'rsatib, Arrenius nazariyasini asosiy holatlarining to'g'ri ekanligidan dalolat beradi. Arrenius α ni hisoblashning ikkinchi mustaqil usulini ham taklif qildi. Bunda α ni eritmalarning elektr o'tkazuvchanligi orqali aniqlash mumkinligi ko'rsatildi.

Ushbu bog'liq bo'lmagan ikki usulda hisoblangan dissotsilanish darajalarining qiymati deyarli bir xil chiqdi. Bu esa Arrenius nazariyasining to'g'ri ekanligining birinchi isboti bo'ldi.

Dissotsilanish darajasining qiymati bo'yicha barcha elektrolitlarni ikki guruhga bo'lish mumkin. Birinchi guruhga konsentrlan-

gan eritmalarda ($0,1-1,0$ n) ham $\alpha > 0,5$ bo'lgan kuchli elektrolit eritmaları (barcha tuzlar, mineral kislotalar va ishqorlar) kiradi. Ikkinchi guruhga kuchsiz elektrolitlar (organik kislotalar va asoslar) kiradi, ularda $\alpha < 0,5$. Shuni aytib o'tish kerakki, kuchli va kuchsiz elektrolitlar chegaraviy hollar bo'lib, oraliq kuchga ega elektrolitlar ham mavjud. Moddaning dissotsilanish darajasi faqat uning xossalriga bog'liq emas, balki erituvchining xossalriga ham bog'liq. Bir moddaning o'zi biror muhitda kuchli, boshqasida kuchsiz bo'lishi mumkin. Shunday qilib, erigan moddaning o'zigina elektrolit emas, balki erigan modda bilan erituvchidan iborat bo'lgan eritma elektrolit hisoblanadi. Erituvchining yuqori dielektrik singdiruvchanligi elektrolitik dissotsilanish jarayonini kuchaytiradi, lekin bu kuchli dissotsilanishning birdan-bir sababchisi emas. Erituvchining erigan modda bilan kompleks birikmalar hosil qilishi mumkinligi ham dissotsilanishni kuchaytirishi ko'rsatilgan. Ammo bunday komplekslarning tabiati hozirgacha to'liq o'rganilmagan. Shuning uchun biz oldindan moddaning u yoki bu erituvchida dissotsilanishini aytib bera olmaymiz.

Dissotsilanish darajasi tashqi sharoit – harorat va eritma konsentratsiyasiga ham bog'liq. Harorat ortishi bilan sistemada endotermik jarayonlar ketadi. Dissotsilanish musbat va manfiy issiqlik effektiga ega bo'lishi mumkinligi tufayli harorat ko'tarilishi bilan dissotsilanish darajasi ortishi yoki kamayishi mumkin. Eritmaning konsentratsiyasi kamayishi bilan dissotsilanish darajasi ortishi va $C \rightarrow 0$ da $\alpha \rightarrow 1$ ga intilishi kerak. Kuchli elektrolitlarning eritmaları suyultirilganda dissotsilanish darajasi tez ortadi.

Arrenius nazariyasi ulkan yutuqlarga erishgani sababli olimlar tomonidan tan olindi. Ammo bu nazariya chegarasida tushuntirib berish mumkin bo'lmagan dalillar ham bor (ayniqsa kuchli elektrolitlar uchun). Ushbu nazariyani kuchli elektrolitlarning eritmalariga tatbiq etib bo'lmaydi.

IX.4. Elektrolitik dissotsilanishni keltirib chiqaruvchi sabablar

Elektrolitik dissotsilanish mexanizmini ion panjaraga ega moddalar ($NaCl$ va boshqalar) uchun tushuntirish oson, chunki ularda ionlar qattiq holatda ham bo‘ladi. Bunday elektrolitlar eriyotganda faqat ionlar orasidagi tortilish kuchi kamayadi, xolos. Buni soddalashtirgan holda muhit dielektrik singdiruvchanligining o‘zgarishi bilan tushuntirish mumkin. Haqiqatdan ham, Kulon qonuniga muvofiq kristall panjarada, ikkita bir zaryadli ionlar orasidagi tortilish kuchi $f = \frac{e^2}{\epsilon r^2}$ ga teng, bu yerda: e – elektronning zaryadi; r – ionlarning kristallokimyoviy radiuslarining yig‘indisiga teng bo‘lgan panjaraning ionlari orasidagi masofa; ϵ – muhitning dielektrik singdiruvchanligi. Kristallning havodan ($\epsilon \approx 1$) erituvchiga, masalan, suvga $\epsilon=81$ o‘tishida ionlar orasidagi tortilish kuchi 81 marta kamayadi va ularni panjaradagi tebranishlarining (issiqlik tebranishlari) energiyasi pasayib, panjaraning buzilishiga va ionlarning ozod bo‘lishiga olib keladi. Ionlar orasidagi o‘zaro ta’sir kuchlarining kamayishidan tashqari, ularning erituvchi bilan kimyoviy ta’sirlashishi (solvatlanish) ham juda ahamiyatlidir. Shunday qilib, ion kristalllarda elektrolitik dissotsilanish juda ham tabiiydir.

Qattiq holatda molekulyar panjaraga ega elektrolitlarning dissotsilanish mexanizmi murakkabroq. Ushbu jarayon elektrolitning qutbli molekullari bilan erituvchi molekullarining dipoli o‘rtasidagi o‘zaro ta’sir orqali tushuntiriladi. Dipollarning elektrolit molekulasiga ta’siri natijasida ionlar hosil bo‘ladi va ular erituvchi molekullari bilan ta’sirlashib mustahkam solvatlarni hosil qiladi.

Shunday qilib, har bir ionning atrofida eritmada mustahkam solvat qavat joylashadi va ushbu qavat ionlarning dissotsilanmagan molekullargacha birlashishiga to‘sqinlik qiladi. Tuzlarning solvatlanish issiqligi oddiy kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effektlaridan ham yuqori bo‘lib, yuzlab kkal/mol ga ega. Bunday yuqori

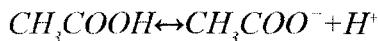
solvatlanish issiqligi ionlarning kichik ichki energiya bilan tavsiflanuvchi juda mustaxkam solvatlar hosil qilishini ko'rsatadi. Ionning zaryadi qanchalik yuqori va radiusi qanchalik kichik bo'lsa, solvatlanish issiqligi shunchalik yuqori bo'lishi aniqlangan. Ionlarning solvatlanishi erituvchining molekulyar strukturasi buzib yuborishini alohida ta'kidlash lozim, suvli eritmalar uchun buning ahamiyati ayniqsa katta.

IX.5. Elektrolitik dissotsilanish nazariyasini tajribada asoslash

Dissotsilanishda bir xil ionlar hosil qiluvchi barcha elektrolit eritmaları (kislota va ishqorlarning eritmaları) o'xshash xossalarni namoyon qiladi. Tarkibida bir xil rangli ionlarni tutuvchi elektrolit eritmaları o'xshash yutilish spektrlariga ega. Eritmalarning ko'pgina xossalari elektrolitning umumiy konsentratsiyasiga emas, balki ozod ionlarning konsentratsiyasiga proporsionaldir, masalan, kislotalarning katalitik ta'siri.

Arreniusning tasavvurlari to'g'ri ekanligini elektrolit eritmalarining termokimyosi ham isbotlaydi. Masalan, barcha kuchli kislotalarning xohlagan kuchli asos bilan neytrallanish issiqligi bir xil va $13,7$ kkal/g-ekv ga teng. Agar dissotsilanmagan turli molekullar o'zaro ta'sirlashadi deb hisoblasak, ushbu natijani tushuntirib bo'lmaydi. Arrenius bo'yicha, barcha hollarda birdan-bir reaksiya $H^+ + OH^- = H_2O + 13,7$ kkal/g-ekv bilan borayapti desak, hammasi oydin bo'ladi.

Elektrolit eritmalarida ionlar va dissotsilanmagan molekullar o'rtasida muvozanat holatining mavjudligi haqidagi taxminni tekshirish natijasida Arrenius nazariyasining yana bir isboti olindi. Gomogen sistemalarda massalar ta'siri qonunini ushbu holatga qo'llashimiz mumkin. Massalar ta'siri qonunini elektrolit eritmalaridagi muvozanatga qo'llab, Arrenius nazariyasini tekshirish uchun natijalar olindi. Misol uchun sirka kislotaning elektrolitik dissotsilanish jarayonini ko'rib chiqamiz:



Massalar ta'siri qonuni bo'yicha, ushbu jarayon uchun

$$\frac{C_{CH_3COO^-} - C_{H^+}}{C_{CH_3COOH}} = K_D \quad (IX.2)$$

deb yozishimiz mumkin, bu yerda: K_D – dissotsilanish doimiysi bo'lib, eritmaning konsentratsiyasiga bog'liq emas. Agar Arrenius nazariyasi to'g'ri bo'lsa, eritma suyultirilganda K_D ning qiymati o'zgarmasligi kerak ($T = const$). Bu esa elektrolitik dissotsilanish nazariyasini yana bir bor tekshirish imkoniyatini beradi.

(IX.2) tenglamani ushbu ko'rinishda tekshirib bo'lmaydi, chunki unga ionlar va dissotsilanmagan molekullarning konsentratsiyalari kiradi, ularni tajribada aniqlab bo'lmaydi. Ammo ushbu tenglamani tajribada tekshirish mumkin bo'lgan ko'rinishga keltirish oson. 1 l eritmada C g-mol CH_3COOH bo'lsin va uning dissotsilanish darajasi α ga teng deylik. Unda αC g-mol dissotsilangan va shuning uchun

$$C_{CH_3COOH} = C(1 - \alpha); \quad C_{H^+} = C_{CH_3COO^-} = \alpha C \quad (IX.3)$$

Olingan qiymatlarni (IX.2) tenglamaga qo'ysak

$$\frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = K_D \quad (IX.4)$$

ifodani olamiz. Ushbu ko'rinishda massalar ta'siri qonunining elektrolit eritmalariga qo'llanishi tajribada tekshirib mumkin, buning uchun turli konsentratsiyalarda α aniqlanadi va K_D hisoblab tekshiriladi. (IX.4) tenglama Ostvaldning suyultirish qonuni deyiladi. Ushbu ko'rinishda u faqat binar elektrolitlarga qo'llaniladi, ammo uni xohlagan elektrolitga tatbiq etsa bo'ladi. Kuchsiz elektrolitlar uchun Bu qonuni tajribada ko'riladi. Bunda yuqoriroq konsentratsiyalarda chetlanish kuzatiladi, ammo ushbu chetlanishni konsentratsiya o'rniga aktivlik qo'yib yo'qotish mumkin.

Kuchli elektrolit eritmaları uchun Ostvald qonuni o'zini oqlamaydi va kichik konsentratsiyalarda ham K_D o'zgaradi. Demak, Arreniusning kuchli elektrolit molekullarining qisman dissotsilanishi haqidagi nuqtai nazari noto'g'ri.

Elektrolitik dissotsilanish nazariyasi amalda ko‘p ishlatiladi, xususan, analitik kimyoning ko‘pgina qismlari to‘liq Arrenius nazariyasiga asoslangan.

IX.6. Elektrolit eritmalarining termodinamik nazariyasi

Dissotsilanish darajasi katta bo‘lgan kuchli elektrolitlar uchun dissotsilanish konstantasi konsentratsiyaga bog‘liq, chunki eritmada ko‘p sonli ionlarning to‘planishi natijasida ularning o‘zaro ta‘siri sezilarli bo‘ladi. Bog‘ning ionliligi yuqori bo‘lgan koordinasion turdagi kiristall strukturada moddalar kuchli elektrolitlarning xossalari ega bo‘ladi. Bunday moddalarga ko‘pgina tuzlarni misol qilish mumkin. Ularning kristall panjarasida alohida molekulani ajratish mumkin emas. Shuning uchun bunday moddalarning kutbli erituvchilarda (suv) erishida eritmaga alohida solvatlangan ionlar o‘tadi va natijada elektrolitik dissotsilanish to‘liq boradi, ya‘ni eritmada dissotsilanmagan zarrachalar bo‘lmaydi. Bundan shunday xulosa chiqadiki, kuchli elektrolitlar uchun dissotsilanish konstantasi haqidagi tushunchani qo‘llab bo‘lmaydi, chunki ushbu tushuncha eritmada dissotsilanmagan zarachalarning bir qismi borligini hisobga oladi.

Ma‘lum sharoitda, masalan, erituvchining dielektrik singdiruvchanligi kichik bo‘lgan vaqtda, qarama-qarshi zaryadli solvatlangan ionlarning o‘zaro elektrostatik ta‘sirlashishi uchun sharoit yaratiladi. Bunda solvatlangan ionlar bir biriga juda yaqin masofagacha yaqinlashadi va ion juftini hosil qiladi. Ion jufti murakkab agregat bo‘lib, erituvchi molekulalari bilan o‘rab olingan ikkita qarama-qarshi zaryadlangan ionlardan iborat. Unda elektr zaryadlari o‘zaro kompensatsiyalangan. Bunday jarayon assotsilanish deyiladi. O‘zining tabiati va hosil bo‘lish mexanizmi bo‘yicha ion juftlari kuchsiz elektrolitlarning dissotsilanmagan molekulalariga ayniy emas.

Kuchli elektrolitlar eritmalarida ion juftlarining hosil bo‘lishi haqidagi tushuncha Byorrum va Semenchenkolar tomonidan kiri-

tilgan. Ushbu tushunchaga binoan har bir erituvchi uchun ma'lum q parametri (Byorrum parametri) mavjud bo'lib, bu parametr ion jufti hosil bo'lishi jarayonida ionlarning bir biriga qanchalik yaqin kelishini ko'rsatuvchi masofani bildiradi. Ushbu parametr

$$q = \frac{|z_+ z_-| e^2}{(2\epsilon kT)} \quad (\text{IX.5})$$

tenglikdan aniqlanadi, bu yerda: z_+ , z_- – kation va anionlarning zaryadlari; e – elektronning zaryadi $4,8 \cdot 10^{-10}$ el.st.birlik; k – Bolsman doimiysi, J/K ; T – absolyut harorat, K ; ϵ – erituvchining dielektrik singdiruvchanligi.

(IX.5) tenglikdan ko'rinadiki, ionlar zaryadining ortishi ularning o'zaro ta'sirlashish masofasini orttiradi. Aksincha, erituvchi dielektrik singdiruvchanligining ortishi ionlar o'rtasida elektrostatik o'zaro ta'sirlashish kuchini ϵ marotaba kamaytiradi. Shu sababli dielektrik singdiruvchanligi katta qutbli erituvchilarda ion juftlari ning paydo bo'lishi qiyinlashadi. Hattoki nisbatan kichik masofalarda ionlarning o'zaro ta'sirlashishini hisobga olmasa bo'ladi (q ning qiymati kichik), shuning uchun ionlarni izolyatsiyalangan deb hisoblasa bo'ladi. (IX.5) tenglamaga muvofiq harorat ortishi bilan Byorrum parametri kamayadi va ionlarning o'zaro ta'siri kichikroq masofalarda kuchsizlanadi, bu esa ionlarning issiqlik harakati energiyasining ortishi bilan tushintiriladi. Berilgan harorat va ionlarning zaryadida Byorrum parametri har bir erituvchi uchun aniq qiymatga ega. Masalan, bir zaryadli ionlar uchun suvda

$$(z_+ = z_- = 1) \text{ } 25^\circ\text{C} \text{ da } q = \frac{(4,8 \cdot 10^{-10})^2}{2 \cdot 1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 298 \cdot 8} = 3,57 \cdot 10^{-8} \text{ sm} = 0,357 \text{ nm}.$$

Agar ionlar orasidagi masofa ushbu kattalikdan kichik bo'lsa, u holda molekulani dissotsilanmagan deb hisoblash o'rinli. Agar $q > 0,357$ nm bo'lsa, ionlarni izolyatsiyalangan deb hisoblanadi.

Kuchli elektrolitlarning suyultirilgan eritmalarida ionlar Byorrum parametridan ancha kattaroq masofalarda joylashadi, o'zaro ta'sirlashmaydi va bunda elektrolit to'liq ionlangan bo'ladi. Eritmaning konsentratsiyasi oshirilganda, ionlar orasidagi masofa

qisqaradi. Bu esa ionlararo o'zaro ta'sirni kuchaytiradi. Natijada kuchli elektrolitlar eritmalarining (eritma zarachalarining umumiy miqdoridan bog'liq bo'lgan) tajribada aniqlanadigan xossalari (Δp , ΔT_{qay} , ΔT_{muz} va boshqalar) to'liq ionlangan hol uchun hisoblangandan kichik bo'ladi. Masalan, K_2SO_4 ning ionlanishida izotonik koeffitsiyentning nazariy qiymati 3 ga teng bo'lishi kerak, chunki ushbu tuz eritmada 3 ta ionga ajraladi. Eritmani muzlash haroratining kamayishi bo'yicha aniqlangan izotonik koeffitsiyentning tajribaviy qiymati 2,42. Shu sababli, dissotsilanishning ehtimoliy darajasi $\alpha=71\%$. Ionlanish to'liq bo'lmagan va eritmada dissotsilanmagan zarrachalarning ma'lum miqdori bordek fikr tug'iladi. Aslida esa ushbu effektga solvatlangan ionlarning assotsilanishi natijasida ion juftlarining hosil bo'lishi bog'liq. Shu sababdan tajribada aniqlanadigan kuchli elektrolitlar eritmalaridagi ionlanish darajasi tuyulgan deyiladi. Shunday qilib, kuchli elektrolitlar eritmaları uchun ideal eritmalar qonunlarini qo'llab bo'lmaydi. Bunday eritmalarining xossalari miqdoriy ifodalash eritmadagi zarrachalarning umumiy sonini belgilaydigan omillar ko'pligi uchun qiyin hisoblanadi.

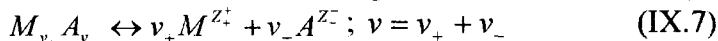
Hozirgi paytdagi tassavurlarga ko'ra kuchli va kuchsiz elektrolitlar erituvchi tabiatiga bog'liq xolda kimyoviy birikmalarning ikkita turlicha holatidir. Bitta erituvchida (masalan, suvda) elektrolit kuchli bo'lishi, boshqa erituvchida (masalan, organik erituvchi) esa, ushbu elektrolit kuchsiz dissotsilanishi mumkin.

Elektrolit eritmalarida ideallikdan chetlanish kuchliroq bo'ladi. Bu ionlar orasida elektrostatik ta'sir bilan tushuntiriladi. Kuchsiz elektrolitlarda bunday ta'sir kuchsizroq, chunki kuchsiz elektrolitlar qisman dissotsilanadi. Kuchli elektrolitlarda ionlararo elektrostatik ta'sirlar kuchli bo'lganligi uchun ularni noideal eritmalar deb qarab aktivlik usulidan foydalanish kerak. Real eritmalarining xossalari ni ifodalashda ideal eritmalarining sodda tengliklaridan foydalanish mumkin bo'lishi uchun 1907-yili Lyuis effektiv konsentratsiya, ya'ni aktivlik degan nisbiy tushunchani fanga kiritdi. Aktivlik erigan moddaning haqiqiy konsentratsiyasi bilan

$$\alpha = \gamma C \quad (\text{IX.6})$$

ifoda orqali bogʻlangan, bu yerda: α – aktivlik; C – konsentrat-siya; γ – aktivlik koeffitsiyenti. Aktivlik konsentratsiyaning oʻlchov birliklarida ifodalanadi, chunki aktivlik koeffitsiyenti oʻlchov bir-ligi boʻlmagan kattalikdir. U ushbu eritma xossalarini ideal eritma xossalaridan chetlanish darajasini ifodalaydi. Ionlar orasida oʻzaro taʼsir deyarli boʻlmagan cheksiz suyultirilgan elektrolit eritmaları uchun aktivlik konsentratsiyaga tenglashadi va aktivlik koeffitsiyen-ti birga teng boʻladi. Agar konsentratsiya oʻrniga Raul, Genri, Vant-Goff va boshqa qonunlarni ifodalovchi tenglamalarga aktivlikning tajriba qiymatlarini qoʻysak, ushbu tenglamalar real eritmalar, xu-susan, kuchli elektrolitlarning eritmaları uchun ham toʻgʻri boʻladi. Aktivlik tushunchasining kiritilishi real eritmadagi zarrachalarning oʻzaro taʼsirlashishini murakkab tomonlariga eʼtibor bermasdan, sistema xossalarining ideallikdan chetlashishga olib keluvchi ushbu taʼsirlashishning umumiy effektini baholash va ideal eritmalar qo-nunlarini real sistemalarga qoʻllashga yordam beradi.

$M_{v_+} A_{v_-}$ kuchli elektrolitni koʻrib chiqamiz:



Eritmaning elektroneytral boʻlishi talabiga muvofiq elektrolit-ni kimyoviy potentsiali μ_2 ionlarning kimyoviy potentsiallari bi-lan quyidagicha bogʻlangan:

$$\mu_2 = v_+ \mu_+ + v_- \mu_- \quad (\text{IX.8})$$

Elektrolitni tashkil qiluvchilarning kimyoviy potentsiallari aktiv-lik bilan quyidagicha bogʻlangan:

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2;$$

$$\mu_+ = \mu_+^0 + RT \ln a_+;$$

$$\mu_- = \mu_-^0 + RT \ln a_-;$$

(IX.9)

(IX.9) tenglamalarni (IX.8) ga qoʻysak:

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2 = (v_+ \mu_+^0 + v_- \mu_-^0) + RT(v_+ \ln a_+ + v_- \ln a_-) \quad (\text{IX.10})$$

μ_2^0 ning shunday standart holatini tanlaylikki, elektrolit va ionlar-ni standart kimyoviy potentsiallari orasida (IX.8) koʻrinishdagi

tenglik to'g'ri bo'lsin:

$$\mu_2^0 = \nu_+ \mu_+^0 + \nu_- \mu_-^0 \quad (\text{IX.11})$$

(IX.11) tenglamani hisobga olib, qisqartirishdan so'ng (IX.10) dan:

$$\ln a_2 = \nu_+ \ln a_+ + \nu_- \ln a_- \quad \text{yoki} \quad a_2 = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} \quad (\text{IX.12})$$

kelib chiqadi.

Alohida ionlarning aktivligi tajribadan topib bo'lmaganligi sababli, elektrolit ionlarining o'rtacha aktivligi tushunchasini kiritamiz (kation va anionlar aktivliklarining o'rtacha geometrik qiymati):

$$a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}; \quad \nu = \nu_+ + \nu_- \quad (\text{IX.13})$$

Elektrolit ionlarining o'rtacha aktivligini tajribada aniqlasa bo'ladi. (IX.12) va (IX.13) tenglamalardan:

$$a_2 = a_{\pm}^{\nu} \quad (\text{IX.14})$$

Kation va anionlarning aktivliklarini quyidagi tenglik orqali ifodalasa bo'ladi:

$$a_+ = \gamma_+ m_+; \quad a_- = \gamma_- m_- \quad (\text{IX.15})$$

bu yerda: γ_+ va γ_- – kation va anionlarning aktivlik koeffitsiyenti; m_+ va m_- – elektrolit eritmasidagi kation va anionlarning molyalligi:

$$m_+ = \nu m_+^{\nu} \quad \text{va} \quad m_- = \nu m_-^{\nu} \quad (\text{IX.16})$$

a_+ va a_- ning qiymatini (IX.15) dan (IX.13) ga qo'ysak,

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm} \quad (\text{IX.17})$$

bu yerda: γ_{\pm} – elektrolitning o'rtacha aktivlik koeffitsiyenti

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} \quad (\text{IX.18})$$

m_{\pm} – elektrolit ionlarining o'rtacha molyalligi

$$m_{\pm} = (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} \quad (\text{IX.19})$$

Elektrolitning o'rtacha aktivlik koeffitsiyenti γ_{\pm} kation va anion aktivlik koeffitsiyentlarining o'rtacha geometrik qiymatini tashkil qiladi; elektrolit ionlarining o'rtacha konsentratsiyasi m_{\pm} esa, kation va anion konsentratsiyalarining o'rtacha geometrik qiymatini hosil qiladi.

(IX.16) dan (IX.19) ga m_+ va m_- ning qiymatini qo'ysak,

$$m_{\pm} = \nu m_{\pm} \quad (\text{IX.20})$$

bu yerda:

$$v_{\pm} = (v_{+}^{v_{+}} \cdot v_{-}^{v_{-}})^{\frac{1}{v}} \quad (\text{IX.21})$$

Binar bir-bir valentli MA elektrolit uchun (masalan, NaCl):

$$v_{+} = v_{-} = 1; \quad v_{\pm} = (1^1 \cdot 1^1)^{1/2} = 1;$$

$m_{\pm} = m$ – elektrolit ionlarining o‘rtacha molyalligi uning molyalligiga teng.

Binar ikki-ikki valentli MA elektrolit uchun (MgSO_4):

$$v_{\pm} = (1^1 \cdot 1^1)^{1/2} = (1^2)^{1/2} = 1; \quad m_{\pm} = m.$$

M_2A_3 elektrolit uchun [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$]:

$$v_{\pm} = (2^2 \cdot 3^3)^{1/5} = 108^{1/5} = 2,5; \quad m_{\pm} = 2,5 m.$$

Shunday qilib, umumiy holda, elektrolit ionlarining molyalligi m_{\pm} elektrolitning molyalligi m ga teng emas.

Komponentlarning aktivligini aniqlashda eritmaning standart holatini bilish kerak. Eritmadagi erituvchi uchun standart holat sifatida toza erituvchi tanlanadi (1-standart holat):

$$x_1 = 1; \quad a_1 = 1; \quad \gamma_1 = 1 \quad (\text{IX.22})$$

Kuchli elektrolitning eritmadagi standart holati sifatida elektrolit ionlarining konsentratsiyasi 1 ga teng bo‘lgan gipotetik eritma tanlanadi (cheksiz suyultirilgan eritma xossalriga ega bo‘lgan):

$$m_{\pm} = 1; \quad \lim_{m \rightarrow 0} |\gamma_{\pm, m}| \rightarrow 1; \quad a_{\pm, m} = m_{\pm} = 1;$$

$$c_{\pm} = 1; \quad \lim_{c \rightarrow 0} |\gamma_{\pm, c}| \rightarrow 1; \quad a_{\pm, c} = c_{\pm} = 1; \quad (\text{IX.23})$$

$$x_{\pm} = 1; \quad \lim_{x \rightarrow 0} |\gamma_{\pm, x}| \rightarrow 1; \quad a_{\pm, x} = x_{\pm} = 1$$

Elektrolit ionlarining o‘rtacha aktivligi a_{\pm} va elektrolitning o‘rtacha aktivlik koeffitsiyenti γ_{\pm} elektrolit konsentratsiyasini ifodalashga bog‘liq:

$$\begin{aligned} a_{\pm, x} &= \gamma_{\pm, x} x_{\pm}; \\ a_{\pm, m} &= \gamma_{\pm, m} m_{\pm}; \\ a_{\pm, c} &= \gamma_{\pm, c} c_{\pm} \end{aligned} \quad (\text{IX.24})$$

Bu yerda:

$$x_{\mp} = v_{\pm} x; \quad m_{\mp} = v_{\pm} m; \quad c_{\mp} = v_{\pm} c \quad (\text{IX.25})$$

Kuchli elektrolit eritma uchun

$$a_{\pm,x} = a_{\pm,m} 0,001M_1 = a_{\pm,c} \frac{0,001M_1}{\rho_1};$$

$$\gamma_{\pm,x} = \gamma_{\pm,m} (1 + 0,001mvM_1) = \gamma_{\pm,c} [\rho - 0,001c(M_2 - vM_1)] \frac{1}{\rho_1},$$

bu yerda: M_1 – erituvchining molyar massasi; M_2 – elektrolitning molyar massasi; ρ – eritmaning zichligi; ρ_1 – erituvchining zichligi; $\gamma_{\pm,x}$ – ratsional aktivlik koeffitsiyenti; $\gamma_{\pm,m}$ va $\gamma_{\pm,c}$ – amaliy o‘rtacha aktivlik koeffitsiyenti $\gamma_{\pm,m} \equiv \gamma_{\pm}$ va $\gamma_{\pm,c} \equiv f_{\pm}$ kabi belgilanadi.

IX.7. Kuchli elektrolit eritmalarining elektrostatik nazariyasi

Debay va Gyukkellar tomonidan rivojlantirilgan (1923) kuchli elektrolitlar suyultirilgan eritmalarining elektrostatik nazariyasi elektrolitning o‘rtacha aktivlik koeffitsiyentini, kuchli elektrolitlarning elektr o‘tkazuvchanligini nazariy hisoblashga yordam berdi hamda ion kuchi qoidasini nazariy asosladi. Bu nazariyada faqat cheksiz suyultirilgan eritmalar uchun to‘g‘ri bo‘lgan qator taxminlar qilingan:

– ionlarga matematik nuqtalar kabi qaraladi. Bu esa ionning xususiy hajmini hisobga olmagan holda suyultirilgan eritmalar uchun mumkin;

– ionlar orasida faqat Kulon o‘zaro ta’sir hisobga olinadi va boshqa har qanday ta’sir (ion-dipol; assotsilangan komplekslarning hosil bo‘lishi) inkor etiladi;

– eritmaning dielektrik doimiysi erituvchining dielektrik singdiruvchanligiga nisbatan o‘zgarishi hisobga olinmaydi;

– Bolsman taqsimoti faqat suyultirilgan eritmalar uchun to‘g‘ri bo‘lgan holda olinadi;

– elektrostatik taʼsir markaziy ion bilan uning ion atmosferasi orasidagi taʼsir sifatida qaraladi va ion atmosferasi statik deb hisoblanadi;

– ion atmosferasining umumiy zaryadi markaziy atom zaryadiga teng va unga qarama-qarshi.

Debay-Gyukkel chiqargan tenglamadan binar z_+ , z_- valentli elektrolitning oʻrtacha aktivlik koeffitsiyentini hisoblash mumkin:

$$\lg \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A \sqrt{I} \quad (\text{IX.26})$$

bu yerda: $A=1,825 \cdot 10^6 (\varepsilon T)^{-3/2}$, ε – erituvchining dielektrik singdiruvchanligi; suyultirilgan suvli eritmada 298 K da $\varepsilon=78,3$; va $A=0,509$; I – ion kuchi. Eritmadagi ionlar konsentratsiyasi bilan shu ionlar zaryadi kvadrati koʻpaytmasi yigʻindisining yarmiga eritmaning ion kuchi deyiladi:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$$

Masalan, 1000 g suvda 0,01 mol CaCl_2 va 0,1 mol Na_2SO_4 erigan boʻlsa, eritmaning ion kuchi:

$$I = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2 + 0,2 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2) = 0,33$$

Maʼlum elektrolitning eritmadagi aktivlik koeffitsiyenti γ faqat eritmaning ion kuchiga bogʻliq boʻlib, ionlarning xiliga bogʻliq emas. Eritmaning ion kuchi 0,2 dan kam boʻlganda, ushbu qoidaga rioya qilinadi.

Debay-Gyukkel tenglamasini faqat juda suyultirilgan eritmalar uchun qoʻllash mumkin va ushbu tenglama Debay-Gyukkelning chegaraviy, yaʼni cheksiz suyutirilgan eritma qonunini ifodalaydi. Bu qonun ion kuchi qoidasini nazariy asoslab beradi: elektrolitning oʻrtacha aktivlik koeffitsiyenti (eritmaning berilgan ion kuchida) cheksiz suyultirilgan eritmada doimiy kattalik boʻlib, eritmadagi boshqa elektrolitlarning tabiatiga bogʻliq emas.

Konsentratsiya ortishi bilan γ_{\pm} ning tajribaviy va (IX.26) tenglama yordamida hisoblangan qiymati orasidagi farq kattalashadi.

(IX.26) tenglamadan ko'rinadiki, 298K da suvli eritmalarda $(-\lg \gamma_{\pm}) = f(\sqrt{I})$ bog'liqlik grafiqi burchak koeffitsiyenti $z_+ z_- \cdot 0,509$ ga teng bo'lgan to'g'ri chiziq bilan ifodalanadi. Aslida ion kuchi 0,01 dan 0,20 gacha bo'lgan oraliqda, ushbu bog'liqlik egri chiziq bilan ifodalanadi, lekin ushbu egri chiziqqa koordinata boshidan o'tkazilgan urinmaning burchak koeffitsiyenti nazariy $z_+ z_- \cdot 0,509$ qiymat bilan kelishadi. Debay-Gyukkel qonuni elektrolitning o'rtacha aktivlik koeffitsiyentining haroratga, erituvchining dielektrik sindiruvchanligiga va ionning zaryadiga bog'liqligini (cheksiz suyultirilgan eritma uchun) to'g'ri ifodalaydi. (IX.26) tenglamani keltirib chiqarishda kiritilgan soddalashtirishlardan biri real markaziy ion nuqtaviy zaryad sifatida qaralgani. Agar markaziy ionning o'lchami hisobga olinsa, o'rtacha aktivlik koeffitsiyenti uchun aniqroq tenglamani olamiz:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{z_+ z_- A \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}} \quad (\text{IX.27})$$

bu yerda: B – suvli eritmalar uchun 298K da $0,33 \cdot 10^8$ ga teng bo'lgan nazariy koeffitsiyent; α – tajribada aniqlanadigan ionning o'rtacha effektiv diametri. (IX.27) tenglama elektrolitning konsentratsiyasi ortishi bilan aktivlik koeffitsiyenti kamayadigan hol uchun o'rtacha aktivlik koeffitsiyentlari bilan mos keladi. Ammo (IX.27) tenglama elektrolitning konsentratsiyasi ortishi bilan o'rtacha aktivlik koeffitsiyentining ortishini tushuntira olmaydi.

Elektrolit konsentratsiyasining keng sohasida quyidagi yarim empirik tenglama tajriba bilan ijobiy natijani beradi:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{z_+ z_- A \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}} + c'I \quad (\text{IX.28})$$

bu yerda: $c'I$ dipol molekularining erigan modda ionlari atrofida qutblanishini hisobga olish uchun kiritilgan, c doimiy koeffitsiyent bo'lib, tajribada aniqlanadi.

Shunday qilib, konsentrlangan eritmalar uchun elektrolitning oʻrtacha aktivlik koeffitsiyentini konsentratsiyaga bogʻliqligini tajriba natijalaridan hisoblab topa oladigan aniq nazariya hozirgi kungacha yaratilmagan.

IX.8. Elektrolitik dissotsilanish nazariyasining qoʻllanilishi

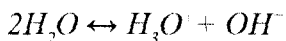
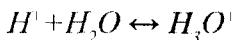
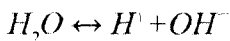
IX.8.1. Ionli reaksiyalar

Arrenius nazariyasiga binoan elektrolit eritmalarida reaksiyalar ionlararo boradi va *ionli reaksiyalar* deyiladi. Ularga faollanish energiyasining yoʻqligi xosdir, shuning uchun ularning tezligi juda katta. Ionli reaksiyalarni ifodalashda moddaning eritmadagi holati hisobga olinadi va kuchli elektrolitlar ionlar koʻrinishida, kuchsiz elektrolitlar, noelektrolitlar, gazsimon va qattiq moddalar molekulyar koʻrinishda yoziladi. Masalan, kuchli kislotalarni kuchli asoslar bilan neytrallanish reaksiyalari molekulyar koʻrinishda yoziladi:



Agar ushbu reaksiyalarni ionli koʻrinishda yozsak, ikkala reaksiya ham bir xil ionlarning $H^+ + OH^-$ taʼsirlashishi koʻrinishiga keladi. Har qanday kuchli kislotaning kuchli asosda neytrallanishi bir xil issiqlik effekti bilan kuzatilishi mana shunday tushuntiriladi. Ionli reaksiyalar doimo dissotsilanishi kam yoki qiyin eruvchan birikmalar hosil boʻlishi tomon boradi. Ionli reaksiyalar koʻproq analitik kimyoda koʻrib chiqiladi.

Amaliyotda ionli reaksiyalar suvli eritmalarida oʻrganilganligi sababli suvning elektrolit sifatidagi vazifasini koʻramiz. Maʼlumki, suv juda kichik boʻlsa ham, oʻlchab boʻladigan elektr oʻtkazuvchanlikka ega. Bu esa uning dissotsilanishiga bogʻliq:



Barcha keyingi xulosalarni keltirib chiqarishda soddalashtirilgan $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$ tenglamadan foydalanish mumkin.

Suvning dissotsilanish darajasi katta emas, taxminan 0,0000001 ni tashkil qiladi. Ammo suvning elektrolitik dissotsilanishi juda katta ahamiyatga ega. Ushbu jarayonga massalar ta'siri qonunini qo'llab, quyidagi

$$\frac{C_{H^+} C_{OH^-}}{C_{H_2O}} = K_D \quad (IX.29)$$

tenglamani yozish mumkin, bu yerda K_D – suvning dissotsilanish konstantasi. Dissotsilanmagan suvning konsentratsiyasi C_{H_2O} doimiy va amalda barcha suvning konsentratsiyasiga teng: 55,6 g- mol/ l, shuning uchun

$$C_{H^+} C_{OH^-} = 55,6 K_D = K_{H_2O} \quad (IX.30)$$

K_{H_2O} doimiy kattalik bo'lib, *suvning ion ko'paytmasi* deyiladi. Barcha suvli eritmalarda vodorod ionlari konsentratsiyasini gidroksil ionlari konsentratsiyasiga ko'paytmasi o'zgarmas haroratda doimiy bo'lib, xona haroratida taxminan 10^{-14} ga teng. Neytral eritmalarda $C_{H^+} = C_{OH^-} \approx 10^{-7}$.

IX.8.2. Kislota-asos nazariyalari

1887-yili Arrenius va Ostvaldlar elektrolitik dissotsilanish nazariyasi asosida kislotalar uchun “eritmada vodorod ionlarini hosil qiluvchi moddalar” deb, asoslar uchun “eritmada gidroksil ionlarini hosil qiluvchi moddalar” deb ta'rif berishgan. Bu nazariya suvsiz HCl kislotami yoki yo'qmi, ammiak va aminlar suvsiz holda asosmi yoki yo'qmi, degan savolga javob bermaydi. Bundan tashqari, alkogolyatlar (RO^-) va amid anioni (NH_2^-) kuchli asoslar bo'lib, ular gidroksil ionini o'zida tutmasligini ham hisobga olmaydi.

1923-yilda Brensted va Laurilar oʻzlarining protolitik kislotasos nazariyasini taklif qildilar. Kislota – oʻzidan proton ajratib chiqarish xususiyati bor modda (protonning donori), asos – protonni biriktirib olish xususiyatiga ega (protonning akseptori). Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalaridan oksidlovchidan qaytaruvchiga elektron oʻtsa, kislota-asos reaksiyasida kislotadan asosga proton oʻtadi. Kislota-asos reaksiyalarida protonning bilvosita roli taʼkidlanib, kislota va asos *protolit* deb, kislota-asos reaksiyasi esa *protolitik reaksiya* deb ataladi. Reaksiyada kislota va asos bilan bir qatorda erituvchi molekulasini ham ishtirok etsa, bunday reaksiya *kislota va asosning ionlanishi* deyiladi. Ionlangan kislota va asoslarning protolit eritmalariidagi reaksiyalari neytrallanish reaksiyasi deyiladi. Agar ionlar erituvchi bilan reaksiyaga kirishsa, bunday reaksiya *solvoliz* (gidroliz) deyiladi.

Erituvchilar kislota va asoslarga nisbatan olganda bir necha guruhga boʻlinadi. Oʻz protonini oson beruvchi erituvchilar (suvsiz CH_3COOH , CHOOH , H_2SO_4) *protogen erituvchilar* deb ataladi. Oʻziga protonni oson biriktirib oladigan erituvchilar (suyuq ammiak, aminlar) protofil erituvchilar deyiladi. Proton berish yoki biriktirish xususiyati boʻlmagan erituvchilar (benzol, xlorbenzol, toluol) aproton erituvchilar hisoblanadi. Aproton erituvchilarda kislota ham, asos ham ionlanmaydi, erituvchilarning oʻzi ham ionlanmagan boʻladi. Amfoter yoki amfiproton deb atalgan erituvchilarda maʼlum sharoitda proton biriktirib olish va proton berish xususiyati boʻladi, yaʼni bunday erituvchilar sharoitga qarab yo kislota yoki asos boʻlishi mumkin (masalan, suv, etil spirti). Erituvchi molekulasini bilan solvatlangan proton *lioniya* ioni deb, erituvchi ionlanganda hosil boʻlgan anion *liata* deb ataladi. Lioniya va liata ionlari konsentratsiyalarining koʻpaytmasi avtoprotolizning shartli konstantasi deyiladi.

Protolitik nazariyaga binoan har bir kislota uchun kamida bitta protonga kam boʻlgan oʻzining asosi mos keladi va ular kislota-asos mezomer juftligi deyiladi:

HA/A^- yoki BH/B . Masalan, HNO_3/NO_3^- ; HCl/Cl^- ; HSO_4^-/SO_4^{2-} ; NH_4^+/NH_3 ; H_2O/OH^- ; $C_6H_5OH/C_6H_5O^-$; CH_3NH_2/CH_3NH^- ; $CH_3NO_2/CH_2NO_2^-$. Gaz holatidagi HCl kislota emas, u suv (asos) ishtirokida kislotaqa aylanadi.

Arrenius nazariyasidan farqli ravishda, molekular va ionlar kislota yoki asos bo'lishi mumkin. Brensted-Lauri nazariyasi proton bermaydigan hamda ko'pgina organik moddalarning kislota yoki asosligini tushuntira olmaydi.

Umumlashgan kislota-asos nazariyasi yoki Lyuis nazariyasiga ko'ra moddalarning kislota-asos xossalari ularning tarkibida vodorod yoki kislorod bo'lishi va erituvchining ta'siriga emas, balki moddalarning tuzilishiga bog'liq:

– asos erkin elektron jufti bor modda bo'lib, juft elektronlar boshqa atomning barqaror elektronlar guruhini tashkil qilishda ishtirok etishi mumkin (elektronga boy birikmalar), masalan,

OH^- ; F^- ; CO_3^{2-} ; H_2O ; NH_3 ; N_2H_4 ; $CH_2=CH_2$; C_6H_6 .

– kislota atomida barqaror elektronlar guruhi hosil qilish uchun boshqa atomning erkin juft elektronlaridan foydalana oladigan moddalardir (elektronga taqchil birikmalar), masalan, H^+ ; Li^+ ; Mg^{2+} ; BF_3 ; $AlCl_3$; $Al(CH_3)_3$.

Boshqacha qilib aytganda, kislota juft elektronlar akseptori, asos esa juft elektronlar donoridir. BF_3 , $AlCl_3$, $FeCl_3$ lar elektroneytral birikmalar, lekin markaziy atomlar B, Al, Fe dagi elektron taqchillik shundan iboratki, ular atrofida barqaror 8 ta (oktet) o'rniga 6 ta (sektet) elektron qobug' mavjuddir. Shuning uchun ular reaksiyalarda o'ziga yana ikkita elektron biriktirib olishga harakat qiladi va shuning uchun kislotali xossa namoyon qiladi.

Organik moddalarning kislotali yoki asosli xususiyatlari to'g'ri-sida gap ketganda ularga Lyuis nazariyasi ko'proq mos keladi. Kislotalilik va asoslilik tushunchalari nisbiy tushunchalar bo'lib kislotalilik asos ishtirokida namoyon bo'ladi. Demak moddaning kislota yoki asos bo'lishi uni o'rab turuvchi moddalar xususiyatiga bog'liq.

Amfoter xossaga ega suv ammiakka nisbatan kislota, sulfat kislota-ga nisbatan asosdir.

Shunday qilib, Lyuis nazariyasiga ko'ra, faqat protonli moddalargina emas, balki protionsiz – aproton moddalar ham kislota bo'lishi mumkin. Bu esa kislota tushunchasini kengaytirdi va umumlashtirdi.

Toshkent davlat universiteti fizikaviy kimyo kafedrasining mudiri bo'lib ishlagan (1935–1944) M.I. Usanovich ham o'zining kislota-asos nazariyasini yaratgan. Usanovich nazariyasi proton va aproton kislota-asos nazariyalarini o'z ichiga oldi va kislota hamda asos tushunchalarini yanada umumlashtirdi. Usanovich nazariyasi kislota bilan asoslarning birikib, tuz hosil qilishiga asoslangan:

– kislota – kation berish va anion biriktirib olish xususiyati bor modda;

– asos – anion berish va kation biriktirib olish xususiyati bor modda.

Yuqoridagi fikrlarga ko'ra oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari ham kislota-asos reaksiyalarining bir turidir.

Shuni ta'kidlash lozimki, suvli eritmalarini o'rganayotganda klassik tushunchalar bilan chegaralansa bo'ladi. Bunda $C_{H_3O^+} > C_{OH^-}$ bo'lgan eritmalar kislotali, $C_{OH^-} > C_{H_3O^+}$ bo'lganda esa ishqoriy hisobalanadi. Eritmalarning kislotali xossalari Serensen vodorod ko'rsatkich pH orqali ifodalashni taklif qilgan:

$$pH = -\lg C_{H^+} \quad (IX.31)$$

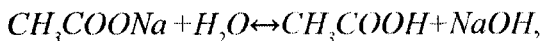
Vodorod ko'rsatkich $pH < 7$ bo'lganda eritma kislotali, $pH > 7$ da ishqoriy va $pH = 7$ da neytral bo'ladi. (IX.31) tenglamani suyultirilgan eritmalariga qo'llasa bo'ladi. Konsentratsiyasi yuqoriroq bo'lgan kislota va asoslarning eritmaları uchun $pH = -\lg a_{H^+}$ tenglama qo'llaniladi, bu yerda a_{H^+} -vodorod ionlarining aktivligi.

Sharoitlarga bog'liq ravishda kislota va ishqoriy xossalarni namoyon qiluvchi amfolitlar katta ahamiyatga ega. Bunday elektrolitlarning amfoterlik xossalari ularning molekulari muhitning pH iga

bog‘liq ravishda turli ionlarga dissotsilanishi bilan bog‘liq (masalan, $Zn(OH)_2$) yoki amfolit molekulasining o‘zida ikkita funksional guruh bo‘lib, ulardan biri kislotali, ikkinchisi asosli xossalarga ega bo‘ladi (masalan, aminokislotalar).

IX.8.3. Tuzlarning gidrolizi

Suvning elektrolitik dissotsilanishi qator muhim natijalarga olib keladi. Bunda hosil bo‘ladigan H^+ va OH^- ionlari tuzlarning ionlari bilan ta’sirlashishi mumkin, buning natijasida kislota va asoslar hosil bo‘ladi. Tuzlarning suv bilan bunday kislota va asoslar hosil qilib ta’sirlashuvi gidroliz deyiladi. Bu jarayon neytrallanish reaksiyasiga teskaridir. Kuchli kislota va kuchsiz asos, kuchsiz kislota va kuchli asos hamda kuchsiz kislota va kuchsiz asoslardan iborat tuzlar gidrolizlanadi. Faqat kuchli kislota va kuchli asoslardan tashkil topgan (masalan, $NaCl$) tuzlar gidrolizlanmaydi. Misol uchun bunday tuzning gidrolizini ko‘rib chiqamiz. Molekulyar ko‘rinishda ushbu jarayon quydagicha yoziladi:



ionli ko‘rinishda



Ko‘rinib turibdiki, gidroliz natijasida eritmada gidroksil ionlari to‘planadi, shu sababli eritmaning reaksiyasi ishqoriy bo‘ladi. Ushbu reaksiyaga massalar ta’siri qonunini qo‘llasak,

$$\frac{C_{CH_3COOH} C_{OH^-}}{C_{CH_3COO^-}} = K_G \quad (IX.32)$$

bu yerda: K_G gidroliz konstantasi deyiladi. (IX.32) tenglama chap tarafining maxrajiga C_{H_2O} ham kirishi kerak edi, lekin C_{H_2O} doimiy bo‘lgani uchun uni K_G ning ifodasiga kiritiladi. K_G bilan K_D quyidagicha bog‘langan:

$$K_G = \frac{K_{H_2O}}{K_D K_D'} \quad K_G = \frac{K_{H_2O}}{K_D}; \quad K_G = \frac{K_{H_2O}}{K_D'};$$

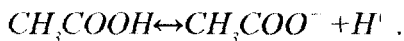
bu yerda: K_D – kuchsiz kislotaning dissotsilanish konstantasi; K_D – kuchsiz asosning dissotsilanish konstantasi.

Amaliyotda odatda gidroliz darajasi hisoblanadi, u gidrolizlangan molekulalar miqdorining erigan modda molekulalarining umumiy miqdoriga nisbatiga teng.

IX.8.4. Bufer aralashmalar

Ko'pgina reaksiyalar uchun eritmalarning vodorod ko'rsatkichi qiymatini doimiy qilib ushlab turish muhimdir, chunki u jarayonning yo'nalishini va aylanish darajasini belgilaydi, masalan, oksidlanish–qaytarilish reaksiyalarida. Vodorod ko'rsatkichi ayniqsa inson, hayvon va o'simlik organizmlaridagi fiziologik jarayonlar uchun katta ahamiyatga ega. Ko'pgina fermentativ jarayonlar ma'lum pH da normal ravishda boradi. Shu sababli, pH ning qiymati deyarli o'zgarmas bo'lib turuvchi eritmalarni tayyorlash juda muxim. Bunday eritmalar *bufer aralashmalar* deyiladi. Bufer aralashmalar kislotali va asosli bo'ladi. Kislotali bufer aralashmalar kuchsiz kislota va uning kuchli asos bilan hosil qilgan tuzidan iborat bo'lsa, asosli aralashmalar kuchsiz asos va uning kuchli kislota bilan hosil qilingan tuzidan (masalan, NH_4OH va NH_4Cl) iborat bo'ladi.

CH_3COOH va CH_3COONa dan iborat aralashmani ko'rib chiqamiz. Natriy asetat kuchli elektrolit bo'lib, deyarli to'liq ionlarga dissotsilanadi. Sirka kislota kuchsiz elektrolit. Bir xil CH_3COO^- ionlarni beruvchi tuz ishtirokida sirka kislotasi kuchsiz dissotsilanadi, chunki bir xil ionlar tutuvchi kuchli elektrolit kuchsiz elektrolitning dissotsilanishini bosadi. CH_3COOH ning dissotsilanish reaksiyasi quydagicha boradi:



Massalar ta'siri qonuniga binoan

$$\frac{C_{CH_3COO^-} \cdot C_{H^+}}{C_{CH_3COOH}} = K_D \quad (IX.33)$$

Bundan:

$$C_{H^+} = K_D \frac{C_{CH_3COOH}}{C_{CH_3COO^-}} \quad (IX.34)$$

Ammo C_{CH_3COOH} ning konsentratsiyasi ushbu kislotaning analitik konsentratsiyasiga teng, chunki u juda kam dissotsilanadi. $C_{CH_3COO^-}$ ning qiymati esa tuzning analitik konsentratsiyasiga teng, chunki tuz eritmada to'liq dissotsilanadi, shu sababli:

$$C_{H^+} = K_D \frac{[kislota]}{[tuz]} \quad (IX.35)$$

bu yerda: [kislota] va [tuz] – moddalarning analitik konsentratsiyalari. Bundan:

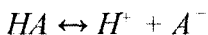
$$p^H = p^{K_d} + \lg[tuz] - \lg[kislota] \quad (IX.36)$$

Oxirgi tenglamadan kislotali bufer tuzlarning pH ini hisoblash oson. Asosli bufer eritmalar uchun ham xuddi shunday ifoda keltirib chiqariladi. Unga asosning pK_{si} va uning konsentratsiyasi kiradi. (IX.34) tenglamadan ma'lum tarkibli bufer aralashmalarda pH deyarli o'zgarmas ekanligi kelib chiqadi. Haqiqatan ham agar aralashmani bir necha barobar suyultirsak, kislota va uning tuzi konsentratsiyalari kamayadi, ammo ularning nisbati o'zgarmaydi, suyultirishda K_D ning qiymati ham juda kam o'zgaradi, shu sababli aralashmaning pH_i deyarli o'zgarmaydi. Bufer aralashmalarning pH_i ularga kuchli kislota va ishqorlarni qo'shganda ham kam o'zgarishini ta'kidlab o'tish lozim.

Bunday aralashmalarning bufer ta'siri ularning bufer hajmi bilan tavsiflanadi. 1 litr bufer aralashmaning pH_i ni bir birlikka o'zgartirish uchun unga qo'shish zarur bo'lgan asosning g-ekv lari qiymatiga bufer hajm deyiladi. Agar [kislota]=[tuz] bo'lsa bufer hajm maksimal bo'ladi. Bufer aralashmalar fiziologiyada muhim ahamiyatga ega. Organizmdagi ko'pgina eritmalar (qon plazmasi, tupuk, oshqozon shirasi) o'zida bufer aralashmalar saqlaganligi sababli ulardagi muhitning pH_i doimiy bo'lib turadi. Masalan, qon plazmasida uchta bufer aralash bo'ladi: oqsilli, karbonatli va fosfatli.

IX.8.5. Indikatorlar nazariyasi

Elektrolitik dissotsilanish nazariyasidan ko'pgina muhim xulosalar kelib chiqadi. Ulardan biri Ostvald yaratgan indikatorlar nazariyasidir. Indikatorlar ekvivalent nuqta yaqinida o'zining rangini o'zgartiruvchi moddalardir. Shuning uchun neytrallanish usulida muhitning pHiga bog'liq ravishda o'zining rangini o'zgartiruvchi moddalar indikatorlar bo'ladi. Dissotsilanmagan molekularning rangi dissotsilanish natijasida hosil bo'lgan ionlarning rangidan farq qiluvchi kuchsiz elektrolitlar xuddi shunday indikator bo'la olishini Ostvald ko'rsatib bergan. Kislotali HA indikatorlarni ko'rib chiqaylik:



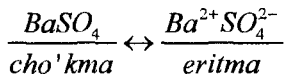
Massalar ta'siri qonuniga binoan

$$\frac{C_{H^+} C_{A^-}}{C_{HA}} = K_D$$

Agar dissotsilanmagan HA molekular eritmani qizil rangga, A^- anionlar esa, sariq rangga bo'yasa, u holda kislotali muhitda eritma qizil bo'ladi (molekularning ko'pi HA ko'rinishda), ishqoriy muhitda esa eritma sariq rangni oladi (molekularning ko'pi ionlarga ajraladi). Ostvaldning indikatorlar nazariyasi titrlash uchun mos keluvchi indikatorlarni tanlash (ekvivalent nuqtadagi pH ni bilgan holda) hamda turli indikatorlar uchun titrlash xatosini hisoblash imkoniyatini beradi.

IX.8.6. Eruvchanlik ko'paytmasi

Kam eruvchan elektrolitning, masalan $BaSO_4$ ning, to'yingan eritmasini ko'rib chiqamiz. Ushbu eritmada quyidagi geterogen muvozanat o'rnatiladi:



Massalar ta'siri qonuni bo'yicha

$$a_{Ba^{2+}} a_{SO_4^{2-}} = L_{eruvchanlik} \quad (IX.37)$$

$T=const$ bo'lganda $BaSO_4$ ning cho'kmadagi aktivligi doimiy bo'ladi. L eruvchanlik doimiy kattalik bo'lib, *ionlar aktivligining ko'paytmasi* deyiladi. (IX.37) tenglama o'zgarmas haroratda to'yingan eritmadagi ionlar aktivliklarining ko'paytmasi doimiy kattalik ekanligini ko'rsatadi. Kam eruvchan birikmalar uchun to'yingan eritmalarda ionlar konsentratsiyalari kichik ekanligini nazarda tutib, (IX.37) tenglamadagi aktivliklarni konsentratsiyalarga almashtirish mumkin:

$$C_{Ba^{2+}} C_{SO_4^{2-}} = L_{eruvchanlik} \quad (IX.38)$$

$L_{eruvchanlik}$ kattaligi moddaning eruvchanligi bilan bevosita bog'langanligi tufayli uni ko'pincha *eruvchanlik ko'paytmasi* ham deyiladi. Haqiqatdan ham agar elektrolitning eruvchanligini S orqali belgilasak va to'yingan eritmalarda kam eruvchan elektrolitlarning to'liq dissotsilanganligini hisobga olsak, quyidagicha yozish mumkin:

$$C_{Ba^{2+}} C_{SO_4^{2-}} = S^2 = L_{eruvchanlik}$$

Bundan

$$S = \sqrt{L_{eruvchanlik}} \quad (IX.39)$$

ekanligi kelib chiqadi.

Keltirilgan tenglamalar faqat binar elektrolitlar uchun to'g'ri-dir. Ammo v ta ionlarga ajraladigan elektrolitlar uchun ham bunday ifodalarni keltirib chiqarish qiyinchilik tug'dirmaydi. Eruvchanlik ko'paytmasini hamda uning eruvchanlik bilan aloqasini bilgan holda massaviy analizning qator masalalarini yechish mumkin.

IX.9. Elektrolit eritmalarning elektr o'tkazuvchanligi

Elektrolit eritmasidagi ionlar tartibsiz harakatda bo'ladi. Eritma orqali elektr toki o'tkazilganda ionlarning harakati tartiblashib, ular katod va anod tomon yo'naladi va elektr zaryadini tashib, eritma-

ning elektr o'tkazishiga sabab bo'ladi. Elektrolit eritmasidan o'zgarimas tok o'tkazilgan taqdirda elektroliz hodisasi ro'y beradi.

Birinchi tur o'tkazgichlarda, ya'ni metallarda, elektr toki elektronlarning manfiy qutbdan musbat qutbga o'tkazgich bo'ylab yo'nalgan harakati natijasida tashib o'tiladi. Ikkinchi tur o'tkazgichlar – elektrolit eritmalarida esa elektr toki ionlarning harakati tufayli tashib o'tiladi. Anionlar elektr maydoni ta'sirida musbat zaryadlangan elektrodga – anodga, kationlar esa manfiy zaryadlangan elektrodga – katodga harakat qiladi.

IX.9.1. Elektr toki haqida umumiy tushunchalar

Ideal komponentli elektr zanjirida o'zgarimas tok o'tayotgandagi hodisalarni ifodalash uchun zaryad Q , tok kuchi I , kuchlanish U va qarshilik R kabi kattaliklar kiritilgan. O'zgarimas elektr toki uchun ideal sig'im C cheksiz qarshilik vazifasini o'taydi, ideal induktivlik L esa, cheksiz kichik qarshilik bo'ladi. Elektr tokining fundamental qonuni Om qonunidir: $E=IR$. Sig'im yoki kondensatorlar o'zgarimas tok uchun cheksiz katta qarshilik hisoblanadi, ammo ushbu sig'imler vaqt o'tishi bilan o'zgaruvchan tokni o'tkazib yuboradi, bu holda ushbu sig'imler sig'im qarshiligini namoyon qiladi.

Zanjirning induktiv elementi o'zgaruvchan tokka qarshilik ko'rsatadi. Zanjirning induktiv elementi yoki induktivlik g'altagi magnit maydon kabi elektr tokining oqimi natijasida hosil bo'layotgan energiyani yig'adi. Yig'ilgan energiya tokning har qanday o'zgarishiga qarshilik ko'rsatadi, chunki tokning o'zgarishi magnit maydonning o'zgarishiga olib keladi. Induktiv elementdagi magnit maydoni kattaligini bir onda o'zgartirish mumkin bo'lmagan masaladir, chunki ushbu elementga cheksiz katta potentsiallar farqi ta'sir etishi kerak bo'ladi.

Har qanday elektr zanjirini impedans bilan tavsiflanadi: impedans omik qarshilik (yoki aktiv qarshilik), sig'im va induktiv qarshiliklarning yig'indisiga teng. Omik qarshilik o'zgaruvchan tok yoki

o'zgarimas tok o'tayotganda ham kuzatiladi. Zanjirdan o'tayotgan tok signallarining chastotasi ortgan sari sig'im qarshiligi kamayadi, induktiv qarshilik esa ortadi.

IX.9.2. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik

Elektr tokini o'tkazish qobiliyati qarshilik yoki elektr o'tkazuvchanlik bilan xarakterlanadi. Har qanday o'tkazgichning qarshiligi uning uzunligiga l to'g'ri proporsional va yuzasiga S teskari proporsionaldir:

$$R = \rho \frac{S}{l} \quad (\text{IX.40})$$

bu yerda: ρ solishtirma qarshilik bo'lib, o'tkazgichning uzunligi va yuzasi bir birlikka teng bo'lganda R ga teng.

Elektr o'tkazuvchanlik qarshilikka teskari bo'lgan kattalikdir:

$$\omega = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \alpha \cdot \frac{S}{l} \quad (\text{IX.41})$$

Elektr o'tkazuvchanlik ω simenslarda o'lchanadi ($1 \text{ Sm} = 1 \text{ Om}^{-1}$).

Solishtirma qarshilikka ρ teskari bo'lgan kattalik solishtirma elektr o'tkazuvchanlik α deyiladi va u yuzasi 1 sm^2 va 1 sm masofada joylashtirilgan 2 ta parallel elektrodlar orasidagi 1 sm^3 hajmli eritmaning elektr o'tkazuvchanligiga teng bo'ladi:

$$\alpha = \frac{1}{\rho} (\text{Om}^{-1} \text{sm}^{-1} \text{ yoki } \text{Sm} \cdot \text{sm}^{-1}) \quad (\text{IX.42})$$

Om qonuniga binoan, o'tkazgichdan o'tayotgan tokni quyidagicha ifodalash mumkin:

$$I = \frac{U}{R} = U\omega = U \alpha \frac{S}{l} \quad (\text{IX.43})$$

va bu holda,

$$\frac{I}{S} = j = \alpha \frac{S}{l} \quad (\text{IX.44})$$

bu yerda: $j = I/S$ – tok zichligi (A/sm^2), U/l – maydon kuchlanganligi (V/sm).

Elektr maydonning kuchi ta'sir qilguncha eritmadagi ionlar xotik issiqlik harakati holatida bo'ladi. Maydon ta'sirida ionlar harakati yo'nalgan holatga keladi. Bu harakatning tezligi maydon kuchlanganligiga proporsional bo'ladi:

$$U_{yo'nalgan} = u \cdot U / l,$$

bu yerda: u – ionning elektr harakatchanligi deyiladi va u maydon kuchlanganligi bir birlikka teng bo'lgandagi ionning harakat tezligiga tengdir.

Kation va anionlar tashib o'tayotgan tokning zichligi ularning zaryadiga z , konsentratsiyasiga $C(\text{mol/sm}^3)$ va yo'nalgan harakat tezligiga $u \cdot U/l$ proporsional:

$$j_+ = z_+ C_+ u_+ \frac{U}{l} F; \quad j_- = z_- C_- v_- \frac{U}{l} F \quad (\text{IX.45})$$

bu yerda: F – Faradey soni; u_+ va v_- – kation va anionlarning harakatchanligi.

Ikki xil ishoradagi ionlarning umumiy zichligi ($z_+ c_+ = z_- c_- = z_i c_i$ bo'lgani uchun)

$$j = j_+ + j_- = z_i C_i \frac{U}{l} F (u_+ + v_-) \quad (\text{IX.46})$$

ga teng bo'ladi.

(IX.44) va (IX.46) tenglamalarni solishtirib, eritmaning solishtirma elektr o'tkazuvchanligini keltirib chiqaramiz:

$$\kappa = z_i C_i F (u_+ + v_-) \quad (\text{IX.47})$$

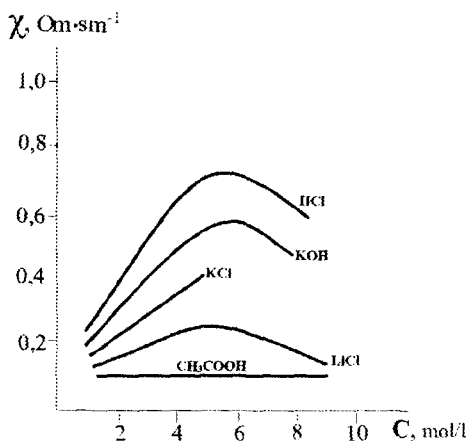
Kuchli elektrolitlar eritmalarda to'liq dissotsilanadi (konsentrasiya juda katta bo'lmaganda), shuning uchun har qaysi ishorali ionlarning konsentratsiyasini C (molyar) orqali ifodalashimiz mumkin: $C_i = v_i C / 1000$, bu yerda v_i – elektrolit molekulasidagi ayni ishorali ionlarning soni. Demak,

$$\kappa = z_i v_i C F (u_+ + v_-) / 1000 = z C F (u_+ + v_-) / 1000 \quad (\text{IX.48})$$

bu yerda: $z_i v_i = z - l$ mol dagi g -ekv lar soni. (IX.48) tenglamadan shunday xulosa chiqarish mumkin: kuchli elektrolitning solishtirma

elektr o'tkazuvchanligi elektrolitning konsentratsiyasiga va ionlarning harakatchanligiga bog'liq.

Konsentratsiya ortishi bilan ionlar o'rtasidagi elektrostatik ta'sir natijasida ularning harakatchanligi kamayadi. Bu ta'sir solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning konsentratsiyaga bog'liqlik grafigida maksimumlar paydo bo'lishiga olib keladi (IX.1-rasm). Konsentratsiya kam bo'lganda ionlar orasidagi masofa katta bo'ladi, elektrostatik ta'sirlar kuchsiz va konsentratsiya ortishi bilan solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning qiymati ko'payadi. Konsentratsiya yanada ko'paytirilganda ionlararo ta'sir kuchayadi va ionlarning harakatchanligi konsentratsiya ortishiga nisbatan ko'proq kamayib ketadi. Kuchsiz elektrolitlar qutbli erituvchilarda eritilganda (dielektrik o'tkazuvchanligi katta bo'lgan) ham molekullarning bir qismi dissotsilanmaydi. Kuchsiz elektrolitlarning dissotsilanish darajasi (ionlarga ajralgan molekullarning sonini eritilgan molekullarning umumiy soniga nisbati) konsentratsiyaga bog'liq. Konsentrlangan eritmalarda $\alpha \ll 1$ bo'ladi va konsentratsiya $C \rightarrow 0$ intilganda $\alpha \rightarrow 1$.



IX.1-rasm. Kuchli va kuchsiz elektrolitlar solishtirma elektr o'tkazuvchanligining elektrolit konsentratsiyasiga bog'liqligi.

(IX.47) tenglamadagi C_i , o'rniga uning $C_i = \alpha v_i C / 1000$ qiymatini qo'ysak, kuchsiz elektrolitlar uchun solishtirma elektr o'tkazuvchanlik tenglamasini keltirib chiqaramiz:

$$\alpha = z_+ v_+ \frac{\alpha C F (u_+ + v_-)}{1000} = z_- \frac{\alpha C F (u_+ + v_-)}{1000} \quad (\text{IX.49})$$

Kuchsiz elektrolit eritmalarida ionlarning konsentratsiyasi kam, orasidagi masofa esa katta bo'lganligi sababli ionlararo elektrosztatik ta'sir bo'lmaydi. Shuning uchun ionlarning harakatchanligi eritmaning konsentratsiyasiga bog'liq emas. (IX.49) tenglamadan ko'rinib turibdiki, kuchsiz elektrolitlarning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi αC ko'paytmasiga bog'liq. Eritmaning konsentratsiyasi unchalik katta bo'lmaganda konsentratsiya ortib borishi bilan αC ko'paytmaning qiymati ko'payadi va solishtirma elektr o'tkazuvchanlik ortadi. Lekin yuqori konsentratsiyalarda bu ko'paytma kamayadi va shu sababli, kuchsiz elektrolitlarning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi xuddi kuchli elektrolitlardagi kabi maksimal qiymatga yetgandan so'ng kamayadi.

IX.9.3. Ekvivalent va molyar elektr o'tkazuvchanlik. Onzager nazariyasi. Ostvald qonuni

Elektrolitik dissotsilanish darajasi bilan bog'liq elektrolit eritmalarining elektr o'tkazish qobiliyatini tavsiflash uchungina ekvivalent λ yoki molyar μ elektr o'tkazuvchanlik ishlatiladi:

$$\lambda = 1000 \alpha / C ; \quad \mu = 1000 \alpha z / C$$

Demak, ekvivalent va molyar elektr o'tkazuvchanlik o'zaro quyidagicha bog'langan $\mu = z \lambda$, bu yerda: z – elektrolit molekulasidagi g-ekv soni.

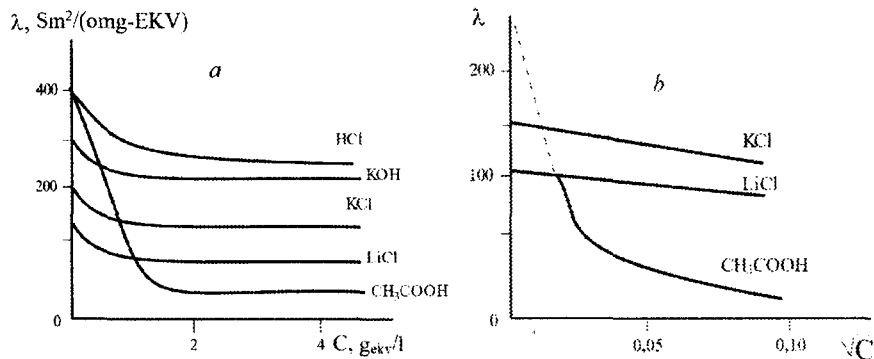
Elektrolit eritmasida har bir ion atrofida ion atmosferasining bo'lishi ionlarning tormozlanishiga olib keladi:

– ion atmosferasining ionga qarama-qarshi tomonga harakati elektroforetik (yoki katoforetik) tormozlanishni keltirib chiqaradi;

– ionning orqasidagi ion atmosferasida ortiqcha miqdorda qarama-qarshi zaryadning bo‘lishi relaksatsion tormozlanishga olib keladi. Relaksatsion tormozlanish asimmetrik effekt ham deyiladi: har qanday ion harakatlanayotganda uning ion atmosferasi sferik simmetriyasi buziladi.

Harakatlanayotgan ion atrofidagi mavjud ion atmosferasining tarqalishi va yangi atmosferaning hosil bo‘lishi bir onda sodir bo‘lmaydi, uning tiklanishi uchun relaksatsiya vaqti kerak bo‘ladi. Natijada harakatdagi ionning oldida ion atmosferasi tashkil topishga, orqasida esa to‘la buzilishga ulgurmaydi. Shu sababli harakatlanayotgan ionning oldidagi qarama-qarshi zaryadning zichligi bir oz kamroq, orqasida esa yuqoriroq bo‘ladi. Bu relaksatsion tormozlanishga olib keladi.

Eritmaning konsentratsiyasi ortishi bilan kuchli elektrolitlarda ionlar harakatchanligining va ekvivalent elektr o‘tkazuvchanlikning kamayishiga relaksatsion tormozlanish sababdir (IX.2-rasm).



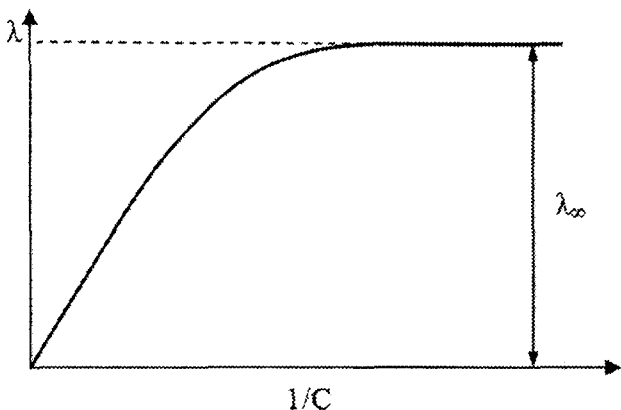
IX.2-rasm. Ekvivalent elektr o‘tkazuvchanlikning konsentratsiyaga (a) va \sqrt{C} (b) bog‘liqligi.

Debay va Gyukkelning elektrolit eritmalari tuzilishining elektrostatik modeli asosida qilgan nazariy hisoblari suyultirilgan eritmalarda ($C < 10^{-2}$ g-ekv/l), ionlarning o‘zaro tormozlanishi sababli elektr o‘tkazuvchanlikning kamayishi konsentratsiyaning kvadrat il-

diziga proporsionalligini ko'rsatdi: kuchli elektrolitlarda $\lambda = f(\sqrt{C})$ bog'lanish to'g'ri chiziq bilan ifodalanadi. Bu bog'lanishni ifodalovchi tenglama

$$\lambda = \lambda_{\infty} - a\sqrt{C}$$

ko'rinishga ega, bu yerda: a – erituvchi tabiatiga, dielektrik singdiruvchanligiga, qovushqoqligiga, elektrolit tabiatiga va haroratga bog'liq o'zgarmas son. Elektroforetik va relaksatsion tormozlanishlarning elektr o'tkazuvchanlikka ta'sirini ko'rsatadigan Debay va Gyukkelning ifodasiga Onzager nazariyasida aniqliklar kiritilgan va elektroforetik effekt uchun $b_e\sqrt{C}$ va relaksatsion effekt uchun $b_p\lambda_{\infty}\sqrt{C}$ ifodalarni hamda ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning konsentratsiyaga bog'liqligi uchun $\lambda = \lambda_{\infty} - (b_e + b_p\lambda_{\infty})\sqrt{C}$ ifoda keltirib chiqarilgan.



IX.3-rasm. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning $1/C$ ga bog'liqligi.

Suyultirilgan eritmalarning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligini aniqlayotganda qiziqarli qonuniyatni kuzatish mumkin. Masalan, K_2SO_4 va Na_2SO_4 eritmaları λ ning chegara qiymati orasidagi farq 23,5 ga ($\lambda_{\infty, K_2SO_4} = 153,4$ va $\lambda_{\infty, Na_2SO_4} = 129,9$) teng. Xud-

di shunday farq $\lambda_{\infty, K_2Cr_2O_7}$ va $\lambda_{\infty, Na_2Cr_2O_7}$ uchun ham kuzatiladi. Bundan suyultirilgan eritmalarida har qaysi ion o'zining λ sig'a ega degan xulosa chiqadi. Cheksiz suyultirilgan elektrolit eritmalarida ($C \rightarrow 0$) ionlararo ta'sir yo'qoladi va λ chegaraviy qiymatga intiladi: $\lambda \rightarrow \lambda_{\infty}$ (IX.3-rasm). Kolraush qonuniga binoan $\lambda_{\infty} = \lambda_+ + \lambda_-$ bu yerda: λ_+ va λ_- kation va anionlarning harakatchanligi.

Kuchli elektrolitlarda $f_{\lambda} = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$ elektr o'tkazuvchanlik koefitsiyenti deyiladi. Kuchli elektrolitlar konsentrlangan eritmalarida ham yuqori λ ga ega. Konsentratsiya ortishi bilan λ ning qiymati ionlar harakatchanligining kamayishiga bog'liq ravishda kamayadi.

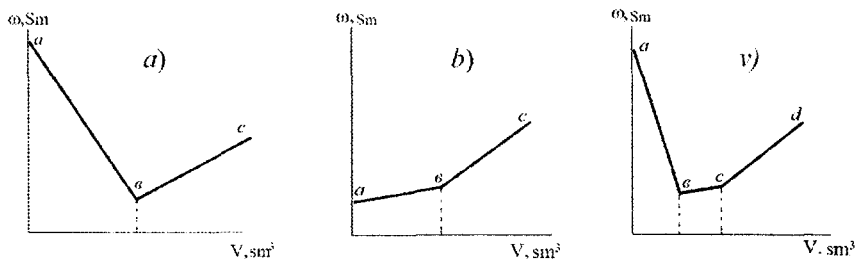
Kuchsiz elektrolitlar eritmalarida ionlararo ta'sir kuchsiz bo'ladi va har qanday konsentratsiyada ionlar erkin harakatlanadi. Kuchsiz elektrolitlar uchun $\lambda = f(C)$ bog'liqligi amalda dissotsilanish darajasining o'zgarishi bilan ifodalanadi: $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$ yoki $\lambda = \alpha \lambda_{\infty}$.

Kuchsiz elektrolitlarning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi xuddi kuchli elektrolitlar kabi konsentratsiya ortishi bilan kamayadi, lekin buning sababi dissotsilanish darajasining kamayishidir. Kuchsiz elektrolitlarning λ si suyultirilgan eritmalarida ham juda kichik va cheksiz suyultirishga yaqinlashgan sari keskin ortadi (IX.3-rasm): $C \rightarrow 0$ da $\lambda \rightarrow \infty$ ga intiladi. $\lambda = f(\sqrt{C})$ bog'liqlik kuchsiz elektrolitlarda chiziqli emas, lekin kichik konsentratsiyalarda $\lambda = f(\sqrt{\alpha C})$ bog'lanish chiziqli bo'ladi.

Massalar ta'siri qonuniga binoan konsentratsiya bilan dissotsilanish darajasi orasidagi (IX.4) tenglikni keltirib chiqargan edik. Agar $\alpha = \frac{\lambda_2}{\lambda_{\infty}}$ ekanligini hisobga olsak va konsentratsiyani $\nu = \frac{1}{C}$ suyultirish bilan ifodalasak, $K = \frac{\lambda_2^2}{\lambda_{\infty} \nu (\lambda_{\infty} - \lambda_2)}$ Ostvaldning suyultirish qonuni tenglamasini ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik orqali keltirib chiqaramiz.

IX.9.4. Konduktometrik titrlash

Bu usul bilan rangli yoki loyqa eritmalaridagi elektrolit konsentratsiyasini aniqlash va indikator tanlash qiyin bo'lganda kislotalar aralashmasini titrlash mumkin. Titrlash natijasida bir turli ionlarning ikkinchi turli ionlarga almashinishi elektr o'tkazuvchanlikning o'zgarishiga olib keladi va bu o'zgarish ekvivalent nuqtani aniqlashga sharoit yaratadi. Masalan, HCl kislotani NaOH ishqori bilan titrlaganimizda vodorod ionlarining o'rnini harakatchanligi kamroq natriy ionlari egallaydi, chunki vodorod ionlari gidroksil ionlari bilan deyarli dissotsilanmaydigan suvni hosil qiladi. Eritmadagi barcha H^+ ionlarning OH^- ionlari bilan to'la neytrallanishi kuzatilmaguncha eritmaning elektr o'tkazuvchanligi kamayadi (IX.4, a-rasm). Eritmaga ishqor quyishni davom ettirganimizda N^+ ionlarining o'rnini egallagan Na^+ ionlari va ayniqsa OH^- ionlari hisobiga elektr o'tkazuvchanlik yana ortib boradi. Lekin, OH^- ionlarining elektr o'tkazuvchanligi H^+ ionlarining elektr o'tkazuvchanligidan kichik ($\lambda_{OH^-} < \lambda_{H^+}$) bo'lganligi sababli, ekvivalent nuqtadan keyingi (bc) elektr o'tkazuvchanlikning ortib borishi, uning (ab) qismidagi elektr o'tkazuvchanlikning kamayib borishidan sekinroq bo'ladi (bc chiziq ab chiziqdan yotiqroq ko'rinishga egadir).



IX.4-rasm. Kislotalarni kuchli asos bilan konduktometrik titrlashda elektr o'tkazuvchanlikning o'zgarishi:

a) kuchli kislotaning eritmasi; b) kuchsiz kislotaning eritmasi; v) kuchli va kuchsiz kislotalar aralashmasi; V - titrlash uchun ketgan ishqorning hajmi.

Kuchsiz kislotani kuchli asos bilan titrlaganda (IX.4, b-rasm), kam dissotsilangan kuchsiz kislotaning oʻrniga uning kuchli dissotsilanuvchi tuzi hosil boʻlishi hisobiga elektr oʻtkazuvchanlik ortib boradi (*ab* qism). Ekvivalent nuqtadan soʻng elektr oʻtkazuvchanlik gidroksil ionlarining paydo boʻlishi hisobiga tezroq ortib ketadi va bc chiziq tikkaroq koʻrinishga ega boʻladi.

Kuchli va kuchsiz kislotalarning aralashmasini titrlaganda (IX.4, v-rasm), birinchi navbatda kuchli kislota ishqor bilan reaksiyaga kirishadi va kuchli kislota toʻla neytrallanib boʻlgandan soʻng kuchsiz kislota ishqor bilan taʼsirlashadi. Kuchli kislotaning neytrallanishi natijasida elektr oʻtkazuvchanlik avvaliga kamayadi (*ab*), kuchsiz kislotaning titrlanishi natijasida hosil boʻlgan kuchsiz kislotaning yaxshi dissotsilanuvchi tuzi hisobiga elektr oʻtkazuvchanlik ortadi (*bc*). Ikkinchi ekvivalent nuqtadan (*c*) keyingi elektr oʻtkazuvchanlikning ortishi (*cd*) eritmadagi ortiqcha gidroksil ionlarining paydo boʻlishi hisobiga boradi. Shunday qilib, *b* va *c* nuqtalar kuchli va kuchsiz kislotalar aralashmasini titrlaganda hosil boʻlgan ekvivalent nuqtalardir.

Konduktometrik titrlash Kolraush sxemasi yordamida, elektrodlar tushirib qoʻyilgan idishda olib boriladi. Idishdagi elektrodlar ni koʻprikka ulagandan keyin harakatchan kontakt ni reoxordning oʻrtasiga qoʻyiladi va magazinlar qarshiligi R_m ning tok kuchi kichik boʻlgandagi qiymati tanlab olinadi. Keyin bir xil ulushlar bilan (eritmani aralash tirib turgan holda) byuretka orqali 0,5 ml dan titri aniq boʻlgan ishqor eritmasi tomizib boriladi. Har qaysi ulush tomizilgandan soʻng qarshilik aniqlanadi va elektr oʻtkazuvchanlikning qiymatini ordinataga, ishqorning tomizilgan hajmini absissa oʻqlariga qoʻyib, konduktometrik titrlash grafigi chiziladi. Bunda IX.4-rasmda koʻrsatilgan siniq chiziqlar hosil boʻladi va chiziqlarning singan nuqtalari ekvivalent nuqtalarga toʻgʻri keladi.

IX.9.5. Elektroliz jarayoni. Ionlarning harakatchanligi va tashish soni

Elektrolit eritmasidan oʻzgarmas elektr toki oʻtkazilganda katodda musbat zaryadlangan ionlar oʻz zaryadini yoʻqotadi – kationlarning qaytarilishi kuzatiladi (kationlarga elektronlarning birikishi); anodda esa manfiy zaryadlangan ionlarning oʻz zaryadini yoʻqotishi, yaʼni anionlarning oksidlanishi (elektronlarning uzatilishi) yoki anodning erishi kuzatiladi. Bu jarayon *elektroliz* jarayoni deyiladi. Bu jarayon Faradey qonuni bilan tushuntiriladi. Bu qonunga binoan, har bir elektrodda ajralib chiqqan yoki erigan moddaning miqdori eritmadan oʻtgan elektr tokining miqdoriga va uning kimyoviy ekvivalentiga toʻgʻri proporsionaldir:

$$n = \frac{g}{a} = \frac{I \cdot \tau}{F} \quad (\text{IX.50})$$

bu yerda: I – tok kuchi (amper); g – ajralib chiqqan moddaning miqdori (gramm); a – moddaning ekvivalent massasi (g –ekv); τ – elektroliz vaqti (sek); n – g -ekv lar soni; $F = 96493$ Kulon – Faradey soni.

Elektrolizda eritmadagi elektr zaryadlarini ionlar tashib oʻtadi. Har qaysi elektroddan bir xil miqdordagi elektr toki oʻtadi, lekin ionlarning tezligi va zaryadi turlicha boʻlganligi sababli, har qaysi tur ionlar elektr tokining bir xil boʻlmagan qismini tashib oʻtadi. Ionlar harakatining tezligi koʻp omillarga bogʻliq: ionlarning tabiati va muhitga, maydon kuchlanganligiga E/l (E – voltlarda berilgan elektrodlar orasidagi potentsiallar farqi, l – sm da berilgan elektrodlar orasidagi masofa), konsentratsiya, harorat va boshqalarga. Ionlar harakati tezliklarini bir-biriga solishtirish mumkin boʻlishi uchun ularni maydon kuchlanganligi 1 B/sm boʻlgan holda oʻrganiladi. Bunday sharoitda olingan kattaliklar ionlarning absolyut tezligi deyiladi va kationlarning tezligi u_+ , anionlarning tezligi v_- bilan belgilanadi. Ionlarning absolyut tezligi $\text{sm}^2/\text{B}\cdot\text{sek}$ da oʻlchanadi.

1 sek davomida eritmadan oʻtgan elektr tokining miqdori, yaʼni tok kuchi I quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$I = \frac{(u_+ + v_-)C_i SFE}{l} \quad (\text{IX.51})$$

bu yerda: C_i – ionlarning ekvivalent konsentratsiyasi (g-ekv/sm^3), S – elektrodning ko‘ndalang yuzasi.

Tok kuchini quyidagi tenglamadan ham aniqlasa bo‘ladi:

$$I = \frac{\lambda CSE}{l \cdot 1000} \quad (\text{IX.52})$$

bu yerda: λ – ekvivalent elektr o‘tkazuvchanlik; C – elektrolitning ekvivalent konsentratsiyasi.

(IX.51) va (IX.52) tenglamadan λ ni topib, quyidagi tenglamani olamiz:

$$\lambda = (u_+ + v_-)F \frac{C_i \cdot 1000}{C} \quad (\text{IX.53})$$

Kuchli elektrolitlar uchun $C_i 1000/C$ birga teng, chunki kuchli elektrolitlar to‘liq dissotsilanadi. Kuchsiz elektrolitlarda bu qiymat birdan farq qiladi:

$$\frac{C_i \cdot 1000}{C} = \alpha$$

Demak, kuchli elektrolitlar uchun $\lambda = (u_+ + v_-)F$ va kuchsiz elektrolitlar uchun esa $\lambda = \alpha(u_+ + v_-)F$ ni olish mumkin. Ionlarning absolyut tezligi bilan Faradey sonining ko‘paytmasi ionlarning harakatchanligi (ionlarning elektr o‘tkazuvchanligi) deyiladi va kationlar uchun $\lambda = u_+ F$ va anionlar uchun $\lambda = v_- F$ ga teng bo‘ladi.

Ionlar harakatchanligining o‘lchov birligi $\text{OM}^{-1} \cdot \text{cm}^2/\text{T-ЭКВ}$ bilan belgilanadi. Yuqoridagilardan xulosa qilish mumkinki, kuchli elektrolitlarda ekvivalent elektr o‘tkazuvchanlik

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_- \quad (\text{IX.54}),$$

kuchsiz elektrolitlarda esa ekvivalent elektr o‘tkazuvchanlik

$$\lambda = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-) \quad (\text{IX.55})$$

bo‘ladi.

Cheksiz suyultirilgan ($\alpha \rightarrow 1$) taqdirda kuchli va kuchsiz elektrolitlar uchun

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{+}^{\infty} + \lambda_{-}^{\infty} \quad (\text{IX.56})$$

ni hosil qilamiz. λ_{+}^{∞} va λ_{-}^{∞} kattaliklar ionlarning eng katta qiymatga ega bo'lgan harakatchanligi deyiladi. (IX.56) tenglama Kolraush qonunining ifodasidir: cheksiz suyultirilgan eritmadagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik kationning harakatchanligi bilan anionning harakatchanligi yig'indisiga teng.

Ionlarning harakatchanligi ionlarning elektrolit elektr o'tkazuvchanligidagi ishtirokini ko'rsatadi. Ionlarning harakatchanligi elektrolitning harorati va konsentratsiyasiga bog'liq. Yuqori konsentratsiyalarda λ_{+} va λ_{-} ning qiymati har xil zaryadli ionlarning o'zaro ta'siri kuchayishi natijasida λ_{+}^{∞} va λ_{-}^{∞} ning qiymatidan kichik bo'ladi.

Kation va anionlarning harakatchanliklari bir-biridan sezilarli darajada farqlanishi mumkin. Elektrolitlarda elektr tokini bir vaqtning o'zida ham kationlar, ham anionlar tashib o'tganligi sababli, eritmadan o'tgan elektr tokining miqdori bilan har qaysi ion tashib o'tgan elektr tokining miqdori orasida farq bo'ladi. Bu miqdor ionlarning tashish soni bilan belgilanadi.

Ionlarning tashish soni – bu ayni bir tipdagi ion tashib o'tgan elektr miqdorining elektrolitdan o'tgan umumiy elektr miqdoriga nisbatidir. Agar elektrolit ikkita ionga dissotsilansa, u holda kationning tashish soni uchun

$$t_{+} = \frac{I_{+}}{I} \quad (\text{IX.57})$$

va anionning tashish soni uchun

$$t_{-} = \frac{I_{-}}{I} \quad (\text{IX.58})$$

ni hosil qilamiz. Bu tenglamalarda I_{+} va I_{-} – 1 sek davomida kationlar va anionlar tashib o'tgan elektr miqdori; I – 1 sek davomida eritmadan o'tgan elektr miqdori. Tashish sonlarining yig'indisi $t_{+} + t_{-} = 1$ bo'ladi.

(IX.57) va (IX.58) tenglamalardagi I_{+} , I_{-} va I ning o'rniga (IX.51) tenglamadan foydalanib olingan qiymatlarni qo'ysak, tas-

hish sonini ionlarning absolyut tezligi yoki ionlarning harakatchanligi (ionlarning elektr o'tkazuvchanligi) orqali ifodalash mumkin bo'ladi. Kationlarning tashish soni

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + v_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad (\text{IX.59})$$

va anionlarning tashish soni

$$t_- = \frac{v_-}{u_+ + v_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad (\text{IX.60})$$

ga teng bo'ladi. Demak, ionlarning tashish soni ayni shu ionning harakatchanligi bilan kation va anionlar harakatchanliklari yig'indisining nisbatiga teng ekan. Bu tenglamalar yordamida ionlarning harakatchanligi ma'lum bo'lsa, tashish sonini hisoblash mumkin. Tashish soni tajriba yo'li bilan aniqlanganda ionlarning harakatchanligini hisoblash mumkin bo'ladi.

(IX.54) va (IX.59) tenglamalardan $\lambda_+ = t_+ \lambda$ va $\lambda_- = t_- \lambda$ ekanligi ko'rinib turibdi, demak aynan bir ionning tashish soni unga juft ionning harakatchanligiga bog'liq ekan. Shuning uchun har xil elektrolitlarda aynan bir ionning tashish soni turlichadir.

Tashish soni ionlar harakatchanligining nisbatini ifodalagan sababli asosan ionlar harakatchanlikligiga bog'liq bo'lib, harorat va konsentratsiya ta'sirida kam o'zgaradi. Masalan, ikkita bir valentli ionlardan iborat elektrolitlar uchun tashish soni 0,2 *N* konsentratsiyagacha deyarli o'zgarmaydi. Bu xususiyatdan foydalanib, ekstrapolyatsiya yo'li bilan tashish sonini va cheksiz suyultirilgandagi ionlarning harakatchanligini topish mumkin. Harorat ko'tarilishi bilan 0,5 dan katta qiymatlarga ega tashish soni kamayadi va 0,5 dan kichik bo'lgan qiymatda ko'payadi. Ikkala holda ham tashish sonining qiymati 0,5 ga yaqinlashadi.

Ionlarning tashish sonini bilish elektrolit eritmalar nazariyasi uchun katta ahamiyatga egadir. *H*⁺ ionlarining tashish soni Gittorf usulida aniqlanadi.

IX.10. Elektr yurituvchi kuch

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

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

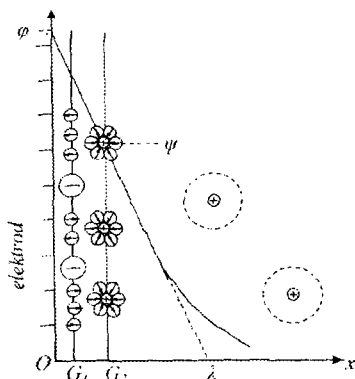
Hozirgi zamon tushunchasiga binoan, elektrodning potentsiali ikki metall chegarasidagi volta-potensial va elektrod-eritma chegarasida qo'sh elektr qavat hosil bo'lishi bilan belgilanuvchi galvani-potensiallarining yig'indisiga tengdir.

IX.10.1. Elektrod tushunchasi. Elektrod potentsialining paydo bo'lishi

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

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

Gelmgolsning ichki tekisligi deb ataladi. Bu tekislikdan keyin gidratlangan kationlarning markazlaridan G_2 masofada o'tkazilgan Gelmgolsning tashqi tekisligi keladi. Gidratlangan ionlarning radiusiga yaqin oraliqdagi $O - G_2$ Gelmgols qavatini zich qavat deyiladi. Zich qavatda ionlar bilan va o'zaro kuchsiz bog'langan suv molekullari ham bo'ladi (IX.5-rasmda aylanaga olingan o'qlar bilan ko'rsatilgan). Bu suvning tuzilishi individual suvnikidan farq qiladi, shuning uchun ham zich qavatdagi suvni qayta tiklangan deyiladi. Eritmaning zich qavatdagi dielektrik singdiruvchanligi ϵ individual suvnikidan kichik bo'ladi.



IX.5-rasm. Qo'sh elektr qavatining tuzilishi.

Manfiy belgili aylanalar bilan spetsifik adsorbiyangan anionlar ko'rsatilgan; musbat belgi bilan gidratlangan kationlar; shtrixlangan aylanalar bilan diffuzion qavatdan tashqarida joylashgan gidrat qavat; o'qli aylanalar bilan suvning dipollari; ϕ va ψ bilan esa ichki va tashqi potentsiallar ko'rsatilgan.

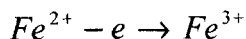
Zich qavatdan tashqarida, ya'ni diffuzion qavatda, zarrachalarning issiqlik energiyasi ularni elektrod maydoni bilan tartiblashtirish energiyasiga solishtiradigan holatga keladi. Natijada zarrachalar tartibsiz taqsimlanadi, ularning konsentratsiyasi esa eritma hajmidagi konsentratsiyaga yaqinlashadi.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

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

Maxsus adsorbilanish mavjud bo'lmaganda qo'sh qavatni yupqa kondensatorga o'xshatish mumkin. Bunda M metallning zaryadlangan sirti kondensatorning bitta qavati bo'lib xizmat qilsa, λ masofadagi samarali chegara sirt ikkinchi qavat bo'ladi. Metall bilan eritma orasida potentsiallar sakrashi paydo bo'ladi. Har qanday potentsiallar sakrashi o'rnatilgan taqdirda ham elektrod va eritma orasida kationlar almashinishi kuzatiladi. Metalldan eritmaga qarab ionlarning oqimi ularning eritmadan metallga qarab oqimiga teng va elektronlarning eritmadan metallga va metalldan eritmaga bo'lgan oqimlariga teng kuchlidir. Elektrodning bir birlik sirti uchun olingan bu oqimning kuchini almashinish toki deyiladi. Eritmaning o'rtacha ion aktivligi birga teng bo'lgandagi almashinish toki standart j_0 hisoblanadi. Turli sistemalarda $j_0 = 10^3 - 10^{-9}$ A/m² ga teng.

Elektrod potentsiali hosil bo'lishining keltirilgan mexanizmi umumiy emas. Ayrim metallar (oltin, platina) shunchalik mahkam kristall panjaraga egaki, ulardan kationlar ajralib chiqolmaydi. Bu metallarda potentsiallar farqi paydo bo'lmaydi. Ammo bunday metallarning sirtiga oksidlanish yoki qaytarilish qobiliyatiga ega ko'pchilik moddalar adsorbilanishi mumkin. Shuning uchun ular yordamida eritmalar bilan muvozanatda bo'lgan sistemalarni hosil qilinadi. Bu holda elektrodlar inert deyiladi, potensial esa inert elektrodda adsorbilanadi va erigan modda orasidagi muvozanat bilan belgilanadi. Bunday elektrodda misol qilib eritmadagi vodorod ionlari bilan muvozanatdagi va vodorod adsorbilangan 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 boradi. Masalan, Fe^{3+} kationi platinadan bitta elektron tortib olishi va Fe^{2+} gacha qaytarilishi mumkin. Bunda platina musbat zaryadlanadi, eritmada esa ortiqcha anion hisobiga manfiy zaryad paydo bo‘ladi (masalan, $FeCl_3$ dan Cl), shuningdek keyingi elektronlarni tortib olishi borgan sari qiyinlashadi va nihoyat, musbat zaryadlangan elektrod va anionlar qavatida muvozanat o‘rnatiladi. Shunday qilib, $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$ reaksiya boradi. Shuningdek, unga qarama-qarshi reaksiya ham borishi mumkin:



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

IX.10.2. Standart potentsiallar. Nernst tenglamasi

Ikkita elektrodli va elektrodlardan birining potentsiali aniqlanishi kerak bo‘lgan, ikkinchi elektrodning potentsiali esa nolga teng deb olingan galvanik elementning EYuK elektrodning standart potentsiali hisoblanadi. Potentsiali nolga teng deb olingan elektrod sifatida standart sharoitdagi normal vodород elektrodi ishlatiladi. Elektrod potentsiallarining absolyut qiymati noma'lum. Vodород elektrodining standart potentsiali har qanday haroratda nolga teng deb qabul qilingan. Elektrodlarning standart potentsiali vodород elektrodi va aniqlanayotgan elektroddan tuzilgan galvanik elementning EYuK 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 tenlamasidan foydalanib, elektrodning potensialini va galvanik elementning EYuK hisoblab topiladi:

$$A = -\Delta G = RT(\ln K_a - \Delta \ln a^0) \quad (\text{IX.61})$$

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

$A = zFE$ ekanligini hisobga olsak:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K_a - \frac{RT}{zF} \Delta \ln a^0 \quad (\text{IX.62})$$

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

$$E^0 = \frac{RT}{zF} \ln K_a \quad (\text{IX.63})$$

ga teng bo'lib qoladi, bu yerda: E^0 - standart elektr yurituvchi kuch. (IX.61) va (IX.63) tenglamalardan

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \Delta \ln a^0 \quad (\text{IX.64})$$

(IX.64) tenglamada aktivlikni o'nli logarifmda ifodalasak,

$$E = E^0 + \frac{2,303RT}{zF} \lg \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) \quad (\text{IX.65})$$

$$z=1 \text{ da: } \frac{2,303RT}{zF} = \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298}{1 \cdot 96500} = 0,059 \text{ va } E = E^0 + 0,059 \lg \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right)$$

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

Bu tenglama Nernst tenglamasi bo'lib, EYuK (yoki potensial) bilan eritmaning konsentratsiyasi (aktivligi) orasidagi bog'lanishni

koʻrsatadi. Demak E_0 eritmada ionlarning aktivligi 1 ga teng boʻlgandagi standart E_{YuK} va π_0 eritmada ionning aktivligi 1 ga teng boʻlgandagi standart potensialdir.

IX.10.3. Diffuzion potensial

Ikki elektrolit eritmalarining chegara sirtida ionlarning turli harakatchanligi tufayli diffuzion potensial hosil boʻladi. Masalan, $AgNO_3$ ning bir-biri bilan tutashtirilgan 0,1 n va 1 n eritmasini koʻzdan kechiramiz. Diffuziya qonuniga binoan, Ag^+ va NO_3^- ionlari yuqori konsentratsiyali eritmadan kam konsentratsiyali eritma tomon harakatlanadi. NO_3^- anionlarning harakatchanligi Ag^+ kationiga nisbatan yuqori boʻlgani sababli NO_3^- ionlarining konsentratsiyasi kichik konsentratsiyali eritmada ortib ketadi. Natijada turli konsentratsiyali eritmalarining chegarasida manfiy va musbat zaryadlangan sohalar paydo boʻladi. Ushbu elektr qavatining hosil boʻlishi eritmalarining chegarasida potenciallar farqini vujudga keltiradi. Mana shu potenciallar farqi diffuzion potensial deb ataladi. Diffuzion potensial faqat turli konsentratsiyali eritmalar chegarasidagina emas, balki har qanday ikki elektrolit eritmasi chegarasida ham hosil boʻladi. Diffuzion potensialning miqdori aktivliklarning yoki eritmalar konsentratsiyasining oʻzaro nisbatiga va ionlarning tashish sonlari ayirmasiga proporsional. Diffuzion potensialning ishorasi tashish sonlarining miqdoriga bogʻliq boʻladi. Amaliyotda diffuzion potensialda aniq natijalar olib boʻlmaydi. Shuning uchun uni yoʻqotishga harakat qilinadi va diffuzion potenciallar ayirmasini hosil qiluvchi eritmalar tuz koʻprigi orqali tutashtiriladi. Tuz koʻprigi sifatida ionlarning harakatchanligi bir xil tuzlardan foydalaniladi. Odatda, KCl , KNO_3 , NH_4NO_3 eritmaları ishlatiladi. Ikki eritma tuz koʻprigi orqali tutashtirilganda elektr tokini asosan shu tuz koʻprigining ionlari oʻtkazadi.

IX.10.4. 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, ular oksidlanish-qaytarilish elektrodleri deyiladi. Bir elektrod boshqa elektrod bilan tutashtirilsa, eritmada oksidlanish yoki qaytarilish jarayoni boradi:



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

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

IX.10.5. Elektrodning tasniflashi

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

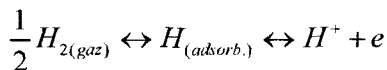
- a) Birinchi tur: ikki fazali, kation yoki anionga nisbatan qaytar;
 - b) Birinchi tur: uch fazali, gaz elektrodlar;
 - v) Ikkinchi tur: uch fazali, kationga hamda anionga nisbatan qaytar;
 - g) Redoks: oksidlangan va qaytarilgan koʻrinishlar bitta – suyuq fazada boʻlgan elektrodlar;
 - d) Ion almashinuvchi (ionselektiv) elektrodlar.
- Uchinchi tur – toʻrt fazali, biologik va fizikaviy elektrodlar ham mavjud.

Standart yoki solishtirish elektrodlariga misol tariqasida vodorod, kalomel, xingidron va elektrod potentsiali doimiy qiymatga ega, harorat va boshqa taʼsirlarga chidamli, konstruktiv jihatdan qulay va arzon elektrodning keltirish mumkin.

IX.10.6. Vodorod elektrodi

Elektrod potentsiali hosil boʻlishining sabablaridan biri aktivligi kam metall sirtiga ionlanish qobiliyatiga ega moddalarning adsorbilanishidir. Masalan, vodorod platina sirtiga adsorbilanadi va ionlanish natijasida elektrodda qoʻsh elektr qavat hosil qiladi. Ushbu usul bilan standart vodorod elektrodi olinadi. Tarkibida H^+ boʻlgan eritmaga sirti yuqori dispersli platina bilan qoplangan platina platinatsiya tushiriladi. Eritma orqali tozalangan vodorod gazi yuboriladi. Vodorod gazining oʻta toza boʻlishi muhimdir, chunki AsH_3 , H_2S va boshqalarning gaz tarkibida boʻlishi platina sirtini zaharlaydi va elektrodning potentsialini sezilarli darajada oʻzgartiradi. Shu sababli, sof vodorod gazi ishqorli eritmalarini elektroliz qilish yoʻli bilan olinadi va tozalanadi. Eritma ichidan oʻtkazilgan vodorod platina

elektrodiga adsorbilanib, uning sirtiga o‘tirib qoladi. Pt ning sirtida quyidagi muvozanat o‘rnatiladi:



Shuning uchun elektrodning potentsiali eritmada vodород ionlarining aktivligi bilan belgilanadi.

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

$$Pt(H_2) / H^+ (a_{H^+} = 1)$$

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

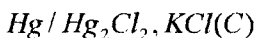
Vodorod elektrodining kamchiliklaridan biri uni potentsialining sekin o‘rnatilishi bo‘lsa, ikkinchisi, vodorodni juda ham toza bo‘lishi talab qilinishidir. Shuning uchun, amalda vodorod elektrodi ishlashga qulayroq bo‘lgan boshqa elektrodlar bilan almashtiriladi. Vodorod elektrodi gaz elektrod turi turganidek bo‘lib, bunday elektrodlardan iborat zanjirlar gazli zanjirlar deyiladi. Bunday zanjirlarda qo‘llanilayotgan metall o‘tkazgich vazifasini bajaradi va ushbu metallning sirtidagi elektronlarni olib o‘tadi. Agar oddiy metallardan iborat elektrodlarda elektrokimyoviy jarayon elektrod materialining oksidlanishi yoki qaytarilishi bilan bog‘liq bo‘lsa, gazli elektrodlarda oksidlanish-qaytarilish jarayonida adsorbilangan gazlar qatnashadi, metall elektrodining o‘zi jarayonda bevosita ishtirok etmaydi.

IX.10.7. 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'zgaraydigan 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 tegishli bo'lib, u simobdan iborat bo'ladi. Uning usti Hg_2Cl_2 va Hg ning aralashmasi bilan qoplangan bo'ladi. Elektrolit sifatida KCl ning ma'lum konsentratsiyali (0,1–1,0 n li yoki to'yingan eritma) eritmasidan foydalaniladi. Simobning ichiga platina simi tushirib qo'yiladi, u faqat o'tkazgich vazifasini bajaradi. Kalomel elektrodi zanjiri quyidagicha ifodalanadi:



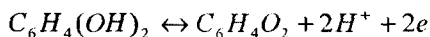
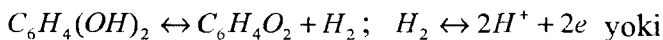
Kalomel elektrodi simob elektrodi hisoblanadi, uning potentsiali simob ionlarining aktivligiga bog'liq. Ammo Hg_2Cl_2 eritmasi to'yingan bo'lganligi sababli $a_{Hg_2^{2+}} = const$ bo'ladi va elektrodning potentsiali faqat Cl^- ionlarining aktivligi bilan belgilanadi. Cl^- ionlarining konsentratsiyasi qancha yuqori bo'lsa, Hg_2^{2+} ionlarining aktivligi shunchalik kam va elektrodning potentsiali 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 musbatroq. Agar quyidagi



zanjirni tuzib uni EYuK ni o'lchash, 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, bu elektrod oksidlovchi–qaytaruvchi elektrodlardandir. U oddiy yarim element bo'lib, unga pH noma'lum eritma quyiladi va kam miqdorda xingidron solinadi. Eritmaga o'tkazgich vazifasini bajaruvchi platina simi tushiriladi. Bunday elektrodni normal kalomel elektrodi bilan tutashtiriladi va zanjirning EYK o'lchanadi. EYK ni bilgan holda eritmaning pH ni hisoblash mumkin. Xingidron xiron bilan gidroksinonning ekvimolekulyar birikmasidir: $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$, u suvda yomon eriydi. Eritmada xiron bilan gidroksinon o'rtasida oksidlanish-qaytarilish muvozanati o'rnatiladi:



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

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

Hozirgi vaqtda eritmalarining *pH* ni o'lchash uchun shisha elektrodlardan (ionsektiv elektrodlar) foydalanilmoqda. Ularning tarkibida ko'p miqdorda ishqoriy metallar bo'lgani uchun oddiy shishaga nisbatan kichik elektr qarshiligiga ega. Ushbu elektrod-

da kislotaning konsentrlangan eritmasi bilan ishlov berilgan juda yupqa shisha to‘siq (membrana) mavjud. Bu membranadan eritmaga vodorod ionlari o‘tadi va membrana manfiy zaryadlanadi (SiO_3^{2-} ionlari hisobiga). Hosil bo‘ladigan potentsiallar farqi eritmadagi vodorod ionlarining aktivligiga bog‘liq. Shisha elektrodining potentsiali tez o‘rnatiladi va eritmadagi oksidlovchilar va platina elektrodini zaharlaydigan qator moddalarga bog‘liq emas. Shisha elektrodining kamchiliklari ham bor, masalan, shisha membrananing yuqori omik qarshiligi EYuK ni o‘lchayotganda sezgir asbsoblardan foydalanish kerak bo‘ladi (pH metrlar). Bundan tashqari, shisha elektrodini pH ning 0–12 oralig‘ida qo‘llash mumkin.

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

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

IX.10.8. Elektrkimyoviy katakchalar

Har qanday elektrkimyoviy katakcha kamida ikkita elektrod va elektrolitdan iborat bo‘ladi. Elektrod deganda elektron mexanizm bo‘yicha zaryad tashib o‘tilishi ionli mexanizmga aylanuvchi chegara sirt tushuniladi. Elektrkimyoviy o‘lchashlar o‘tkazish uchun

mo'ljallangan katakchada 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 katakchadagi boshqa elektrodning potentsiali o'lchanadi. Ushbu elektrodni inert materialdan qilinmaydi;

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

Ishchi elektrodni boshqa elektrodlar bilan birlashtirib bo'lmaydi.

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

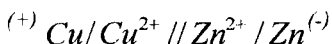
IX.11. Galvanik elementlar

IX.11.1. Qaytar va qaytmas elektrokimyoviy zanjirlar

Metall bilan elektrolit eritmasi chegarasida doimo potentsiallar farqi paydo bo'ladi. Yuqorida aytganimizdek, elektrolit eritmasiga tushirilgan metallardan tarkib topgan sistemalarni metall elektrodleri deyiladi. Metall bilan bir xil ionli elektrolit eritmasiga ega elektrodning amaliy ahamiyati katta. Bunday elektrodlar qayta takrorlanuvchi potentsiallar farqini beradi. Ular qaytar metall elektrodleri deb ataladi. Qaytar elektrodlarda potentsiallar farqini keltirib chiqaradigan jarayonlar sharoitga qarab to'g'ri va teskari yo'nalishda borishi mumkin. Demak, qaytar elektrodlar va ulardan iborat galvanik elementlar termodinamik jihatdan qaytar bo'lishi mumkin. Faqat qaytar elektrod va elementlargagina Vant-Goffning izotermik tenglamasini, Gibbs-Gelmgols tenglamasini va termodinamika

ikkinchi qonunining boshqa tenglamalarini tadbiq qilish mumkin. Termodinamik tenglamalarga asoslanib keltirib chiqarilgan Nernst tenglamasi ham faqat qaytar elektrod va elementlarga oiddir.

Kimyoviy reaksiya energiyasini elektr energiyaga aylantirib beruvchi sistema elektrkimyoviy zanjir yoki galvanik element deyiladi. Amaliyotda ishlatib kelinayotgan elektrkimyoviy zanjirga mis va rux qaytar elektrodlardan iborat Yakobi-Daniel elementini misol qilib keltirish mumkin. Mis elektrodu mis tuzining eritmasiga, rux elektrodu rux tuzining eritmasiga tushiriladi. Bu eritmalar g'ovak to'siq (membrana) yordamida yoki elektrolitik ko'prik yordamida ulanadi. Elektrolitik ko'prik sifatida ionlarning harakatchanligi yaqin bo'lgan KCl, KNO₃, NH₄NO₃ ning to'yingan eritmalari ishlatiladi. Bunday zanjir elektrkimyoda 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 kislotaga shimdirilgan material joylashtirib tuzilgan Voltaning galvanik elementi qaytmasdir, unda quyidagi elektrodjarayonlari boradi: $\text{Zn}^0 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$; $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$ va yig'indi ravishda $\text{Zn}^0 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$ reaksiyani tashkil qiladi.

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

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

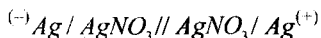
Yakobi-Daniel elementida Zn eritmaga nisbatan manfiy, Cu esa musbat zaryadlanadi. Agar elektrodلarni metall o‘tkazgich bilan ulasak, elektronlar Zn dan Cu ga oqa boshlaydi. Bunda metallarning eritmaga nisbatan zaryadi yo‘qoladi va ionلarni elektrodلar yonida ushlab turgan kuchlar ham yo‘qolib, ionلar issiqlik harakati natija-sida eritmada tekis taqsimlanadi, ya‘ni qo‘sh elektr qavat buziladi. Natijada Zn ning oksidlanishi (ionلar ko‘rinishida eritmaga o‘tishi) va Cu ning qaytarilishi (mis ionلarining eritmadan metall sirtiga aj-ralib chiqishi) boshlanadi. Demak elementda tashqi zanjirdan doi-miy elektr toki oqimini ta‘minlab turuvchi jarayonلar boradi.

Elektrodلarni ulab turgan o‘tkazgichning qarshiligi qanchalik katta bo‘lsa, reaksiya shunchalik sekin boradi, ya‘ni qaytar bo‘la-di. Shuning uchun elektrodلarni cheksiz qarshilikka ega o‘tkazgich bilan uladik deb faraz qilsak, reaksiya juda sekin boradi va har bir daqiqada elektrodلar bilan eritmalar o‘rtasida muvozanat mavjud desak bo‘ladi. Bunday reaksiyalar kvaziqaytar reaksiyalardir. Ter-modinamik jihatdan qaytar jarayonلarda maksimal elektr ishi baja-riladi. Bunday sharoitda o‘lchangan ikki elektrod orasidagi poten-siallar farqi galvanik elementning elektr yurituvchi kuchi deyiladi

$$E_{max} = \pi_{Cu} - \pi_{Zn}$$

IX.11.2. Konsentratsion zanjirlar

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



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

$$\pi_1 = \pi_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_1; \quad (IX.66)$$

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

Agar $a_1 < a_2$ bo'lsa, unda $\pi_1 < \pi_2$ bo'ladi. Demak konsentratsion zanjirda birinchi elektrod katod vazifasini bajaradi va $Ag \rightarrow Ag^+ + e$

elektrokimyoviy reaksiya natijasida elektrod manfiy zaryadlanadi. Ikkinchi elektrodda qarama-qarshi jarayon boradi $Ag^+ + e \rightarrow Ag$ va kumush ioni qaytariladi. Natijada ikkinchi elektrod atrofida ortiqcha anionlar qoladi, ular birinchi elektrodga o'ta boshlaydi. Mana shunday elektrod jarayonlar natijasida eritmalar konsentratsiyalarining tenglashuvi kuzatiladi. Konsentratsion elementlarning ishlash mexanizmi shunday. Suyultirilgan eritmadagi elektrod doimo manfiy zaryadlanadi, konsentratsiyasi yuqoriroq eritmadagi elektrod doimo musbat zaryadlanadi. Anionlarga nisbatan qaytar bo'lgan ikkinchi tur elektrodlardan iborat konsentratsion zanjirlarda elektrod potentsiallarining ishorasi teskari bo'ladi.

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

$$E = \pi_a - \pi_k = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (\text{IX.67})$$

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

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_2}{C_1} \quad (\text{IX.68})$$

tenglamani yozish mumkin.

Shuni ta'kidlab o'tishimiz kerakki, (IX.67) tenglama tajriba natijalariga to'g'ri kelmaydi chunki uni keltirib chiqarayotganda turli konsentratsiyali eritmalar chegarasidagi potentsiallar sakrashi hisobga olinmagan, u esa elementning *EYuK* ga ta'sir ko'rsatadi. Diffuzion potentsial deb ataluvchi bu potentsial eritmalar chegarasi orqali ionlarning diffuziyalanishi natijasida paydo bo'ladi va u no-muvozanat jarayondir. Diffuzion potentsial bir necha o'n millivolt-dan oshmaydi. Shunga qarmasdan turli hisoblashlarda uni e'tiborga olish kerak.

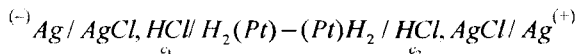
Ikkita o'zaro aralashmaydigan erituvchilardagi elektrolit eritmaları chegarasida suyuqlik potentsiali ham paydo bo'ladi. Diffuzion potentsialdan farqli suyuqlik potentsiali muvozanatda bo'ladi. Bunda eritmaning konsentratsiyasi teng bo'lishi zarur, diffuzion potentsial-

ning yo‘qolishi kuzatilsa, elektrolit o‘zaro aralashmaydigan erituvchilarda teng taqsimlangan holatda ham suyuqlik potentsiali yo‘qolib ketmaydi.

Turli konsratsiyali eritmalar o‘rtasida chegara sirt bo‘lmagan konsratsion zanjirlar ionlar tashib o‘tilmaydigan konsratsion elementlar deyiladi. Bunday zanjirlar aniq o‘lchovlar o‘tkazish uchun qulay bo‘lib, ularda diffuzion potentsial to‘liq yo‘qoladi. Ionlar tashib o‘tilmaydigan konsratsion elementda elektrodlardan biri ushbu elektrolitning kationlariga nisbatan 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, kumush xlorid elektrodi esa, Cl^- anioniga nisbatan qaytar. Ionlar tashib o‘tilmaydigan konsratsion element olishda turli konsratsiyali HCl li 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 konsratsiyasi o‘zgaradi va yuqori konsratsiyali eritmadan suyultirilgan eritmaga tashib o‘tiladi (boshqa hech qanday o‘zgarishlar kuzatilmaydi). Demak, ko‘rib chiqilayotgan zanjir konsratsion element bo‘lib, unda HCl konsratsiyalarining tenglashishi bilvosita yo‘l bilan sodir bo‘ladi.

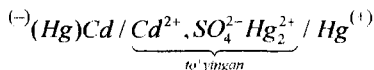
Ionlarni tashib o‘tmaydigan konsratsion zanjirlarda diffuzion potentsial bo‘lmaydi, chunki ularda turli konsratsiyali eritmalar orasida hech qanday ta‘sir yo‘q.

Ionlarni tashib o‘tmaydigan konsratsion zanjirlarga amalga-mali elementlarni ham misol qilishimiz mumkin. Uning zanjiri simobda eriydigan qator aktiv metallardan tuzilishi mumkin. Simob eritmada deyarli ionlanmagani uchun ko‘pgina metallarning amal-

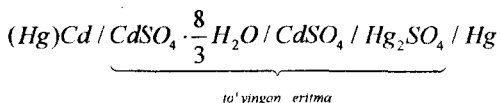
gamalari tegishli metall elektrodiga o'xshaydi, bunda faqat standart potensialning qiymati metallning amalgamadagi konsentratsiyasiga qarab o'zgaradi.

IX.11.3. Normal element

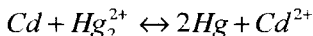
Galvanik elementning *EYuK* ni oddiy voltmetr yordamida o'lchash mumkin emas, chunki voltmetr elementning *EYuK* ni emas, balki voltmetrning qarshiligiga bog'liq potentsiallar farqini o'lchaydi. *EYuK* galvanik elementda tok bo'lmaganda (yoki cheksiz kichik bo'lganda) o'lchanishi kerak. Bu sharoitda galvanik element bilan akkumulyatorning yoki yordamchi batareyaning (*EYuK* galvanik elementnikidan katta bo'lishi kerak) bir xil qutblari ulanadi va shu tufayli galvanik elementda hosil bo'layotgan elektr toki akkumulyatorning qarama-qarshi yo'nalgan toki bilan kompensatsiyalanadi. Galvanik elementning *EYuK* ni kompensatsiya usuli bilan aniqlashda Vestonning normal elementi qo'llaniladi. Bu elementning *EYuK* o'zgaras qiymatga egaligi sababli xalqaro etalon sifatida qabul qilingan. Veston elementida katod vazifasini (manfiy qutb) kadmiyning to'yingan amalgamasi (tarkibida 12,5 % Cd tutgan), anod vazifasini (musbat qutb) sirtiga Hg_2SO_4 va Hg larning aralashmasidan iborat pasta bilan qoplangan toza simob bajaradi. Elektrolit vazifasini $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3} H_2O$ ning mo'l miqdordagi kristallari bo'lgan $CdSO_4$ ning to'yingan eritmasi o'tadi (eritma Hg_2SO_4 ga nisbatan ham to'yingan bo'ladi). Kadmiyli elementning zanjiri quyidagicha yoziladi:



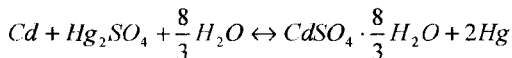
yoki to'liq ko'rinishda



Veston elementida quyidagi reaksiya boradi va bu reaksiya muvozanat holatiga to'g'ri keladi:



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



Veston elementining 20 °C dagi EYuK $E = 1,0180$ 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: $t - 0^\circ\text{C}$ dagi harorat. Veston elementi tashish sodir bo'lmaydigan elementga misol bo'ladi.

IX.11.4. Galvanik element termodinamikasi

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

$$A = zFE \quad (\text{IX.69})$$

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 ($F=96493$ KI). Faradey soni 1 g-ekv miqdordagi moddani elektrodda ajratib olish uchun talab qilingan elektr zaryadi.

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

$$A = -\Delta G \quad \text{va} \quad \Delta G = -zFE \quad (\text{IX.70})$$

Gibbs-Gelmgols tenglamasidagi $\Delta G = \Delta H + T \left[\frac{d(\Delta G)}{dT} \right]$ Gibbs energiyasining o'rniga (IX.70) tenglamadagi qiymatni qo'ysak va

$$\frac{d(\Delta G)}{dT} = -\Delta S \quad \text{yoki} \quad zF\left(\frac{dE}{dT}\right) = \Delta S \quad (\text{IX.71})$$

ekanligini hisobga olsak:

$$-zFE = \Delta H - TzF\left(\frac{dE}{dT}\right) \quad \text{va} \quad \Delta H = -zF\left(E - T\frac{dE}{dT}\right) \quad (\text{IX.72})$$

kelib chiqadi. dE/dT hosila *EYuK* ning harorat ko'effitsiyenti deyiladi. Galvanik elementning tabiatiga qarab dE/dT musbat yoki manfiy qiymatni qabul qilishi mumkin. (IX.72) tenglama galvanik elementda borayotgan reaksiyaning issiqlik effektini hisoblashga yordam beradi.

IX.11.5. Galvanik elementning muvozanat konstantasi

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

$$\ln K_a = zFE^0 / RT \quad \text{va} \quad \lg K_a = zFE^0 / 2,3RT \quad (\text{IX.73})$$

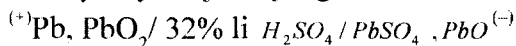
Yakobi-Daniel elementining *EYuK* 1,1 V ga teng. (IX.73) tenglamaga binoan hisoblangan muvozanat konstantasi $K_a = 2 \cdot 10^{37}$ ga teng. Muvozanat konstantasining bunday katta qiymatni qabul qilishi jarayon kimyoviy qaytmas ekanligini ko'rsatadi: jarayon misning to'la qaytarilishigacha davom etadi; mis tuzi eritmasiga rux metalini tushirsak, eritmadagi barcha mis ionlari o'z-o'zidan metall holida ajralib chiqadi.

IX.11.6. Akkumulyatorlar

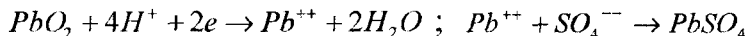
Agar elektrokimyoviy elementga elektr toki yuborilsa, uning ichida kimyoviy o'zgarish yuz berib, elektr energiyasi kimyoviy energiyaga aylanadi. So'ngra bu element elektrodleri sim bilan tutashtirilsa yig'ilgan kimyoviy energiya hisobiga elektr energiyasi hosil bo'ladi, ya'ni kimyoviy energiya elektr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

Umuman, 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.

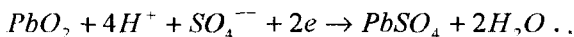
Hozir amalda ikki xil – kislotali (qo'rg'oshinli) va ishqorli akkumulyatorlar ko'p tarqalgan. Kislotali akkumulyator ikki qo'rg'oshin elektroddan iborat. Bu elektrodlarning biri qo'rg'oshin (IV)-oksid bilan qoplangan bo'ladi. Elektrolit sifatida sulfat kislotaning 32 foizli eritmasi (zihligi taxminan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



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



Yoki umumiy ko'rinishda



Demak musbat elektrodda hosil bo'lgan potensial:

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

bo'ladi.

Manfiy qutbda: $Pb \rightarrow Pb^{++} + 2e$; $Pb^{++} + SO_4^{--} \rightarrow PbSO_4$ jarayonlari boradi yoki umumiy ko‘rinishda $Pb + SO_4^{--} \rightarrow PbSO_4 + 2e$

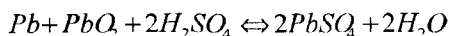
Demak manfiy elektrodda hosil bo‘lgan potensial:

$$\pi_2 = \pi_0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{2+}} \text{ bo‘ladi. Elektrodlardagi reaksiyalar bir-biriga}$$

qo‘shilsa, akkumulyatorida borgan umumiy reaksiya chiqadi.

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

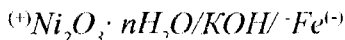
zaryadsizlanganda →



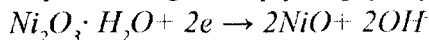
← *zaryadlanganda*

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

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



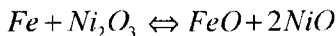
Akkumulyator zaryadsizlanganda quyidagi jarayon boradi:



Manfiy elektrodda: $Fe + 2OH^- \rightarrow FeO + H_2O + 2e$

Demak, umumiy reaksiya:

zaryadsizlanganda →



← *zaryadlanganda*

bo‘ladi. Ishqorli akkumulyatorning elektr yurituvchi kuchi 1,35-1,33 V ga tengdir.

IX.12. Elektrkimyoviy jarayonlar kinetikasi

IX.12.1. Elektrodning qutblanishi

Elektrodning muvozanat holati elektroliz jarayonlarida buziladi. Elektrkimyoviy sistemalardan foydalanishning optimal sharoitlarini ishlab chiqish uchun ulardan tok o'tayotganda kuzatiladigan o'zgarishlarning tabiatini va mexanizmini bilish zarur. Elektr toki elektrodning sirtida ko'pgina omillarga bog'liq bo'lgan o'zgarishlarni keltirib chiqaradi. O'tayotgan elektr toki ta'sirida elektrodni elektr holatining, ya'ni uning potentsiali qo'sh elektr qavati zaryadi zichligining o'zgarishi *elektrodning qutblanishi* deyiladi. Elektrkimyoviy va konsentratsion qutblanishlar mavjud.

Elektroliz natijasida mahsulotlarning ajralib chiqishi galvanik zanjirning hosil bo'lishiga olib keladi. Bu esa elektrkimyoviy qutblanishning paydo bo'lishiga sabab bo'ladi. Masalan, CuSO_4 ning suvli eritmasini platina elektrodni yordamida elektrolizga uchratilganda katodda mis, anodda kislorod ajralib chiqadi. Bu esa birlamchi vannaning galvanik zanjirga $\text{Cu}/\text{CuSO}_4/(\text{O}_2)\text{Pt}$ aylanishiga olib keladi, uning *EYuK* elektrolizga qarshilik qiladi va elektrodning qutblanishiga sabab bo'ladi.

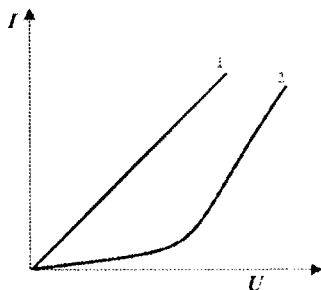
Elektroliz borishi jarayonida anod va katod sohalarida elektrolit konsentratsiyalarining turlicha bo'lib qolishi kuzatiladi. Elektrolit konsentratsiyalarining bunday o'zgarishi konsentratsion elementning hosil bo'lishiga sabab bo'ladi. Konsentratsion elementning *EYuK* o'z navbatida tashqaridan hosil qilinayotgan potentsiallar farqiga qarshi yo'nalgan bo'ladi va konsentratsion qutblanishni vujudga keltiradi.

Elektr toki ta'sirida moddalarning parchalanishi ma'lum sharoitdagina amalga oshiriladi. Birinchi tur o'tkazgichlardan (metallar) farqli o'laroq, ikkinchi tur o'tkazgichlardan (elektrolit eritmalari) elektr tokining o'tishi va buning natijasida moddalarning parchalanishi kuchlanish yetarli bo'lganda kuzatiladi. Bu esa Om qonuniga bo'ysinmaydi. Kuchlanish berilganda va u sekin-asta ko'paytirib borilganda kuchlanish ma'lum bir qiymatga yetmaguncha zanjirda-

gi tok kuchi juda kichik bo'lib turadi va ma'lum kuchlanishda tok kuchining ortishi kuzatiladi va elektroliz boshlanadi (IX.6-rasm). Elektroliz natijasida qattiq moddalar yoki gazlar ajralib chiqqan holda tok kuchi keskin ortadi. IX.6-rasmda tok kuchi bilan kuchlanish orasidagi bog'liqlik 1-tur va 1- va 2-tur o'tkazgichlar uchun keltirilgan. Simob KCl eritmasida (Hg o'z ionlarini eritmaga deyarli bermaydi) qo'sh elektr qavat hosil qilmaydi. Ushbu elektrodda tashqi manbadan qandaydir zaryad uzatilganda elektrod qandaydir potensialni qabul qiladi va uning qiymati uzatilayotgan zaryadning miqdori o'zgarishi bilan uzluksiz o'zgarib turadi. Bunda elektrodning sirtida zaryad zichligi ham uzluksiz o'zgaradi, ammo hech qanday elektrkimyoviy jarayon kuzatilmaydi. Bunday elektrodlar ideal qutblanuvchi elektrodlar deyiladi.

Shunday qilib, agar elektrkimyoviy jarayon kuzatilmasa, elektrolitdan o'tkazilgan elektr toki elektrodning zaryadlanishiga, ya'ni faqat fizikaviy zaryadlanish jarayoniga va ularning potentsiallari o'zgarishiga olib keladi. Natijada, tashqi kuchlanishga qarshi bo'lgan EYuK paydo bo'ladi va tok to'xtaydi.

Elektrodning qutblanishi elektrod jarayonlari borayotganda ham kuzatiladi, lekin metall elektrodi o'z ionlarini eritmaga qanchalik oson bersa (metall ionlari eritma bilan qanchalik oson almasha), ya'ni almashinish toki qanchalik katta bo'lsa, qutblanish shunchalik kichik bo'ladi.



IX.6-rasm. Birinchi tur o'tkazgichdan (1) hamda birinchi va ikkinchi tur o'tkazgichlardan iborat elektrodda (2) tok kuchining kuchlanishga bog'liqligi.

Elektroliz boshlanishi uchun elektrodlar orasida hosil qilinishi kerak bo'lgan potentsiallar farqining minimal qiymati elektrolitning parchalanish kuchlanishi deyiladi.

Parchalanish kuchlanishi bilan elektrodlardagi muvozanat (tok bo'lmagan holdagi) potentsiallarning yig'indisi orasidagi farq *o'ta kuchlanish* deyiladi: $\eta_0 = E_{\text{parchalanish}} - E$. O'ta kuchlanish elektrkimyoviy jarayonning tezligi nisbatan kichik bo'lishi natijasida paydo bo'ladi.

Turli elektrolit eritmalari elektrolizga uchratilganda, jarayonning natijasi bir xil bo'ladi va ularning parchalanish potentsiali ham bir qiymatni qabul qiladi. Masalan, H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , NaOH , KOH ning suvli eritmalari elektrolizga uchraganda, oxirgi natija suvning parchalanishi bo'lib, katodda vodorod, anodda kislorod ajralib chiqadi. Bu elektrolitlarning parchalanish potentsiallari 1,70 V ga yaqindir. Lekin parchalanish potentsiali $Pt(\text{H}_2) / \text{kislota} / (\text{O}_2)Pt$ zanjirining EYuK ga teng bo'lishi kerak edi. Ushbu zanjirga 1,07 V ga teng EYuK to'g'ri keladi, parchalanish potentsialining topilgan qiymati undan 0,63 V ga ko'p. Boshqa hollarda ham, elektroliz olib borilayotganda teskari zanjirning EYuK dan ko'proq potentsiallar farqi talab qilinadi. Ushbu hodisa elektroliz borayotgandagi o'ta kuchlanish deyiladi.

Har bir elektrodning alohida parchalanish potentsialini ham o'lchaydigan usullar mavjud (elementning parchalanish potentsialini tashkil qiluvchi potentsiallar). Bu tashkil qiluvchilarni *ajralish* yoki *erish potentsiallari* deyiladi (elektroliz borayotganda elektrodga modda ajralib chiqishi yoki elektrodning erishi jarayonlariga bog'liq ravishda). Ajralish yoki erish potentsiali ushbu elektrodning galvanik elementdagi muvozanat jarayonidagi potentsialidan kichik bo'lishi mumkin emas. Yonlama jarayonlar bormasa ushbu potentsiallar (elektrodning muvozanat potentsiali va ajralish potentsiali) o'zaro teng bo'lishi mumkin, ammo ko'p hollarda ajralish potentsiali bir oz kattaroq bo'ladi. Bu hodisa elektrodlardagi o'ta kuchlanish deyiladi. Demak o'ta kuchlanish atamasi elektroliz jarayonining

o'ziga (elektroliz jarayonining o'ta kuchlanishi) va alohida elektrod jarayonlariga ham (elektrodlardagi o'ta kuchlanish) qo'llanar ekan.

IX.12.2. Elektrkimyoviy jarayonlarning umumiy tavsifi. Elektrkimyoviy kinetika asoslari

Oddiy gomogen jarayonlardan farqli elektrkimyoviy reaksiyalar elektrod bilan eritmani ajratib turuvchi chegarada bo'ladi, bunday reaksiya geterogendir. Elektrkimyoviy jarayonlar kinetikasi deganda qutblanish tavsifi, ya'ni potensiallar farqining tok zichligiga bog'liqligi tushuniladi. Elektrkimyoviy kinetikaning maqsadi qutblanish tavsifi bo'ysinadigan umumiy qoidani o'rganish va shu asosida elektrod jarayonlarini boshqarishdan iborat. Har qanday elektrod jarayonni uchta bosqichdan iborat bo'ladi:

1. Ta'sirlashayotgan moddaning elektrod yaqiniga kelishi;
2. Elektronlarning uzatilishi yoki ionlarning fazalarni bo'lib turuvchi chegaradan o'tishi bilan bog'liq bo'lgan elektrkimyoviy bosqich;
3. Reaksiya natijasida hosil bo'lgan mahsulotni elektrod sirtidan uzoqlashtirish.

Birinchi va uchinchi bosqich bir xil qonuniyatga bo'ysunadi va *massa tashish bosqichi* deyiladi. Ikkinchi bosqich asosiy bo'lib, zaryadsizlanish-ionlanish bosqichi deyiladi.

Jarayonlarning umumiy tezligi yuqoridagi bosqichlarning eng sekin boradigani bilan belgilanadi. Eng kichik tezlikka ega bosqich limitlovchi bosqich deyiladi. Umumiy qutblanish ham limitlovchi bosqichning qutblanishi bilan belgilanadi. Elektrkimyoviy jarayonlarning tezligini boshqarish uchun limitlovchi bosqichning tezligini aniqlash zarur va shu bosqich qanday qonuniyatlarga bo'ysunishini bilgan holda unga ta'sir o'tkazish mumkin.

Agar hamma reagentlar uchun fazalarni ajratib turuvchi sirt bilan fazalarning ichidagi kimyoviy potensiallarning farqi nolga intilsa, ya'ni fazalarni ajratib turuvchi sirtga reagentlarni keltirish katta

tezlikda sodir bo'lsa, u holda fazalararo reaksiya eng sekin bosqich bo'ladi. Bunda reaksiya kinetik sohada borayapti deyiladi. Agar bu farq birgina komponent uchun maksimal qiymatga erishsa, stasionar jarayon diffuzion sohada boradi va eng sekin bosqich massa uzatish bosqichi bo'ladi. Shuning uchun kimyoviy jihatdan o'xshamagan ko'pgina jarayonlar bir xil diffuzion qonunlar bo'yicha boradi. Qolgan hollarda aralash sohada boruvchi geterogen jarayon haqida gapiriladi, bunda ikki yoki undan ko'proq bosqichlar jarayonning umumiy tezligini chegaralaydi.

Limitlovchi bosqichga bog'liq ravishda konsentratsion qutblanish va o'ta kuchlanish hodisalari sodir bo'ladi. Konsentratsiyalarning farqi eritma ichidagi elektrodning sirtiga elektrolitning diffuziya oqimini $j_{d,el}$ keltirib chiqaradi va zaryadlarning tashilishi kuzatiladi. Geterogen kinetika tenglamasiga o'xshash quyidagi tenglama olinadi:

$$j_{d,el} = nF \frac{D}{\delta} (C_0 - C_1) = nF \frac{D}{\delta} C_0 (1 - C_1 / C_0) = \beta_{el} C_0 (1 - C_1 / C_0) \quad (\text{IX.74})$$

Stasionar holatda zaryadsizlanish tokining zichligi zaryadsizlanayotgan ionlarning diffuzion oqimiga teng. Zaryadsizlanish-ionlanish tezligi

$$j = j_0 \{ [\exp(-zF\alpha_k \eta / RT)] - [\exp(zF\alpha_o \eta / RT)] \} \quad (\text{IX.75})$$

tenglama bilan ifodalanadi. Bu tenglama *Frumkin-Folmer tenglamasi* deyiladi va zaryadsizlanish-ionlanish kinetikasining asosiy tenglamasi hisoblanadi. Agar o'ta kuchlanish $\pm 60 \text{ mV}$ dan ko'p bo'lsa (IX.75) tenglama quyidagi

$$\vec{j} = j_0 [\exp(-zF\alpha_k \eta / RT)] \quad (\text{IX.76})$$

ko'rimishni oladi, $z=1$ uchun:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha_k F} \ln j_0 + \frac{RT}{\alpha_k F} \ln j \quad (\text{IX.77})$$

va

$$\eta = a + b \lg j \quad (\text{IX.78})$$

yo'zish mumkin. (IX.78) tenglama *Tafel tenglamasi* deyiladi.

IX.12.3. Turli elektrodlardagi elektrkimyoviy kinetika

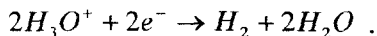
Elektrkimyoviy reaksiyalarning kinetik qonuniyatlarini tadqiq qilish va ularning mexanizmini oʻrnatish uchun koʻpincha simob, galliy, ularning indiy bilan qotishmalari, talliy, metallarning amalgamari va gallamlaridan iborat tomuvchi elektrodlar qoʻllaniladi. 1922-yilda birinchi bor elektrkimyoviy tadqiqotlar uchun Y. Geyrovskiy tomonidan qoʻllangan simobli tomuvchi elektrod juda koʻp tarqaldi. Y. Geyrovskiy taklifi boʻyicha tomuvchi simob elektrodi tokining elektrodning potensialiga bogʻliqligi polyarogramma, tomuvchi elektrodlardagi qutblanish egrichiziqalarini oʻlchash usuli polyarografik usul deb ataldi.

Tomuvchi simob elektrodning elektr va analitik kimyoda keng qoʻllanishining qator sabablari bor. Elektrod sirtining ideal holatda yangilanishi tomchilardagi tokning elektroliz vaqtiga bogʻliqligini taʼminlaydi. Elektrod potensialining oʻzgarish yoʻnalishidan qatʼiy nazar polyarografik egrichiziq bir xil chiqadi.

Elektrkimyoviy jarayonlar kinetikasini oʻrganishda aylanuvchi diskli elektrod ham koʻp ishlatiladi. Aylanuvchi diskli elektrodan elektrkimyoviy reaksiyalarning eng sekin boruvchi bosqichi massa tashish yoki zaryadsizlanish-ionlanish bosqichlari boʻlganda foydalaniladi. Bunday shakldagi aylanuvchi elektrod bilan aralashtirish taʼsirlashayotgan moddalarni elektrod sirtiga yetkazib berish tezligini oshiradi. Shu sababli, tomuvchi simob elektrodiga nisbatan aylanuvchi diskli elektrodning avzalligi bor, uning yordamida tezroq boradigan elektrkimyoviy reaksiyalarning tezligini oʻlchash mumkin. Bundan tashqari aylanuvchi diskli elektrod qattiq metallarda boruvchi elektrkimyoviy reaksiyalarning kinetikasini oʻrganishga yrdam beradi. Bu esa elektrkimyoning nazariy va amaliy masalalarini hal qilishda juda muhimdir.

Agar zaryadsizlanish-ionlanish bosqichining tezligi massa tashish tezligidan sezilarli darajada kichik, zaryadsizlanayotgan zarrachalarning konsentratsiyasi esa yetarli darajada katta boʻlsa, bunday

turdagi elektrkimyoviy reaksiyalarni statsionar elektrodalarda (aralashirishsiz) o'rganish mumkin. Bunga simob, vismut, qo'rg'oshin yoki kadmiy elektrodlarida borayotgan gidroksoniy ionining qaytarilish reaksiyasi misol bo'lishi mumkin:



I. Tafel 1905-yilda o'ta kuchlanish bilan tok kuchining logarifmi orasida to'g'ri chiziqli bog'lanish borligini ushbu reaksiyada ko'rsatib berdi.

Yuqorida tavsiflangan usullar va elektrodlar nisbatan kichik tezlikda boruvchi elektrod jarayonlari uchun zaryadsizlanish-ionlanish bosqichini o'rganishga yordam beradi. Tezroq boradigan elektrkimyoviy reaksiyalarni o'rganishda relaksatsion usullardan foydalaniladi. Relaksatsion usullar uch guruhga bo'linadi: impulsli potensioostatik; impulsli galvanostatik; o'zgaruvchan tokdan foydalanishga asoslangan usullar.

Birinchi guruh usullarida potensiallarning ma'lum o'zgarishi ta'sirida sistema muvozanat holatdan chiqariladi va tokning vaqtga bog'liqligi kuzatib boriladi.

Ikkinchi guruh usullarida, aksincha, oldindan ma'lum bo'lgan tok ta'sirida sistemaning muvozanati buziladi va potensialning vaqtga bog'liqligi kuzatiladi.

Uchinchi guruh usullari sistemaning muvozanat holati atrofida davriy tebranishlariga asoslangan. Bu guruhga impedansni o'lchash usullari kiradi. Impedans usullari sistemadan sinusoidal o'zgaruvchan tok o'tayotganda elektrokimyoviy sistemaning umumiy qarshiligini o'lchab borishga asoslangan.

IX.13. Metallarning korroziyasi. Korroziya nazariyalari

Korroziya – metallarning tashqi muhit bilan kimyoviy, elektrokimyoviy va biokimyoviy o'zaro ta'siri natijasida yemirilishidir. Bu jarayon kinetika qonunlariga muvofiq o'z-o'zidan boradi va metallni erkin energiyasining kamayishiga olib keladi, natijada, termo-

IX.12.3. Turli elektrodlardagi elektrkimyoviy kinetika

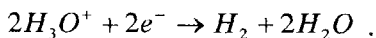
Elektrkimyoviy reaksiyalarning kinetik qonuniyatlarini tadqiq qilish va ularning mexanizmini oʻrnatish uchun koʻpincha simob, galliy, ularning indiy bilan qotishmalari, talliy, metallarning amalgamalari va gallamlaridan iborat tomuvchi elektrodlar qoʻllaniladi. 1922-yilda birinchi bor elektrkimyoviy tadqiqotlar uchun Y. Geyrovskiy tomonidan qoʻllangan simobli tomuvchi elektrod juda koʻp tarqaldi. Y. Geyrovskiy taklifi boʻyicha tomuvchi simob elektrodni tokining elektrodning potensialiga bogʻliqligi polyarogramma, tomuvchi elektrodlardagi qutblanish egrichiziqlarini oʻlchash usuli polyarografik usul deb ataldi.

Tomuvchi simob elektrodining elektr va analitik kimyoda keng qoʻllanishining qator sabablari bor. Elektrod sirtining ideal holatda yangilanishi tomchilardagi tokning elektroliz vaqtiga bogʻliqmasligini taʼminlaydi. Elektrod potensialining oʻzgarish yoʻnalishidan qatʼiy nazar polyarografik egrichiziq bir xil chiqadi.

Elektrkimyoviy jarayonlar kinetikasini oʻrganishda aylanuvchi diskli elektrod ham koʻp ishlatiladi. Aylanuvchi diskli elektrodan elektrkimyoviy reaksiyalarning eng sekin boruvchi bosqichi massa tashish yoki zaryadsizlanish-ionlanish bosqichlari boʻlganda foydalaniladi. Bunday shakldagi aylanuvchi elektrod bilan aralashtirish taʼsirlashayotgan moddalarni elektrod sirtiga yetkazib berish tezligini oshiradi. Shu sababli, tomuvchi simob elektrodiga nisbatan aylanuvchi diskli elektrodning avzalligi bor, uning yordamida tezroq boradigan elektrkimyoviy reaksiyalarning tezligini oʻlchash mumkin. Bundan tashqari aylanuvchi diskli elektrod qattiq metallarda boruvchi elektrkimyoviy reaksiyalarning kinetikasini oʻrganishga yrdam beradi. Bu esa elektrkimyoning nazariy va amaliy masalalarini hal qilishda juda muhimdir.

Agar zaryadsizlanish-ionlanish bosqichining tezligi massa tashish tezligidan sezilarli darajada kichik, zaryadsizlanayotgan zarrachalarning konsentratsiyasi esa yetarli darajada katta boʻlsa, bunday

turdagi elektrkimyoviy reaksiyalarni statsionar elektrodalarda (aralashdirishsiz) o'rganish mumkin. Bunga simob, vismut, qo'rg'oshin yoki kadmiy elektrodlarida borayotgan gidroksoniy ionining qaytarilish reaksiyasi misol bo'lishi mumkin:



I. Tafel 1905-yilda o'ta kuchlanish bilan tok kuchining logarifmi orasida to'g'ri chiziqli bog'lanish borligini ushbu reaksiyada ko'rsatib berdi.

Yuqorida tavsiflangan usullar va elektrodlar nisbatan kichik tezlikda boruvchi elektrod jarayonlari uchun zaryadsizlanish-ionlanish bosqichini o'rganishga yordam beradi. Tezroq boradigan elektrkimyoviy reaksiyalarni o'rganishda relaksatsion usullardan foydalaniladi. Relaksatsion usullar uch guruhga bo'linadi: impulsli potentsiostatik; impulsli galvanostatik; o'zgaruvchan tokdan foydalanishga asoslangan usullar.

Birinchi guruh usullarida potentsiallarning ma'lum o'zgarishi ta'sirida sistema muvozanat holatdan chiqariladi va tokning vaqtga bog'liqligi kuzatib boriladi.

Ikkinchi guruh usullarida, aksincha, oldindan ma'lum bo'lgan tok ta'sirida sistemaning muvozanati buziladi va potentsialning vaqtga bog'liqligi kuzatiladi.

Uchinchi guruh usullari sistemaning muvozanat holati atrofida davriy tebranishlariga asoslangan. Bu guruhga impedansni o'lchash usullari kiradi. Impedans usullari sistemadan sinusoidal o'zgaruvchan tok o'tayotganda elektrokimyoviy sistemaning umumiy qarshiligini o'lchab borishga asoslangan.

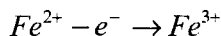
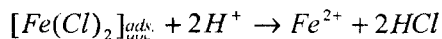
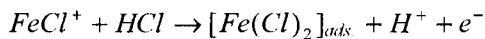
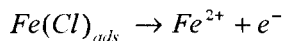
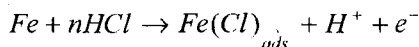
IX.13. Metallarning korroziyasi. Korroziya nazariyalari

Korroziya – metallarning tashqi muhit bilan kimyoviy, elektrokimyoviy va biokimyoviy o'zaro ta'siri natijasida yemirilishidir. Bu jarayon kinetika qonunlariga muvofiq o'z-o'zidan boradi va metallni erkin energiyasining kamayishiga olib keladi, natijada, termo-

dinamik jihatdan barqaror birikmalar hosil bo‘ladi. Korroziyaning quyidagi turlari bor: kimyoviy, biokimyoviy yoki biokorroziya, elektrkimyoviy korroziya. Borish sharoitiga ko‘ra korroziyaning qo‘yidagi turlari farqlanadi: atmosferadagi, suyuqlikda yoki elektrolitlarda, tuproqda yoki yer ostida, elektrkorroziya, tirqish korroziya, kuchlanish ostidagi korroziya.

Yemirilish xususiyatiga ko‘ra korroziya ikki xil bo‘ladi: to‘liq (yoki umumiy) va qisman (yoki lokal). Amalda eng ko‘p uchraydigan lokal korroziya turlari quyidagilar: yarasimon, nuqtasimon (pitting), kristallitlararo korroziyalar va korroziyaviy sinish. Ushbu korroziyalar metall qotishmasidagi bitta komponentni tanlaydigan korroziya, barcha kristallardan o‘tadigan (transkristallit) korroziya, kristallarning chegarasidan o‘tuvchi (interkristallit) korroziyalarga bo‘linadi.

Metallar korroziyasi muhitga qarab turli xil mexanizmlarda boradi. Masalan, kislotali muhitda temirning korroziyasi:



bosqichlardan iborat. Temirning metallik xususiyatini yo‘qotgan xolati Fe^{3+} ko‘rinishida bo‘ladi.

Ideal toza metallar uchun korroziyaning kinetik nazariyasini 1932-yilda Frumkin taklif qilgan. Ushbu nazariyani Vagner, Traud, Kolotirkin, Skorchelletti va Grinlar rivojlantirgan.

Texnik metallar uchun ham korroziya nazariyasi taklif qilingan. Bu nazariyada korroziyalanuvchi texnik metallga galvanik mikroelementlarning majmuasi kabi qaraladi. Bunday texnik metallni lo-

kal galvanik elementlarning ishlashi natijasida korroziyaga uchraydi, desa bo'ladi. Bu fikrni De Lya Riv aytgan. Keyinchalik bu fikr maxalliy yoki lokal elementlar nazariyasini ishlab chiqishga asos bo'ldi. Lokal elementlar nazariyasiga binoan korroziya faqat elektrodning juftiga emas, balki muhitning omik (aktiv) qarshiligiga ham bog'liq.

Korroziya tezligini belgilovchi munosabatlarni korrozion diagrammalar orqali grafik ravishda $E = f(i)$ ko'rinishida ifodalash qulay. Tok kuchi nolga teng bo'lganda katod va anoddagi potensiallar E_{kor}^a , E_{kor}^k ga teng bo'ladi. Qandaydir tok kuchi paydo bo'lsa, anodning potentsiali qutblanish hisobiga musbatroq tomonga, katodniki manfiyroq tomonga siljiydi. Bunda potentsiallar farqi qaytar potentsiallar farqidan kamroq bo'ladi. Tok kuchi ortib borishi bilan katod va anod potentsiallari orasidagi farq kamayadi. Oxirida nolga tenglashadi va tok kuchi i_{max} ga teng bo'ladi. Potensial esa E_{kor} ga tengdir. i_{max} sistemaning qarshiligi nolga teng yoki juda kichik bo'lganda erishiladi. Aks holda, korroziya tezligi qandaydir I ga teng. Korroziya jarayonida anodning potentsiali katodning potentsialidan manfiyroq bo'ladi.

Korroziya tezligi anod va katod reaksiyalari potentsiallarining farqiga (qaytar potentsial), ularning qutblanishiga va muhitning omik qarshiligiga bog'liq.

Korroziya tezligi uchta ko'rsatkich orqali ifodalanadi:

1. ma'lum vaqt ichida bir birlik sirdan erigan metallning miqdori massa ko'rsatkichiga mos keladi: $g/m^2 \cdot soat$ yoki $mg/dm^2 \cdot sutka$;
2. chuqurlik ko'rsatkichi korroziyaviy buzilish metallning ichki qismiga qanchalik tarqalganini tavsiflaydi: mm/yil ;
3. tok zichligi bilan ifodalanuvchi ko'rsatkich A/sm^2 , A/m^2 .

Korroziya tezligini mm/yil dan $g/m^2 \cdot sutka$ ga va teskarisiga aylantirish quyidagicha amalga oshiriladi:

$$[(g/m^2 \cdot sutka) \cdot 0,00144] / (g/sm^3) = dyuym/yil; \quad dyuym/yil \cdot = mm/yil.$$

Korroziya tezligining turli ifodalari

Metall yoki qotishma	Zichlik, g/sm ³	2,74·zichlik, g/m ² ·sutka	0,365·zichlik, mm/yil
Temir	7,87	21,6	0,0464
Temir-kremniy (duriron)	7,00	19,2	0,0521

**IX.13.1. Metallarni korroziyadan himoyalash.
Korroziya ingibitorlari**

Metallar va metall konstruksiyalarni korroziyadan himoyalashning quyidagi usullari amalda keng qoʻllaniladi:

1. Himoya qoplama hosil qilish.
2. Korroziyaviy muhitning faolligini kamaytirish (ingibirlash).
3. Metallning xossalari oʻzgartirish (qoʻshimchalarni yoʻqotish yoki qoʻshimchalar qoʻshish).
4. Elektrkimyoviy himoyalash.
5. Kimyoviy barqaror materiallardan foydalanish.

Yuqoridagi himoyalash usullaridan eng samarali, universal, qulay, arzon va baʼzan mumkin boʻlgan yagona usul – korroziyaviy faol muhitni ingibirlash usulidir.

Ingibitorlar – maxsus moddalar boʻlib, korroziyaviy muhitga oz miqdorda (10^{-6} - 10^{-3} mol/l) qoʻshilganda, korroziyalanish jarayoni-ning tezligini keskin pasaytiradi yoki butunlay toʻxtatadi. Ingibitorlar sifatida turli individual organik va anorganik moddalar hamda ularning aralashmalari qoʻllaniladi. Ingibitorlar atmosferaviy, kislotali muhitdagi, dengiz suvidagi, sovutgich suyuqliklardagi, oksidlovchilardagi, moylardagi va boshqa xil korroziyadan metallarni himoya qilishda ishlatiladi. Ingibitorlarning himoyalash xususiyati ularning metall sirtiga adsorbilanib, katod va anod jarayonlarni sekinlashtirishi bilan bogʻliq. Metall sirtining eritmaga nisbatan

musbat zaryadga ega bo'lishi, anion tipidagi ingibitorlarni, sirtning manfiy zaryadga ega bo'lishi esa, kation tipidagi ingibitorlarni adsorbilanishiga sabab bo'ladi.

Metallar korroziyasi ingibitorlari ta'sir qilish prinsipi, qo'llanish usuli, tarkibi va boshqa xossalari ko'ra turlicha tasniflanadi:

1. Ta'sir qilish mexanizmiga ko'ra – anod, katod, ekranlovchi;
2. Tarkibiga ko'ra – organik va anorganik (passivatorlar);
3. Qo'llanish sharoitiga ko'ra – suyuq va bug' fazali.

O'z navbatida, ta'sir qilish prinsipiga ko'ra ingibitorlar 4 guruhga bo'linadi:

1. Baryer turidagi ingibitorlar:

- a) adsorbilanish turidagi – katod, anod va aralash turdagi ingibitorlar (asetilen spirtlari, aminlar);
- b) oksidlovchi ingibitorlar – passivatorlar – metall sirtida oksid qobig'ini hosil qilib, korroziya potensialini past sohaga siljitadi (xromatlar, nitritlar);
- v) sirt qavatni o'zgartiruvchi ingibitorlar – metall sirtida erimaydigan qoplamalar hosil qiladi (fosfatlar, silikatlar, ferrosianidlar).

2. Neytrallovchi ingibitorlar – muhitning pH ini orttiradi (aminlar, soda, bura);

3. Tashuvchilar – muhitdan agressiv komponentlarni chiqarib yuborish uchun qo'llaniladi:

- a) kislorodni chiqaruvchilar (Na_2SO_3);
- b) parchalanish ingibitorlari – muhit destruksiyasi tezligini kamaytiradi (dioksan HCl hosil qiluvchi xloruglevodorodlar parchalanishini sekinlashtiradi).

4. Boshqa ingibitorlar (biosidlar, antikipinlar).

Metall buyumlarni ekspluatatsiya qilish sharoitiga ko'ra ingibitorlar quyidagi asosiy guruhlarga bo'linadi:

1. Atmosferadagi korroziya ingibitorlari;
2. Ikki fazali (uglevodorod-suv) sistemalar uchun ingibitorlar;
3. Neft mahsulotlari (moylar, yonilg'ilar, sovutgich suyuqliklar)

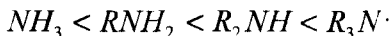
uchun ingibitorlar;

4. Neytral va tuz-suv sistemalari uchun ingibitorlar;
5. Ishqoriy muhit ingibitorlari;
6. Kislotali korroziya ingibitorlari.

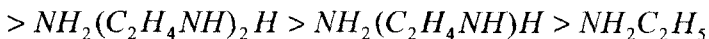
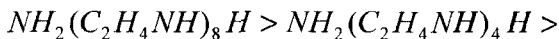
Ingibitorlarning aralashmasi ishlatilganda, o‘zaro kuchaytirish effekti sinergizm va o‘zaro susaytirish hodisasi antogonizm deyiladi.

IX.13.2. Ingibitorlar himoyalash xususiyatlarining kimyoviy tuzilishga bog‘liqligi

Ingibitorning tuzilishi – himoyalash xususiyatlari ga bog‘ishlangan ko‘plab ilmiy ishlarda ingibitorlarning himoyalash xususiyatini moddalarning turli xossalari bog‘lab o‘rganishga harakat qilingan. Ularning samaradorligi uglerod zanjirining uzunligiga, tarmoqlanganligiga, o‘rin olgan guruhlarining tabiatiga va soniga bog‘liq. Masalan, etil, propil, butil, pentil aminlar ingibirlash xossasiga ko‘ra quyidagi qatorga joylashadi:

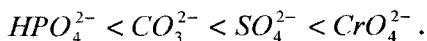


Elektrkimyoviy reaksiya tezligini ingibirlashda aminlar quyidagi qatorga joylashadi:



Sis-aminlarning ingibitorlik xususiyati *trans*-aminlarga nisbatan kuchliroq ekanligi aniqlangan. Ingibitorlarning himoyalash xossalari ularning metall sirtiga adsorbilanishi bilan bog‘liq. Ko‘pgina tadqiqotchilar organik moddalarning turlicha adsorbilanishini adsorbilanish markazi bo‘lgan atomning elektron zichligini o‘zgartirishi bilan tushuntiradilar. Temir uchun ingibitor tarkibiga elektronodonor o‘rinbosarlar $-NH_2$, $-OH$, $-OCH_3$, $-CH_3$ ni kiritish azot atomidagi elektron zichligini kamaytirib, adsorbilanishning kamayishiga ham sabab bo‘ladi, natijada, himoyalash xususiyati pasayadi; elektronakseptor guruhlar $-NO_2$, $-Br$, $-Cl$ esa adsorbilanishni va himoyalash xususiyatini kuchaytiradi. Qo‘rg‘oshinning

ishqoriy muhitdagi korroziyasini sekinlashtirish xususiyati bo'yicha anion-ingibitorlar quyidagi qatorga joylashadi:



Ingibitorlarning himoyalash xossalarini ular tuzilishiga bog'liq ravishda o'rganish yangi samarali ingibitorlar sintez qilishga yordam beradi.

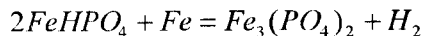
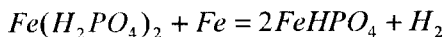
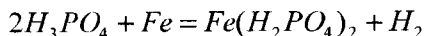
IX.13.3. Fosfatlash

Fosfatlash – qora va rangli metallar sirtida fosfat qoplamalar olish usulidir. Bu usul metallarning fosfat kislotasi va uning tuzlari eritmalar bilan ta'sirlashib, metallar sirtida suvda erimaydigan fosfat tuzlaridan iborat qoplamalar hosil qilishiga asoslangan. Fosfat qoplamalar olish uchun ishlatiladigan moddalar anod ingibitorlari qatoriga kiradi.

Fosfat qoplamalarning elektrizolyatsion xossalari yaxshi bo'lganligi sababli, ulardan elektromashinalar qismlarini tayyorlashda elektrtexnik va boshqa po'latlar sirtida elektrizolyatsion qavat hosil qilishda foydalaniladi.

Har qanday o'lcham va shakldagi buyumlarni fosfatlash mumkin. Bunda harorat oralig'i turlicha fosfatlovchi eritmalar ishlatiladi. Fosfatlash uchun ketgan vaqt qisqa bo'ladi. Metall buyumlarni bo'yashdan oldin fosfatlash bo'yoqlarni po'lat bilan mustahkam birikishini hamda sirtning turli defektlarida korroziyon yemirilishlarining kam bo'lishini ta'minlaydi.

Fosfat qoplama hosil bo'lishi vodorod ajralib chiqishi bilan boradi. Temir atomlari bosqichma-bosqich kislotasi tarkibidagi vodorod atomlari o'rnini oladi:



Fosfatlash jarayoni quyidagi bosqichlarni o'z ichiga oladi:

a) metall sirtini tozalash;

b) yuvish;

v) fosfatlash zonasida fosfatlovchi modda bilan fosfatlash;

g) suv bilan yuvish;

d) fosfonat yoki xromat eritmasi bilan yuvish;

e) quritish.

Fosfatlashning samaradorligini oshirish uchun jarayon bosqichlarini birlashtirish maqsadga muvofiq, masalan, tozalash, yuvish va fosfatlash bosqichlari bir vaqtda olib boriladi. Suyuq konsentrat pHi bir xil bo'lishi uchun fosfat kislotani pHi 3–10 bo'lgan organik aminlar bilan neytrallashtirish mumkin, natijada ammoniy fosfonat organik tuzining pHi 3,0–5,5 bo'lgan eritmasi hosil bo'ladi.

Qoplamlarning himoyalash xossasini kuchaytirish va metallga agressiv ta'sirni kamaytirishda fosfat kislotasi eritmasiga yuvuvchi, sirt-faol, oksidlovchi, qoplama hosil qiluvchi, ingibitorlovchi xususiyatiga ega turli moddalar qo'shiladi. Po'latni fosfatlash uchun tarkibida ortofosfat kislotasi, natriy pirofosfat, nikel nitrat va atsetilatsetonli fosfatlovchi aralashma taklif etilgan. Metall sirtlarni fosfatlash uchun ishlatiladigan eritma fosfat, nitrat, xlorat, kalsiy, molibden, ishqoriy metall ionlari, yuvuvchi modda va suvdan iborat. Fosfat qoplamaning himoyalash xossasini oshirish va eritmaning barqarorligini ta'minlash uchun ortofosfat hamda nitrat kislotasi va rux oksididan iborat aralashmaga ammiak qo'shiladi. Qoldiqlar hosil bo'lishini kamaytirish uchun marganes nitrat, nikel fosfat va suvdan iborat aralashmaga propilenglikol qo'shiladi. Oxirgi yillarda sirt-faol modda qo'shilgan natriy digidrofosfat, gidroksilamin sulfat, natriy nitrobenzolsulfonat, gidroksilamin sulfat, natriy nitrobenzolsulfonat va boshqa moddalar bor fosfatlovchi aralashmalar ishlab chiqilgan. Fosfatlash jarayonini tezlatish uchun rux nitrat va magniy fosfatdan foydalanish taklif etilgan. Korroziya jarayoni faol boruvchi muhitda metallar korroziyasini ingibitorlash uchun suvda eriydigan organik fosfonat va poligidroksialkil sulfonatli *N* almashgan amid polimeridan foydalanish mumkin. Metallarni korroziyadan asrash

uchun molibdat, fitin kislota va suvda eriydigan fosfon kislotadan iborat aralashmadan foydalanish mumkin. Hozirda sanoati rivojlangan mamlakatlarda yangi samarali fosfatlovchi aralashmalar va ingibitorlarni izlash va ishlab chiqarishga joriy etish bo'yicha ta-dqiqotlar davom etmoqda.

IX.13.4. Ingibitorlarning samaradorligini elektrkimyoviy o'rganish

Eritmaga ingibitorning kiritilishi vodorod ionlarining katodda zaryadsizlanish tezligini sekinlashtirishga olib keladi. Boshqa bir ingibitor kiritilsa, metallning anodda ionlanish bosqichi tormozlanishi mumkin. Ko'pincha ingibitorning ta'siri korroziya jarayonining ikkala bosqichida ham kuzatiladi. Bu o'zgarishlar qutblanish egrichiziqlarida namoyon bo'ladi: ingibitorning samaradorligi qanchalik yuqori bo'lsa, qutblanish egrichiziqlarining tikkaligi shunchalik ortib ketadi. $E = f(\lg i)$ bog'lanishidan foydalanib, ingibitorsiz va ingibitor qo'shilgan eritmalaridagi korroziya tezligini solishtirish asosida elektrkimyoviy (korroziyaviy tajribalarni o'tkazmasdan) usulda ingibitorning samaradorligi topiladi:

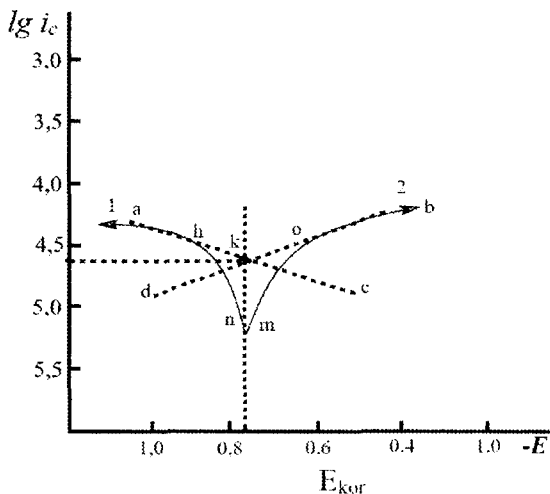
$$\gamma = \frac{i_c}{i_c} \quad \text{va} \quad Z = \frac{i_c - i_c'}{i_c} \cdot 100,$$

bu yerda: γ – tormozlash koeffitsiyenti yoki ingibitorlik effekti; i – korroziya toki; Z – ingibitorning samaradorlik (himoyalash) darajasi.

Ammo katod va anod bosqichlaridagi korroziya jarayoniga ingibitorning ta'sirini alohida muhim katta ahamiyatga ega. Buning uchun tajribaviy qutblanish egrichiziqlarini maxsus qayta ishlash zarur. Avval tajribalar xuddi yuqoridagidek o'tkaziladi va qutblanish egrichiziqlari olinadi. Keyingi tahlil uchun statsionar potensialga yaqin qiymatlargina ahamiyatga ega bo'ladi. Potensialni musbat tomonga $\Delta E = 0,005 \text{ V}$ qiymatga surib, anod jarayonining tezligini

grafikdan topamiz. $\Delta E = -0,005 V$ ni qabul qilib, katod jarayoni-ning $E_{st.} = -0,005 V$ potensialga mos keluvchi tezligini aniqlaymiz. Shunday qilib, anod va katod jarayonlarining parsial tezligi aniqlanadi. Bu tajribalar toza va ingibitor qo‘shilgan eritmalar uchun o‘tkaziladi va parsial elektrkimyoviy reaksiyalarda ikki juft qiymatlarga ega bo‘lamiz: i_a, i'_a va i_k, i'_k .

Anod va katod jarayonlari uchun olingan natijalarni birlashtirganimizda grafik IX.7-rasmdagi ko‘rinishga ega bo‘ladi.



IX.7-rasm. Potensialning korroziya tokiga bog‘liqligi.

Bu grafikda (*ahn*) katod va (*bom*) anod qutblanish egrichiziqlaridir. Ulardan urinmalar o‘tkaziladi, shu urinmalar tutashgan nuqtadan E va lgi o‘qiga perpendikulyar to‘g‘ri chiziq o‘tkaziladi. Bu chiziq bizga $E_{st.}$ ga to‘g‘ri keluvchi lgi_c nuqtada kesishadi. *akc* va *bkd* to‘g‘ri chiziq lari vodorod ajralish tezligi va metall atomining ionlanish tezligiga to‘g‘ri keluvchini aniqlaydi. *k* nuqtasi esa statsionar potensialga mos keluvchi korroziya tokini beradi. Korroziya potentsiali E_{kor} ga to‘g‘ri keluvchi jarayonda tok kuchi ($i = i_a + i_k$) ga teng bo‘ladi.

Bob yzasidan savol va topshiriqlar

1. Elektrolitik dissotsilanishning asosiy sabablari nimada?
2. Arrenius va Debay-Gyukkel nazariyalarini tushuntiring.
3. Elektrolit eritmalarining termodinamik xossalari qanday ifodalanadi?
4. Elektrolitning o'rtacha aktivlik koeffitsiyenti nima?
5. Dissotsilanish darajasini qanday usullarda aniqlanadi?
6. Kislota-asos nazariyalari haqida nimalarni bilasiz?
7. Solishtirma va ekvivalent elektr o'tkazuvchanliklar eritmaning konsentratsiyasiga qanday bog'langan?
8. Birinchi va ikkinchi tur o'tkazgichlar qanday o'tkazgichlar?
9. Ionlarning harakatchanligi tushunchasini izohlang.
10. Cheksiz elektr o'tkazuvchanlik qanday tushuncha?
11. Ostvaldning suyultirish qonunini keltirib chiqaring.
12. Kolraush qonuni nimani ko'rsatadi?
13. Elektr o'tkazuvchanlik koeffitsiyenti deganda nimani tushunasiz?
14. Kolraush ko'prigining ishlash prinsipi qanday?
15. Kuchsiz elektrolitning dissotsilanish konstantasi qanday aniqlanadi?
16. Qiyin eruvchan tuzning eruvchanligi va eruvchanlik ko'paytmasi tushunchalari qanday?
17. Konduktometrik titrlash nimaga asoslangan?
18. Elektr yurituvchi kuch tushunchasi nima?
19. Galvanik element va akkumulyator tushunchalari. Galvanik element termodinamikasi.
20. Elektrod tushunchasi. Elektrod potensialning hosil bo'lish mexanizmi?
21. Diffuzion potensial tushunchasi. Standart potenciallar. Nernst tenglamasi.
22. Galvanik elementlar qanday sinflarga bo'linadi?
23. Vodorod ko'rsatkich tushunchasini yoriting.

24. Veston elementining tuzilishini yozing.
25. Xingidron elektrodining tuzulishini tushuntiring.
26. Daniel-Yakobi elementining zanjirini yozing.
27. Shartli elektrod potentsiali deb nimaga aytiladi?
28. Galvanik elementlarning EYuK ni o'lchayotganda Veston elementi qanday rol o'ynaydi?
29. EYuK ning qiymati standart elektrod potentsiallarining qiymatlariga bog'liq bo'lmagan galvanik elementlar mavjudmi?
30. Galvanik elementning EYuK ni voltmetr yordamida o'lchasa bo'ladimi? Javobni izohlang.
31. Galvanik elementning EYuK haroratga bog'liq bo'lmaganda uning ichki energiyasi o'zgaradimi? Javobni izohlang.
32. Galvanik element bajargan elektr ishini hisoblash uchun qanday konstantalarni va tajribaviy ma'lumotlarni bilish kerak?
33. Veston elementi elementlarning qanday turiga tegishli (koncentrasiya, kimyoviy, tashish bo'lmagan, tashishli)?

Adabiyotlar

1. Akbarov H.I., Tillayev R.S., Sagdullayev B.U. Fizikaviy kimyo. "Universitet", 2014, 431 bet.
2. Akbarov H.I., Sagdullayev B.U., Xoliqov A.J. Fizikaviy kimyo. "Universitet", 2019, 540 bet.
3. Akbarov H.I. Fizik kimyodan amaliy mashg'ulotlar. T., O'zR OO'MTV, 1991.
4. Akbarov H.I., Tillayev R.S. Fizik kimyodan amaliy mashg'ulotlar. T., "O'zbekiston", 1999
5. Akbarov H.I., Xoliqov A.J. Fizikaviy kimyo mutaxassisligi magistrantlari uchun elektrokimyodan uslubiy qo'llanma. T., O'zMU, 2005.
7. Akbarov H.I. Fizikaviy kimyo kursidan uslubiy qo'llanma. T., O'zMU, 2006.
8. Akbarov H.I. Fizikaviy kimyo bo'yicha seminar mashg'ulotlaridan uslubiy qo'llanma. T., O'zMU, 2018.
9. Akbarov H.I., Yarkulov A. Yu., Azimov L.A., Mamatov J.Q. Fizikaviy kimyo fanidan laboratoriya mashg'ulotlari. T., O'zMU, 2019.
10. Akbarov H.I., Kattaev N.T., Azimov L.A. Elektrokimyoviy usullar. T., O'zMU, 2019.
11. Akbarov H.I., Kattaev N.T. Fizikaviy kimyo bo'yicha seminar mashg'ulotlaridan uslubiy qo'llanma (2-qism). T., O'zMU, 2020.
12. Bayramov V. M. Osnovi ximicheskoy kinetiki i kataliza. M., "Akademiya", 2003.
13. Gyerasimov Ya.I. Fizicheskaya ximiya. T.1 i 2. M., Gosximizdat.: 1963.
14. Daniels F., Olbyerti R. Fizicheskaya ximiya. M., Mir.: 1978.
15. Yeryemin Ye. N. Osnovi ximicheskoy termodinamiki. M., «Visshaya shkola», 1978.
16. Zaxaryevskiy M.S. Kinetika i kataliz. Leningrad, 1963.
17. Kobayasi N. Vvedenie v nanotexnologiyu. M., «BINOM». Lab. znaniy, 2005.

18. Krasnov K.S. Fizicheskaya ximiya. M., «Visshaya shkola». 2001.
19. Krichyevskiy I.R. Ponyatiya i osnovi termodinamiki. M., «Ximiya», 1970.
20. Krilov O.V. Geterogenniy kataliz. M., «Akademkniga», 2004.
21. Panchyenko G.M., Lyebvedyev V.P. Ximicheskaya kinetika i kataliz. M., «Ximiya», 1985.
22. Poltorak O.M. Termodinamika v fizicheskoy ximii. M., «Visshaya shkola», 1991.
23. Pul C.H., Ouens F. Mir materialov i texnologiy. Nanotexnologii. M., «Texnosfera», 2004.
24. Salyem R.R. Fizicheskaya ximiya: Nachala teoreticheskoy elektroximii. M., «Akademiya». 2010.
25. Suzdalyev I.P. Nanotexnologiya: fiziko-ximiya nanoklastorov, nanostruktur i nanomaterialov. M., «Kom. Kniga», 2006.
26. Tovbin M. V. Fizicheskaya ximiya. Kiev., «Visshaya shkola», 1975.
27. Uaytsayds Dj., Eyglyer D., Andryes R. i dr. Nanotexnologiya v bliжайshem desyatiletii. Prognoz napravleniya issledovaniy. M., «Mir», 2002.
28. Usmonov H.U., Rustamov H.R., Rahimov H.R. Fizikaviy kimyo. T., «O'qituvchi», 1974.
29. Emmanuel N.M., Knorrrye D.G. Kurs ximicheskoy kinetiki. M., «Visshaya shkola», 1974.
30. Polak L.S., Mixaylov A.S. – Samoorganizatsiya v neravnovesnix fiziko-ximicheskix sistemax, M., izd. "Nauka", 1983.
31. Kronover R.M. – Fraktali i kaos v dinamicheskix sistemax. Osnovi teorii., M. Postmarket, 2000.
32. Stromberg A.G., Sechenko D.P. – Fizicheskaya ximiya, M. «Visshaya shkola», 2001.

Predmet ko'rsatkich

A

Abadiy dvigatel 23, 47, 48, 58

Absolyut 12, 13, 14, 26, 60

- harorat 15

- entropiya 86

Adiabata tenglamalari 32

Adsorbilanish 334, 337

- fizikaviy 395

- kimyoviy 393

Ajratish koeffitsienti 325

Azeotrop aralashmalar 324

Ansambllar 137

- mikrokanonik 138

- kanonik 138

- katta kanonik 138

Aktivlik 286

- koeffitsienti 286

- o'rtacha aktivlik 422

Arrenius tenglamasi 354

B

Bertlo printsiipi 110

Beketov 99

Birinchi tur abadiy dvigatel 23

Bosim 18

Boltsman 142

- tenglamasi 145

- doimiysi 146

- qonuni 142

Bug' bosimi 103

Bug'lanish issiqligi 117

Buge-Lambert qonuni 365

Buge-Lambert-Ber tenglamasi
365

D

Dyufur effekti 169, 173

Dissipativ potensial 175

Distektik nuqta 248, 253

Diffuziya 44, 68

- koeffitsienti 305

Dalton qonuni 315

Diflegmator 325

Daniel-Yakobi elementi 465

De-Friz nazariyasi 310

Dissotsilanish konstantasi 418

Dyulong va Pti qonunlari 12

E

Entalpiya 37

- oqim 179

Entropiya 49, 52

- tartibsizlik o'Ichovi 62
Ekstensiv kattaliklar 53
Energiya 18
- ichki 18
- bog'langan - erkin 74
Erenfest tenglamasi 238
Ebulioskopiya 298
Ekstraksiya 312
Elektrkimyo 409
Elektrolit eritmaları 409
Eruvchanlik ko'paytmasi 435
Elektroliz 437
Elektrod 451, 452
Eynshteyn va Shtern qonuni
366
Enshteyn va Debay
tenglamalari 33

F

Farengeyt shkalasi 11
Foydali ish koeffitsienti 54, 57
Fugitivlik 90
Furye qonuni 173
Fazaviy muvozanat 236
Faza 225
Fazalar qoidasi 227, 230, 231,
234

- bir komponentli sistemalar
84, 227, 228, 242, 243, 258
- uch komponentli sistemalar
266, 267
Fazaviy o'tishlar 39, 79, 81,
234, 238, 240
Faollanish energiyasi 354, 333,
123
Faol to'qnashishlar nazariyasi
355
Faollashgan kompleks
nazariyasi 358
Fizik-kimyoviy tahlil 248, 249
Fik qonunlari 305
Figurativ nuqta 252
Fluktuatsiya 46, 131
Fosforning holat diagrammasi
247

G

Gazlarning eruvchanligi 307
- ideal eritmalar 283
- real eritmalar 285
- cheksiz suyultirilgan
eritmalar 285
Gelmgolts energiyasi 152
Gibss energiyasi 72
Gibss-Gelmgolts tenglamasi 78,
471

Gibbs-Dyugem tenglamasi 277

Galvanik elementlar 464

- qaytar va qaytmas 464

- termodinamikasi 471

Genri qonuni 294

Geterogen kataliz 391

Gess qonuni 40

Geterogen muvozanat 97

Gibbs-Konovalov qonunlari
314

Gidroliz darajasi 433

- konstantasi 432

Gomogen kataliz 399

Gomogen muvozanat 97

Guldberg va Vaage qonuni 99

Grotgus va Dreper qonuni 366

H

Harorat 10, 17

Holat tenglamalari 21, 24

Holat funktsiyalari 17, 23, 38

I

Ideal gaz 54

- qonunlari 106

Issiqlik 17

- teoremasi 110, 116

- kompensatsiyalanmagan
170

Ion kuchi 330, 424, 425

Indikatorlar 435

Ionlarning harakatchanligi 439

Ishchi elektrod 464

J

Joul qonuni 27

K

Kelvin shkalasi 13

Kimyoviy potensial 79

Kolraush qonuni 444

Kongruent suyuqlanuvchi
sistemalar 250

Konnoda 252, 269

Konovalov qonunlari 320

Krioskopiya 300

Konveksiya 335

Kimyoviy reaksiya 176

- tezligi 176

- tezlik konstantasi 100

- tartibi 331

- molekulyarligi 336

- aktori 340

- induktori 340

Kataliz 372

- fermentativ 378
Katalizator 399
- selektivlik 399
- ingibirlanishi 404
- regeneratsiya 405
Kislota – asos nazariyalari 428
Korroziya 481
Karateodori pirintsipi 50
Karno sikli 52

L

Le-Shatele–Braun prinsipi 99

M

Muvozanat 103
- termodinamik 20, 65, 98
- kimyoviy 103
- konstantalari 100
Massalar ta'siri qonuni 100
Metallar korroziyasi 482

N

Nernst postulati 86
Nernst tenglamasi 86, 455, 456
Nernst gipotezasi 86
Normal element 470
Nolinchi element 126

O

Oqim 172
Om qonuni 437
Onzager postulati 173, 175
Osmotik bosim 305
- qonunlari 305
Ostvald qonuni 417

P

Puasson tenglamalari 32
Plank postulati 123
Prigojin nazariyasi 176
Polimorf o'tishlar 242
- monotrop 242
- enantiotrop 242
Peritektik nuqta 256
Parsial bosim 88, 100
Plazmoliz 310
Protogen erituvchi 429

Q

Qutblanish 169, 173
- konsentratsion 169
- kimyoviy 169
- elektrod 169
Qotishmalar 239, 264, 275

R

Reper nuqta 12

Reaksiya izotermasi 107

- izobarasi 108

- izoxorasi 108

Raul qonuni 291, 292, 294,
296, 299, 312, 318, 320

Reaksiyaning issiqlik effekti
39, 42, 112, 121

Relaksatsiya vaqti 174, 442

Rozebum usuli 267

S

Sistema holati tartibsizligi 132

Statistik yig'indi 148

Stirling tenglamasi 151

Singulyar nuqta 248

Standart potentsiallar 482

Selsiy shikalasi 12

Sikl 19, 41

Solishtirish elektrod 460

T

Termodinamika 4

- kimyoviy 4, 7

- fenomenologik 4, 7, 9

- nolinci qonuni 14

Termokimyoy 5, 9

Termometrik shkala 10

- modda 10

Termik muvozanat 12

Termik koeffitsientlar 24

“tarkib-xossa” diagrammasi
248

Taqsimlanish koeffitsienti 312

U

Umumlashgan kuchlar 172

Uzluksizlik qoidasi 248

Usanovich nazariyasi 431

V

Vant-Goff qonuni 310, 311, 353

Veston elementi 470

Vrevskiy qonunlari 320

X

Xingidron elektrod 462

Y

Yonish issiqligi 41

Z

Zanjirli reaksiyalar 359

Zanjirlar 401, 460

O‘

O‘ta kuchlanish 477

- Tafel tenglamasi 479

- Frumkin – Folmer
tenglamasi 479

O‘tar holat nazariyasi 330

O‘zgarmas hajmdagi issiqlik
sig‘imi 29

O‘zgarmas bosimdagi issiqlik
sig‘imi 33

SH

Shisha elektrod 462

Sharl – Gey –Lyussak qonuni
26

MUNDARIJA

Soʻz boshi.....	3
Kirish.....	4
I BOB. Kimyoviy termodinamika	8
I. 1. Termodinamikaning rivojlanish bosqichlari, vazifalari va qoʻllanilish chegaralari.....	8
I. 2. Asosiy tushunchalar.....	16
I. 3. Termodinamikaning matematik apparati	19
I. 4. Ichki energiya va termodinamikaning birinchi qonuni.....	22
I. 5. Holat tenglamalari va termik koeffitsientlar.....	24
I. 6. Termodinamikaning birinchi qonuni va kalorik koeffitsientlar	26
I. 7. Termik va kalorik koeffitsientlar orasidagi bogʻliqlik.....	28
I. 8. Ideal gazning turli jarayonlardagi kengayish ishi, jarayon issiqligi va ichki energiyaning oʻzgarishi	31
I. 9. Puasson tenglamalari	32
I. 10. Issiqlik sigʻimi va uning haroratga bogʻliqligi	33
I. 11. Gaz va qattiq jismlar issiqlik sigʻimini molekularning harakati bilan bogʻliqligi.....	36
I. 12. Entalpiya.....	37
I. 13. Gess qonuni	39
I. 14. Kirxgoff qonuni	41
I. 15. Jarayonlarning oʻz-oʻzidan borish imkoniyati va yoʻnalishi.....	43
I. 16. Termodinamikaning ikkinchi qonuni.....	46
I. 17. Karateodori printsiipi va entropiya.....	50
I. 18. Karno sikli va entropiya	52
I. 19. Qaytar va qaytmas jarayonlar uchun termodinamikaning ikkinchi qonuni	59
I. 20. Turli jarayonlarda entropiyaning oʻzgarishi	65
I. 21. Jarayonning yoʻnalishi va muvozanat meʼzonlari. Termodinamik potentsiallar	71
I. 22. Xarakteristik funktsiyalar	75

I. 23. Kimyoviy potentsial	79
I. 24. Gazlarning kimyoviy potentsiali. Uchuvchanlik	84
II BOB. Kimyoviy muvozanat	97
II. 1. Kimyoviy muvozanat belgilari, shartlari va qonunlari....	97
II. 2. Muvozanat konstantalari	99
II. 3. Massalar ta'siri qonunini muvozanatlarni hisoblashga qo'llash.....	101
II. 4. Massalar ta'siri qonunini geterogen qaytar reaksiyalarga qo'llash.....	103
II. 5. Kimyoviy muvozanat termodinamikasi. Muvozanat qonunlarini termodinamik asoslash	105
II. 6. Kimyoviy reaksiyaning izobarik va izoxorik tenglamalari.....	107
II. 7. Termodinamikaning uchinchi qonuni.....	110
II. 8. Nernst gipotezasidan chiqadigan xulosalar. Plank postulati. Entropiyaning absolyut qiymatlarini hisoblash	115
II. 9. Muvozanat konstantalarini hisoblash usullari	118
II. 10. Muvozanat konstantasini Temkin va Shvartsman usulida hisoblash.....	120
II. 11. Nernstning issiqlik teoremasi va Plank postulati asosida muvozanat konstantasini hisoblash.....	121
III BOB. Statistika termodinamika.....	125
III. 1. Entropiya va sistema holatining tartibsizligi.....	125
III. 2. Makro-va mikroholatlar va termodinamik ehtimollik. Fazaviy fazo tushunchasi.....	127
III. 3. Klassik va kvant statistikasi tushunchalari.	135
III. 4. Molekulalarning energiya bo'yicha taqsimlanishi. Boltsman qonuni	142
III. 5. Termodinamik funktsiyalarning holatlar bo'yicha yig'indiga bog'liqligi	152
III. 6. Ideal gazning holatlar bo'yicha yig'indisi	154

III. 7. Kimyoviy reaksiyalar muvozanat konstantasini holatlar bo'yicha yig'indi orqali ifodalash..... 159

IV BOB. Nomuvozanat jarayonlar termodinamikasi 164

IV.1. Nomuvozanat jarayonlarning tasniflanishi..... 166

IV.2. Kompensatsiyalanmagan issiqlik tushunchasi 170

IV.3. Oqim va umumlashgan kuchlar. Entropiyaning hosil bo'lish tezligi 172

IV.4. Nomuvozanat jarayonlar termodinamikasining postulatları..... 174

IV.5. Onzagerning o'zarolik munosabati 175

IV. 6. Kompensatsiyalanmagan issiqlikning termodinamik funksiyalarning o'zgarishi bilan bog'liqligi 177

IV. 7. Kimyoviy o'zgaruvchi, kimyoviy moyillik va termodinamikaning birinchi qonuni..... 178

IV. 8. Ochiq sistemalar uchun termodinamikaning birinchi qonuni 179

IV. 9. O'z-o'zidan boradigan jarayonlar 180

IV.10. Nomuvozanat jarayonlar chiziqsiz termodinamikasi 205

IV.11. Fraktallar 216

V BOB. Fazaviy muvozanat 225

V. I. Asosiy tushunchalar va ta'riflar..... 225

V. 2. Fazaviy muvozanatning asosiy qonuni..... 227

V. 3. Klapeyron-Klauzius tenglamasi 231

V. 4. Bir komponentli sistemalar uchun fazalar qoidasi 234

V. 5. Ikkinchi tur fazaviy o'tishlar. Erenfest tenglamalari 238

V. 6. Polimorf o'tishlarning tasniflanishi. Mono va enantiotrop fazaviy o'tishlar..... 242

V. 7. Fizik-kimyoviy analiz..... 248

V. 8. Termik analiz..... 249

V. 9. Komponentlari qattiq holatda bir-birida erimaydigan, lekin suyuq holatda bir-birida cheksiz eriydigan va evtetikaga ega bo'lgan sistemalar 251

V.10. Kongruent va inkongruent suyuqlanuvchi kimyoviy birikmalar tutgan sistemalar.....	253
V.11. Yelka qoidasi.....	256
V.12. Komponentlari o‘zaro cheksiz va chekli eriydigan qattiq eritmali sistemalar.....	257
V.13. Suyuq fazada chekli eruvchan sistemalar. Murakkab holat diagrammalari.....	264
V.14. Uch komponentli sistemalar	266
VI BOB. Eritmalar termodinamikasi	274
VI.1. Umumiy tushunchalar.....	274
VI.2. Partsiyal molyar kattaliklar. Kimyoviy potentsial. Gibbs-Dyugem tenglamalari.....	277
VI.3. Eritmalarning termodinamik nuqtai nazardan tasniflanishi	283
VI. 4. Aktivlik va aktivlik koeffitsienti	286
VI.5. Uchuvchanlik va uchuvchanlik koeffitsienti. Dyugem-Margulis tenglamasi.....	287
VI.6. Eritma komponentlarining aktivligi va aktivlik koeffitsientlarini aniqlash.....	290
VI.7. Komponentning eritma ustidagi to‘yingan bug‘ bosimi..	291
VI.7.1. Raul va Genri qonunlari.....	291
VI.7.2. Gazlarning eruvchanligi.....	295
VI.8. Suyultirilgan eritmalar qaynash haroratining ortishi va muzlash haroratining pasayishi. Ebulioskopiya va krioskopiya.....	298
VI.9. Diffuziya va osmos. Osmotik bosim qonunlari	305
VI.10. Taqsimlanish koeffitsienti. Ekstraksiya	312
VI.11. Uchuvchan suyuq aralashmalarning termodinamikasi. Gibbs-Konovalov qonunlari. Azeotrop aralashmalar	314
VI.12. Suyuq aralashmalarni haydash	325
VIIBOB. Kimyoviy kinetika	329
VII.1. Kimyoviy kinetikaning asosiy tushunchalari	329
VII.2. Kimyoviy reaksiyaning tezligi	336

VII.3. Reaksiya tartibi.....	340
VII.4. Reaksiya tartibini aniqlash usullari	347
VII.5. Reaksiya tezligining haroratga bog'liqligi	352
VII.6. Zanjir reaksiyalar.....	359
VII.7. Fotokimyoviy reaksiyalar.....	363
VIII BOB. Kataliz	372
VIII.1. Katalizning umumiy tushunchalari	372
VIII.2. Gomogen kataliz	378
VIII.3. Gomogen kataliz kinetikasi.....	385
VIII.4. Gomogen-katalitik reaksiyalarning turlari	388
VIII.5. Geterogen kataliz va uning tulari	391
VIII.6. Geterogen kataliz bosqichlari. Fizikaviy adsorbilanish va kimyoviy sorbilarish	393
VIII.7. Geterogen kataliz nazariyalari. Adsorbilanish nazariyalari. Oraliq birikmalar nazariyasi.....	396
VIII.8. Katalizator xossalari.....	402
VIII.9. Katalizatorning ingibirlanishi va regeneratsiyasi.....	404
VIII.10. Katalizatorlarni tayyorlash.....	405
IX BOB. Elektrokimyoy	409
IX.1. Elektrolit eritmalarining xossalari	409
IX.2. Elektrolitik dissotsilanish nazariyasining asosiy holatlari	411
IX.3. Dissotsilanish darajasi va uni aniqlash	413
IX.4. Elektrolitik dissotsilanishni keltirib chiqaruvchi sabablar	415
IX.5. Elektrolitik dissotsilanish nazariyasini tajribaviy asoslash	416
IX.6. Elektrolit eritmalarining termodinamik nazariyasi	418
IX.7. Kuchli elektrolit eritmalariningelektrostatik nazariyasi	424
IX.8. Elektrolitik dissotsilanish nazariyasining qo'llanilishi	427

IX.8.1. Ionli reaksiyalar	427
IX.8.2. Kislota-asosnazariyalari.....	428
IX.8.3. Tuzlarning gidrolizi	432
IX.8.4. Bufer aralashmalar.....	433
IX.8.5. Indikatorlar nazariyasi	435
IX.8.6. Eruvchanlik ko‘paytmasi	435
IX.9. Elektrolit eritmalarining elektr o‘tkazuvchanligi.....	436
IX.9.1. Elektr toki haqida umumiy tushunchalar.....	437
IX.9.2. Solishtirma elektr o‘tkazuvchanlik.....	438
IX.9.3. Ekvivalent va molyar elektr o‘tkazuvchanlik. Onzager nazariyasi. Ostvald qonuni	441
IX.9.4. Konduktometrik titrlash.....	445
IX.9.5. Elektroliz jarayoni. Ionlarning harakatchanligi va tashish soni.....	447
IX.10. Elektr yurituvchi kuch	451
IX.10.1. Elektrod tushunchasi. Elektrod potentsialining paydo bo‘lishi.....	452
IX.10.2. Standart potentsiallar. Nernst tenglamasi	455
IX.10.3. Diffuzion potentsial	457
IX.10.4. Oksidlanish-qaytarilish potentsiali	458
IX.10.5. Elektrodlarning tasniflanishi.....	459
IX.10.6. Vodorod elektrodi	459
IX.10.7. Standart (solishtirish) elektrodlar	460
IX.10.8. Elektrokimyoviy katakchalar.....	463
IX.11. Galvanik elementlar	464
IX.11.1. Qaytar va qaytmas elektrokimyoviy zanjirlar.....	464
IX.11.2. Konsentratsionzanjirlar.....	467
IX.11.3. Normal element.....	470
IX.11.4. Galvanik element termodinamikasi	471
IX.11.5. Galvanik elementning muvozanat konstantasi	472
IX.11.6. Akkumulyatorlar	473
IX.12. Elektrokimyoviy jarayonlar kinetikasi	475
IX.12.1. Elektrodlarning qutblanishi	475

IX.12.2. Elektrodning qutblanishi. Elektrokimyoviy jarayonlarning umumiy tavsifi. Elektrokimyoviy kinetika asoslari	478
IX.12.3. Turli elektrodlardagi elektrokimyoviy kinetika	480
IX.13. Metallarning korroziyasi. Korroziya nazariyalari.....	481
IX.13.1. Metallarni korroziyadan himoyalash. Korroziya ingibitorlari	484
IX.13.2. Ingibitorlarning samaradorligini elektrokimyoviy o'rganish	486
IX.13.3. Fosfatlash.....	487
IX.13.4. Ingibitorlarning samaradorligini elektrokimyoviy o'rganish	489
Adabiyotlar	493
Predmet ko'rsatkich	495

**Akbarov Hamdam Ikromovich
Sagdullaev Baxtiyor Ubaydullaevich
Xoliqov Abduvali Jonizoqovich**

FIZIKAVIY KIMYO

Muharrir Normat G'oyipov
Badiiy muharrir Jahongir Badalov
Sahifalovchi Oysanam Ismoilova