

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/347983157>

FIZIKAVIY KIMYO

Book · December 2020

CITATIONS

0

READS

15,086

1 author:



[Nuritdin Kattaev](#)

National University of Uzbekistan

18 PUBLICATIONS 65 CITATIONS

SEE PROFILE

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

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

N.T. Kattayev

FIZIKAVIY KIMYO

**kursi bo‘yicha universitetlarning bakalavriat talabalari uchun
seminar, amaliy mashg‘ulotlar va mustaqil ta‘limdan**

O‘QUV QO‘LLANMA

TOSHKENT–2020

N.T. Kattayev. Fizikaviy kimyo. O‘quv qo‘llanma. – T.: “Universitet”, 2020. – 256 b.

Kimyo fanlari doktori, professor H.I. Akbarovning umumiy tahriri ostida.

Ushbu o‘quv qo‘llanma fizikaviy kimyo kursining o‘quv dasturi asosida tayyorlangan bo‘lib, universitetlarning 5140500 – Kimyo, 5141400 - Polimer va kompozitsion materiallar kimyosi, 5141300 - Neft va gaz kimyosi va boshqa yo‘nalishlarda tahsil olayotgan bakalavriat talabalari uchun mo‘ljallangan. Qo‘llanmada fizikaviy kimyo fanining bazaviy tushunchalari, uning boshqa fanlar bilan uzviy bog‘liqligi muhokama qilingan hamda kimyoviy termodinamika, termokimyo, kimyoviy muvozanatlar, fazaviy muvozanatlar, eritmalar termodinamikasi, elektrokimyo, kimyoviy kinetika va kataliz boblari bo‘yicha seminar va amaliy mashg‘ulotlar bayon etilgan.

Настоящее учебное пособие предназначено для студентов бакалавриата, обучающихся по направлениям 5140500 – «Химия», 5141400 – «Химия полимерных и композиционных материалов», 5141300 – «Химия нефти и газа» и служит углублению знаний в области химической термодинамики, линейной неравновесной термодинамики и фракталов. В пособии приведены примеры и задачи по данным разделам, которые будут способствовать студентам закреплению полученных данных.

This textbook is intended for undergraduate students studying in the areas of 5140500 – “Chemistry”, 5141400 – “Polymer and composite materials chemistry”, 5141300 – “Oil and gas chemistry” and serves to extend the knowledge in the field of chemical thermodynamics, linear nonequilibrium thermodynamics and fractals. The manual provides examples and tasks for these chapters, which will help students consolidate the data.

Mas’ul muharrir: O‘zMU “Fizikaviy kimyo” kafedrasini mudiri,
kimyo fanlari doktori, professor **Akbarov H.I.**

Taqrizchilar: TKTI professori, kimyo fanlari doktori
Rahmonberdiyev G.

O‘zMU “Kimyo” fakulteti “Polimerlar kimyosi”
kafedrasini mudiri, kimyo fanlari doktori
Gafurova D.A.

O‘quv qo‘llanma O‘zbekiston Respublikasi Oliy va o‘rta maxsus ta’lim vazirligi huzuridagi Muvofiqlashtiruvchi kengashida chop etishga tavsiya etilgan («14» avgust 2020 yil, bayonnoma № 3).

Mundarija

Kirish	6
1-seminar. Fizikaviy kimyoning asosiy tushunchalari	7
2-seminar. Termodinamikaning matematik apparati: To‘liq differensiallarning fizikaviy kimyoda keng ishlatiladigan ayrim xossalarini ko‘rib chiqish	11
3-seminar va amaliy mashg‘ulotlar. Termodinamikaning birinchi qonuni: Turli jarayonlarda bajarilgan ish, issiqlik va ichki energiya orasidagi bog‘lanishlarni tahlil qilish. Termodinamik sistemaning energetik balansini tuzish	14
4-seminar va amaliy mashg‘ulotlar. Gess va Kirxgoff qonunlari: Termodinamik ma'lumotlar jadvallari bilan tanishish. Kimyoviy reaksiyaning issiqlik effektini hisoblash va unga temperatura ta'sirini o‘rganish	21
5-seminar va amaliy mashg‘ulotlar. Termodinamikaning ikkinchi qonuni: Entropiya tushunchasining tahlili. Entropiyaning turli jarayonlarda o‘zgarishi va sistemaning tartibsizlik darajasibilan bog‘liqligi haqidagi tasavvurlarni faollashtirish. Sistemada kimyoviy ta'sirlar natijasidagi entropiya o‘zgarishlarini hisoblash	28
6-seminar. Termodinamik potentsiallar va xarakteristik funksiyalar: Termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlaridan hamda xarakteristik funksiyalar o‘zgarishini belgilab beruvchi asosiy tenglamalardan kelib chiqadigan tenglamalarni nazariy ko‘rib chiqishdan hosil bo‘ladigan termodinamik munosabatlarni amaliy va nazariy maqsadlar uchun qo‘llash usullari bilan tanishish	37
7-seminar va amaliy mashg‘ulotlar. Kimyoviy muvozanat termodinamikasi. Muvozanat konstantalarini hisoblash usullari: Temkin-Shvarsman usuli bo‘yicha va Gibbs energiyasining funksiyasidan foydalanib muvozanat konstantalarini hisoblash	48
“Kimyoviy termodinamika” va “Kimyoviy muvozanatlar” boblarini o‘zlashtirilganlik darajasini tekshirish uchun savollar	66
8-seminar. Fazalar goidasini bir komponentli sistemalarga qo'llash	71
9-seminar va amaliy mashg‘ulotlar. Klapeyron-Klauzius tenglamasi	78
10-seminar. Ikki komponentli sistemalar holat diagrammalarini tahlili	83
“Fazaviy muvozanatlar” bobini o‘zlashtirilganlik darajasini tekshirish	

uchun savollar	87
11-seminar va amaliy mashg‘ulotlar. Suyiltirilgan eritmalar qonunlarining qollanilishi	90
12-seminar va amaliy mashg‘ulotlar. Real eritmalar ni termodinamik ifodalash usullari. Aktivlik va uchuvchanlik tushunchalarini mustahkamlash	101
“Eritmalar termodinamikasi” bobini o‘zlashtirilganlik darajasini tekshirish uchun savollar	112
13-seminar. Elektrolit eritmalar nazariyalari	115
14-seminar va amaliy mashg‘ulotlar. Elektrolit eritmalarining elektr o‘tkazuvchanligi	133
15-seminar va amaliy mashg‘ulotlar. Elektrokimyoviy jarayonlarning termodinamikasi	148
16-seminar va amaliy mashg‘ulotlar. Elektrokimyoviy reaksiyalarning muvozanat konstantalarini hisoblash	171
17-seminar. Elektrokimyoviy jarayonlarning kinetikasi	175
“Elektrokimyo” bobini o‘zlashtirilganlik darajasini tekshirish uchun savollar	183
18-seminar va amaliy mashg‘ulotlar. Kimyoviy reaksiyaning tartibini aniqlash. Arrhenius tenglamasi	185
“Kimyoviy kinetika” bobini o‘zlashtirilganlik darajasini tekshirish uchun savollar	207
19-seminar. Gomogen va geterogen kataliz nazariyalari	209
“Kataliz” bobini o‘zlashtirilganlik darajasini tekshirish uchun savollar	226
Adabiyotlar	228
Ilovalar	231

KIRISH

Fizikaviy kimyo zamonaviy kimyoning nazariy asosini tashkil etadi. Ilm-fanning rivojlanishi bilan fizikaviy kimyo kursining ahamiyati tobora ortib bormoqda. Ushbu kursning asosiy vazifasi talabalarda fikrlash qobiliyatini rivojlantirish, mazkur fanning zamonaviy holatini chuqur tushunish va olingan nazariy bilimlarni amaliyotga tatbiq qilish ko'nikmalarini hosil qilishga ko'maklashishdan iboratdir.

Fizikaviy kimyo kafedra professor-o'qituvchilari tomonidan professor H.I.Akbarov tahririda 2014 yilda universitetlarning kimyo fakultetlari uchun mo'ljallangan darslik nashr etilgan edi. 2019 yilda ushbu darslik to'ldirilib qaytadan nashr etildi. Mualliflar fizikaviy kimyo mavzularini nisbatan qisqa va tushunarli ko'rinishda yoritishni hamda o'quvchilarni ushbu fanni mustaqil ravishda chuqurroq o'zlashtirishga yo'naltirishni o'z oldilariga maqsad qilib qo'ygan edilar. Darslikda fizikaviy kimyodan sistematik bilimlarga va umumiy tasavvurga ega bo'lish uchun mukammal bilish talab qilinadigan eng muhim masalalarga ko'proq e'tibor qaratilgan edi. Lekin, kafedra professor-o'qituvchilarining tajribasi shuni ko'rsatmoqdaki, fizikaviy kimyo fani mustaqil o'zlashtirilishi juda qiyin bo'lgan fanlar qatoriga kiradi. Shu sababli seminar va amaliy mashg'ulotlarda fizikaviy kimyoni o'zlashtirishga to'g'ri yondoshuv qanday bo'lishi kerakligi, ma'lum mavzularni noorganik, analitik, organik kimyolar hamda kvant kimyosi va modda tuzilishi fanlari bilan bog'liq ravishda o'zlashtirish zarurligi, matematika va fizika fanlaridan qanday bilimlarni qaytarish va mukammal o'zlashtirish talab qilinishi haqida batafsil bayon etiladi. Mavzulardan seminar va amaliy mashg'ulotlar ishlab chiqilayotganda har bir talabani individual topshiriqlar bilan ta'minlashga katta e'tibor qaratildi. Individual topshiriqlar test ko'rinishida, matrisalar shaklida, turli qonunlarni qo'llashga bog'liq bo'lgan masalalarni echish hamda nazariy savol-javoblar tariqasida amalga oshiriladi. Qo'llanmada har bir mavzu bo'yicha yechish yo'llarini batafsil muhokamasi berilgan misollar keltirilgan hamda mustaqil ravishda yechish uchun masalalar keltirilgan.

Ushbu o'quv qo'llanma seminar va amaliy mashg'ulotlar boyicha 2018 va 2019 yillarda chop etilgan qollanmalarning davomi bolib, uni tayyorlashda chet el adabiyotlaridan hamda ko'p yillar davomida kafedra professor-o'qituvchilari tomonidan fizikaviy kimyo fanini o'zlashtirishga turlicha yondoshuvlar asosida 2014 va 2019 yillarda ishlab chiqilgan darsliklardan unumli foydalanilgan.

FIZIKAVIY KIMYONING ASOSIY TUSHUNCHALARI

1–seminarning maqsadi: Fizikaviy kimyoning asosiy tushunchalari bo'yicha talabalarning bilimlarini mustahkamlash.

Termodinamik sistema moddiy borliqning haqiqiy yoki hayoliy 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 **izolyasiyalangan** (tashqi muhitdan ajratilgan) deyiladi. Agar chegaradan modda almashinishi kuzatilsa, unda sistema **ochiq** bo'ladi, aks holda, ya'ni hech qanday modda chegara orqali o'tmasa, unda **yopiq sistema** deyiladi. **Izolyasiyalangan sistemadan farqli ravishda yopiq sistema tashqi muhit bilan energiya almashishi mumkin.**

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

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

Sistemaning asosiy parametrlari bevosita tajribada aniqlanadigan parametrlardir. Bular bosim, temperatura va molyar hajmlar hamda chin eritmalarda asosiy parametrlarga konsentrasiya ham kiradi. **Qolgan parametrlar asosiy parametrlarning funksiyalari hisoblanadi.**

Termodinamikaning asosiy qonunlarini tushunish va talqin qilishni ta'minlaydigan umumiy belgilariga qarab termodinamik parametrlar sinflarga birlashtirilgan. Son qiymatlari jihatdan doimiy kimyoviy tarkibli sistemaning massasiga proporsional bo'lgan termodinamik parametrlar **ekstensiv parametrlar** deyiladi. Ekstensiv parametrlarga hajm (V), massa (m), elektr zaryadining miqdori (Z), ichki energiya (U), entropiya (S) va boshqalar misol bo'ladi. Son qiymatlari

jihatidan sistemaning massasiga bog‘liq bo‘lmagan parametrlar **intensiv parametrlar** deyiladi. Intensiv parametrlarga bosim, harorat, elektr zaryadining potentsiali, solishtirma ekstensiv kattaliklar (moddaning birlik miqdori uchun olingan) hamda barcha umumlashgan kuchlar kiradi. **Umumlashgan kuchlar va umumlashgan koordinatalar** ham termodinamik parametrlar bo‘lib, mexanik kuch (yoki bosim), elektrpotentsiali, kimyoviy potensial 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 parametrning o‘zgarishi faqat boshlang‘ich va oxirgi holatlargagina bog‘liq bo‘lib, jarayonning yo‘liga bog‘liq bo‘lmasa, bunday parametr **holat funksiyasi** deyiladi.

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

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

Ish – bir sistemadan ikkinchi sistemaga energiya uzatishning yana bir turi bo‘lib, bunda ish bajarilayotgan sistemaning ichki energiyasi kamayadi, ta’sir

qilinayotgan sistemaning energiyasi esa, bajarilgan ishga mos ravishda ortadi. Ish va issiqlik o‘zaro ekvivalentdir. Issiqlikning o‘lchov birligi kaloriya va ishning o‘lchov birligi joul deb qabul qilingan. $1 \text{ kal.} = 4,1875 \text{ J}$ ga teng bo‘lib, issiqlikning mexanik ekvivalenti deyiladi.

Ichki energiya – jism barcha zarrachalarining bir-biri bilan o‘zaro ta’sirlashish potensial energiyasi va alohida zarrachalar harakatining kinetik energiyalari yig‘indisidan tashkil topgan, ya’ni molekulalarning ilgarilanma va aylanma harakati energiyasi, molekulani tashkil qilgan atom va atom guruhlarining ichki molekulyar tebranma harakati energiyasi, atomlardagi elektronlarning aylanish energiyasi, atom yadrolaridagi energiya, molekulalararo o‘zaro ta’sirlashish energiyasi va mikrozarrachalarga tegishli bo‘lgan boshqa turdagi energiyalardan iboratdir. Ichki energiya sistema energiyasining umumiy zaxirasi bo‘lib, uning tarkibiga to‘liq, bir butun sistemaning kinetik energiyasi va uni holatining potensial energiyasi kirmaydi. Jism ichki energiyasining absolyut qiymati ma’lum emas, uni to‘g‘ridan-to‘g‘ri o‘lchash ham mumkin emas. Sistema energiyasini bir butunligicha bevosita o‘lchaydigan hech qanday usullar mavjud emas. Ammo kimyoviy termodinamikani kimyoviy xodisalarni o‘rganishga qo‘llashda sistema bir holatdan ikkinchisiga o‘tayotgandagi ichki energiyaning o‘zgarishini bilmoq kifoyadir. Ish yoki har qanday ko‘rinishdagi energiya intensivlik va ekstensivlik faktorlarining ko‘paytmasi sifatida ifodalanadi.

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

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

Termodinamik sistema qandaydir boshlang‘ich holatdan chiqib, qator o‘zgarishlarga uchragandan so‘ng yana avvalgi holatiga qaytadigan jarayon **aylanma yoki siklik jarayon** deyiladi. Bunday jarayonda har qanday holat

parametrlarining o'zgarishi nolga tengdir. Jarayonning borishi sharoitlariga qarab **izobarik, izotermik, izoxorik, adiabatik jarayonlar** bir-biridan farqlanadi, ularda mos ravishda bosim, harorat, hajm yoki entropiyalar o'zgarmas bo'ladi. Adiabatik sharoitda sistema tashqi muhit bilan issiqlik almashmasligi sababli, termodinamikaning ikkinchi qonunidan entropiyaning o'zgarmas bo'lishi kelib chiqadi.

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

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

TERMODINAMIKANING MATEMATIK APPARATI

2-seminarning maqsadi: To'liq differensiallarning fizikaviy kimyoda keng ishlatiladigan ayrim xossalarini ko'rib chiqish.

Sistemaning barcha termodinamik parametrlarini o'zaro bog'lab turuvchi birgina umumiy differensial tenglamadan

$$dG=dH-TdS \text{ yoki } dG=dU-TdS+pdV \quad (1)$$

kelib chiqadigan natijalar tahlili termodinamikaning matematik apparati yordamida amalga oshiriladi. Bu tenglama Gibbsning fundamental tenglamasi deb ataladi. Ammo, ushbu umumiy tenglamani yozish uchun, avvalambor, tajribada o'lchab bo'lmaydigan ikkita juda ham muhim kattalik – energiya va entropiya tushunchalarini kiritishimiz shart. Buni termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlari yordamida amalga oshirishimiz mumkin.

Sistemaning parametrlari holat tenglamalari orqali o'zaro bog'langan bo'lib, fizikaviy kimyoning asosiy va zifalaridan biri sistemaning holat tenglamalarini topishdan iboratdir. 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 muhokamalarda keng ishlatiladigan ayrim xossalarini ko'rib chiqamiz. Quyidagi

$$z = f(x,y) \text{ va } dz = A dx + B dy \quad (2)$$

funksiya to'liq differensial bo'lsin. Unda

$$dz = (\partial z/\partial x)_y dx + (\partial z/\partial y)_x dy \quad (3)$$

bo'ladi. (3) dan

$$A = (\partial z/\partial x)_y \text{ va } B = (\partial z/\partial y)_x \quad (4)$$

yoki

$$(\partial A/\partial y)_x = \partial^2 z/\partial x \partial y \quad \text{va} \quad (\partial B/\partial x)_y = \partial^2 z/\partial y \partial x \quad (5)$$

Hosilaning qiymat idifferensiallash tartibiga bog'liq bo'lmaganligi sababli

$$(\partial A/\partial y)_x = (\partial B/\partial x)_y \quad (6)$$

Ushbu xossa termodinamikada keng qo'llaniladi. (3) tenglamani ko'rib chiqamiz. Agar $z = const$ bo'lsa, unda $dz = 0$ va (3) tenglamadan:

$$(\partial z / \partial x)_y (dx)_z + (\partial z / \partial y)_x (dy)_z = 0 \quad (7)$$

yoki dy ga bo'lib yuborsak

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

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

$$(\partial z / \partial x)_y (\partial y / \partial z)_x (\partial x / \partial y)_z = -1 \quad (8)$$

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

$$\int_1^2 dz = z_2 - z_1 = f(x_2, y_2) - f(x_1, y_1) \quad (9)$$

Ham ishlatiladi, ya'ni (9) 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. (9)

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

AMALIY QISM

Ideal gaz holat tenglamasining differensial

ko'rinishi va termik koeffisientlar.

Eng sodda holat tenglamalari past bosimlardagi gazlar uchun chiqarilgan: Klapeyron-Mendeleev, Van-der-Vaals, Bertlo va boshqa tenglamalar. Vaqt o'tishi bilan massasi va tarkibi doimiy va bir jinsli eng sodda sistemaning holatini aniqlash uchun uchta mustaqil o'zgaruvchidan ikkitasini bilish kifoyadir. Murakkabroq sistemalarda mustaqil o'zgaruvchilarga konsentrasiya, elektrzaryadi, elektrostatik potensial, magnit maydonining kuchlanganligi va boshqalar kirishi mumkin.

Ideal gaz holat tenglamasining differensial ko'rinishini keltirib chiqarish uchun yuqorida ko'rib chiqilgan matematik apparatdan foydalanamiz.

Eng sodda sistemaning r, V, T o'zgaruvchilarini bog'lab turuvchi holat tenglamasining mavjudligiga asoslanib, holat parametrlarining xususiy xossalari orasidagi munosabatlarni topamiz. Holat tenglamasining umumiy ko'rinishi quyidagicha

$$f(p, V, T) = 0 \quad (10)$$

$$\text{Ushbu tenglamani hajmga } V = f_1(p, T) \quad (11)$$

nisbatan yechsak, aylana bo'yicha olingan uchta xususiy hosilalarning ko'paytmasi, yuqorida ko'rsatilgandek, doimo -1 ga teng bo'lganligi sababli

$$(\partial V / \partial p)_T (\partial p / \partial T)_V (\partial T / \partial V)_p = -1 \quad (12)$$

(12) tenglama umumiy xususiyatga ega. Xuddi shunday ifodalar o'zaro funksional bog'langan xohlagan uchta o'zgaruvchiga olinishi mumkin. (12) 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 koeffitsienti α xususiy hosilalar bilan quyidagicha bog'langan:

$$\alpha \equiv (\partial V / \partial T)_p \cdot 1 / V_0 \quad (13)$$

bu yerda V_0 – standart T_0 haroratdagi (odatda $\theta^0 S$) fazaning hajmi.

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

$$\beta \equiv (\partial p / \partial T)_V \cdot 1 / p_0 \quad (14)$$

$$\gamma \equiv -(\partial V / \partial p)_T \cdot 1 / V_0 \quad (15)$$

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

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

(13-15) tenglamalardan (12) tenglamaga xususiy hosilalarning qiymatlarini quysak, α , β va γ termik koeffitsientlar orasidagi o'zaro munosabatni keltirib chiqaramiz:

$$\beta p_0 \gamma V_0 / \alpha V_0 = 1 \quad (16)$$

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

$$\beta \gamma / \alpha = 1 \quad (17)$$

munosabat kelib chiqadi. (17) tenglama termik koeffisientlar orasidagi munosabatni ko'rsatadi va ularning ikkitasi tajribada topilsa (odatda α va β), uchinchisini ushbu tenglamadan hisoblasa bo'ladi.

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

TERMODINAMIKANING BIRINCHI QONUNI

3-seminar va amaliy mashg'ulotlarning maqsadi: Tuirli jarayonlarda bajarilgan ish, issiqlik va ichki energiya orasidagi bog'lanishlarni tahlil qilish. Termodinamik sistemaning energetik balansini tuzish.

NAZARIY QISM

Termodinamikaning birinchi qonuni. Ichki energiya, ish va issiqlik orasidagi o'zaro bog'lanish termodinamikaning birinchi qonuni asosida o'rnatiladi. Termodinamikaning birinchi qonuni insoniyatning ko'p asrlik tajribasidan kelib chiqqan postulatdir. 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 ΔU 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

$$Q = \Delta U + W \quad (1)$$

differensial ko'rinishda

$$\delta Q = dU + \delta W \quad (2)$$

va faqat tashqi bosimga qarshi kengayish ishi bajarilayotgan xususiy hol uchun

$$\delta Q = dU + p dV \quad (3)$$

ko‘rinishlarda analitik ifodalash mumkin. (2) va (3) tenglamalarda dU sistema ichki energiyasining to‘liq differensialidir, to‘liq differensialning xossalari esa, holat funksiyasining xossalariга 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 emas ekanligi yuqoridagi tenglamalardan kelib chiqadi.

Issiqlik sig‘imi. 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 C_v bir xil va taxminan $\sim 6,4 \text{ kall}/(g \cdot \text{atom} \cdot \text{grad})$ ga tengligini ko‘rsatadi. Ammo, Dyulong va Pti qonuni juda ham 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 past haroratlarda kinetik nazariyaning xulosalari mutlaqo ishlamay qoladi. Ushbu natijalarni kvant nazariyasi asosidagina tushuntirish mumkin. 1907 yilda Eynshteyn birinchi bor 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.

Suyuqliklar uchun issiqlik sig‘imi nazariyasi hozirgi kungacha yaratilmagan bo‘lib, faqat ayrim qonuniyatlar mavjud. Suyuqliklarning issiqlik sig‘imi qattiq moddalarnikidan yuqoriroqdir. 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'implari mavjud: 1 mol moddaga berilishi kerak bo'lgan cheksiz kichik issiqlik miqdorini haroratning cheksiz kichik ortishiga nisbati chin molyar issiqlik sig'imi deyiladi:

$$C = \delta Q/dT, \quad J/(mol \cdot K) \quad (4)$$

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

$$\bar{C} = Q/T_2-T_1 \quad (5)$$

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

$$Q_v = \Delta U \quad (6)$$

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

$$Q_p = \Delta H \quad (7)$$

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

$$C_v = (\partial U/\partial T)_v; \quad C_p = (\partial H/\partial T)_p \quad (8)$$

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

$$V = const \text{ da: } dQ_v = dU = nC_v dT \quad (9)$$

$$p = const \text{ da: } dQ_p = dH = nC_p dT \quad (10)$$

deb yozish mumkin. Yoki integral ko'rinishda:

$$Q_v = \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \quad Q_p = \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (11)$$

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

$$Q_v = \Delta U = nC_v(T_2-T_1); \quad Q_p = \Delta H = nC_p(T_2-T_1) \quad (12)$$

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

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

$$(\partial H / \partial T)_p = (\partial U / \partial T)_p + p(\partial V / \partial T)_p \quad (13)$$

kelib chiqadi.

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

$$C_p - C_v = (\partial H / \partial T)_p - (\partial U / \partial T)_v \quad (14)$$

hosil qilamiz va (13) qiymatlarni (14) ga qo'ysak (15) chiqadi:

$$C_p - C_v = (\partial U / \partial T)_p - (\partial U / \partial T)_v + p(\partial V / \partial T)_p \quad (15)$$

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 (15) tenglamaning o'ng tarafidagi 1- va 2-xadlar orasidagi farq nolga teng.

1 mol ideal gazning holat tenglamasini T bo'yicha differensiallasak, (16) ni hosil qilamiz:

$$p(\partial V / \partial T)_p = R \quad (16)$$

Ushbu (16) tenglamani (15) ga qo'yib, ideal gaz uchun $C_p - C_v = R = 8,314$ J/(mol·K) hosil qilamiz.

Gaz va qattiq jismlar issiqlik sig'imining molekulalar harakati bilan bog'liqligi. Ideal gazning o'zgarish hajmdagi molyar issiqlik sig'imini quyidagicha ifodalash mumkin:

$$C_v = C_{il.} + C_{ayl.} + C_{tebr.} + C_{el.o'tish} \quad (17)$$

bu yerda: $C_{il.}$ – molekulalarning ilgarilanma harakati bilan bog'liq bo'lgan gazning issiqlik sig'imi; $C_{ayl.}$ – molekulalarning aylanma harakati bilan bog'liq issiqlik sig'imi; $C_{tebr.}$ – molekulalardagi atomlarning tebranma harakati bilan bog'liq issiqlik sig'imi; $C_{el.o'tish}$ – molekulalardagi 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 haroratlarda bilan amalda duch kelmaganligimiz sababli, (14) 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 molekulalari 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 molekulalar 3 ta ilgarilanma erkinlik darajasidan tashqari, 3 ta aylanma erkinlik darajasiga ega. Shuning uchun ko'p atomli chiziqli bo'lmagan molekulalardan iborat gazning molyar issiqlik sig'imi $\frac{6}{2}R$ ga teng. 2 atomli va 3 atomli chiziqli molekulalar 2 ta aylanma erkinlik darajasiga ega, chunki atomlarning markazidan o'tuvchi o'qning atrofidagi molekulaning inersiya momenti juda kichik va uni hisobga olmasa bo'ladi. Shuning uchun chiziqli molekulalardan iborat aylanma harakat bilan bog'liq gazning issiqlik sig'imi R ga teng.

AMALIY QISM

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

Jadval

Jarayonlar energetik balansining sxemasi

Jarayon	Izobar	Izoterm	Adiabat
Hajm o'zgarishi ishi (18)	$W_p = p\Delta V = nR(T_2 - T_1)$	$W_T = RT \ln(V_2/V_1)$	$W_s = nC_V(T_1 - T_2)$
Jarayon issiqligi (19)	$Q_p = nC_p(T_2 - T_1)$	$Q_T = W_T$	$Q_s = 0$
Ichki energiyaning o'zgarishi (20)	$\Delta U = nC_V(T_2 - T_1)$	$\Delta U = 0$	$\Delta U = -W_s$

Izoxorik jarayonda kengayish ishi bajarilmaydi $W_V = 0$. Ideal gazning ichki energiyasi faqat haroratning funksiyasidir, Joul qonuni bo'yicha

$$(\partial U/\partial V)_{T=0} = (\partial U/\partial p)_{T=0} = 0; \quad U_{T=0} = const \quad (21)$$

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

$$\Delta U = nC_V(T_2 - T_1) \quad (22)$$

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

$$Q_V = \Delta U = nC_V(T_2 - T_1) \quad (23)$$

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

$$pdV + C_V dT = 0 \quad (24)$$

(24) 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

$$(C_p - C_V)dV/V + C_V dT/T = 0 \quad (25)$$

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

$$(\gamma - 1)dV/V + dT/T = 0 \quad (26)$$

(26) ni integrallasak,

$$\ln V^{\gamma-1} + \ln T = const \quad \text{yoki} \quad TV^{\gamma-1} = const \quad (27)$$

hosil bo'ladi.

Xuddi shu yo'l bilan

$$Tp^{(1-\gamma)/\gamma} = const \quad (28)$$

tenglamasini chiqaramiz. (27) ni (28) ga bo'lsak

$$pV^\gamma = const \quad (29)$$

ni olamiz. (27-29) tenglamalar Puasson tenglamalari deyiladi.

TOPSHIRIQ

Yuqoridagi nazariy ma'lumotlarni tahlil qilgandan so'ng talabalarga 1 mol ideal gaz termodinamik sistemasi uchun asosiy izoparametrik jarayonlarning energetik balansini tuzish bo'yicha individual topshiriq beriladi.

Individual topshiriqda har bir talaba o'zining familiyasi, ismi va sharifini yozadi. Talabaning familiyasidagi xarflarning soni sistemaning temperaturasini, ismidagi xarflarning soni gazning mollar sonini va sharifidagi xarflarning soni gazning hajmini (litrlarda) belgilaydi.

Masalan: a) Akbarov b) Hamdam v) Ikromovich
 $T = 7^{\circ}\text{C}$ $n = 6$ $V = 9$

v) ni 3 ga bo'lgandagi qoldiq (0 ga teng) gazning atomligini bildiradi:

Qoldiq quyidagilarga teng bo'lishi mumkin: 1 2 0

Gazning atomligi quyidagicha bo'ladi: 1 2 3

Demak, bu misolda gazning atomligi 3 ga teng ekan.

Xisoblarning natijalari yuqorida ko'rsatilgan energetik balans ko'rinishida yoziladi. Xisoblashlarda barcha jarayonlar uchun gaz 2 marta kengayadi deb olinadi. Talabalar bilan birgalikda izobar kengayishda temperatura $T_2 = T_1 \times 2$ ga va adiabatik kengayishda $T_2 = T_1 \times 2^{1-\gamma}$ ga teng ekanligi aniqlanadi. Xisoblashlarda quyidagi jadvalda berilgan ma'lumotlardan foydalaniladi:

Gazning atomligi	$\gamma = C_p/C_v$	C_p	C_v	$2^{1-\gamma}$
1	1,667	4,968	2,981	0,6300
2	1,400	6,955	4,968	0,7579
3	1,333	7,948	5,961	0,7937

Tekshirishni osonlashtirish maqsadida energetik balansning hamma elementlarini qamrab oluvchi 1 mol gaz uchun mumkin bo'lgan barcha hollarga hisoblangan **natijalar ilovada keltirilgan jadvalda berilgan.**

GESS VA KIRXGOFF QONUNLARI

4–seminar va amaliy mashg‘ulotlarning maqsadi: Termodinamik ma’lumotlar jadvallari bilan tanishish. Kimyoviy reaksiyaning issiqlik effektini hisoblash va unga temperatura ta’sirini o‘rganish.

NAZARIY QISM

Entalpiya. Faqat kengayish ishi bajariladigan jarayonlar uchun termodinamikaning 1-qonunidan:

$$\delta Q = dU + pdV \quad (1)$$

$V = \text{const}$ da (1) ni integrallasak,

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U \quad (2)$$

$p = \text{const}$ da (1) ni integrallab, o‘zgartirish kirisak,

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) \text{ yoki } Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \quad (3)$$

Qavs ichidagi ifodani H bilan belgilasak,

$$H \equiv U + pV \quad (4)$$

Ushbu funksiya entalpiya deyiladi, uni ko‘pincha issiqlik saqlami deb ham atashadi. Ammo ushbu atama noto‘g‘ri tushuncha keltirib chiqarishi mumkin, chunki absolyut nol da ham $H_0 > 0$, ammo issiqlik yutilmaydi va chiqarilmaydi. Entalpiya, ichki energiya kabi, holat funksiyasidir (chunki pV ham holat funksiyasi). (3) va (4) lardan:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (5)$$

Shunday qilib, izobar jarayonning issiqligi sistema entalpiyasining o‘zgarishiga teng. Issiqlikning juda kichik o‘zgarishlari uchun (izoxorva izobar jarayonlar uchun)

$$\delta Q_V = dU \text{ va } \delta Q_p = dH \quad (6)$$

(2) va (5) tenglamalardan izoxor va izobar jarayonlarda 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 (4) tenglamani differensiallaymiz:

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad (7)$$

dU ning o'rniga (1) tenglamadan, so'ngra δQ ning o'rniga $\delta Q = hdp + C_p dT$ tenglamadan qiymatlarini qo'yib ushbuni olamiz:

$$dH = \delta Q + Vdp = hdp + C_p dT + Vdp = (h + V)dp + C_p dT \quad (8)$$

Agar bosim o'zgaras bo'lsa, funksiyaning to'liq differensial qiymatiga teng bo'ladi:

$$dH = C_p dT \quad (9)$$

Entalpiyaning o'zgarishi ko'p hollarda osongina o'lchanishi mumkin, Shuning uchun ushbu funksiya termodinamik tadqiqotlarda keng qo'llaniladi. Termodinamikaning tenglamalaridan foydalanib, entalpiyaning absolyut qiymatini hisoblab bo'lmaydi, chunki u o'z ichida ichki energiyaning absolyut qiymatini tutadi.

Gess qonuni. Gess qonuni termodinamika 1-qonunining matematik mahsuli bo'lib, termokimyoning nazariy asosini tashkil qiladi. Gess qonunining quyidagi ta'riflari bor:

-kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti (ichki energiya o'zgarishi) dastlabki va oxirgi moddalar holati bilan tarkibiga bog'liq bo'lib, reaksiya olib borilgan yo'lga bog'liq emas;

-har qanday yopiq jarayon uchun (sistema dastlabki holatga qaytadigan) izoxorik yoki izobarik jarayonlarda chiqarilgan yoki yutilgan issiqlikning algebraik yig'indisi har doim nolga tengdir.

Yopiq siklik sistemalarda holat funksiyalari o'zgarmaganligidan

$$\oint dU = 0; \quad \oint dH = 0 \quad (10)$$

yuqoridagi ikki ta'rif kelib chiqadi.

Termokimyoviy tadqiqotlarda termodinamikaning 1-qonunini turli fizik-kimyoviy jarayonlarning (kimyoviy reaksiyalar, fazaviy o'tishlar, kristallanish jarayonlari, erish, bo'kish, ho'llanish va boshqa jaryonlar) issiqlik effektlarini hisoblashga tatbiq qilinishi ko'rib 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 bo‘ladi. Ekzotermik reaksiya issiqlik chiqishi bilan boradi va manfiy deb qabul qilingan.

(7) tenglamadan $p = \text{const}$ da

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad \text{va} \quad W = \Delta nRT \quad (11)$$

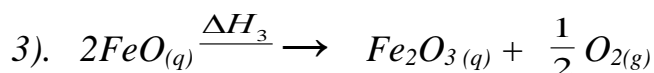
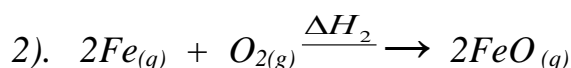
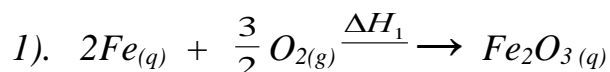
tenglamadan:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \quad (12)$$

ΔU ma’lum bo‘lsa (11) tenglamadan ΔH ni topish mumkin.

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 agregat holatlari va reaksiyaning issiqlik effekti ko‘rsatiladi:



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

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‘ldan borayotgan 2 ta reaksiya issiqlik effektlarining yig‘indisiga teng.

Gess qonunidan quyidagi xulosalar kelib chiqadi.

–Lavuaze-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:

$$\Delta H = \Delta H_{12} + \Delta H_{21} = 0, \text{ bundan } \Delta H_{12} = -\Delta H_{21} \quad (13)$$

–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,

$$\Delta H_{12} - \Delta H_{13} = \Delta H_{32} \quad (14)$$

–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 (1-3-2-1) uchun Gess qonuni bo'yicha $\Delta H = 0$ yoki

$$\Delta H_{13} + \Delta H_{32} + \Delta H_{21} = 0 \text{ bundan } \Delta H_{13} - \Delta H_{23} = \Delta H_{12} \quad (15)$$

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

$$\Delta H^0_{reaksiya} = \sum \nu_{mahs.} \Delta H_f^{mahs.} - \sum \nu_{b..m.} \Delta H_f^{b.m.} \quad (16)$$

bu yerda: $\Delta H^0_{reaksiya}$ – reaksiyaning issiqlik effekti; $\sum \nu_{mahs.} \Delta H_f^{mahs.}$ – mahsulotlarning hosil bo'lish issiqliklari yig'indisi; $\sum \nu_{b..m.} \Delta H_f^{b.m.}$ – boshlang'ich moddalar hosil bo'lish issiqliklari yig'indisi; $\nu_{mahs.}$ va $\nu_{b..m.}$ – stexiometrik koeffitsientlar.

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

$$\Delta H_{reaksiya} = \sum \nu_{b..m.} \Delta H^{b..m.} - \sum \nu_{mahs.} \Delta H^{mahs.} \quad (17)$$

Issiqlik sig'imining temperaturaga bog'liqligi. 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'imining turli haroratlardagi tajribaviy qiymatlari quyidagi empirik darajali qatorlar bilan ifodalanadi (interpolyasion tenglamalar):

$$C_p = a + bT + c/T^2 \quad (18)$$

yoki

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (19)$$

bu yerda a, b, c, c', d – empirik konstantalar.

Kirxgoff qonuni. Kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti faqat ta'sirlashayotgan moddalarning tabiatigagina emas, balki tashqi sharoitlarga 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 koeffisienti sistema umumiy issiqlik sig'imining o'zgarishiga tengdir. Kirxgoff tenglamasini keltirib chiqarish uchun

$$Q_v = -\Delta U_v = -(U_2 - U_1) \quad (20)$$

deb qabul qilamiz, bu yerda U_2 va U_1 –sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatlari ichki energiyasi. (20) tenglamadan harorat bo'yicha xususiy hosilasini olsak,

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_v = -\left[\left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)_v - \left(\frac{\partial U_1}{\partial T}\right)_v\right] = -[\Sigma C_v'' - \Sigma C_v'] = -\Delta C_v \quad (21)$$

bo'ladi, bu yerda $\Sigma C_v''$ va $\Sigma C_v'$ –reaksiya tenglamasidagi stexiometrik koeffisientlarni hisobga olgan holda, reaksiya mahsulotlari va boshlang'ich moddalarning o'zgarish hajmdagi issiqlik sig'imlarining yig'indilari; $\Delta C_v = \Sigma C_v'' - \Sigma C_v'$ – 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 tengligini (20) hisobga olib, (21) tenglamani integrallasak,

$$\Delta U_T = \Delta U_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_v dT \quad (22)$$

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:

$$Q_p = -\Delta H_p = -(H_2 - H_1) \quad (23)$$

$$\left(\frac{\partial Q_p}{\partial T}\right)_p = -\left[\left(\frac{\partial H_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial H_1}{\partial T}\right)_p\right] = -[\Sigma C_p'' - \Sigma C_p'] = -\Delta C_p \quad (24)$$

Issiqlik effektining absolyut qiymati o'zgarish bosimda entalpiyaning o'zgarishiga tengligini (23) hisobga olib, (24) tenglamani integrallasak:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (25)$$

Kirxgoffning (22) va (25) 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 (18,19) bilish kifoyadir.

Issiqlik effektining berilgan T haroratdagi qiymatini aniqlash uchun yuqoridagi integralning quyi va yuqori chegaralari quyidagi tenglamalardan foydalanib hisoblanadi

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta a \cdot dT + \int_{298}^T \Delta b \cdot T dT + \int_{298}^T \Delta c \cdot T^{-2} dT + \int_{298}^T \Delta c \cdot T^2 dT + \int_{298}^T \Delta d \cdot T^3 dT \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta a \cdot T - \Delta a \cdot 298 + \Delta e \cdot \frac{T^2}{2} - \Delta e \cdot \frac{298^2}{2} - \Delta c \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta c}{298} + \\ + \frac{\Delta c \cdot T^3}{3} - \Delta c \cdot \frac{298^3}{3} + \Delta d \cdot \frac{T^4}{4} - \Delta d \cdot \frac{298^4}{4} \end{aligned} \quad (27)$$

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

SEMINAR TOPHIRIQLARI

Talabalar fizik-kimyoviy kattaliklar keltirilgan ma'lumotnoma kitoblaridan qanday foydalanish kerakligi bilan batafsil tanishtiriladi. Shundan so'ng kimyoviy reaksiyaning issiqlik effektini hisoblash bo'yicha topshiriq beriladi. Avvalambor ushbu tushunchani eslatib qo'yiladi. Kimyoviy reaksiyaning issiqlik effekti haqidagi ma'lumot reaksiya jarayonini sanoat miqyosida o'tkazayotganda sovutish yoki isitish qurilmalarining hisob-kitobini qilishda, yoqilg'ilarning sifatini baholashda, kimyoviy muvozanatlarni hisoblashda va boshqa ko'p hollarda qo'llaniladi.

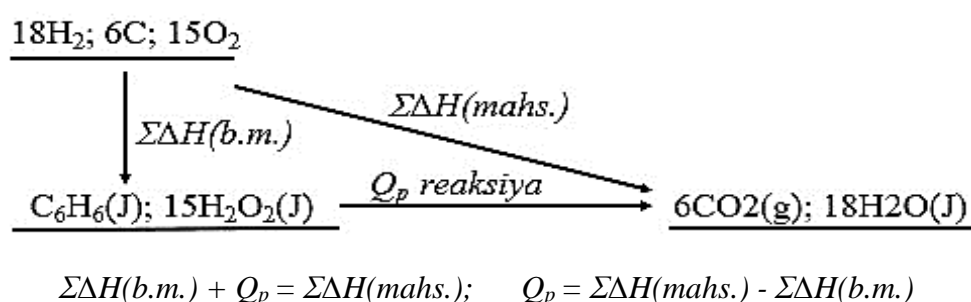
Asosiy tenglamalar (2,5,6,8,11,12,22) talabalar yordamida keltirib chiqariladi. Moddalarning standart hosil bo'lish issiqliklari tushunchasi ta'riflanadi va konkret kimyoviy reaksiya uchun Gess qonunidan foydalanib jarayonning issiqlik effekti (standart sharoit uchun) hisoblab topiladi. So'ngra (18,19, 25-27) tenglamalar

yordamida Kirxgoff qonuni bo'yicha reaksiyaning issiqlik effektiga temperaturaning ta'siri ko'rib chiqiladi.

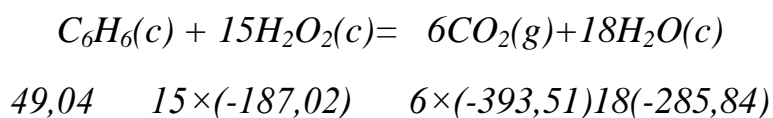
MISOL VA MASALALAR YECHISY

Reaksiyada qatnashayotgan moddalarning standart hosil bo'lish issiqliklari yordamida Gess qonunidan foydalanib benzolning vodorod peroksid bilan oksidlanish reaksiyasining issiqlik effektini hisoblang.

Reaksiyaning issiqlik effekti quyidagi sxema bo'yicha hisoblanishi mumkinligi ko'rsatiladi:



Shunday yo'l bilan issiqlik effektini hisoblash mumkinligi ko'rsatilgandan so'ng doskaga reaksiya tenglamasi yoziladi, moddalar qanday agregat holatlarda mavjudligi ko'rsatiladi va ma'lumotnomadan foydalanib reaksiyaning o'zgarmas bosimdagi issiqlik effekti hisoblanadi.



O'zgarmas bosimdagi reaksiyaning issiqlik effekti quyidagiga teng:

$$[-2361,06 + (-5145,12)] - [49,04 + (-2805,30)] = -4749,92 \text{ kJ}$$

Gazlar mollar sonining o'zgarishi $n = +6$

Kengayish ishi: $6 \times 2,48 = 14,88 \text{ kJ}$

Reaksiyaning o'zgarmas hajmdagi issiqlik effekti:

$$4749,92 - 14,88 = 4764,80 \text{ kJ}$$

Shundan so'ng talabalarga individual topshiriqlar beriladi (reaksiya tenglamalari va topshiriqni bajarish uchun tayyorlangan shakllar ilovada keltirilgan).

TERMODINAMIKANING IKKINCHI QONUNI

5-seminar va amaliy mashg'ulotlarning maqsadi: Entropiya tushunchasining tahlili. Entropiyaning turli jarayonlarda o'zgarishi va sistemaning tartibsizlik darajasi bilan bog'liqligi haqidagi tasavvurlarni faollashtirish. Sistemada kimyoviy ta'sirlar natijasidagi entropiya o'zgarishlarini hisoblash.

NAZARIY QISM

Karateodori prinsipi. Tabiatda o'z-o'zidan boruvchi jarayonlarning yo'nalishi qonuniyatlarini termodinamikaning ikkinchi qonuni ko'rsatib beradi. Termodinamikaning birinchi qonuni sistemada turli energiyalarning ekvivalentligini hamda sistema qabul qilayotgan yoki berayotgan issiqlik, bajarilayotgan ish va ichki 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. Termodinamikaning birinchi qonuniga 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.

Termodinamika ikkinchi qonunidan termodinamik sistemalarda yangi holat funksiyasining mavjudligi kelib chiqadi. Termodinamik jarayonlarning tahlili ularni to'liq ifodalash uchun termodinamikaning birinchi qonuni kifoya emasligini ko'rsatdi (birinchi qonunga ko'ra energiyaning 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 tug'diradi. Aslida esa, bu tabiatning umumiy qonuni bo'lib, energiyaning saqlanish qonunidan keyingi fundamental qonundir. Termodinamikaning ikkinchi qonunini issiqlik mashinalarini tahlil qilmasdan ham chiqarish mumkin.

Termodinamik sistemada yangi holat funksiyasi borligini Karateodori prinsipi (ayrim holatlarga adiabatik yetisha olmaslik) yaxshi tushuntiradi. 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.

Karno sikli va entropiya. Termodinamik jarayonlarni to'liq tushuntirish uchun energiyaning saqlanish qonuni kifoya qilmaydi. Tajriba ko'rsatishicha, termodinamikaning 1-qonuniga bo'ysungan ayrim jarayonlarni amalga oshirib bo'lmaydi. Buning sababi sistemada yana qandaydir holat parametrlarining mavjudligi bo'lishi mumkin. Klauzius bu yangi funksiyani S entropiya deb atadi. Termodinamikaning 2-qonuni va entropiya tushunchasi issiqlik mashinalarining ishini tahlil qilishda yaqqol ko'rinadi, Shuning uchun bu qonun avvalambor issiqlik mashinalariga taalluqli bo'lgan (Karno sikli). Karno siklining tahlili bizga

termodinamika 2-qonunining analitik ifodasini beradi va entropiya tushunchasining tub ma'nosini anglashga olib keladi.

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

$$\delta Q = TdS \quad (1)$$

xulosaning ahamiyati yuqoriroq ekanligidadir. Entropiyani bevosita o'lchab bo'lmaslik qo'shimcha qiyinchiliklarni yaratadi.

Matematik nuqtai nazardan S holat funksiyasi mavjudligining zaruriy va yetarli sharti quyidagicha:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (2)$$

Bunday yozuv integral ostidagi ifoda qandaydir funksiyaning differensial ekanligini bildiradi. Bunda $\oint \delta Q$ integrali nolga teng bo'lmagan xohlagan qiymatlarni qabul qilishi mumkin. Integrallarni sikl bo'yicha ko'rib chiqish o'rganayotgan sistemalarning xossalarini tadqiqot qilayotganda entropiyani ochiq ko'rinishda kiritmaslik imkoniyatini beradi. Mexanik va issiqlik erkinlik darajasiga ega bo'lgan sistemalar uchun \oint integral ifodasiga sikl bo'yicha ishlaydigan issiqlik

mashinasimos (Karno sikli) keladi. Karno sikli ideal bo‘lib, hech qanday real issiqlik mashinasi bunday sikl bo‘yicha ishlamasligini ta’kidlashimiz zarur (texnik termodinamikada porshenli bug‘ mashinalarida Renkin sikli va ichki yonish dvigatellarida Dizel sikli ko‘rib chiqiladi).

Klauzius FIK

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{W}{Q_1} \quad (3)$$

ifodasining (2) ga ekvivalent ekanligini va foydali ish koeffisienti bilan yangi holat funksiyasi bo‘lgan entropiyaning aloqadorligini ko‘rsatib berdi. Entropiyaning xossalari o‘rganayotganda yopiq kontur bo‘yicha integraldan (2) issiqlik mashinasining foydali ish koeffisientiga (3) 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 koeffisienti qo‘llanilayotgan moddaning tabiatiga bog‘liq bo‘lmasdan, faqat isitgich va sovutgichning haroratlarigagina bog‘liq.

MISOL VA MASALALAR YECHISY

Maqsad: Mos ravishda tanlab olingan masalalarni echish orqali turli jarayonlarda (temperatura va bosim o‘zgarishi, moddalarni aralashishi, fazaviy o‘tishlar va boshqa jarayonlarda) entropiya o‘zgarishlari haqidagi asosiy tasavvurlarni mustahkamlash.

Seminar mashg‘ulotini M.X.Karapetyansning “Примеры и задачи по химической термодинамике” (Москва: “Химия”, 1974) kitobida muhokama qilingan misollarni (3-bob, §1; 7,8,9,11-misollar) echishdan boshlash qulaydir.

Seminarni o‘tkazishning tartibi: Masala auditoriyaga o‘qib eshittiriladi va doskada masalaning shartlari yoziladi. So‘ngra talabalarda hosil bo‘lgan savollarga javob beriladi. Auditoriya yordamida ushbu masalani echish uchun qaysi tenglamalarni qo‘llash zarurligi aniqlanadi va ular doskaga yozib qo‘yiladi.

Maqsad: Izolyasiyalangan sistemada jarayonni qaytmaslik darajasini entropiya o'zgarishlariga ta'sirini ko'rib chiqish.

Quyidagi masalani ishlashdan maqsad termodinamika 2-qonunini izolyasiyalangan sistema uchun yozilgan umumlashtirilgan ifodasini ko'rsatish hamda termodinamik masalalarni echishda hayoliy tajribalarni qo'yish bo'yicha tajriba orttirishdan iborat.

Masala: Quyidagi jarayonlar uchun 1 mol ideal gazning 50 l dan 100 l gacha izotermik kengayishidagi entropiyaning o'zgarishini toping:

- 1.) qaytar kengayish jarayoni uchun;
- 2.) vakuumga kengayish jarayoni uchun
- 3.) kengayishda maksimal mumkin bo'lgan ishning 50% bajariladigan hol uchun.

Yechish:

A) Jarayon izotermik bo'lgani uchun temperaturaning absolyut qiymati jarayonlarda borayotgan o'zgarishlarga ta'sir qilmaydi:

$$\Delta S = C_v \ln T_2/T_1 + R \ln V_2/V_1$$

Jarayon izotermik bo'lganligi sababli yuqoridagi tenglamaning birinchi xadi nolga aylanib ketadi.

B) Masalani yechayotganda ushbu hayoliy tajribani o'tkazish uchun bizga Karno mashinasi va cheksiz katta issiqlik sig'imiga ega bo'lgan issiqlik manbai kerak (temperaturaning absolyut qiymati entropiyaning o'zgarishlariga ta'sir qilmasligi uchun).

V) Izolyasiyalangan sistemada entropiyaning o'zgarishi berilgan uchta sharoitlar uchun quyidagicha bo'ladi:

1. Gaz $\Delta S = R \ln 2$

Isitgich $\Delta S = -Q/T = -R \ln 2$ $\Sigma \Delta S = 0$

2. Gaz $\Delta S = R \ln 2$

$$\text{Isitgich} \quad \Delta S = 0 \quad \Sigma \Delta S = R \ln 2$$

$$3. \text{ Gaz} \quad \Delta S = R \ln 2 = 1,987 \times 2,303 \times 0,3010 = 1,377$$

$$\text{Isitgich} \quad \Delta S = -1/2(Q/T) = -1/2(R \ln 2) \quad \Sigma \Delta S = 1/2(R \ln 2) = 0,688$$

Masalani yechayotganda vakuumga kengayishda ish bajarilmasligini hisobga olish kerak.

Maqsad: Ideal gaz entropiyasining o'zgarishlarini o'rganish orqali entropiya bilan sistemaning tartibsizlik darajasi orasidagi bog'liqlik haqidagi tasavvurlarni faollashtirish. Ideal gazda ushbu bog'lanishni tahlil qilish va tartibsizlikning turli ko'rinishlarini entropiyaga qo'shgan xissasini ko'rsatib berish.

Avvalambor quyidagi tenglamani tahlil qilib olish kerak:

$$S = C_V \ln T + R \ln V \quad (1)$$

Termodinamikaning 1-qonunining xususiy holi uchun $\delta Q = dU + p dV$, $\delta Q_V = dU$ (o'zgarmas hajmda kengayish ishi bajarilmaydiva jismga uzatilgan issiqlik miqdori uni ichki energiyasini oshiradi), o'z navbatida ideal gazning o'zgarmas hajmdagi chin molyar issiqlik sig'imi ichki energiya bilan $C_V = (\partial U / \partial T)_V$ xususiy hosila orqali bog'liqlik tenglamasidan $dU = C_V dT$ kelib chiqadi, termodinamikaning 2-qonunidan $\delta Q = T dS$ ekanligini hisobga olsak $T dS = C_V dT + p dV$ tenglama hosil bo'ladi. Ushbu tenglamadagi bosim o'rniga ideal gaz holat tenglamasi bo'yicha $p = RT/V$ qiymatni qo'yib, tenglamaning 2 tarafini T ga bo'lib yuborsak

$$dS = C_V (dT/T) + R (dV/V) \quad (2)$$

ni olamiz. (2) tenglamada qavs ichidagi ifodalarni logarifmlab yuborsak (1) tenglama kelib chiqadi.

3-seminarda ta'kidlaganimizdek, ideal gazning issiqlik sig'imi molekulalarning mexanik erkinlik darajalari soni bilan $C_V = n(1/2) \cdot R$ tenglama orqali bog'langan (bu yerdan – erkinlik darajasi).

Bir atomli gazlarda faqat ilgari tanilgan harakat turi bo'lib, u Dekart koordinatalari bo'yicha 3 ta erkinlik darajasiga ega. Bitta erkinlik darajasiga javob

beruvchi energiya $\frac{1}{2} R$ ga teng, shunda bir atomli gazning issiqlik sig'implari $C_V = (3/2) R$ va $C_p = C_V + R = (5/2) R$ bo'ladi.

Ikki atomli gazlar ilgarilanma harakatning uchta erkinlik darajalari bilan birga aylanma harakatning ikkita erkinlik darajalariga ham egadir ($n = 5$): $C_V = (5/2) R$ va $C_p = C_V + R = (7/2) R$ bo'ladi.

Uch va undan ko'p atomli gazlarning molekulari to'g'ri Chiziqli bo'lmasa uchinchi aylanma harakat erkinlik darajasini qabul qiladi: $C_V = (6/2) R = 3R$ va $C_p = (8/2) R = 4R$ ga teng bo'lib qoladi.

Ilgarilanma (IHT), aylanma (AHT) harakatlar tartibsizliklarining va holat (HT) tartibsizligining entropiyaga qo'shgan xissalari yuqorida keltirilgan muloxazalar yordamida hisoblanadi (jadval).

Jadval

Ideal gaz IHT, AHT va HT larining entropiyaga qo'shgan xissalari

Gazning atomliligi	IHTX	AHTX	HTX
1	$C_V = (3/2) R \ln T$	-	$R \ln V$
2	$C_V = (3/2) R \ln T$	$(2/2) R \ln T$	$R \ln V$
3 va ko'p atomli	$C_V = (3/2) R \ln T$	$(3/2) R \ln T$	$R \ln V$

TOPSHIRIQ

Berilgan boshlang'ich holatdan berilgan oxirgi holatga o'tishda ideal gaz entropiyasining o'zgarishini hisoblang. Bu o'zgarishni IHT, AHT va HT xissalarining yig'indisi ko'rinishida yozing (individual topshiriqlar ilovadagi jadvalda berilgan). Berilgan mollar soni uchun IHTX

$$n \cdot 2,303R(3/2) \lg T_2/T_1 = n \cdot 6,860 \lg(p_2 V_2/p_1 V_1)$$

tenglama yordamida va AHTX

$$2 \text{ atomli gaz uchun: } n \cdot 2,303R(2/2) \lg T_2/T_1 = n \cdot 4,575 \lg(p_2 V_2/p_1 V_1)$$

ko'p atomli gaz uchun: $n 2,303R(3/2) \lg T_2/T_1 = n 6,860 \lg(p_2V_2/p_1V_1)$
tenglamalar yordamida hisoblanadi. Berilgan mollar soni uchun entropiyaning o'zgarishi

$$\Delta S = n C_V \ln(T_2/T_1) + nR \ln(V_2/V_1)$$

tenglama yordamida hisoblanadi.

Ilovadagi jadvalda individul topshiriqlarni to'g'ri bajarilganligini tekshirish uchun ma'lumotlar keltirilgan.

Maqsad: Sistemada kimyoviy ta'sirlar natijasida ro'y beradigan entropiya o'zgarishlarini hisoblash orqali entropiyaning additivligini, uni sistemaning tartibsizlik darajasi bilan bog'liqligini hamda izolyasiyalangan sistemada entropiyaning o'zgarish qonunini yanada chuqurroq o'zlashtirish.

TOPSHIRIQ

Quyida berilgan reaksiyalardan 3-4 tasi doskaga yozib qo'yiladi va entropiyaning o'zgarishlari hisoblanadi. Ushbu reaksiyalarda nima uchun entropiya kamaymoqda? Nazariyaga binoan izolyasiyalangan sistemalarda o'z-o'zidan boruvchi jarayonlarda (muvozanat mahsulotlar hosil bo'lish tomoniga to'la siljiganligi sababli reaksiyalar o'z-o'zidan boradi) entropiya ortishi kerak.

Ma'lumotnomadan foydalanib, berilgan reaksiyalarning stexiometrik koeffisientlarini hisobga olgan holda entropiyaning o'zgarishini hisoblang. Har bir hisobdan so'ng entropiyani kuzatilayotgan o'zgarishining sababini ko'rsating.

Bu topshiriqda ko'rib chiqilayotgan hamma reaksiyalar standart sharoitda oxirigacha boradi deb qabul qilamiz (yuqorida ta'kidlaganimiz dek, muvozanat reaksiya mahsulotlari hosil bo'lishi tomoniga to'la siljigan; moddalarning o'zaro ta'siri ularni aralashirilganda bevosita borishi mumkin yoki tanlangan katalizator yordamida amalga oshirilishi mumkin).

Quyidagi barcha reaksiyalarda entropiya o'zgarishining sababi reaksiyon aralashmalarining izolyasiyalanmagan sistemada bo'lganligidir. Shuning uchun izolyasiyalanmagan sistemalarda entropiya hisoblanayotganda atrof-muhit

entropiyasining o‘zgarishini ham hisobga olish shart. Atrof muhit entropiyasining o‘zgarishi berilgan reaksiyalarning issiqlik effektiga tengdir.

№	Reaksiya tenglamasi	S°_{298} kal/mol·grad	$\Delta\nu$	$\Delta H^{\circ}_{f,298}$, kal
1.	$2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	-61,46	-2	-59109
2.	$2\text{SO} + 4\text{H}_2 \rightarrow 2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	-8,81	-2	-59412
3.	$\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{C} + \text{H}_2$	-14,06	0	-54194
4.	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	-28,81	-1	-32732
5.	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$	-45,32	-1	-46920
6.	$2\text{CuS} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO} + 2\text{SO}_2$	-39,11	-1	-192920
7.	$3\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$	-79,65	-2	-142762
8.	$\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$	-31,46	-1	-26884
9.	$\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$	-58,83	-2	-41847
10.	$2\text{SO}_2 + 4\text{CO} \rightarrow 2\text{S} + 4\text{CO}_2$	-49,35	-2	-98764
11.	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8$	-20,93	-1	-29699
12.	$\text{CH}_4 + 4\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CCl}_4(\text{gaz}) + 4\text{HCl}$	-5,22	0	-95851

Har bir reaksiyada kuzatilayotgan entropiya kamayishining sababi nima? Ko‘rib chiqilayotgan reaksiyalarda (uchinchi va o‘n ikkinchi reaksiyalardan tashqari) entropiyaning kamayishi holat tartibsizligining kamayishi bilan bog‘liq. Holat tartibsizligining kamayishi reaksiya mahsulotlarida gazlarning mollar soni kamayishi bilan tushintiriladi (stexiometrik koeffisientlarning farqi manfiy $\Delta\nu < 0$). 3 va 12 reaksiyalarda gazlarning mollar soni o‘zgarmaydi, Shuning uchun holat tartibsizligi ham o‘zgarmaydi. 3 reaksiyada entropiyaning kamayishiga sabab reaksiya mahsulotlarida qattiq uglerodning hosil bo‘lishidir. 12 reaksiyada ham stexiometrik koeffisientlarning farqi nolga teng $\Delta\nu = 0$ bo‘lganligi sababli holat tartibsizligi o‘zgarmaydi. Entropiyaning kamayishi esa reaksiya mahsulotlarida qutbli molekulaning hosil bo‘lishi bilan tushintiriladi (boshlang‘ich moddalar qutbsizdir).

TERMODINAMIK POTENSIALLAR VA XARAKTERISTIK FUNKSIYALAR

6-seminarning maqsadi: Termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlaridan hamda xarakteristik funksiyalar o'zgarishini belgilab beruvchi asosiy tenglamalardan kelib chiqadigan tenglamalarni nazariy ko'rib chiqishdan hosil bo'ladigan termodinamik munosabatlarni amaliy va nazariy maqsadlar uchun qo'llash usullari bilan tanishish.

NAZARIY QISM

Termodinamik potentsiallar. Avval ta'kidlaganimizdek, izolyasiyalangan 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 izolyasiyalanmagan sistemalardan ko'proq foydalaniladi. Bunday sistemalardagi muvozanatni hisoblash uchun termodinamikaga qator yangi holat funksiyalari kiritilgan.

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

deyiladi. Ularning va boshqa termodinamik potentsiallarning ma'nosini tahlil qilamiz.

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

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

Qaytar jarayonda foydali ish eng katta qiymatga ega:

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

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

Termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlaridan:

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

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

V va $S = const$ da:

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

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

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

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

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

da qaror topadi.

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

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

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

ya'ni entalpiya izobar-izoentropiya termodinamik potentsialdir.

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

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

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

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

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

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

bu yerda

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

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

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

va termodinamika qonunlaridan $dU = TdS - pdV$ bo'lgani uchun, ushbu qiymatni (14) ga qo'yib qisqartirishlarni amalga oshirsak,

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

termodinamikaning fundamental tenglamalaridan birini keltirib chiqaramiz. (12) tenglamadan

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

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

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

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

bu yerda

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

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

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

va termodinamika qonunlaridan $dU = TdS - pdV$ qiymatni (19) qo'yib qisqartirishlarni amalga oshirsak,

$$dG = -SdT + Vdp \quad (20)$$

termodinamikaning yana bir fundamental tenglamasini keltirib chiqaramiz. (18)

tenglamada

$$H = U + pV \quad (21)$$

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

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

va uni o'zgarishi uchun

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

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

Xarakteristik funksiyalar. Barcha ko'rib chiqilgan termodinamik potensiallar tabiiy sharoitlarda xarakteristik funksiyalar bo'ladi. Ularning bunday nomlanishiga sabab, funksiyaning o'zi yoki uning tabiiy parametrlar bo'yicha hosilalari orqali moddaning barcha termodinamik xossalari ochiq ifodalash mumkinligidir. Lekin xarakteristik funksiyalarni tanlashda uning qulay bo'lishiga e'tibor berish kerak. Masalan, $U = f(V, S)$ va $H = f(p, S)$ bo'lgani uchun U va 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.

Kimyoviy potensial. Yuqorida keltirilgan termodinamik potentsiallarning ifodalari faqat kimyoviy jihatdan individual moddalarga (massa doimiy bo'lganda holatir, V va T asosiy termodinamik parametrlarning qiymati bilan belgilanuvchi) yoki tarkibi doimiy bo'lgan aralashmalargagina 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:

$$U=f(V, S, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i) \quad (24)$$

$$H=f(p, S, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i) \quad (25)$$

$$F=f(V, T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i) \quad (26)$$

$$G=f(p, T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i) \quad (27)$$

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 (24) tenglamadagi termodinamik funksiyaning to'liq differensial xususiy hosilalar orqali quyidagicha ifodalanadi:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_1, n_2, \dots, n_i} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_1, n_2, \dots, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial n_1}\right)_{V, S, n_2, \dots, n_i} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V, S, n_1, n_2, \dots, n_{i-1}} dn_i \quad (28)$$

$$\text{yoki } dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_1, n_2, \dots, n_i} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_1, n_2, \dots, n_i} dS + \sum \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V, S, n_1, n_2, \dots, n_{i-1}} dn_i \quad (29)$$

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

tashqari barcha komponentlar mollarining doimiy miqdorida olinadi. Ushbu kattalik sistemaning cheksiz katta miqdoriga V , S va i -komponentdan tashqari barcha komponentlarning miqdori doimiy bo'lganda sistemaga 1 moli-komponentdan qo'shilganda uning ichki energiyasining o'zgarishiga mos keladi. (29) 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:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_1, n_2, \dots, n_{i-1}} \quad (30)$$

Kimyoviy potensial modda tashilishi hodisalarida umumlashgan kuchdir. Bunday tashib o'tish fazaviy o'tishlar va kimyoviy reaksiyalarda sodir bo'ladi. Shu munosabat bilan (29) tenglama quyidagi ko'rinishni oladi:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \sum_1^i \mu_i dn_i \quad (31)$$

(25)–(27) tenglamalardagi termodinamik funksiyalarning to'liq differensiallarini xususiy hosilalar orqali ifodalab, kimyoviy potensialni (30) ko'rinishda belgilasak, entalpiya, Gelmgols va Gibbs energiyalarining to'liq differensiallari uchun quyidagilarni olamiz:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S, n_i} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p, n_i} dS + \sum_1^i \mu_i dn_i \quad (32)$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, n_i} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, n_i} dT + \sum_1^i \mu_i dn_i \quad (33)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \sum_1^i \mu_i dn_i \quad (34)$$

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

$$dU = TdS - pdV + \sum_1^i \mu_i dn_i \quad (35)$$

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

$$dH = TdS + Vdp + \sum_1^i \mu_i dn_i \quad (36)$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_1^i \mu_i dn_i \quad (37)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_1^i \mu_i dn_i \quad (38)$$

(35)-(38) tenglamalardan

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V,S,n_1,n_2,\dots,n_{i-1}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p,S,n_1,n_2,\dots,n_{i-1}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V,T,n_1,n_2,\dots,n_{i-1}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_1,n_2,\dots,n_{i-1}} \quad (39)$$

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

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_1,n_2,\dots,n_{i-1}} \quad (40)$$

(40) tenglamada ham xuddi (30) kabi μ_i i -komponentning kimyoviy potentsialidir.

SEMINAR TOPSHIRIQLARI

Gibbs va Gelmgols energiyalari va xarakteristik funksiyalar.

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

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp \quad (41) \quad dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV \quad (42)$$

Termodinamika birinchi va ikkinchi qonunlarining tenglamalaridan qaytar jarayonlar uchun (sistemada faqat tashqi bosim kuchlariga qarshi ish bajarilayotgan eng sodda holni ko'rib chiqamiz) yuqorida keltirilgan (15) va (20) tenglamalarni (41) va (42) tenglamalar bilan solishtirsak:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p \quad (43)$$

Ifodalarni olamiz. (43) tenglamalardagi funksiyalar xarakteristik funksiyalar bo‘lib, ular sistemaning termodinamik hossalarni ochiq ifodalaydi:

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

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

Xuddi shunday (43) tenglamalardan Gelmgols energiyasining o‘zgarmas hajmda haroratga yoki o‘zgarmas haroratda hajmga bog‘liq ravishda kamayishi entropiya va bosimlar orqali ochiq ifodalanadi. (43) tenglamalardan entropiyaning hajm va bosim bo‘yicha hosilalarini oson topish mumkin. Buning uchun hosilalarni qarama-qarshi tenglab, (43) tenglamalardan

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \text{ va } \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

hosilalarni topamiz, ya’ni entropiyaning turli jarayonlarda o‘zgarishini ko‘rib chiqayotganda keltirib chiqarilgan tenglamalarni boshqa yo‘l bilan oldik. Termodinamik funksiyalarni bog‘lovchi bunday tenglamalar juda ko‘p. Ularning

ko‘pchiligi N.P.Suvorov tomonidan jadvalga yig‘ilgan, undan xohlagan $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z$

ko‘rinishdagi hosilani ($Z=const$) topish mumkin. Buning uchun $Z=const$ ga to‘g‘ri keluvchi ustundan ∂x ga to‘g‘ri keladigan ifodani qatordan topib, boshqa qatordan

topilgan ∂y ga to‘g‘ri kelgan qiymatga bo‘linadi. Masalan, $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$ hosila uchun ∂G

ni $p=const$ bilan kesishgan katagini olamiz va undagi ifodani, ya’ni $-S$ ni, kasrning suratiga va ∂T ni $p=const$ bilan kesishgan katagini olib, undagi ifodani, ya’ni 1 ni,

kasrning maxrajiga yozamiz: $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \frac{-S}{1} = -S$. Xuddi shunday $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = \frac{-V}{-1} = V$

natijani ham keltirib chiqarish mumkin.

(41) va (42) tenglamalardan ideal gaz uchun G va F funksiyalarning $T=const$ dagi ifodalarini topish mumkin:

$$dG=Vdp=RT\frac{dp}{p}; \quad G=G_o+RT\ln p; \quad \Delta G=G_2-G_1=RT\ln\frac{P_2}{P_1} \quad (44)$$

$$dF=-pdV=-\frac{RT}{V}dV; \quad F=F_o-RT\ln V; \quad \Delta F=F_2-F_1=RT\ln\frac{V_1}{V_2} \quad (45)$$

(41) va (42) tenglamalar kimyoviy termodinamikaning qator muhim tenglamalarini keltirib chiqarishga imkoniyat beradi. Gibbs yoki Gelmgols energiyalarining o'zgarishi $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$ (17) va $\Delta F = \Delta U-T\Delta S$ (23) tengliklar bilan ifodalanishini ko'rsatgan edik. U holda (41) va (42) tenglamalardan

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

ekanligi kelib chiqadi. (46) va (47) tenglamalardagi qiymatlarni mos ravishda (16) va (23) tenglamalarga qo'ysak,

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial\Delta G}{\partial T}\right)_p \quad (48) \quad \Delta F = \Delta U + T\left(\frac{\partial\Delta F}{\partial T}\right)_V \quad (49)$$

Gibbs-Gelmgols tenglamalarini keltirib chiqaramiz. ΔG va ΔF lar kimyoviy reaksiyaning maksimal ishi ma'nosini beradi va reaksiya izotermik va qaytar olib borilishi kerakligini ko'rsatadi. (32) va (33) tenglamalarning o'ng tarafidagi ikkinchi qo'shiluvchilar qaytar jarayonning

$$Q_{qaytar} = T\Delta S \quad (50)$$

issiqligi ma'nosini anglatadi.

1 - jadval.

Termodinamik funksiyalarning hosilalarini hisoblash

<i>Funksiya-ning o'sishi</i>	<i>z=const</i>			
	<i>P</i>	<i>T</i>	<i>V</i>	<i>S</i>
(∂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	$-C_v \beta \cdot \frac{V}{T}$	-

Funksiya- ning o‘sishi	$z=const$			
	P	T	V	S
(∂q)	C_p	αTV	$-C_v\beta V$	0
(∂W)	αpV	βpV	0	$C_v\beta \cdot \frac{pV}{T}$
(∂U)	$C_p - \alpha pV$	$(\alpha T - \beta p)V$	$-C_v\beta V$	$-C_v\beta \cdot \frac{pV}{T}$
(∂H)	C_p	$(\alpha T - 1)V$	$-(C_v\beta v + \alpha v)V$	$-C_p \cdot \frac{V}{T}$
(∂F)	$-(S + \alpha pV)$	$-\beta pV$	βSV	$(\alpha TS - C_v\beta p) \frac{V}{T}$
(∂G)	$-S$	$-V$	$(\beta S - \alpha V)V$	$(\alpha TS - C_p) \frac{V}{T}$
(∂p)	$\alpha pV - C_p$	$-C_p$	$S + \alpha pV$	S
(∂T)	$(\beta p - \alpha T)V$	$(1 - \alpha T)V$	βpV	V
(∂v)	$C_v\beta V$	$(C_v\beta + \alpha V)V$	$-\beta SV$	$(\alpha V - \beta S)V$
(∂S)	$C_v\beta \cdot \frac{pV}{T}$	$C_p \cdot \frac{V}{T}$	$(C_v\beta p - \alpha TS) \cdot \frac{V}{T}$	$(C_p - \alpha TS) \cdot \frac{V}{T}$
(∂q)	$C_v\beta pV$	$C_p V$	$(C_v\beta p - \alpha TS)V$	$(C_p - \alpha TS)V$
(∂W)	$C_v\beta pV$	$(C_v\beta - \alpha V)pV$	$-\beta SpV$	$(\alpha V - \beta S)pV$
(∂U)	-	$(C_p - \alpha pV) \cdot V - C_v\beta pV$	$(\beta Sp - \alpha TS + C_v\beta pV)$	$V(C_p - \alpha pV) - (\alpha TV - \beta pV)S$
(∂H)	$C_v\beta pV - (C_p - \alpha pV)V$	-	$(S + \alpha pV) \cdot (V - \alpha TV) + C_p\beta pV$	$(C_p + S - \alpha TS)V$
(∂F)	$(-C_v\beta p + \alpha TS - \beta Sp)V$	$(S + \alpha pV) \cdot (\alpha TV - V) - C_p\beta pV$	-	$SV(\beta p - 1) - \alpha pV^2$
(∂G)	$V(\alpha pV - C_p) + (\alpha TV - \beta pV)S$	$(\alpha TS - C_p - S)V$	$Sv(1 - \beta p) + \alpha pV^2$	-

1. Kimyoviy potensial va Gibbs energiyasi

Kimyoviy potensial juda ham muhim termodinamik funksiya bo‘lib, turli termodinamik sistemalardagi muvozanatni o‘rganish uchun kiritilgan. (51) 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‘zgaras 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‘zgarasligini bildiradi. Toza moddaning kimyoviy potentsiali ushbu modda bir molining Gibbs energiyasiga teng:

$$\mu_i \equiv G_i \quad (51)$$

chunki moddaning miqdori bir *mol*ga o‘zgarganda Gibbs energiyasi ham bir mol moddaning Gibbs energiyasiga teng miqdorda o‘zgaradi.

Ma’lumki, kimyoviy sistemalarda o‘zgaras p va T da o‘z-o‘zidan boruvchi jarayonlar doimo Gibbs energiyasining kamayishi tomoniga yo‘nalgan. Demak, Gibbs energiyasi xuddi elektr potentsiali kabi (elektr oqimi katta potentsialdan kichikka qarab yo‘nalgan) rolni o‘ynaydi. Shuning uchun μ_i ni kimyoviy potentsial deb atalgan.

Bosim va harorat o‘zgaras bo‘lganda, (45) tenglamadagi birinchi va ikkinchi qo‘shiluvchilar nolga aylanadi, chunki $dp=0$ va $dT=0$. Bu holda (45) va (51) tenglamalardan:

$$dG_{p,T} = \left(\sum \mu_i dn_i \right)_{r,T} \quad (52)$$

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

$$dG_{p,T} \leq 0 \quad (53)$$

bo‘lgani uchun, kimyoviy potentsial ham muvozanatning va jarayon yo‘nalishining mezoni bo‘la oladi:

$$\left(\sum \mu_i dn_i \right)_{p,T} \leq 0 \quad (54)$$

Muvozanatdagi sistema uchun $dG=0$ ekanligini hisobga olsak, (53) dan:

$$\left(\sum \mu_i dn_i \right)_{p,T} = 0 \quad (55)$$

(55) tenglama komponentlarning miqdori o'zgaruvchan bo'lgansi stemalar uchun o'zgaras p va T larda sistema komponentlarining kimyoviy potentsiallari orqali ifodalangan muvozanatning umumiy shartidir.

Shuni ta'kidlash lozimki, μ bilan G orasidagi munosabat alohida ahamiyatga egadir. Faqatgina (52) tenglamani, sistemaning tarkibi o'zgaras nisbatda deb, $T=const$ va $p=const$ da integrallash mumkin:

$$G_{p,T} = \left(\sum \mu_i n_i \right)_{p,T} \quad (56)$$

Hech bir boshqa funksiya uchun komponentlarning miqdori bo'yicha bunday integrallashni amalga oshirish mumkin emas, 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'zgaras bo'lganda, μ_i ning qiymati sistemaning massasi ortib borishi bilan doimiy bo'lib qoladi, ya'ni kimyoviy potentsial faqat sistemaning tarkibiga bog'liq bo'lib, komponentlarning absolyut massalariga bog'liq emas.

Demak, kimyoviy potentsial kimyoviy energiyaning intensivlik faktoridir, 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.

KIMYOVIY MUVOZANAT TERMODINAMIKASI

7-seminar va amaliy mashg'ulotlarning maqsadi: Murakkab kimyoviy muvozanatlarning tahlili.

NAZARIY QISM

Kimyoviy muvozanat shartlarini termodinamik jihatdan o'rnatish uchun reaksiyaning maksimal foydali ishini hisoblash kerak 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:

$p=const$ va $T=const$ da $W_{foydali} = -\Delta G$; $\delta W_{foydali} = -dG$ va $dG = -SdT + Vdp$ ga teng edi.

O‘zgaruvchan tarkibli ta’sirlashayotgan aralashma uchun:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_1^i \mu_i dn_i \quad (1)$$

$(\frac{\partial G}{\partial n_i})_{p,T,n_j} = \mu_i$ ekanligini hisobga olsak, $p=const$ va $T=const$ da (1) dan

$$dG = \sum_1^i \mu_i dn_i \quad (2)$$

1 mol modda uchun

$$dG = d\mu_i \quad (3)$$

va xarakteristik funksiya $(\frac{\partial G}{\partial p})_T = V$ ekanligidan

$$dG = Vdp = RT \frac{dp}{p} = RT \ln p \quad (4)$$

(4) ni integrallasak, $G = G_0 + RT \ln p \quad (5)$

$$\Delta G = G_2 - G_1 = RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (6)$$

(3) va (4) lardan ta’sirlashayotgan moddalar ideal gaz qonunlariga bo‘ysinsa,

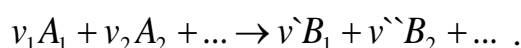
$$d\mu_i = RT \ln p \quad (7)$$

(7) ni integrallasak:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i \quad (8)$$

$$\Delta \mu_i = \mu_2 - \mu_1 = \sum v_i^B \mu_{B_i} - \sum v_i^A \mu_{A_i} = \Delta G_i \quad (9)$$

Quyidagi kimyoviy reaksiyani ko‘rib chiqamiz ($r=const$ va $T=const$ da):



Reaksiya izobar potensialining o'zgarishi (9) tenglamaga muvofiq quyidagiga teng bo'ladi: $\Delta G = (v^{\wedge}B_1 + v^{\wedge}B_2 + \dots) - (v_1A_1 + v_2A_2 + \dots) = \sum v^i \mu_{B_i} - \sum v_i \mu_{A_i}$ bu yerda μ_i - i -komponentning kimyoviy potentsiali. Shuning uchun

$$W^{\wedge} = -\Delta G = \sum v_i \mu_{A_i} - \sum v^i \mu_{B_i} \quad (10)$$

Agar ta'sirlashayotgan moddalar ideal gaz qonunlariga bo'ysinadi deb, (8) tenglamadagi μ_i ning qiymatini (10) ga qo'ysak,

$$W^{\wedge} = (v_1 \mu_{0A_1} + v_2 \mu_{0A_2} + \dots) - (v^{\wedge} \mu_{0B_1} + v^{\wedge} \mu_{0B_2} + \dots) + (v_1 RT \ln p_{A_1} + v_2 RT \ln p_{A_2} + \dots) - (v^{\wedge} RT \ln p_{B_1} + v^{\wedge} RT \ln p_{B_2} + \dots) \quad (11)$$

yoki

$$K = (v_1 \mu_{0A_1} + v_2 \mu_{0A_2} + \dots) - (v^{\wedge} \mu_{0B_1} + v^{\wedge} \mu_{0B_2} + \dots) = \text{const} \quad (12)$$

deb olsak ($T = \text{const}$ da),

$$W^{\wedge} = K - RT \ln \frac{p_{B_1}^{v^{\wedge}} \cdot p_{B_2}^{v^{\wedge}} \dots}{p_{A_1}^{v_1} \cdot p_{A_2}^{v_2} \dots} \quad (13)$$

K doimiy kattalikni hisoblashda muvozanat sharoitida $W^{\wedge} = 0$ ekanligini hisobga olamiz. Unda (13) tenglamaning o'ng tomoni ham nolga teng bo'ladi va

$$K = RT \ln \frac{p_{B_1}^{v^{\wedge}} p_{B_2}^{v^{\wedge}} \dots}{p_{A_1}^{v_1} p_{A_2}^{v_2} \dots} = \text{const} \quad (14)$$

bo'lib qoladi. (14) dan $T = \text{const}$ da:

$$K_p = \frac{p_{B_1}^{v^{\wedge}} p_{B_2}^{v^{\wedge}} \dots}{p_{A_1}^{v_1} p_{A_2}^{v_2} \dots} = \text{const} \quad (15)$$

bo'ladi, ya'ni massalar ta'siri qonuni kelib chiqadi. (14) va (15) tenglamalarni hisobga olib, (13) tenglamaga K ning qiymatini qo'ysak, $p = \text{const}$ va $T = \text{const}$ da:

$$W^{\wedge}_{p,T} = RT (\ln K_p - \Delta \ln p) \quad (16)$$

bu yerda:

$$\Delta \ln p = \ln \frac{p_{B_1}^{v^{\wedge}} p_{B_2}^{v^{\wedge}} \dots}{p_{A_1}^{v_1} p_{A_2}^{v_2} \dots} \quad (17)$$

Huddi shunday yo'l bilan $V = \text{const}$ va $T = \text{const}$ da:

$$W_{v,T}^{\wedge} = RT(\ln K_C - \Delta \ln C) \quad (18)$$

ni keltirib chiqaramiz. (14) dan $r=1$ da:

$$W_{p,T}^{\wedge} = RT \ln K_p \quad (19)$$

$W_{p,T}^{\wedge} = -G_T^0$ hamda $W_{v,T}^{\wedge} = -\Delta F_T^0$ bo'lgani uchun, standart sharoitda ($r=1$):

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p \quad (20)$$

$$\Delta F_T^0 = -RT \ln K_C \quad (21)$$

(16, 18) va (20, 21) tenglamalar Vant-Goff tomonidan birinchi bo'lib chiqarilgan va reaksiya izotermasi tenglamalari deyiladi.

Kimyoviy reaksiyaning izobarik va izoxorik tenglamalari

Kimyoviy reaksiyaning izotermasi uchun (16) tenglamani keltirib chiqardik. Ta'sirlashayotgan moddalarning konsentrasiyalari 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 (20, 21). Gibbs–Gelmngols tenglamasiga muvofiq,

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad (22)$$

(16) tenglamadan harorat bo'yicha hosila olamiz

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = R \Delta \ln p - R \ln K_p - RT \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p \quad (23)$$

$\Delta \ln p = \text{const}$ va haroratga bog'liq emas, deb hisoblaymiz, chunki boshlang'ich (nomuvozanat) parsial bosimlar aniq berilgan va shart bo'yicha umumiy bosim doimiydir.

(16) va (23) ni (22) ga qo'ysak $p = \text{const}$ da

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (24)$$

ni olamiz. (24) tenglama kimyoviy reaksiyaning izobarasi deyiladi.

Gelmngols energiyasi uchun:

$$\Delta F = -W_{v,T}^{\wedge} = RT(\Delta \ln C - \ln K_C) \quad (25)$$

$\Delta \ln C = 0$ da:

$$\Delta F = -W_{V,T}^{\wedge} = -RT \ln K_C \quad (26)$$

Gibbs–Gelmgols tenglamasiga muvofiq,

$$\Delta F = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V \quad (27)$$

(25) va (27) tenglamalardan $V=const$ da:

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (28)$$

kelib chiqadi. (28) 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 kelishmovchiliklar ham kuchayadi. Xususan, K_p ning qiymati $T=const$ da doimiy bo‘lmay qoladi va umumiy bosimga bog‘liq bo‘ladi. Zamonaviy texnologiyalarda yuqori bosimlar ko‘p ishlatiladi, shu sababli massalar ta’siri qonunidan chetlanishlarni hisobga olish kerak. Ko‘rib chiqilgan termodinamik munosabatlar 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 xossalarini ifodalash mumkin bo‘lardi. Ammo eng sodda sistema uchun ham (real gaz uchun) hozirgi vaqtda aniq holat tenglamasini chiqarib bo‘lmaydi. Holat tenglamasini chiqarish uchun molekulalararo o‘zaro ta’sir kuchlarini katta aniqlikda hisoblash kerak, uni hozircha aniq hisoblab bo‘lmayapti. Shu sababli, real sistemalarning termodinamikasini tuzish masalasini boshqacha halqilishga to‘g‘ri keladi. Ushbu masalani Lyuis taklif qilgan yo‘l bilan hal qilinmoqda. Lyuis buning uchun bosim o‘rniga uchuvchanlik (fugitivlik) f va konsentrasiya o‘rniga aktivlik a tushunchalarini kiritgan.

Agar reaksiya real gazlarning aralashmasida borayotgan bo'lsa, (24) izobara tenglamasida K_p ni K_f ($p = const$)ga almashtirish kerak:

$$\frac{d \ln K_f}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (29)$$

bu yerda f – uchuvchanlik. Agar reaksiya noideal eritmada borayotgan bo'lsa, (32) izoxora tenglamasida K_c ni K_a ($V = const$) o'zgartirish kerak:

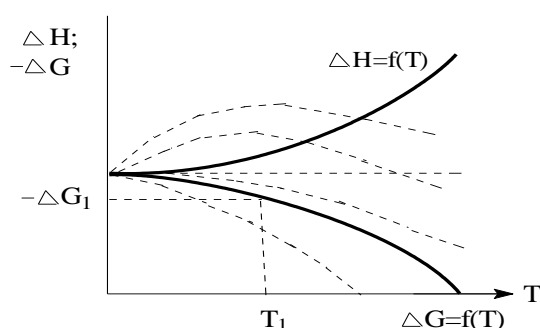
$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (30)$$

bu yerda a – aktivlik.

Termodinamikaning uchinchi qonuni

Buyuk tajribachi olimlar Bertlo va Tomson XIX asrda 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 adolatlidir, 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 oqlanadi: absolyut nolga $\Delta H_0^0 = \Delta G_0^0$ bo'ladi. ΔH^0 va ΔG^0 larning qiymatlari harorat absolyut nolga yetishgan sari bir-biriga asimptotik ravishda yaqinlashadi, ya'ni $T = 0$ da umumiy urinmaga ega bo'ladi.



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 gorizontal 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 gorizontal urinmaga ega bo'ladi. Termodinamika uchinchi qonunining matematik ifodasi quyidagicha:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right) = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right) = 0 \quad (31)$$

Agar

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad (32)$$

ekanligini nazarda tutsak,

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S \quad (33)$$

ekanligidan va Nernst qonunidan

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0 \quad (34)$$

xulosa kelib chiqadi.

Ma'lumki, termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlarining differensial tenglamalaridan termodinamik funksiyalarning faqatgina qanday o'zgarishini hisoblash mumkin, ammo ularning absolyut 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 integrallash doimiysini hisoblash yo'lini Nernst o'zining yuqorida aytilgan issiqlik teoremasida taklif qilgan.

Muvozanat konstantalarini bevosita aniqlash uchun muvozanatdagi aralashmalarni analiz qilish kerak, bu esa juda katta mehnat talab qiladi. Kalorimetrik tadqiqotlarning natijalaridan foydalanib, muvozanat sharoitlarini nazariy hisoblash ancha osonroqdir.

Reaksiyaning izobarik tenglamasiga binoan

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{yoki} \quad \frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{Q_p}{RT^2} \quad (35)$$

(35) ni integrallasak:

$$\ln K_p = -\int \frac{Q_p}{RT^2} dT + C \quad (36)$$

bu yerda: C – integrallash doimiysi; $\Delta H = -Q_p$. Agar S 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:

$$W' - Q = T \frac{dW'}{dT} \text{ yoki } \Delta G = \Delta H + \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p \quad (37)$$

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 (37) ni integrallaymiz. Buning uchun (37) ni boshqacha ko'rinishga keltirib olamiz:

$$-Q = T \frac{\delta W'}{dT} - W' \quad (38)$$

va (38) $\frac{dT}{T^2}$ ga ko'paytiramiz:

$$-\frac{W' dT + T \delta W'}{T^2} = -\frac{Q dT}{T^2} \quad (39)$$

Ammo

$$-\frac{W' dT + T \delta W'}{T^2} = d\left(\frac{W'}{T}\right) = -\frac{Q dT}{T^2} \quad (40)$$

Shuning uchun

$$\frac{W'}{T} = -\int \frac{Q}{T^2} dT + B \quad (41)$$

yoki

$$W' = -T \int \frac{Q}{T^2} dT + BT \quad (42)$$

Yuqorida ta'kidlaganimizdek, (42) tenglamaning VT xadini topish uchun qo'shimcha chegaraviy shartdan foydalanish kerak. Tajribaviy natijalardan 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 haroratlarda ham o‘zini oqlashiga Nernst e’tibor berdi. Buni Gibbs-Gelmgols tenglamalaridan tushuntirsa bo‘ladi. Bertlo prinsipi $Q=W$ bo‘lganda adolatli ekanligi ko‘rinib turipti. Gibbs–Gelmgols (37) tenglamalaridan bu shart ikki holda bajariladi: $\frac{dW^{\wedge}}{dT} = 0$ da va $T=0$ da. Ko‘p kimyoviy reaksiyalar past haroratlarda o‘rganilganligi sababli (absolyut nolga yaqin) Q va W^{\wedge} ning qiymatlari deyarli tengdir. Bertlo prinsipiga asoslanib, Nernst absolyut nol yaqinida $Q = f(T)$ va $W^{\wedge} = f(T)$ egrilari birlashib ketadi, degan taxmini qildi (yuqorida keltirilgan (31) tenglamadagi Gibbs energiyasi o‘rniga maksimal foydali ishni qo‘ydik):

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dW^{\wedge}}{dT} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{dQ}{dT} \quad (43)$$

(43) tenglama faqat kondensatsiyalangan sistemalariga adolatli bo‘lib, (42) tenglamadagi integrallash doimiysini hisoblashga imkoniyat beradi. (37) tenglamadan

$$\frac{dW^{\wedge}}{dT} = \frac{W^{\wedge} - Q}{T} \quad (44)$$

$T = 0$ da (44) tenglama noaniqlikka olib keladi, chunki $W^{\wedge} = Q$. Bunda $\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dW^{\wedge}}{dT} = \frac{0}{0}$ bo‘lib qoladi. Ushbu noaniqlikni Lopital qoidasiga binoan ochish

mumkin:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dW^{\wedge}}{dT} \right) = \frac{\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dW^{\wedge}}{dT} \right) - \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dQ}{dT} \right)}{\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dT}{dT} \right)} = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dW^{\wedge}}{dT} \right) - \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dQ}{dT} \right)$$

(43) tenglamani hisobga olsak,

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dW^{\wedge}}{dT} \right) = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dQ}{dT} \right) = 0 \quad (45)$$

Shunday qilib, $Q=f(T)$ va $W^{\wedge}=f(T)$ egrilariga o‘tkazilgan urinmalar absolyut nol yaqinida umumiy va harorat o‘qiga parallel boradi. Bundan (42) tenglamadagi V ni oson topish mumkin:

Kirxgoff tenglamasidan

$$Q = Q_0 - \int_0^T \Delta C dT \quad (46)$$

(42) tenglamaga (46) dagi Q ning qiymatini qo‘yamiz, buning uchun (42) ni quyidagi ko‘rinishda yozib olamiz:

$$\frac{W^{\wedge}}{T} = - \int \frac{Q}{T^2} dT + B \quad (47)$$

$$\frac{W^{\wedge}}{T} = - \int \frac{Q_0 - \int_0^T \Delta C dT}{T^2} dT + B \quad (48)$$

Doimiy qiymatga ega bo‘lgan Q_0 ni integral ostidan chiqarsak, (48) tenglama quyidagi ko‘rinishga keladi:

$$\frac{W^{\wedge}}{T} = \frac{Q_0}{T} + \int \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Delta C dT + B \quad (49)$$

va $T=T_0$ da integrallar ostidagi ifoda nolga aylanib ketganligi uchun:

$$\frac{W_0^{\wedge}}{T_0} = \frac{Q_0}{T_0} + B \quad (50)$$

Gibbs-Gelmgols tenglamasini e‘tiborga olsak:

$$B = \frac{W_0^{\wedge} - Q_0}{T_0} = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dW^{\wedge}}{dT} \right) = 0 \quad (51)$$

Shunday qilib, Gibbs-Gelmgols tenglamasining integrallash konstantasi V (ideal kristall moddalar uchun) nolga teng. Demak, kondensasiyalangan sistemalar uchun

$$W^{\wedge} = Q_0 + T \int \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Delta C dT \quad (52)$$

Ushbu tenglamadan kondensasiyalangan sistemalardagi kimyoviy reaksiyalarning maksimal foydali ishini topish mumkin, demak, muvozanat shartlarini va konstantalarini ham aniqlasa bo‘ladi.

SEMINAR TOPSHIRIQLARI

Maqsad: Temkin-Shvarsman usuli bo'yicha va Gibbs energiyasining funksiyasidan foydalanib muvozanat konstantalarini hisoblash.

$$\text{Vant-Goffning kimyoviy reaksiyaning izobarik tenglamasi} \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

o'zgarmas umumiy bosimda muvozanat konstantasining haroratga bog'liqligini ko'rsatadi. Ushbu tenglama $K_p = e^{-\Delta G/RT}$ (yoki $\Delta G = -RT \ln K_p$) tenglamadan kelib chiqqan bo'lishi gaqaramasdan, kimyoviy termodinamikaning asosiy tenglamalari qatoriga kiritilgan.

Muvozanat konstantasining haroratga bog'liqligi ko'p hollarda juda kuchli ifodalanadi. Bunday dalillar kimyoviy ta'sirlashuvlar ta'sirlashayotgan moddalarning tabiatigagina 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 kirish qobiliyati haqidagi tushunchalar hech qanday ma'noga ega bo'lmasdan qoladi. 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^o kattaligi ma'lum bo'lsa, hisoblash uchun $\Delta G^o_T = -RT \ln K_p$ tenglamaning o'zi kifoyadir. 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 zarurdir. Bunday hisoblar uchun biror haroratda reaksiyaning issiqlik effektini, reagentlarning issiqlik

sig'implarini va ularning haroratga bog'liqligini bilish kerak. Bunday hisob-kitoblar juda ham uzun va ko'p vaqtni talab qiladi. Ular M.I.Temkin va L.A.Shvarsmanlar tomonidan taklif qilingan maxsus yordamchi jadvallarni qo'llash tufayli ancha soddalashtirilishi mumkin. Bu jadvallar ΔH^o_{298} va ΔS^o_{298} kattaliklar va issiqlik sig'implarining 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 keng foydalanilgan. Ammo oxirgi vaqtda muvozanat konstantalarining aniq hisoblarini boshqa yo'l bilan olib borishni afzalroq ko'rishadi.

Reagentlarning issiqlik sig'implarini ifodalaydigan murakkab polinomlar o'rniga termodinamik funksiyalarning standart jadvallaridan keng foydalaniladi. Bu hollarda muvozanat konstantalarini hisoblashda boshlang'ich $\Delta G^o_T = -RT \ln K_p$ tenglamaning o'zi kifoyadir. Hisoblarni o'tkazish uchun zarur bo'lgan Gibbsning standart energiyasi $G^o_T = H^o_T - S^o_T$ standart H^o_T yoki S^o_T larga nisbatan haroratga kuchliroq bog'liq. Bu esa oraliq haroratlar uchun hisoblarni o'tkazishda noqulayliklar keltirib chiqaradi. Shu sababli hozirgi vaqtda ma'lumotnomalardagi jadvallarda Gibbs energiyasi o'rniga keltirilgan Gibbs energiyasi:

$$F = -\frac{G^o_T - H^o_0}{T} \quad (53)$$

yoki

$$F = -\frac{G^o_T - H^o_{298}}{T} \quad (54)$$

ning (haroratlarning 0 dan 298 K gacha oralig'idagi tajribaviy ma'lumotlar bo'lmaganda) qiymatlari beriladi.

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^o_{298} va entalpiya ΔH^o_{298} larning standart qiymatlaridan foydalanib, standart sharoitdagi izobarik potensialning yuqori haroratlardagi o'zgarishi quyidagi tenglamadan topiladi:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298} - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT + \int_{298}^T \Delta C_p dT = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298} - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (55)$$

Bu tenglamaning oxirgi a'zosini issiqlik sig'imining haroratga qarab o'zgarishini $\Delta C_p = \varphi(T)$ ko'rsatuvchi tenglamadan foydalanib aniqlaymiz:

$$C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{\Delta c'}{T^2} \quad (56)$$

Bu tenglamani (II.84) tenglamaga qo'yib, integrallaganimizdan so'ng quyidagi tenglamani keltirib chiqaramiz:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298} - (M_0\Delta a + M_1\Delta b + M_2\Delta c + M_{-2}\Delta c')T \quad (57)$$

M_0, M_1, M_2, M_{-2} lar temperaturaga bog'liq funksiyalar bo'lib ularning qiymatlarini Temkin va Shvarsmanlar aniqlashgan va bu qiymatlar ma'lumotnomada berilgan. (57) tenglamada:

$$M_0 = \ln \frac{T}{298,2} - 1 + \frac{298,2}{T}; \quad (58)$$

$$M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298,2^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298,2^n}{n} \quad (59)$$

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:

$$\lg K_p = -\frac{G_T^0}{T} * \frac{1}{2,303 * R} = -\frac{\Delta G_T^0}{4,575T} = \frac{1}{4,575} * \left[\frac{\Delta H^0_{298}}{T} - \Delta S^0_{298} - (\Delta a_0 M_0 + \Delta b_1 M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2}) \right] \quad (60)$$

MISOL VA MASALALAR YECHISH

Kimyoviy reaksiyaning muvozanat konstantasini Temkin-Shvarsman usulida hisoblab rasmiylashtirishga namuna

Quyidagi muvozanat berilgan $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$; $T=900^\circ\text{K}$

Moddalar		ΔH	ΔS	A	b	c'	c
Boshlan- g'ich moddalar	CH_4	-17889	-44,50	-4,17	-14,45	-	-0,267
	H_2O	-(2·57800)	-(2·45,11)	-(2·7,17)	-(2·2,56)	-(2·0,08)	-
Mahsulot- Lar	CO_2	-94050	-51,06	10,55	2,16	-2,04	-
	$4H_2$	4·0	(4·31,21)	(4·6,52)	(4·0,78)	4·0,12	-
Algebraik		$\Delta H^o =$	$\Delta S^o =$	$\Delta a_o =$	$\Delta b =$	$\Delta c' =$	$\Delta c =$
Summa		39439	31,16	18,12	-14,29	-1,72	-0,267

(60) tenglamaga quyidagi belgilashlarni kiritamiz va natijalarni keltiramiz:
 $F = \Delta G^o_{298}/T = 1,94$; $A = \Delta H^o_{298}/T = 43,80$; $B = \Delta S^o_{298} = 31,16$; $C = \Delta a_o M_o = 7,91$;
 $G = \Delta b M_1 = -2,87$; $D = \Delta c' M_2 = -0,43$; $E = \Delta c M_2 = -0,03$, bu erda $M_o = 0,4361$,
 $M_1 = 0,2021$, $M_2 = 0,2521$, $M_2 = 0,10040$ ma'lumotnomada berilgan (**ilovaga qarang**).

Shunda (60) tenglama quyidagi ko'rinishni oladi:

$$F = A - (B + C + G + D + E) \text{ yoki } F = \Delta H^o/T - (\Delta S + \sum a_i M_i) \quad (61)$$

yoki muvozanat konstantasi uchun quyidagi tenglamani yozishimiz va natijalarni hisoblashimiz mumkin:

$$\lg K_p = -\Delta G^o_T / 2,303RT = -F / 4,575 = 0,424 \text{ va } K_p = 2,66 \quad (62)$$

Agar metan uchun issiqlik sig'imini temperaturaga bog'liqligining kubinchi a'zosini e'tiborga olib aniqroq hisoblarni o'tkazsak $K_p = 2,78$ ga teng bo'ladi.

Nernstning issiqlik teoremasi va Plank postulati asosida muvozanat konstantasini hisoblash

Muvozanat konstantasini hisoblash uchun entropiyaning absolyut qiymatlari S^o ni Plank postulatidan aniqlab, ΔS^o topiladi va reaksiyaning issiqlik effekti ΔH^o Gess qonunidan aniqlanadi:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^o}{RT} + \frac{\Delta S^o}{R} \text{ yoki } \lg K_p = \frac{Q_p^o}{4,575T} + \frac{\Delta S^o}{4,575} \quad (63)$$

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:

$$\lg K_p = -\frac{1}{4,575} \left[\left(\frac{G_T^0 - H_0^0}{T} \right) + \frac{\Delta H_0^0}{T} \right] \quad (64)$$

(64) tenglama (63) dan kelib chiqadi:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \left(\frac{-G^0 - H^0}{RT} \right) = -\frac{1}{R} \left[\left(\frac{G^0 - H^0}{T} + \frac{\Delta H^0}{T} \right) \right] \quad (65)$$

$$\lg K_p = -\frac{1}{2,303 * 1,98} \left[\left(\frac{G^0 - H^0}{T} \right) + \frac{\Delta H^0}{T} \right] = -\frac{1}{4,575} \left[\left(\frac{G^0 - H^0}{T} \right) + \frac{\Delta H^0}{T} \right] \quad (66)$$

Ma'lumotnomalarda $(G^0 - H^0)/T$ ning qiymatlari spektroskopik usullarda aniqlanib, jadvallarda berilgan. Ushbu jadvallarda moddalarning standart holatdagi ($298,16\text{ K}$, $p=1\text{ atm}$) termodinamik tavsiflari yuqori aniqlikda keltirilgan. Moddaning agregat holati va uning polimorf modifikatsiyasi ko'rsatilgan tashqi sharoitlarda barqaror bo'lishi kerak (masalan, suv – suyuq, yod – kristall, oltingururt – rombik). Ergan moddalar standart holati uchun konsentrasiya $C=1\text{ mol/l}$ bo'lgan holat qabul qilinadi. Standart holatda gazlar va eritmalar ideal deb hisoblanadi.

Odatda standart jadvallarda standart holatdagi oddiy moddalardan 1 g-mol ushbu moddaning hosil bo'lishidagi entalpiyaning ortishi $\Delta H^0\text{ kkal/mol}$ larda beriladi. Masalan, jadvalda $SO_2(g)$ uchun keltirilgan $\Delta H^0 = -94,05$ qiymat 1 g-mol gazsimon SO_2 ning entalpiyasi boshlang'ich moddalar (1 g-mol uglerod va 1 g-mol kislorod) entalpiyalarining yig'indisidan $94,05\text{ kkal}$ ga kam ekanligini ko'rsatadi. Standart holatdagi oddiy moddalar uchun ΔH^0 nolga teng ekanligi o'z-o'zidan ko'rinib turipti (ammo standart bo'lmagan holatda $\Delta H^0 \neq 0$). Harorat 25°C va $r=const$ bo'lganda moddaning elementlardan hosil bo'lish issiqlik effekti entalpiya bilan $\Delta H = -Q_p$ munosabat orqali bog'langan. ΔH^0 kattaliklar termokimyoviy ma'lumotlardan hisoblanadi.

Standart jadvallarda standart holatdagi elementlarda 1 g-mol ushbu moddaning hosil bo'lishida izobar termodinamik potensialning ortishi ΔG° ham kcal/mollarda keltiriladi. Elementlar uchun standart holatda $\Delta G^{\circ}=0$. ΔG° ning qiymatlari 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 $H_T^{\circ} - H_0^{\circ}$ va $G_T^{\circ} - G_0^{\circ}$ larning qiymatlari keltiriladi (bu yerda H_0° va G_0° lar $T=0$ dagi moddaning entalpiyasi va izobar potentsiali).

Termodinamik kattaliklarning standart jadvallarida standart holatdagi moddalar entropiyasining absolyut qiymatlari S° ham keltiriladi. Entropiyani $\text{kcal/(g-mol}\cdot\text{grad)}$ larda entropiya birliklarida (*e.b.*) ifodalanadi.

Barcha moddalar uchun S° kattaligi musbatdir, ΔS° esa musbat va manfiy bo'lishi mumkin. S° ning qiymatlari 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 potensialning o'zgarishi ΔG° ni aniqlash mumkin. Ushbu kattaliklardan $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_p$ tenglama bo'yicha muvozanat konstantalarini hisoblashda foydalaniladi. ΔG° ning qiymatlari turli jarayonlarning borish yoki bora olmasligi haqida sifat jihatdan xulosalar qilishga imkoniyat beradi. Agar ΔG° manfiy qiymatlar qabul qilsa $\ln K_p > 1$ va reaksiya katta unum bilan boradi (muvozanat chapdan o'ngga siljigan). Aksincha, ΔG° ning musbat qiymatlari 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 isbotlamaydi. Haqiqatdan ham, shu onda ΔG° ning manfiy qiymati kattaroq bo'lgan qandaydir boshqa jarayon borishi mumkin. Reaksiya kinetik qiyinchiliklar tufayli (jarayonning faollanish energiyasi

katta) ham amalga oshmasligi mumkin. $\Delta G^{\circ} \approx 0$ bo'lganda reaksiya qaytar va tashqi sharoitlarning o'zgarishi K_r ga katta ta'sir qiladi. ΔG° ning qiymatlarini kimyoviy birikmalar barqarorligini sifat jihatdan baholashda ham qo'llash mumkin. Birikma hosil bo'lishida izobar potensial ΔG° qanchalik keskinroq kamaysa, ushbu birikma shunchalik mustahkamdir. ΔG° ning katta musbat qiymati, aksincha, ushbu moddaning oson parchalanishidan guvohlik qiladi.

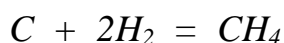
Standart jadvallardan Q_p va K_p ning qiymatlarini faqat standart sharoitlar uchun hisoblash mumkin. Boshqa haroratlar va bosimlardagi Q_p va K_p ning qiymatlarini aniqlash uchun yuqorida ko'rib chiqilgan termodinamik tenglamalardan foydalaniladi. Oxirgi vaqtda standart jadvallar tuzish uchun termodinamik funksiyalarni hisoblashda statistik usullardan tobora kengroq foydalanilmoqda, chunki ushbu usullar bevosita tajribaviy o'lchashlarga nisbatan aniqroq natijalar olish imkoniyatini bermoqda.

Muvozanat konstantasini Gibbs energiyasining funksiyasi

$(G_T^{\circ} - H_0^{\circ})/T$ bo'yicha hisoblashga misol.

Muvozanat konstantasini isiqlik teoremasi asosida hisoblashda (64) tenglamadan foydalanamiz. Bu tenglamada $(G_T^{\circ} - H_0^{\circ})/T$ funksiyasining qiymatlari spektroskopik usullar yordamida aniqlangan va ma'lumotnomalarda berilgan. Gibbs energiyasining funksiyasi (GEF) temperatura ta'sirida kam o'zgaradi, bu esa 100°C oraligida chiziqli interpolyasiya qilish imkoniyatini beradi. ΔH°_o ning qiymatlari spektroskopik va kalorimetrik usullardan foydalanib topilgan.

Quyida berilgan reaksiyaning 900K temperaturadagi muvozanat konstantasini K_p hisoblang.



Fizik-kimyoviy kattaliklar berilgan ma'lumotnomadan kerakli qiymatlarni topamiz va jadvalga yozamiz. Bunda boshlang'ich moddalar uchun ishoralar teskariga aylantiriladi va stexiometrik koeffisientlar hisobga olinadi: $\sum GEF = 2,74 + 68,50 - 49,16 = 22,08 \text{ kal}$; $\sum \Delta H^{\circ}_o = 21150 \text{ kal}$ va $\Delta H^{\circ}_o/T = 23,40$.

<i>Moddalar</i>	<i>GEF</i> $-(G_T^0 - H_0^0)/T, \text{ kal}$	<i>Xosil bo'lish entalpiyalari</i> $\Delta H^{\circ}_o, \text{ kal}$
CH_4	-49,16	+21150
C (grafit)	2,74	0
H_2	$34,25 \times 2 = 68,50$	0
Σ	-22,08	+21150

Jadvaldagi ma'lumotlardan foydalanib muvozanat konstantasini (64) tenglamadan hisoblasak:

$$\lg K_p = -(1/4,575) (-22,08 - 23,40) = 9,94 \quad \text{va}$$

$$K_p = 8,72 \times 10^9$$

Ushbu misolni echgandan so'ng talabalarga boshqa bir nechta muvozanatlarni hisoblashga topshiriqlar beriladi. Muvozanatlarni shunday tanlash kerakki, talabalar ularni solishtirish orqali turli xulosalar chiqarish va materialni muhokama qilishning ilmiy usullari bilan tanishish imkoniyatiga ega bo'lsin. Turli muvozanatlarni hisoblash bo'yicha ma'lumotlar Mishenko va Ravdelning fizik-kimyoviy kattaliklar ma'lumotnomasida berilgan. Ayniqsa katta va qiziqarli material D.Stall, E.Vestram, G.Zinke "Химическая термодинамика органических соединений" monografiya-ma'lumotnomasida keltirilgan.

Gibbs energiyasining funksiyasini (yoki Plank funksiyasini, yoki keltirilgan izobar potensialni) qo'llashning nazariy asoslarini Ereminning "ОСНОВЫ химической термодинамики" kitobidan qarang.

Пловда Темкин-Shvarsman va GEF usullari yordamida kimyoviy reaksiyaning muvozanat konstantasini hisoblash bo'yicha individual topshiriqlar hamda ma'lumotnomada berilgan doimiylar keltirilgan.

“Kimyoviy termodinamika” va “Kimyoviy muvozanatlar” boblarini o‘zlashtirilganlik darajasini tekshirish uchun savollar

1. Kimyoviy termodinamikaning asosiy vazifalarinimadan 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 qonunini tushuntiring.
7. Termodinamikaning birinchi qonunini mani o‘rgatadi? Uning qanday ta’riflari bor?
8. Sistema xolatining cheksiz kichik o‘zgarishlari va oxirgi o‘zgarishi uchun termodinamika 1-qonunining ifodalarini keltiring.
9. 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 formulalar bilan 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. Izolyasiyalangan sistemada vodorodning yonish reaksiyasi natijasida suyuq suv hosil bo‘lsin. Sistemaning ichki energiyasi va entalpiyasi qanday o‘zgaradi?
12. Agar 2 mol geliyni 1 m³ hajmli yopiq idishda 1^oC ga qizdirsak, ushbu jarayonning ishi nimaga teng bo‘ladi?
13. Termodinamikaning 1-qonuniga binoan issiqlik jarayonning funksiyasi. Gess qonuni esa kimyoviy reaksiyaning issiqlik effekti jarayonning yo‘liga bog‘liq emas, deydi. Ushbu qarama-qarshilikni tushuntiring.

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 haroratdan qanday bog'langan? Ushbu bog'lanishlarning matematik ifodasini yozing.

16. Ideal gaz uchun S_p va S_v orasidagi bog'lanish qanday?

17. Holat tenglamalari deganda nimani tushunasiz?

18. Termik koeffisientlarning ma'nosi nima?

19. Kalorik koeffisientlar nimani tushuntiradi?

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

21. Termodinamik sistemaning energetik balansi deganda nimani tushunasiz?

22. Ideal gaz qaysi jarayonlarda 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 koeffisienti.

29. Termodinamikaning ikkinchi qonuni va uning ta'riflari.

30. Entropiya tushunchasi.

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 holatlardagi molyar entropiyalari qanday munosabatda bo'ladi: gaz, suyuq, qattiq. Qaysi biri katta?

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

35. Qanday hollarda termodinamik funksiyalar termodinamik potentsiallarning xossalari 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'liq ligini 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 izolyasiyalangan sistemaning entropiyasi qanday o'zgaradi?

40. Muvozanatdagi sistema 3 qismdan iborat bo'lib, 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 jarayonlar ekzotermik va endotermik bo'lishi mumkin, 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 potentsialni tanlash kerak? Jarayonning o'z-o'zidan borishining sharti qanday bo'ladi (ushbu potentsial 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 $278,5\text{K}$ 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. Termodinamik abirinchi qonunining differensial va integral ko‘rinishlarini yozing.

49. Issiqlik teoremasini tushuntiring.

50. Adiabatik deb, qanday jarayonga aytiladi?

51. Xarakteristik funksiyalar deb qanday funksiyalarga aytiladi?

52. Erkin energiyaning ma’nosini tushuntiring.

53. Bog‘langan deb qanday energiyaga aytiladi?

54. Izobar-izoterm potentsialning ma’nosi qanday?

55. Gibbs-Gelmgols energiyasining ma’nosini tushuntiring.

56. Termodinamikaning uchinchi qonunini mahaqda?

57. Plank postulatini tushuntiring.

58. Termodinamik potentsiallar deb nimaga aytiladi?

59. Termodinamika ikkinchi qonunining statistik tabiatini tushuntiring.

60. Intensiv va ekstensiv parametrlar qanday parametrlar?

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

62. Termodinamika birinchi va ikkinchi qonunlarining umumiy ifodasini yozing.

63. Joul qonunini tushuntiring.

64. Kimyoviy potentsial 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 koeffisientlar orqali ifodalang.
69. Issiqlik, harorat, bosim tushunchalari haqida so‘zlab bering.
70. Termodinamik harorat, harorat shkalalari. Termometrlar.
71. Termodinamika birinchi qonunining kamchiliklari nimadan iborat?
72. Gibbs energiyasi. Gelmgols energiyasi.
73. Termodinamik sistemalar va ularning xillari.
74. Ichki energiya bilan issiqlik sig‘imi orasida qanday bog‘liqlik bor?
75. Reaksiya issiqlik effektining ichki energiya yoki entalpiya bilan bog‘liqligi.
76. Ideal gaz holat tenglamasining differensial ko‘rinishi qanday?
77. Moddalarning standart hosil bo‘lish issiqligi tushunchasini yoriting.
- Kimyoviy muvozanatning qanday belgilari bo‘ladi?
78. Kimyoviy muvozanatning qanday qonunlari bor?
79. Tezlik konstantasi tushunchasi haqida so‘zlab bering.
80. Muvozanat konstantasining ma‘nosi nima?
81. Turli muvozanat konstantalari orasida qanday bog‘liqlik bor?
82. Kimyoviy muvozanat termodinamik jihatdan qanday asoslanadi?
83. Kimyoviy reaksiyaning izobarik tenglamalari qanday?
84. Kimyoviy reaksiyaning izoxorik tenglamalarini yozing.
85. Entropiyaning absolyut qiymatlarini aniqlash mumkinmi?
86. Muvozanat konstantalari qanday hisoblanadi?
87. Temkin va Shvarsman usulini tushuntiring.
88. Plank postulatidan muvozanat konstantasini hisoblash mumkinmi?
89. Nernstning issiqlik teoremasidan muvozanat konstantasi qanday hisoblanadi?
90. Termodinamik funksiyalarning standart qiymatlaridan foydalanib, muvozanat konstantasini hisoblash mumkinmi?

FAZAVIY MUVOZANATLAR

8-seminarning maqsadi: Fazalar goidasini bir komponentli sistemalarga qollash.

NAZARIY QISM

Moddalarning bir fazadan ikkinchisiga o‘zaro o‘tishi hamda kimyoviy reaksiyalar ham kuzatilishi mumkin bo‘lgan geterogen sistemalar fazaviy muvozanatning asosiy qonuni orqali ifodalanadi, bu esa termodinamika ikkinchi qonunining muhim qo‘llanishlaridan biridir. Ushbu qonun ko‘pincha Gibbsning fazalar qoidasi deb ataladi.

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

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

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

$$\left. \begin{aligned} T^I = T^{II} = T^{III} = \dots = T^F \\ p^I = p^{II} = p^{III} = \dots = p^F \end{aligned} \right\} \quad (1) \quad \text{va} \quad \left. \begin{aligned} \mu_1^I = \mu_1^{II} = \mu_1^{III} = \dots = \mu_1^F \\ \mu_2^I = \mu_2^{II} = \mu_2^{III} = \dots = \mu_2^F \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \mu_k^I = \mu_k^{II} = \mu_k^{III} = \dots = \mu_k^F \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

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

(2) qatorlar esa ayniy qatorlarni ifodalamaydi, chunki bittagina komponentning turli fazalardagi kimyoviy potentsiali konsentrasiyalar, harorat va bosimning turli funksiyalari bilan ifodalanadi (masalan, suyuq fazadagi komponentning kimyoviy potentsiali aktivlik yoki konsentrasiya bilan ifodalansa,

gaz fazadagi komponentning kimyoviy potentsiali bosim yoki fugitivlik bilan ifodalanadi). Ushbu qatorlar asosida mustaqil tenglamalar tuzish mumkin.

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

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

(2) tengliklar sistemasining har bir qatori ($\Phi-1$) ta mustaqil tenglamalar tuzishga imkon beradi. Ushbu qatorga kiruvchi ikkita kimyoviy potentsialning 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

$$k(\Phi-1) \tag{3}$$

ga teng bo'ladi.

Ushbu tenglamalar sistemasiga kiruvchi mustaqil o'zgaruvchilar harorat, bosim va komponentlarning konsentrsiyalaridir. Har bir fazada k ta komponent mavjud, ammo harorat va bosimning hohlagan qiymatlarini berib biz istisnosiz barcha komponentlarning konsentrsiyalarini hohlaganicha tanlay olamiz, komponentlardan birining konsentrsiyasi 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 konsentrasiyalarini hohlagancha tanlab olish mumkin. Oxirgi gazning konsentrasiyasi umumiy bosim bilan qolgan barcha parsial bosimlar yig'indisi orasidagi ayirmaga teng bo'lgan parsial bosimga aniq mos kelishi shart.

Suyuq sistemalarda ham xuddi shunday bitta komponentdan tashqari barcha komponentlarning konsentrasiyalarini hohlagancha tanlash mumkin, oxirgi komponentning konsentrasiyasi esa aniq qiymatga ega bo'ladi.

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

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

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 konsentrasiyalarining barcha fazalardagi birdan-bir mumkin bo'lgan qiymatlarida mavjud bo'la oladi.

Agar tenglamalar soni mustaqil o'zgaruvchilar sonidan kichik bo'lsa, ularning farqi F ushbu tenglamalar yoki fazalar sonida hohlagan qiymatlarni berish mumkin bo'lgan o'zgaruvchilarning sonini ko'rsatadi, chunki tenglamalar sonini fazalar soni belgilaydi: $F = \Phi(k-1)+2 - k(\Phi -1)$ (5)

(5) tenglama o'zgartirishlardan so'ng quyidagi

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

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

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

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

tenglama bilan ifodalanadi.

AMALIY QISM

Gibbsning fazalar qoidasi tenglamasini bir komponentli sistemalarga qo'llasak,

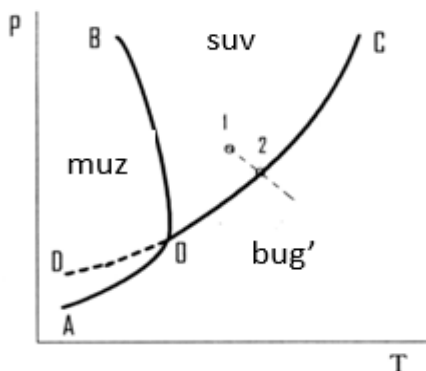
$$F = 3 - \Phi \quad (8)$$

tenglamani olamiz, chunki (6) tenglamada $k=1$ bo'lgani uchun (8) 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. (8) 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 modifikasiyadagi kristallarni bera olsa, yuqorida aytganimizdek, ularning har biri alohida faza hisoblanadi. Har bir modifikasiya T va p larning ma'lum intervalidagina barqarordir. (8) tenglamaga binoan faqat 1, 2 va 3 fazali sistemalargina 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. 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 turipti. Egrilar 2 ta faza orasidagi muvozanatga javob beradi. *OC* egrisi suvning to‘yingan bug‘ bosimining haroratga bog‘liqligini tavsiflaydi va bug‘lanish egrisi deyiladi; *OB* egrisi suvning muzlash haroratining tashqi bosimga bog‘liqligini ko‘rsatadi va suyuqlanish egrisi deyiladi; *OA* egrisi 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 $F = 1$.

1-rasm. O‘rtacha bosimlardagi suvning holat diagrammasi.

Bu harorat yoki bosimni ixtiyoriy o‘zgartirish imkoniyatini ko‘rsatadi. Bunda ikkinchi o‘zgaruvchi birinchiga mos ravishda Klapeyron-Klauzius tenglamasiga binoan o‘zgarishi kerak.

OC egrisi bug‘lanish jarayoni uchun Klapeyron-Klauziusning

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{bug' l}}{RT^2} \quad (9)$$

tenglamasi bilan ifodalanadi.

OB egrisi esa suyuqlanish jarayoni uchun

$$\frac{dT}{dp} \approx \frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{T \Delta V}{\Delta H_{suyuq.}} \quad (10)$$

tenglama bilan ifodalanadi.

OA egrisi muzning sublimatlanish jarayonini ifodalaydi va (9) tenglama bilan ifodalanishi mumkin.

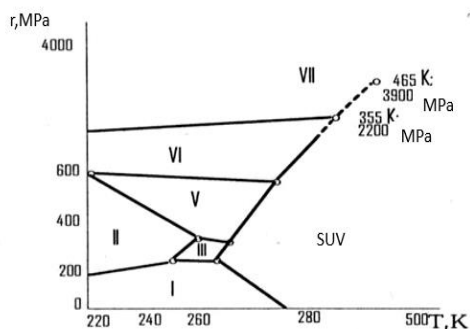
OD egrisi o‘ta sovutilgan suvning ustidagi to‘yingan bug‘ bosimidir. Bunday holat barqaror emas, chunki o‘ta sovutilgan suv doimo kattaroq bug‘ bosimiga ega,

ya'ni kattaroq kimyoviy potensialga ega (xuddi shu haroratdagi muzga nisbatan). O'ta sovitilgan suv bug' bilan metastabil muvozanatda bo'ladi. Bunday suvga bir necha muz kristallarini kiritsak, uning tezlik bilan muzlashi sodir bo'ladi.

O nuqtada 3 ta faza muvozanatda bo'ladi va $F=3-3=0$, ya'ni sistema invariantdir: $p=6,1 \text{ gPa}$ va $T=273,1576 \text{ K}$ ($0,0076 \text{ } ^\circ\text{S}$). 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 (10) tenglamaga muvofiq 1013 gPa da muzning suyuqlanish harorati $6,1 \text{ gPa}$ dagi uchlamchi nuqtadagidan pastdir. Bunda sistema 2 fazali (suv va muz), chunki $6,1 \text{ gPa}$ dan yuqoriroq bosimda bug'simon faza mavjud bo'la olmaydi.

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 etsak, jarayon OC bug'lanish egrisi 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 kondensasiyalanish jarayoni OA egrisiga muvofiq boradi.

Yuqori bosimlarda suvning holat diagrammasi butunlay boshqacha bo'ladi (2-rasm). Birinchidan, bug' fazasi umuman bo'lmaydi, ikkinchidan, muzning 6 ta modifikasiyasi I–VII paydo bo'ladi. Avval muzning yana bir IV modifikasiyasi borligi taxmin qilingan edi, ammo bu tasdiqlanmadi. Muz I eng kichik zichlikka ega, uning zichligi suvnikidan kichik, bu Klapeyron-Klauziusning (10) tenglamasidan ham kelib chiqadi, chunki muz I – suv muvozanat egrisi chapga



2-rasm. Suvning yuqori bosimlardagi (4000 MPa) holat diagrammasi.

ogʻgan, yaʼni bosim ortishi bilan uning suyuqlanish harorati pasayadi. Oddiy muz juda gʻovak kristall strukturaga ega, ammo yuqori bosimlarda u zichroq kristall modifikasiyalarga oʻtadi. Muz II faqatgina qattiq fazalar bilan (I, III, V) muvozanatda boʻladi, qolgan modifikasiyalar qattiq fazalar bilan ham, suv bilan ham muvozanatda

boʻlishi mumkin. Muzning III–VII modifikasiyalarining zichligi suvnikidan kattaroqdir, shuning uchun ularning suyuqlanish egrilari (10) tenglamaga binoan oʻngga ogʻgandir. Muz VI ning zichligi 273 K da muz I nikidan 1,5 marta katta.

TOPSHIRIQLAR

1. Suvning holat diagrammasini tahlil qiling va diagrammaning turli nuqtalardagi erkinlik darajalarini aniqlang/
2. Enantiotrop va monotrop fazaviy oʻtizhlarni tushintiring.
3. Oltinugurt, fosfor, benzofenonlarning holat diagrammalarini tahlil qiling.
4. Birinchi va ikkinchi tur fazaviy oʻzgarishlarni ifodalovchi tenglamalarni keltirib chiqaring.
5. Birinchi va ikkinchi tur fazaviy oʻtishlarga misollar keltiring.

KLAPEYRON-KLAUZIUS TENGLAMASI

9-seminarning maqsadi: Suyuqlik-toyingan buq muvozanatiga

Klapeyron-Klauzius tenglamasini qollash.

NAZARIY QISM

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

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

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

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

$$\frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{dp}{dT} \quad (2)$$

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 (2) ga qo'ysak
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{f.o'tish}}{T \cdot \Delta V} \quad (3)$$

ifodani olamiz. Bu tenglama Klapeyron tenglamasi deyiladi va fazalar orasidagi muvozanatni ifodalovchi tenglamaning aniq ko‘rinishini ifodalaydi. Suyuqlikning molyar hajmi bug‘nikidan juda kichik ekanligini ($V_{\text{suyuq}} \ll V_{\text{bug'}}$) ҳисобга олиб, (3) tenglamadagi $\Delta V = V_{\text{bug'}} - V_{\text{suyuq}}$ o‘rniga $\Delta V \approx V_{\text{bug'}}$ deb olsak va $V_{\text{bug'}}$ o‘rniga ideal gaz holat tenglamasidagi RT/p ni qo‘ysak, quyidagilarni keltirib chiqaramiz:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{f.o'tish}}{TV_{\text{bug'}}} = \frac{\Delta H_{\text{bug'l}} \cdot p}{RT^2} \quad (4)$$

$$\frac{dp}{dT} = d \ln p = \frac{\Delta H_{\text{bug'l}}}{RT^2} dT \quad (5) \quad \text{yoki} \quad \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{bug'l}}}{RT^2} \quad (6)$$

(6) tenglama Klapeyron tenglamasining taqribiy ko‘rinishi bo‘lib, Klapeyron-Klauzius tenglamasi deyiladi.

(6) tenglamani (5) dan keltirib chiqarishda bug‘ni kritik nuqtadan, ya’ni gaz holatidan uzoqda deb olingan.

(6) tenglamadan bug‘lanish issiqligi uchun quyidagi ifodani keltirib chiqaramiz:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{f.o'tish}}{TV_{\text{bug'}}} = \frac{\Delta H_{\text{bug'l}} \cdot p}{RT^2} \quad (7)$$

(7) tenglama ham Klapeyron-Klauzius tenglamasining taqribiy ko‘rinishidir.

Bug‘lanish issiqligining T ga bog‘liqligi ma’lum bo‘lsa, (5) ni integrallash mumkin (bunda $\Delta H_{\text{bug'}}$ ni *const* deb olamiz):

$$\int d \ln p = \frac{\Delta H_{\text{bug'l}}}{R} \int T^{-2} dT \quad (8)$$

(8) tenglamaning o‘ng tomonidagi integral ostidagi ifoda $\int T^{-2} dT = -\frac{1}{T} + C$ ga teng

bo‘lgani uchun:

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{\text{bug'l}}}{RT} + C \quad (9)$$

(9) tenglamadagi natural logarifmni o‘nli logarifm ko‘rinishiga o‘tkazsak:

$$\lg p = \frac{-\Delta H_{\text{bug'l}}}{2,303RT} + C' \quad (10)$$

bu yerda C va C' integrallash doimiysi.

(10) ni quyidagi ko‘rinishda yozsak bo‘ladi :

$$\lg p = -\frac{A}{T} + B \quad (11) \quad \text{bu yerda} \quad A = \frac{\Delta H_{bug'l}}{2,303R} \quad \text{va} \quad B = C'.$$

(11) 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 qulaydir. (15) ni integrallaymiz:

$$\int_{p_1}^{p_2} d \ln p = \frac{\Delta H_{bug'l}}{R} \int_{T_1}^{T_2} T^{-2} dT \quad (12) \quad \ln p_2 - \ln p_1 = \frac{\Delta H_{bug'l}}{R} \left[-\frac{1}{T_2} - \left(-\frac{1}{T_1}\right) \right] \quad (13)$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{bug'l} \cdot (T_2 - T_1)}{2,303RT_1 \cdot T_2} \quad (14) \quad \Delta H_{bug'l} = \frac{2,303R \cdot \lg p_2 / p_1 \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \quad (15)$$

Ushbu tenglama bo'yicha bug'lanish yoki sublimatlanish issiqligini hisoblash bo'ladi. Molyar bug'lanish issiqligini topish uchun (15) ifodani moddaning molekulyar massasiga bo'lib yuboriladi:

$$\lambda_{bug'l} = \frac{2,303R \lg p_2 / p_1 \cdot T_1 \cdot T_2}{(T_2 - T_1) \cdot M} \quad (16)$$

Klapeyron-Klauzius tenglamasini kondensirlangan sistemalardagi fazaviy o'tishlarga ham qo'llash mumkin. Suyuqlanish jarayoni uchun (3) tenglamani quyidagi ko'rinishda yozib olamiz:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T \Delta V}{\Delta H_{suyuq.}} \quad (17)$$

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

dT/dp hosilasining ishorasi suyuqlanish jarayonida hajm o'zgarishining ishorasiga bog'liq bo'ladi. Agar $V_s > V_q$ va $\Delta V > 0$ bo'lsa, $dT/dp > 0$ bo'ladi, ya'ni

suyuqlanish jarayonida suyuq fazaning hajmi qattiq fazanikidan katta bo'lsa bosim ortishi bilan suyuqlanish harorati ortadi. Agar $\Delta V < 0$ bo'lsa bosim ortishi bilan suyuqlanish harorati pasayadi. Suv, vismut va boshqa ayrim moddalargina bunday xossalarni namoyon qiladi.

Kondensirlangan fazalardagi o'zaro o'tish haroratining bosimga nisbatan kuchsiz bog'liqligini hisobga olib quyidagi
$$\frac{dT}{dp} \approx \frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{T \Delta V}{\Delta H_{suyuq.}} \quad (18)$$

tenglamani yozishimiz mumkin. Ushbu tenglamadan suyuqlanish issiqligi aniqlanadi.

SEMINAR TOPSHIRIQLARI

Avval Klapeyron-Klauzius tenglamasining aniq ifodasidan uning taqribiy ifodasini keltirib chiqaring va natijani kichik temperaturalar oraligida integrallang. Kichik temperaturalar oraligida integrallaganda fazaviy otish issiqligini doimiy son deyish mumkin va Klapeyron-Klauzius tenglamasining integral korinishini uni hisoblashga qollasa boladi.

Fazaviy otishlar issiqligini grafik yordamida ham aniqlash mumkin. Buning uchun boshlangich malumotlarni tayyorlash quyida keltirilgandek amalga oshiriladi.

Quyidagi shartlar berilgan:

T°K	60	64	66	69	71	72
P, Па	12663	17329	22394	31992	39990	44042
(1/T)·10 ²	1,666	1,563	1,516	1,450	1,408	1,389
lg P	4,1024	4,2388	4,3500	4,5050	4,6020	4,6439
lgT	1,7782	1,8069	1,8195	1,8388	1,8513	1,8573
lg1/T	-1,7782	-1,8062	-1,8195	-1,8388	-1,8513	-1,8573

Grafikni togri chizish uchun mashtab togri tanlanishi kerak. $\lg P = f(1/T)$ grafigi chiziladi va boglanishning burchak tangensidan fazaviy otish issiqligi

(buglanish issiqligi) aniqlanadi. Barcha talabalar individual shugillanadi va olingan natijalar taqqoslanadi.

MISOL VA MASALALAR YTCHISH

Yuqoridagi misol bajarilgandan keyin talabalarga individual topshiriqlar beriladi. Topshiriqlarni Kiselyova va boshqalarning masalalar toplamidan (3-nashr, 180-183 betlar) yoki Mishchenko va Ravdel tahriridagi (7-nashr, 24-jadval) malumotnomadan olish mumkin.

Fazaviy otish issiqligini hisoblash boyicha topshiriqlar bajarilgandan keyin vaqt qolsa uni masalalar ishlashga bagishlash foydalidir.

Pletenyov va Sklyarenko (X bob) masalalar toplamidagi 16-masalani doskada auditoriya yordamida ishlash maqsadga muvofiqdir.

M.H.Karapetyansning “Примеры и задачи по химической термодинамике” (4-nashr) kitobining 5-bobidagi 1, 2 va 3-masalalarni ham auditoriya yordamida ishlash bilimlarni mustahkamlashga yordam beradi.

IKKI KOMPONENTLI SISTEMALARNING HOLAT DIAGRAMMALARI

10-seminarning maqsadi: Binar suyuqlanmalar kristallanish yollarini ikki komponentli sistemalarning suyuqlanish diagrammalari yordamida aniqlash va fazalar qoidasining tatbiqlarini ko‘rish orqali nazariy materiallarni ozlashtirish.

NAZARIY QISM

Kimyoviy analiz usullari hamma vaqt ham murakkab moddalarning tarkibini aniqlashga yaroqli bo‘lavermaydi, chunki ayrim hollarda moddani toza holda ajratib bo‘lmaydi. Bu hollarda fizik-kimyoviy analiz usullaridan foydalaniladi. Fizik-kimyoviy analiz usuli 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 analiz uzluksizlik va muvofiqlik qoidalariga asoslanadi. Kurnakovning ko‘rsatishicha, uzluksizlik va muvofiqlik prinsiplari asosida holat diagrammalarining geometrik analizi o‘tkaziladi.

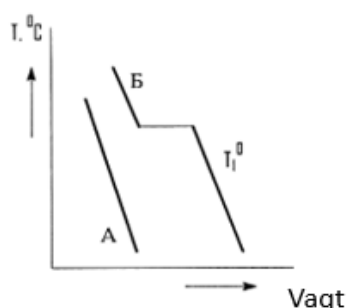
Uzluksizlik prinsipi quyidagicha ta’riflanadi: sistema holatini belgilab beruvchi parametrlarning uzluksizlik o‘zgarishida uni alohida fazalarining xossalari ham butun sistemaning xossalari ham uzluksiz o‘zgaradi, ammo yangi fazalar hosil bo‘lmaydi va mavjudlari yo‘qolmaydi. Masalan, suyuq va qattiq eritmalar tarkibining uzluksiz o‘zgarishiga eritma xossalarining uzluksiz o‘zgarishlari mos keladi (zichligi, elektr o‘tkazuvchanligi, bug‘ bosimi va boshqalar). “*Tarkib-xossa*” diagrammasidagi o‘zgarishlar sakrashlar bilan sodir bo‘lsa, ya’ni singulyar 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 holatida bo'lgan fazalarning to'plamiga holat diagrammasida ma'lum geometrik tasvir mos keladi.

Termik analiz

Fizik-kimyoviy analizning eng ko'p tarqalgan ko'rinishlaridan biri termik analizdir. U qattiq va suyuq fazalar orasidagi muvozanat haroratini aniqlashga asoslangan.

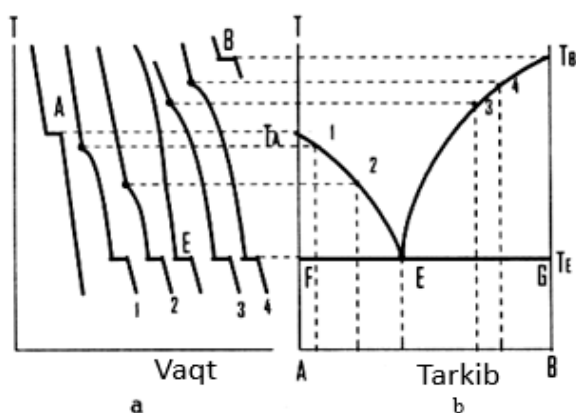
Shaffof bo'lmagan va yuqori haroratlarda suyuqlanadigan moddalardan iborat sistemalarni tekshirishda "harorat-vaqt" diagrammalaridan foydalaniladi. Ushbu diagrammalarni sovish egrilari yoki sovish diagrammalari deb ham nomlanadi.



3-rasm. Sovish diagrammasi.

Biror sistema avval qizdirilib, so'ngra sovitilganda sistemada issiqlik chiqishi bilan boruvchi hech qanday jarayon sodir bo'lmasa, sistemaning harorati bir tekis pasayib boradi (3-rasm, A).

Agar moddaning sovish vaqtida termik o'zgarishlar sodir bo'lsa, sistema ma'lum vaqt davomida sovishdan to'xtaydi (3-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 (3-rasm, B).



4-rasm. Termik analiz yordamida holat diagrammasini tuzish.

Ikki komponentli suyuq sistemadan kristallar ajralib chiqqan vaqtda murakkab xodisalar ro'y beradi va "harorat-vaqt" diagrammasi ancha murakkab ko'rinishga ega bo'ladi (4-rasm). Termik analizda termoparalar yoki termometrlardan foydalaniladi.

Sovish diagrammasidan (4-rasm, a) foydalanib, holat diagrammasi (4-rasm, b) tuziladi. Ikki komponentli sistema holat diagrammalarining asosiy turlari: evtektikaga ega bo'lgan diagrammalar, kongruent (barqaror kimyoviy birikma hosil qiluvchi) va inkongruent (beqaror kimyoviy birikma hosil qiluvchi) ravishda suyuqlanuvchi kimyoviy birikmali diagrammalar, qattiq va suyuq fazalarda chekli va cheklanmagan eruvchanlikka ega bo'lgan diagrammalar.

Gibbsning fazalar muvozanati qonunidan 2 komponentli kondensasiyalangan fazali sistemalar uchun o'zgarish bosimda $F = k - \Phi + 1$ tenglamadan $k = 2$ bo'lganda erkinlik darajasi $F = 3 - \Phi$ bo'ladi. Muvozanat holatidagi fazalar soni $\Phi = 3$ dan katta bo'lishi ($F = 0$), erkinlik darajalari soni $F = 2$ dan ko'p bo'lishi mumkin emas ($\Phi = 1$).

Ikki komponentli sistemalarning holat diagrammalarining quyidagi turlari uchraydi: -komponentlari qattiq holatda bir-birida erimaydigan, lekin suyuq holatda bir-birida cheksiz eriydigan va evtektikaga ega bo'lgan sistemalar;

-kongruent va inkongruent suyuqlanuvchi kimyoviy birikmalar tutgan sistemalar;

-komponentlari o'zaro cheksiz va chekli eriydigan qattiq eritmali sistemalar

-suyuq va qattiq holatlarda cheksiz eruvchanlikka ega bo'lgan sistemalar;

-chekli eruvchanlikka ega bo'lgan qattiq eritmali sistemalar;

-suyuq fazada chekli eruvchan sistemalar;

-murakkab holat diagrammalari.

AMALIY QISM

K.P.Mishchenko va A.A. Ravdel tahriridagi (1972 yoki 1974 yil, 6 va 7-nashrlar) malumotnomada berilgan suyuqlanish diagrammalari misolida ikki komponentli sistemalardagi kristallanish jarayonlarining ketma-ketligi aniqlanadi.

Misol (malumotnomadagi 15-rasm, 100-bet): 50% Si tutgan 1400°C dagi Al-Si qotichmaning sovuch jarayoni, yani kristallanish yo'lini korib shiqamiz:

1-bosqich: gomogen qotichma suyuq holatda boladi, erkinlik darajalari soni 2, qotichma 1060°C gasha gomogen bolib qoladi.

2-bosqish: 1060°C da qotichmadan Si kristallari ajrala bochlaydi. erkinlik darajalari soni 1 gasha kamayadi. Qotichmaning tarkibi va temperatura sovush jarayoni davomida shunday o'zgaradiki, bunda qotichmaning figurative nuqtasi likvidus shizigi boyisha evtektik nuqta tomon harakatlanadi. Ushbu bosqish 570°C da tamom boladi.

3-bosqish: 570°C da qotichma evtektik tarkibga etadi. Evtektik tarkibdan bir vaqtning ozida ikkala kristallarning aralachmasi kristallanadi. Erkinlik darajasi 0 ga teng boladi. Muvozanatga yaqin bolgan kristallanich charoutida evtektik aralachma kristallarining ajralichi doimiy temperaturada sodir boladi va uchbu temperatura suyuq faza yoqolgunsha davom etadi.

4-bosqish: evtektik qotichmaning kristallanichi tugagandan song erkinlik darajalari soni 1 ga teng boladi, avval ajralgan Si va Al kristallarning sovuchi bochlanadi.

TOPSHIRIQLAR

Ikki komponentli sistemalarning holat diagrammalarini tahlil qiling va quyidagi savollarga javob bering:

- holan diagrammalarining qanday turlarga mansubligini tushintiring;
- likvidus egrilarining ma'nosini tushintiring va diagrammada belgilang;
- solidus egrilarining ma'nosini tushintiring va diagrammada belgilang;
- evtektik nuqtaning ma'nosini tushintiring va diagrammada belgilang;
- peritektik nuqtaning ma'nosini tushintiring va diagrammada belgilang;
- evtektik va peritektik nuqtalarning o'hshash tomonlari va farqlarini sanab o'ting;
- distektik va singulyar nuqtalarning ma'nolarini ayting;
- qanday qattiq eritmalarni bilasiz ?
- quyidagi holat diagrammalarining qaysilarida bir-birida cheksiz eriydigan qattiq eritma hosil bo'ladi ?,

-holat diagrammalarining qaysilarida bir-birida chegarali eriydigan qattia eritma hosil bo‘ladi ?

-evtektik nuqtada fazalarning soni qancha va qanday fazalar mavjud ?

-eng past temperaturada suyuqlanuvchi qotishmaning tarkibi qanday bo‘ladi ?

-qaysi holat diagrammasi kongruent suyuqlanuvchi, qaysi biri inkongruent suyuqlanuvchi kimyoviy birikmalar hosil qiladi ?

-likvidus va solidus egrilaridagi nuqtalarda erkinlik darajasi nechtaga teng ?

-termik analiz uchun fazalar qoidasi qanday ?

(K.P.Mishchenko va A.A. Ravdel tahriridagi malumotnoma 1972 yoki 1974 yil, 6 va 7-nashrlar ; 5, 14 va 17-21-rasmlar):

1. $\text{AgCl} - \text{NaCl}$ (5-rasm)

2. $\text{AgCl} - \text{KCl}$ (14-rasm)

3. $\text{Al} - \text{Mg}$ (17-rasm)

4. $\text{CaCl}_2 - \text{CsCl}$ (18-rasm)

5. $\text{CuCl} - \text{KCl}$ (19-rasm)

6. $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$ (21-rasm)

Yuqorida keltirilgan diagrammalardagi aralashmalarni sovutichning 1-bosqishida qanday jarayonlar kuzatilichini va sistemaning erkinlik darajalari soni nechtaga tengligini aniqlang.

“Fazaviy muvozanatlar” bobini o‘zlashtirilganlik darajasini tekshirish uchun savollar.

1. Faza, komponent, komponentlar soni, erkinlik darajasi, mustaqil parametrlar tushunchalari.

2. Fazalar qoidasini yozing va uni turli sistemalarga tatbiq qiling.

3. Klapeyron-Klauzius tenglamasini tushuntiring.
4. Suyuqlikning to‘yingan bug‘i deb nimaga aytiladi?
5. Muvozanat holatida suyuq va qattiq fazalarni tutgan 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 $3,6 \text{ }^\circ\text{S}$ 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 analiz va termik analiz 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. Erkinlik darajasi va sistemaning variantligi tushunchalari.
30. Qattiq eritmalar. Chekli va cheksiz eruvchanlikka ega bo'lgan qattiq eritmali sistemalar.
31. Bir komponentli sistemalarda geterogen muvozanatlarni ifoda-lovchi tenglamani keltirib chiqaring.
32. Klapeyron-Klauzius tenglamasining aniq, taqribiy va integral ko'rinishlarini yozing.
33. Kongruent ravishda suyuqlanuvchi kimyoviy birikma tutgan ikki komponentli sistemalarning holat diagrammasini tushuntiring.
34. Ikki komponentli sistemalarda uchraydigan holat diagrammalarining turlarini ko'rsating.
35. Polimorf o'tishlarni tushuntiring.
36. Yelka qoidasini tushuntiring.
37. Evtetik nuqtali va evtetik nuqtaga ega bo'lmagan ikki komponentli sistemalarning holat diagrammalari.

SUYILTIRILGAN ERITMALAR QONUNLARINING QO‘LLANILISHI

11-seminar va amaliy mashg‘ulotlarning maqsadi: Suyiltirilgan eritmalar qonunlarini ozlashtirish. Ideal, cheksiz suyiltirilgan va real eritmalarining hossalari taqqoslash.

NAZARIY QISM

Eritmalarning muvozanatdagi xossalarini ularning tarkibi va komponentlarning xossalariga bog‘liqligini o‘rnatish uchun parsial molyar kattaliklardan foydalaniladi.

Eritmaning qandaydir ekstensiv termodinamik xossasini (eritmaning miqdoriga bog‘liq bo‘lgan) ko‘rib chiqamiz:

$$G_{um}, F_{um}, H_{um}, S_{um}, V_{um}, C_{r,um}, \dots$$

Erituvchi va erigan moddadan iborat 2 komponentli eritma uchun uning X_{um} ekstensiv xossasi erituvchining n_1 mollar sonidan, erigan moddaning n_2 mollar sonidan, bosim P va haroratdan 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:

$$dX_{um} = \left(\frac{\partial X_{um}}{\partial n_1} \right)_{p,T,n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial X_{um}}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_2} dn_2 \quad (1)$$

(1) tenglamadagi qavs ichidagi ifodalarni \bar{X}_i ko‘rinishida belgilab olamiz.

Unda (1) tenglama soddaroq ko‘rinishni oladi:

$$dX_{um} = \bar{X}_1 dn_1 + \bar{X}_2 dn_2 \quad (2)$$

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'lgan holda, 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:

$$\bar{X}_i = X_i^0 \quad (3)$$

Eritmaning termodinamik xossalariga (G_{um} , H_{um} , S_{um}, \dots) i -komponentning parsial molyar kattaligi mos 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:

$$\mu_i \equiv \bar{G}_i \quad (4)$$

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 $T=const$; H uchun p va $S=const$.

Muvozanatning boshqa mezonlariga ham (F , U , H , S), eritmadagi moddaning miqdori o'zgarishi bilan, yuqoridagi muloxazalarni yuritishimiz mumkin. Bunda funksiyadan komponentning mollar soni bo'yicha olingan xususiy hosilasi ham ushbu komponentning kimyoviy potentsiali deyiladi:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F_{um}}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_j}; \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U_{um}}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_j}; \quad \mu_i = \left(\frac{\partial H_{um}}{\partial n_i} \right)_{p, S, n_j} \quad (5)$$

Parsial molyar kattaliklar orasida xuddi oddiy termodinamik kattaliklar orasidagi kabi munosabatlarning saqlanib qolishi katta amaliy ahamiyatga egadir.

Masalan, $G=H-TS$ tenglamadagi Gibbs energiyasidan, p , T , va n_j lar o‘zgaras bo‘lganda, n_i bo‘yicha hosila olsak,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j} = \left(\frac{\partial H_{um}}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j} - T \left(\frac{\partial S_{um}}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j} \quad (6)$$

tenglama kelib chiqadi.

(1) va (4) tenglamalarni hisobga olsak, (6) o‘rniga quyidagicha yozishimiz mumkin:

$$\mu_i = \bar{H}_i - T \bar{S}_i \quad (7)$$

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 kattaliklar yordamida eritmalarga kimyoviy termodinamikaning barcha matematik apparatini qo‘llash mumkin. Bu esa, eritmalarning xohlagan muvozanat xossalarini termodinamik tenglamalar yordamida ifodalashga imkon 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 (2) 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:

$$X_{um} = \bar{X}_1 n_1 + \bar{X}_2 n_2 \quad (8)$$

(8) tenglamada integrallash doimiysi nolga teng, chunki $n_1 = 0$ va $n_2 = 0$ bo‘lganda, $X_{um} = 0$ bo‘ladi.

Endi (8) tenglamani n_1 , n_2 , \bar{X}_1 , \bar{X}_2 lar o'zgaruvchan kattaliklar deb, differensiallaymiz:

$$dX_{um} = \left(\bar{X}_1 dn_1 + \bar{X}_2 dn_2 \right) + \left(n_1 d\bar{X}_1 + n_2 d\bar{X}_2 \right) \quad (9)$$

(1) va (9) tenglamalarni solishtirsak,

$$n_1 d\bar{X}_1 + n_2 d\bar{X}_2 = 0 \quad (10)$$

ekanligi kelib chiqadi.

(8) va (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:

$$X = x_1 \bar{X}_1 + x_2 \bar{X}_2 \quad (11)$$

$$x_1 d\bar{X}_1 + x_2 d\bar{X}_2 = 0 \quad (12)$$

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:

$$X = \sum_i x_i \bar{X}_i; \quad \sum_i x_i d\bar{X}_i = 0 \quad (13)$$

(11), (12) va (13) munosabatlar Gibbs-Dyugem tenglamalari deyiladi va termodinamikaning fundamental tenglamalari qatoriga kiradi. Ularning yordamida ideal eritmalar qonunlarini asoslab berish mumkin (Raul va Genri).

(12) tenglamadan bir komponentning parsial molyar kattaligini bilgan holda, 2-komponentnikini hisoblash mumkin:

$$d\bar{X}_2 = -\frac{x_1}{x_2} d\bar{X}_1; \quad \bar{X}_2'' = \bar{X}_2' - \int_{\bar{X}_1'}^{\bar{X}_1''} \frac{x_1}{x_2} d\bar{X}_1 \quad (14)$$

Parsial molyar kattalik sifatida kimyoviy potensial μ_i (u, o‘z navbatida, Gibbsning parsial molyar energiyasiga ayniy edi: (4) tenglamaga qarang) olingan Gibbs-Dyugem tenglamasi ayniqsa katta ahamiyat qozonadi:

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad (15)$$

(15) tenglama (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:

$$X_{ad} = x_1 X_1^0 + x_2 X_2^0 \quad (16)$$

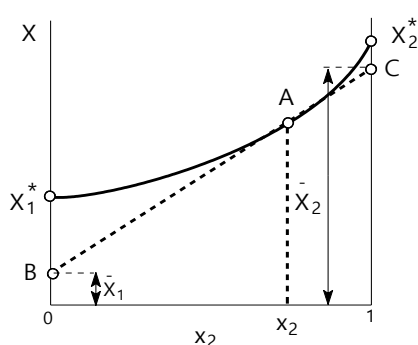
bu yerda: X_1^0 – 1 mol erituvchining xossasi; X_2^0 – 1 mol erigan moddaning xossasi. $x_1 = 1 - x_2$ ni (16) ga qo‘ysak,

$$X_{ad} = X_1^0 + (X_2^0 - X_1^0)x_2 \quad (17)$$

(17) tenglamadan ko‘rinib turibdiki, X_{ad} ning x_2 dan bog‘liqligi to‘g‘ri chiziqli, chunki X_1^0 va $(X_2^0 - X_1^0)$ o‘zgarimas kattaliklardir. (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.

(11) va (16) tenglamalardan

$$\Delta X = x_1 \Delta \bar{X}_1 + x_2 \Delta \bar{X}_2 \quad (18)$$



5-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 kattalik-lari: B

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 $X =$

va C nuqtalarda X_1^* va X_2^* –toza hol-dagi $f(x_2)$ bog‘liqlik tuziladi (5-rasm).
komponentlarning ekstensiv xossalari. So‘ngra biror berilgan A tarkibda egriga urinma o‘tkaziladi.

Ushbu urinmaning ordinata o‘qlari bilan kesishgan B va C nuqtalari ($x_1 = 1$ va $x_2 = 1$ da) \bar{X}_1 va \bar{X}_2 parsial molyar kattaliklarning qiymatlarini beradi.

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 xossalariga bog‘liqligini o‘rganishdan iboratdir. Ushbu nazariya umumiy holda eritmalarning molekulyar strukturasi va komponentlar orasidagi molekulyar ta’sirlarning tabiatiga bog‘liq emas. Termodinamik nuqtai nazardan eritmalar ideal, cheksiz suyultirilgan 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‘zgarmasa, entropiyaning o‘zgarishi esa ideal gazlarni aralashtirgandagi entropiyaning o‘zgarishiga teng bo‘lsa, bunday eritmalar ideal deyiladi:

$$\Delta H = 0 \quad \Delta V = 0; \quad \Delta S = \Delta S_{id} \quad (19)$$

Ideal eritmalarning termodinamik xossalari parsial molyar kattaliklar orqali ifodalanadi. 1 mol eritma uchun:

$$\Delta H = x_1 \Delta \bar{H}_1 + x_2 \Delta \bar{H}_2 \quad (20)$$

$$\Delta V = x_1 \Delta \bar{V}_1 + x_2 \Delta \bar{V}_2 \quad (21)$$

$$\Delta S_{id} = x_1 \Delta \bar{S}_{id,1} + x_2 \Delta \bar{S}_{id,2} \quad (22)$$

1 mol ideal eritma hosil bo‘lishidagi entropiyaning o‘zgarishi

$$\Delta S_{id} = -x_1 R \ln x_1 - x_2 R \ln x_2 \quad (23)$$

(19-23) tenglamalardan:

$$\Delta \bar{H}_1 = 0; \quad \Delta \bar{V}_1 = 0; \quad \Delta \bar{S}_{id.1} = -R \ln x_1 \quad (24)$$

$$\Delta \bar{H}_2 = 0; \quad \Delta \bar{V}_2 = 0; \quad \Delta \bar{S}_{id.2} = -R \ln x_2 \quad (25)$$

Ideal eritmada har xil molekullarning o‘zaro ta’sir energiyasi bir xil molekullarning o‘zaro ta’sir energiyasiga va hamma molekullarning hajmi bir-biriga 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 aralashtirgandagi entropiya o‘zgarishi ideal gazlarning aralashish entropiyasidan farq qilmaydi. Buning natijasida 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 xildir.

Ideal eritmalarning xossalariga yaqin bo‘lgan eritmalar haqiqatan ham mavjud. 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

$$\Delta \mu_i = \Delta \bar{H}_i - T \Delta \bar{S}_i \quad (26)$$

deb yozishimiz mumkin.

Ideal eritma uchun (22) va (23) tenglamalarga muvofiq (24) tenglamadan

$$d\mu_1 = RT d \ln x_1 = RT \frac{dx_1}{x_1}; \quad \mu_1 = \mu_1^* + RT \ln x_1; \quad (27)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{p,T} = \frac{RT}{x_1} \quad (28)$$

$$d\mu_2 = RT d \ln x_2 = RT \frac{dx_2}{x_2} ; \quad \mu_2 = \mu_2^* + RT \ln x_2 ; \quad (29)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right)_{p,T} = \frac{RT}{x_2} \quad (30)$$

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. Gassimon moddaning ideal eritmada erish issiqligi kondensasiyalanish issiqligiga yoki bug'lanish issiqligining manfiy qiymatiga teng bo'ladi.

Cheksiz suyultirilgan eritmalar. Erigan moddaning konsentrasiyasi 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 eritmalarini real (noideal) eritmalar deyiladi. Real eritmalarining muvozanat xossalarini Lyuis taklif qilgan aktivlik usulida aniqlanadi (ushbu usul haqida keyinroq to'xtab o'tamiz). Real eritmalar ichida atermal va regulyar eritmalar alohida ajratiladi. Hosil bo'lish issiqligi nolga teng bo'lgan real eritmalar atermal eritmalar deyiladi, ya'ni:

$$\Delta H_{aralashish} = 0; \quad \Delta V_{aralashish} = 0; \quad \Delta S_{aralashish} \neq \Delta S_{id}.$$

Bu ideal eritmalariga xosdir, shuning uchun bunday eritmalariga energetik xossalari nuqtai nazaridan ideal eritmalardek qarash mumkin. Ammo ular molekulalarining o'lchamlari katta farq qiluvchi komponentlardan iborat va shu sababli, molekulyar hajmlari bilan kuchli farqlanadi. Ushbu sinfga ba'zi polimerlarning monomerlardagi

(gidratlangan) eritmaları mansubdir. Bunday polimerdagi bitta zvenoning monomer bilan ta'sirlashish energiyasi ikkita monomer molekularining ta'sirlashish energiyalariga yaqindir. 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 misol tariqasida tabiiy kauchuk–benzol, polistirol–n-propilasetat, poliizobutilen–benzol sistemalarini keltiri-shimiz mumkin.

Agar noideallik asosan aralashish issiqligi bilan bog'liq bo'lsa, bunday eritma regulyar deyiladi: $\Delta H_{\text{aralashish}} \neq 0$; $\Delta V_{\text{aralashish}} = 0$; $\Delta S_{\text{aralashish}} = \Delta S_{\text{id}}$. Regulyar eritmalar sinfi unchalik keng emas, degan fikr bor edi, bu xulosa umumiy tushunchalardan ham kelib chiqadi: molekularning 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 mumkin emas, deb o'ylangan. Ammo tajribalar sezilarli $\Delta H \neq 0$ qiymatlarda va yuqori haroratlarda $\Delta S_{\text{id}} \approx \Delta S_{\text{real}}$ ekanligini ko'rsatmoqda. Gildebrand eritmaning hosil bo'lishida $\Delta H \neq 0$ va $\Delta S = \Delta S_{\text{id}}$ 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: $\Delta V_{\text{aralashish}} = \Delta V_{\text{id}}$.

MISOL VA MASALALAR YECHISH

Misol va masalalar yechish orqali eritmalar mavzusi mustahkamlanadi.

SEMINAR TOPSHIRIQLARI

Eritmalar qonunlarining ifodalariga kiruvchi o'zgaruvchan kattaliklar va konstantalarga eng asosiy faktorlar – komponentlarning tabiati, temperatura va konsentratsiyalarning ta'sirini tahlil qiling. Bunda ideal, cheksiz suyiltirilgan va real eritmalarining o'ziga hos tomonlarini o'zaro solishtiring.

Topshiriqlar jadval ko'inishida beriladi. Jadvalning qatorlarida eritmani yoki uning komponentini tavsiflovchi ayrim kattaliklar keltirilgan, ustunlarda esa

keltirilgan kattaliklarga ta'sir etuvchi faktorlar ko'rsatilgan bo'lib, ulaning ta'sirini tahlil qilish talab qilinadi. Tahlil natijalarini quyida ko'rsatilgandek ifodalash zarur.

JADVAL

ERITMALAR mavzusidan nazorat ishi. Talaba _____

Tahlil qilinayotgan qonun	Eritmalarning turlari	1*	2*	3*	4*
Genri qonunining konstantasi	Ideal eritma				
	ChSE				
	Real eritma				
Taqsimlanish koeffitsienti	Ideal eritma				
	ChSE				
	Real eritma				
Ebullioskopik doimiy	Ideal eritma				
	ChSE				
	Real eritma				
Krioskopik doimiy	Ideal eritma				
	ChSE				
	Real eritma				
Osmotik bosim	Ideal eritma				
	ChSE				
	Real eritma				
Suyuqliklarda ideal eruvchanlik	Gazlar				
	Suyuqliklar				
	Kristall jismlar				

*Ustunlardagi raqamlar:

- 1 – erituvchi tabiatining ta'siri; 2 – erigan modda tabiatining ta'siri;
 3 – temperaturaning ta'siri; 4 - konsentratsiyaning ta'siri.

Jadvalning har bir katagi savol bo'lib, javoblar bir nechtaga gradatsiyalangan:

- ko'rib chiqilayotgan kattalik ta'sir qilayotgan factor qiymatining ortishi bilan ortsa – “ORTADI” deb yoziladi;
- agar uning pasayishi kuzatilsa – “KAMAYADI” deb javob beriladi;
- agar sifat jihatdan ifodalanuvchi boq'lanish bo'lsa – “BOG'LANISH” deyiladi;
- agar ushbu kattalik ushbu faktordan bog'liq bo'lmasa – “YO'Q” deb yoziladi;
- agar ushbu kattalik bilan ushbu factor orasida MANTIQUIY bog'liqlik bo'lmasa – CHIZIQCHA “-” bilan belgilanadi.

Temperatura va konsentratsiyalarning o'zgarishini kichik va musbat deb olinadi. Ebullioskopik doimiyni tahlil qilishda eritilgan modda uchmaydigan deb olinadi.

Jadvalning har bir qismida faktorlar ta'sirini tahlil qilishni sistematik ravishda qatorlar joylashishi tartibida o'tkazish tavsiya qilinadi.

Jadvaldagi savollarga javoblaringizni asoslab, izohlarini keltiring. Masalan:

-eritma ideal bo'lgan hol uchun Genri qonunining konstantasiga (GQKI) konsentratsiyaning ta'siri "YO'Q" (GQKI-4) deb yoziladi, chunki $p_2^o \neq f(N)$ bo'lgani uchun $K_2 \neq f(N)$;

- eritma ideal bo'lgan hol uchun

- eritma ideal bo'lgan hol uchun GQKI ning qiymati temperaturaning ta'sirida "KAMAYADI" (GQKI-3) deb yoziladi, chunki $dp_2^o/dT > 0$ bo'lgani uchun $dK_2/dT < 0$;

- cheksiz suyiltirilgan eritma (ChSE) uchun GQKChSE ning qiymati temperaturaning ta'sirida "KAMAYADI" (GQKChSE-3) deb yoziladi, chunki gazning erish jarayoni ekzotermikdir;

- cheksiz suyiltirilgan eritma (ChSE) uchun GQKChSE ga konsentratsiyaning ta'siri "YO'Q" (GQKChSE -4) deb yoziladi, chunki eritma cheksiz suyiltirilgan bo'lgani uchun eritish jarayonida yoki gaz fazasiga o'tishda faqat erituvchi molekulalari yoki gaz molekulalari o'zaro ta'sirlashadi;

- real eritmada GQKR bilan konsentratsiya orasida bog'lanish mavjud, chunki real eritmada $K_2 = a_2/p_2$, bu erda $a_2 = f(N_2)$.

Boshqa qonunlar ham shu kabi muhokama qilinadi.

REAL ERITMALARNI TERMODINAMIK IFODALASH USULLARI

12-seminar va amaliy mashg'ulotlarning maqsadi: Aktivlik, aktivlik koeffisienti va uchuvchanlik, uchuvchanlik koeffisienti tushunchalarini mustahkamlash.

NAZARIY QISM

Noideal eritmalarda ideal eritmalar qonunlaridan chetlanish aktivlik yordamida aniqlanadi (Lyuis usuli).

Ideal eritmadagi i -komponent kimyoviy potensialining ushbu komponentning eritmadagi x_i molyar qismiga bog'liqligi

$$d\mu_i = RTd \ln x_i \quad (1)$$

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i \quad (2)$$

$$\mu_{i,2} = \mu_{i,1} + RT \ln \frac{x_{i,2}}{x_{i,1}} \quad (3)$$

bu yerda μ_i^* – i -komponentning ($x_i = 1$) kimyoviy potensialini, u harorat, bosim va modda tabiatidan bog'liq; $\mu_{i,1}$ va $\mu_{i,2}$ – μ_i ning 1 va 2-holatlardagi qiymatlari.

Noideal eritmada i -komponentning kimyoviy potensialini hisoblash uchun (1)–(3) tenglamalarda konsentrasiya (molyar qism) o'rniga i -komponentning aktivligi qo'yiladi:

$$d\mu_i = RTd \ln a_i \quad (4)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (5)$$

$$\mu_{i,2} = \mu_{i,1} + RT \ln \frac{a_{i,1}}{a_{i,2}} \quad (6)$$

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 eritmadagi komponent kimyoviy potensialining ifodasiga qo'yib, noideal eritmadagi i -komponent kimyoviy potensialining haqiqiy qiymatini olishga imkon beruvchi kattalikka aytiladi.

Aktivlik koeffitsiyenti eritmadagi komponent aktivligini uning konsentrasiyasiga 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, molyal yoki molyar konsentrasiyalari; 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 lar 1 ga teng deb qabul qilinadi. Ikkita cheksiz eruvchi suyuqliklarning eritmaları uchun standart holat sifatida toza erituvchi tanlanadibu yerda:

$$x_1 \rightarrow 1 \text{ da: } a_{x_1} \rightarrow 1, \quad \gamma_{x_1} \rightarrow 1; \quad x_2 \rightarrow 1 \text{ da: } a_{x_2} \rightarrow 1, \quad \gamma_{x_2} \rightarrow 1.$$

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:

$$d\mu = RTd \ln f; \quad \mu = \mu^* + RT \ln f \quad (7)$$

bu yerda μ^* – integrallash doimiysi. Shunday qilib, uchuvchanlik deb, ideal gaz uchun kimyoviy potensialning ifodasiga qo'yib, real gaz uchun kimyoviy potensialning qiymatini aniqlaydigan kattalikka aytiladi:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \bar{f} \quad (8)$$

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 sistemasida $f^0 = p^0 = 0,1013$ МПа; 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

$$\mu_2 - \mu_1 = \Delta\mu = RT \ln(f_2 / f_1) = RT \ln(\bar{f}_2 / \bar{f}_1) \quad (9)$$

Fugitivlikning real gazning bosimiga nisbati fugitivlik koeffitsiyenti deyiladi:

$$\gamma = \frac{f}{p} \quad (10)$$

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 potentsiali bilan bog‘liq: muvozanatdagi fazalarda kimyoviy potentsiallarning tengligidan komponentlarning uchuvchanligi tengligi ham kelib chiqadi. Quyidagi

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln f_i \quad (11)$$

tenglamani differensiallab, olingan natijani Gibbs-Dyugemning $\sum n_i d\mu_i = 0$ tenglamasiga qo‘ysak, p va $T = const$ da komponentlarning parsial uchuvchanliklarining eritma tarkibiga bog‘liqligini topamiz:

$$\sum n_i d\mu_i = RT \sum n_i d \ln f_i = 0 \quad (12)$$

bundan binar eritma uchun

$$n_1 d \ln f_1 + n_2 d \ln f_2 = 0 \quad (13)$$

yoki

$$d \ln f_1 = -\frac{n_2}{n_1} d \ln f_2 = -\frac{x_2}{x_1} d \ln f_2 \quad (14)$$

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

$$d \ln p_1 = -\frac{x_2}{x_1} d \ln p_2 \quad (15)$$

(14) va (15) tenglamalar Gibbs-Dyugem tenglamalarining variantlaridan bo‘lib, eritmalarning termodinamik nazariyasida katta ahamiyatga ega.

(15) tenglamani ko‘pincha Dyugem-Margulis tenglamasi deyiladi.

Shuni ta’kidlamoq lozimki, parsial bosim o‘rniga fugitivlikni yuqori bosimlarda qo‘llashga to‘g‘ri keladi, shundagina ideal gazlardan chetlanishlar sezilarli bo‘ladi. Turli gazlar uchun ushbu chetlanishlar turli bosimlarda kuzatiladi, lekin odatda $5-10 \text{ MPa}$ ($50-100 \text{ atm}$) atrofida bo‘ladi. Kichik bosimlarda ($0,5-1,0 \text{ MPa}$) parsial fugitivlik parsial bosimga deyarli teng bo‘ladi.

(4) va (5) tenglamalarga muvofiq eritma komponentlarining kimyoviy potentsiali ularning aktivliklari bilan quyidagicha bog‘langan:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln a_1; \quad d\mu_1 = RT d \ln a_1; \quad \mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2; \quad d\mu_2 = RT d \ln a_2$$

bu yerda: μ_1^0 va μ_2^0 – standart kimyoviy potentsiallar.

Eritma komponentlarining kimyoviy potentsialini hisoblaganda, komponentlarning o‘zaro eruvchanligiga qarab, standart holatlar tanlanadi:

–cheksiz eruvchan komponentlar uchun toza komponentlar olinadi:

$a_1 = 1; a_2 = 1$ va yuqoridagi tenglamalardan $\mu_1 = \mu_1^{0I}; \mu_2 = \mu_2^{0II}$, indeks (I) birinchi standart holat deganidir;

–o‘zaro chekli eriydigan eritmalarda erituvchi uchun 1-standard holat olinadi (toza erituvchi); erigan modda uchun, ushbu moddaning konsentrasiyasi 1 ga teng bo‘lgan gipotetik eritma olinadi (cheksiz suyultirilgan eritma), bu 2-standard holat deyiladi: $a_2 = c = 1; \mu_2 = \mu_2^{0II}$.

Quyida ushbu usullar haqida batafsil ma’lumot berilgan.

Eritma komponentlarining aktivligi va aktivlik koeffitsiyentlarini aniqlash

Uchuvchan erigan moddaning aktivligini uning parsial bug‘i bosimi orqali 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 nomerini 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,

$$d \ln a_2 = -\frac{x_1}{x_2} d \ln a_1 \quad (16)$$

hosil bo‘ladi. (16) ni integrallasak,

$$\ln a_2 = \ln a_2^1 + \int_{a_1^1}^{a_1} \frac{x_1}{x_2} d(-\ln a_1) \quad (17)$$

(17) integral grafik usulida aniqlanadi.

Komponentning eritma ustidagi to‘yingan bug‘ bosimi.

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 dissosiasiya tufayli manzara qorong‘ilashib ketar edi. Raul esa bu maqsad uchun organik moddalarning eritmalarini oldi. Raul eritmalarining to‘yingan bug‘ bosimini o‘lchash uchun Torrichelli naylaridan foydalandi. Bu nayga avval toza erituvchi kiritib, uning to‘yingan bug‘ bosimi (p_1^0)

ni, so'ngra ma'lum konsentrsiyali eritma kiritib, uning to'yingan bug' bosimi (p_1) ni o'lchadi.

Raulning suyultirilgan eritmalar bilan qilgan tajribalarida p_1 hamma vaqt p_1^0 dan kichik bo'ldi.

1887 yilda Raul 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

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = x_2 \quad (18)$$

Raul qonuni yuqorida yozilgan shaklda uchuvchan bo'lmagan (yoki ayni haroratda bug' bosimi toza erituvchining bug' bosimiga qaraganda juda kichik bo'lgan) moddalarning suyultirilgan eritmalarigagina tatbiq etilishi mumkin, chunki, eritma konsentrsiyasi kichik bo'lgandagina Raul qonuni tajribaga muvofiq keladi.

(18) formuladan Raul qonunining boshqa ko'rinishini chiqarish mumkin:

$$p_1^0 - p_1 = p_1^0 x_2; \quad p_1 = p_1^0 - p_1^0 x_2; \quad p_1 = p_1^0 (1 - x_2) \quad \text{va} \quad 1 - x_2 = x_1 \quad \text{bo'lgani uchun:}$$

$$p_1 = p_1^0 x_1 \quad (19)$$

bu yerda x_1 erituvchining molyar qismi.

(19) tenglama quyidagicha ta'riflanadi:

–erituvchining eritma ustidagi parsial bug' bosimi erituvchi molyar qismi bilan toza erituvchi bug' bosimi orasidagi ko'paytmaga teng.

Ideal eritmalar. (19) tenglamani quyidagicha keltirib chiqarish mumkin:

$$d\mu_i = RT d \ln p_i \quad (20)$$

tenglamaga komponentlarning kimyoviy potentsiallari ifodalarini qo‘ysak, (ideal eritma uchun):

$$d\mu_1 = RTd \ln x_1; \quad d\mu_2 = RTd \ln x_2 \quad (21)$$

quyidagini olamiz:

$$d \ln p_i = d \ln x_i \quad (22)$$

(22) tenglamani p_i^0 dan p_i gacha $x_i = 1$ dan x_i gacha integrallasak:

$$\ln \frac{p_i}{p_i^0} = \ln x_i \quad (23)$$

Bundan:

$$p_1 = p_1^0 x_1; \quad p_2 = p_2^0 x_2 \quad (24)$$

bu yerda: p_1^0 – suyuq erituvchi ustidagi bug‘ bosimi; p_2^0 – suyuq, toza erigan modda ustidagi bug‘ bosimi. Ko‘rinib turibdiki, (24) va (19) tenglamalar ayniydir. Ular Raul qonuni yoki Raul tenglamalari deyiladi.

Cheksiz suyultirilgan eritmalar. Cheksiz suyultirilgan eritmada Raul tenglamasini erituvchiga qo‘llasa bo‘ladi. Ushbu tenglamadan uchmaydigan erigan moddaning M_2 molekulyar massasini aniqlash mumkin, buning uchun erituvchining suyultirilgan eritma ustidagi bug‘ bosimi ma’lum bo‘lishi kerak.

(24) dagi $p_1 = p_1^0 x_1$ tenglamani quyidagicha o‘zgartiramiz:

$$p_1 / p_1^0 = x_1; \quad (1 - p_1) / p_1^0 = 1 - x_1 \quad (25)$$

Bundan: $\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = 1 - x_1$ yoki $\frac{\Delta p_1}{p_1^0} = x_2 \quad (26)$

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 $n_2 \rightarrow 0$)

hisobga olib, (26) dan erigan moddaning molekulyar massasini aniqlaydigan ifodani keltirib chiqaramiz:

$$M_2 = M_1 \frac{g_2}{g_1} \cdot \frac{1}{(\Delta p_1 / p_1^0)} \quad (27)$$

bu yerda M_1 – erituvchining molekulyar massasi; g_1 – erituvchining massasi; g_2 – erigan moddaning massasi. Cheksiz suyultirilgan eritmada erigan modda uchun Raul qonunini qo‘llash mumkin emas.

Cheksiz sulitirilgan eritma deb, erigan moddaning konsentrasiyasi cheksiz kichik bo‘lgan eritmaga aytiladi: xohlagan noideal cheksiz suyultirilgan eritmada erituvchi ideal eritmalar qonunlariga bo‘ysunadi, erigan modda esa bo‘ysunmaydi. Shuning uchun cheksiz sulyutirilgan eritmalarda, ideal eritmalar uchun adolatli 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 $d\mu_2$ larning qiymatlarini

qo‘ysak: $x_1 RT d \ln x_1 + x_2 RT d \ln p_2 = 0$ va

$$d \ln p_2 = -\frac{x_1}{x_2} d \ln x_1 \quad (28)$$

tenglamani olamiz.

$x_1 = 1 - x_2$ va $dx_1 = -dx_2$ ekanligini hisobga olib, (28) tenglamaning o‘ng tomonini o‘zgartiramiz:

$$-\frac{x_1}{x_2} d \ln x_1 = -\frac{x_1}{x_2} \frac{dx_1}{x_1} = \frac{dx_1}{x_2} = -\frac{d(1-x_2)}{x_2} = \frac{dx_2}{x_2} = d \ln x_2 \text{ va quyidagi}$$

$$d \ln p_2 = d \ln x_2 \quad (29)$$

tenglamani olamiz. (29) ni integrallasak,

$$\ln p_2 = \ln x_2 + \ln K_2 \quad (30)$$

kelib chiqadi, bu yerda $\ln K_2$ – integrallash doimiysi. (30) dan:

$$p_2 = K_2 x_2 \quad (31)$$

(31) ifodani 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 ekstrapolyasiya qilish asosida aniqlanadi:

$$K_2 = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \left| \frac{p_2}{x_2} \right| \quad (32)$$

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):

$$K_2 = p_2^0; \quad p_2 = p_2^0 x_2 \quad (33)$$

(24) va (33) tenglamalar ideal eritmalarining parsial bosimlarining kichik bosimlardagi xossalarini ifodalaydi (katta to‘yingan bug‘ bosimlarida 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_i^0 bilan ifodalash kerak va Raul qonuni (24) quyidagi ko‘rinishga o‘tadi: $f_1 = f_1^0 x_1 = f_1^0 (1 - x_2)$. (24) va (33) 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 $K \neq f_2^0$).

SEMINAR TOPSHIRIQLARI

Real eritmalarini termodinamik ifodalash usullari hamda gaz fazasini ifodalashga aniqlik kiritish uslublari bilan tanishamiz.

Avvalambor ideal eritmalarining asosiy qonunlarini va ideal eritmalar hosil bo‘layotganda Gibbs energiyasining va entropiyaning o‘zgarishini ifodalovchi

tenglamalarni noideal eritmalar va ular bilan muvozanatdagi noideal to‘yingan bug‘ hollariga tatbiq qilish masalalari talabalar oldiga qo‘yiladi.

1. Jadvalda berilgan ideal eritma qonunlari va tenglamalarini quyidagi uch hol uchun yozing:

-eritma va u bilan muvozanatdagi bug‘ ideal;

-eritma ideal, uning to‘yingan bug‘i real gaz;

-eritma va u bilan muvozanatdagi gaz noideal.

2. Eritmalarni termodinamik tafsirlash uchun zarur bo‘lgan kattaliklar aktivlik va uchuvchanlik koeffitsientlarini hisoblash usullari bilan amaliy tanishuv.

Real eritmalar komponentlarining aktivligi va aktivlik koeffitsienti mavzusida тЫРИГ tushunchalar qaytariladi, komponentning standart holati tushunchasi va uning nima uchun zarurligi eslatib o‘tiladi. Dostkada komponentlarning aktivligi va aktivlik koeffitsientlarini hisoblash tenglamalari yoziladi:

Ideal eritma uchun: $p_i = p_i^o N_i$

Real eritma uchun: $p_i = p_i^o N_i \gamma_i$

Bundan: $a_i = p_{um} N_i / p_i^o$; $\gamma_i = p_i / p_i^o N_i = p_{um} N_i / p_i^o N_i$

deb yozishimiz mumkin.

Aktivlikni hisoblashga misollar.

3. Moddalarning uchuvchanligi (fugitivligi) tushunchasi qaytariladi:

$$f = p^2(M/d_v RT)$$

va misollar tahlil qilinadi.

MISOL VA MASALALAR YECHISH

Fugitivlikni hisoblashga misol.

Suv M = 18,02

°C	°K	P _{at}	Bug‘ hajmi g/l	Real hajm l/m	Ideal hajm l/m
----	----	-----------------	-------------------	------------------	-------------------

100,0 373,2 1,000 1677 30,2 30,6

Bug‘ning zichligi (g/l) 0,597

$$f_{\text{H}_2\text{O}} = (1,000)^2(18,02/0,597 \cdot 0,082 \cdot 373,2) = 0,998$$

Yana bir temperatura uchun ma‘lumotlarni keltirish foydali bo‘ladi.

130 403,2 2,666 667,1 12,01 12,40

Bug‘ning zichligi (g/l) 0,689

Hisoblash natijasi ikki hil bosim uchun fugitivlik deyarli o‘zgarmas ekanligini ko‘rsatadi.

TOPSHIRIQLAR

Jadval

Ustunlarda ko‘rsatilgan uch hol uchun eritmalarining qonunlari va tenglamalarini yozing.

Ideal eritma; Bug‘ - ideal gaz	Ideal eritma; Bug‘ – real gaz	Real eritma; Bug‘ – real gaz
Raul qonuni		
Genri qonuni		
Taqsimlanish qonuni		
Ebullioskopik qonun		
Krioskopik qonun		
Osmotik qonun		
Eritma komponentining gaz fazadagi kimyoviy potentsiali		
Eritma komponentining suyuq fazadagi kimyoviy potentsiali		

Ideal eritma; Bug‘ - ideal gaz	Ideal eritma; Bug‘ – real gaz	Real eritma; Bug‘ – real gaz
1 mol eritma hosil bo‘layotganda Gibbs energiyasining o‘zgarishi		
Umumiy holda eritma hosil bo‘lishida Gibbs energiyasining o‘zgarishi		
1 mol eritma hosil bo‘layotganda entropiyaning o‘zgarishi		
Umumiy holda eritma hosil bo‘lishida entropiyaning o‘zgarishi		

**“Eritmalar termodinamikasi” bobini o‘zlashtirilganlik darajasini tekshirish
uchun savollar**

1. Eritmalar qanday sinflarga bo‘linadi?
2. Eritma konsentrasiyasini ifodalash usullari.
3. Eritmalar hosil bo‘lishi fizik-kimyoviy nuqtai nazardan qanday tushuntiriladi?
4. Termodinamik jihatdan eritmalarning sinflanishi.
5. Eritmaning ekstensiv termodinamik xossasini tushuntiring.
6. Parsial molyar kattalik nima?
7. Parsial molyar kattaliklar qanday usullarda hisoblanadi?
8. Gibbs-Dyugem tenglamalarini tushuntiring.
9. Dyugem-Margulis tenglamasi qanday sistemalarga qo‘llaniladi?
10. Lyuis usulini tushuntiring.
11. Uchuvchanlik va uchuvchanlik koeffitsiyenti tushunchalari.
12. Aktivlik va aktivlik koeffitsiyentlari qanday usullarda aniqlanadi?
13. Raul qonuni va undan chetlanishlarning sabablarini tushuntiring.
14. Genri qonuni va u qanday sistemalarga qo‘llaniladi?
15. Ebulioskopik konstantaning ma‘nosi nima?
16. Krioskopik konstantaning ma‘nosini tushuntiring.
17. Diffuziya va osmos jarayonlarini tushuntiring.

18. Osmotik bosim qonunlarini asoslab bering.
19. Qattiq moddalarning uchuvchanligini tushuntiruvchi Shreder tenglamasini yozing.
20. Ekstraksiya va taqsimlanish koeffitsiyenti.
21. Gibbs-Konovalov qonunlarini tushuntiring.
22. Vrevskiy qonunlarini izohlang.
23. Uchuvchan moddaning suyuq uchuvchan erituvchidagi suyultirilgan eritmasi mavjud. Eritma moddaning to'yingan bug' bosimi uning eritmadagi konsentratsiyasi funksiyasi sifatida qaysi qonun bo'yicha o'zgaradi?
24. 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.
25. Individual moddalarning molyar entropiyasi, entalpiyasi va Gibbs energiyasi va ideal binar eritmadagi ushbu komponentlarning mos parsial molyar kattaliklari o'zaro qanday munosabatda?
26. Shakarni suvda o'zgaras harorat va bosimda eritilganda sistemaning Gibbs energiyasi qanday o'zgaradi?
27. Uchuvchan erituvchi, uchmaydigan moddaning suyultirilgan eritmasi va uchuvchan moddaning ushbu konsentratsiyadagi suyultirilgan eritmasi mavjud. Ushbu sistemalarning qaysi biri yuqoriroq qaynash haroratiga ega bo'ladi va nima uchun?
28. Gazlarning suyuqliklarda eruvchanligi haroratga qanday bog'liq? Javobingizni izohlang.
29. Parsial molyar kattalikni umumiy ko'rinishining matematik ifodasini keltiring, bunda quyidagi belgilashlardan foydalaning: L – eritmaning ekstensiv xossasi; \bar{L} – intensiv xossasi; n_i – ushbu komponentning eritmadagi *mollari*.
30. Binar eritma komponentlari aktivlik koeffitsiyentlari orasida Gibbs-Dyugem qonuni bo'yicha qanday bog'lanish bor?
31. Eritma komponentining parsial molyar energiyasi deb nimaga aytiladi?

32.Katta bo'lmagan bosimlarda gazning uchuvchanligi qanday taxminiy tenglama bilan ifodalanishi mumkin?

33.Eritma komponentining parsial molyar hajmi qanday qiymatlarni qabul qilishi mumkin (musbat, manfiy yoki nolga teng)?

ELEKTROLIT ERITMALAR NAZARIYALARI

13-seminar maqsadi: Elektrolitik dissosilanish nazariyalarini hamda elektrolit eritmalarining termodinamik va elektrostatik nazariyalarni mustahkamlash.

NAZARIY QISM

Suyultirilgan eritmalarining barcha umumiy xossalari, ya'ni kolligativ 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 eritmalarini uchun adolatli bo'lib chiqdi. Ammo tuzlar, kislotalar va ishqorlarni suvdagi eritmalarining 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 mavjudligidan darak beradi. Eritmalari elektr tokini o'tkazuvchi bunday moddalar elektrolitlar deb ataladi. Elektrolitlarning xossalari elektrolitik dissosilanish nazariyasining asoschisi Arrenius (1887) tomonidan ko'rib chiqilgan va umumlashtirilgan.

Erituvchining qutbli molekullari bilan erigan modda zarrachalari orasidagi ta'sir natijasida elektrolitik dissosilanish 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 $N-Cl$ 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 imkoniyat yaratadi. Gidratlanish jarayoni kuchli ekzotermik bo'lib, entalpiyaning 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'liqdir. 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:

$$i = \frac{P_{taj.}}{P_{naz.}} = \frac{\Delta T_{taj.}}{\Delta T_{naz.}} = \frac{\Delta T_{muz.taj.}}{\Delta T_{muz.naz.}} = \frac{\Delta P_{taj.}}{\Delta P_{naz.}} \quad (1)$$

(1) tenglama elektrolit eritmalarining termodinamik xossalari haqidagi tajribaviy ma'lumotlar 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, istisnosiz, 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 va asoslar kiradi. Ushbu moddalarning hammasi katta amaliy ahamiyatga ega va shuning uchun, ularning xossalari batafsil o'rganilgan, xususan, ushbu eritmalarining elektr xossalari har tomonlama ko'rib chiqilgan.

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'zgarimas 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'tkazuvchanliklarga ega eritmalar va turli moddalarning suyuqlanmalari mavjuddir.

Elektrolit eritmalaridan o'zgarimas 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'siridagina elektrolit molekularining parchalanishi natijasida ionlar paydo bo'ladi, deb hisoblangan. Ammo elektrolit eritmalarining termodinamik xossalarini o'rganish natijalari ushbu qarashlarni o'zgartirishga olib keldi.

Elektrolitik dissosilanish nazariyasining asosiy holatlari

Elektrolit eritmalarining termodinamik xossalarini tushuntirish uchun Arrenius elektrolitlarning molekulari ionlarga elektr maydoni ta'sirida emas, balki eritilgandayoq ajraladi, deb taxmin qildi. Elektrolit molekularining ionlarga bunday ajralishini Arrenius elektrolitik dissosilanish deb atadi. Ushbu gipoteza keyinchalik kimyoda keng qo'llaniladigan nazariyaga aylandi. Xususan, analitik kimyoning ko'p qismlari elektrolitik dissosilanish 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 eritmalarining 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, $P_{naz} = CRT$ ga teng bo'ladi. Faraz qilaylik, CH_3COOH ning har bir molekulasini 2 ta ionga ajraladi. Unda eritmaning umumiy konsentratsiyasi $2C$ bo'ladi. Osmotik bosim erigan modda zarrachalarining miqdorigagina bog'liq bo'lganligi sababli, amaldagi osmotik bosim $P_{taj} = 2CRT$ ga teng bo'lishi kerak, osmotik koeffitsiyent esa $i=2$. Haqiqatda esa, osmotik koeffitsiyent $2 > i > 1$ oraligida o'zgaradi va dissosilanish kuzatilmagan holatdagidan kattaroq hamda to'liq dissosilanish kuzatilgan holdan kichikroq qiymatlarni oladi. Ushbu natijalardan Arrenius elektrolitik dissosialanish oxirigacha bormasligi va eritmada ionlar bilan bir vaqtda dissosilanmagan molekular ham mavjud ekanligi haqida xulosa qildi. Shunday qilib, elektrolitik dissosilanish nazariyasi asosida quyidagi taxminlar yotadi:

- elektrolit eritmalarida uning molekulari ionlarga ajraladi;
- elektrolitlar suvli eritmalarining elektr o'tkazuvchanligi eritmada ionlarning umumiy konsentratsiyasiga to'g'ri proporsional;
- elektrolitik dissosilanish jarayoni qaytardir.

Arrenius taklif qilgan gipoteza avvaliga ko'p e'tirozlarni keltirib chiqardi, buning sababi zamondosh olimlarning ionlar bilan atomlarning xossalari orasidagi prinsipial farqlarni tushunmaganlaridir. Shu sababli, Arrenius ko'p yillar davomida elektrolitik dissosilanish nazariyasini tizimli ravishda asoslashga majbur bo'ldi.

Elektrolitik dissosilanishni keltirib

chiqaruvchi sabablar

Elektrolitik dissosilanish mexanizmini ion panjaraga ega bo'lgan moddalar ($NaCl$ va boshqalar) uchun tushuntirish oson, chunki ularda ionlar qattiq holatda ham mavjud 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, kristall panjarada Kulon qonuniga muvofiq, ikkita bir zaryadli ionlar orasidagi tortilish kuchi $f = \frac{e^2}{\epsilon r^2}$, bu yyerda: 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 ($\epsilon \approx 81$) o'tishida ionlar orasidagi tortishish kuchlari 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 kristallarda elektrolitik dissosilanish juda ham tabiiydir.

Qattiq holatda molekulyar panjaraga ega bo'lgan elektrolitlarning dissosilanish mexanizmi murakkabroqdir. Ushbu jarayon elektrolitning qutbli molekulalari bilan erituvchi molekulalarining dipollari o'rtasidagi o'zaro ta'sir orqali tushuntiriladi. Dipollarning elektrolit molekulasiga ta'siri natijasida ionlar hosil bo'ladi va ular erituvchi molekulalari bilan ta'sirlashib, mustahkam solvatlarni hosil qiladi.

Elektrolitik dissosilanish mexanizmida ionlar solvatlanishining ahamiyati haqidagi tasavvurlarni birinchi bo'lib 1891 yilda I.A.Kablukov taklif qildi va Arrenius nazariyasini yanada rivojlantirdi. Hozirgi zamon tushunchalariga ko'ra, ionlar eritmada kuchli solvatlangan va erituvchining ma'lum sonli oriyentasiyalangan dipollari bilan o'ralgan bo'ladi, ular ionning yaqinida mahkam ushlanadi va ion bilan bir butundek issiqlik harakatida qatnashadilar. Ushbu solvat qavat erituvchi molekulalarining ikkinchi qavati bilan o'ralgan bo'lib, undagi molekulalarning oriyentasiyasi unchalik to'g'ri bo'lmaydi va issiqlik harakatini mustaqil ravishda bajaradilar. Shunday qilib, har bir ionning atrofida eritmada mustahkam solvat qavat joylashadi va ushbu qavat ionlarning dissosilanmagan molekulalgacha birlashishiga to'sqinlik qiladi. Tuzlarning solvatlanish issiqligi oddiy kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effektlaridan ham yuqori bo'lib, yuzlab *kkal/mol* larni tashkil qiladi. Bunday yuqori solvatlanish issiqligi ionlarning kichik ichki energiya bilan tavsiflanuvchi juda mustahkam 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 kattadir.

Elektrolit eritmalarning termodinamik nazariyasi.

Dissosilanish darajasi katta bo'lgan kuchli elektrolitlar uchun dissosilanish konstantasi konsentrasiyaga 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 buning natijasida elektrolitik dissosilanish to'liq boradi, ya'ni eritmada dissosilanmagan zarrachalar bo'lmaydi. Bundan shunday xulosa chiqadiki, kuchli elektrolitlar uchun dissosilanish konstantasi haqidagi tushunchani qo'llab bo'lmaydi, chunki ushbu tushuncha eritmada dissosilanmagan zarachalarning bir qismi mavjudligini hisobga oladi.

Ma'lum sharoitlarda, 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 bo'ladi, unda elektr zaryadlari o'zaro kompensasiyalangandir. Bunday jarayon assosilanish deyiladi. O'zining tabiati va hosil bo'lish mexanizmi bo'yicha ion juftlari kuchsiz elektrolitlarning dissosilanmagan molekulalariga ayniy emas.

Kuchli elektrolitlar eritmalarida ion juftlarining hosil bo'lishi haqidagi tushuncha Byorrum va Semenchenkolar tomonidan kiritilgan. 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

$$q = \frac{|z_+ z_-| e^2}{(2\epsilon k T)} \quad (2)$$

munosabatdan aniqlanadi, bu yyerda: z_+ , z_- – kation va anionlarning zaryadlari; e – elektronning zaryadi $4,8 \times 10^{-10}$ el.st.birlik ($Sm^{3/2} * g^{1/2} * s^{-1}$); k – Bolsman doimiysi, J/K ; T – absolyut harorat, K ; ϵ – erituvchining dielektrik singdiruvchanligi.

(2) munosabatdan ko‘rinishicha, 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 bo‘lgan qutbli erituvchilarda ion juftlarining paydo bo‘lishi qiyinlashadi. Hattoki nisbatan kichik masofalarda ionlarning o‘zaro ta’sirlashishini hisobga olmasa bo‘ladi (q ning qiymati kichik), shuning uchun ionlarni izolyasiyalangan deb hisoblasa bo‘ladi. (2) tenglamaga muvofiq harorat ortishi bilan Byorrum parametri kamayadi va ionlarning o‘zaro ta’sirlari 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 bo‘ladi. Masalan, bir zaryadli ionlar uchun suvda ($z_+ = z_- = 1$) $25^{\circ}C$ 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 dissosilanmagan deb hisoblasa bo‘ladi. Agar $q > 0,357 \text{ nm}$ bo‘lsa, ionlarni izolyasiyalangan deb hisoblasa bo‘ladi.

Kuchli elektrolitlarning suyultirilgan eritmalarida ionlar Byorrum parametridan ancha kattaroq masofalarda joylashadilar, o‘zaro ta’sirlashmaydilar va bunda elektrolit to‘liq ionlangan bo‘ladi. Eritmaning konsentrasiyasi oshirilganda, ionlar orasidagi masofa qisqaradi, bu esa ionlararo o‘zaro ta’sirni kuchaytiradi. Buning natijasida 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 3ta ionga ajraladi. Eritmani muzlash haroratining kamayishi bo'yicha aniqlangan izotonik koeffitsiyentning tajribaviy qiymati 2,42. Shu sababli, dissosilanishning ehtimoliy darajasi $\alpha=71\%$. Ionlanish to'liq bo'lmagan va eritmada dissosilanmagan zarrachalarning ma'lum miqdori bordek fikr tug'iladi. Aslida esa ushbu effekt solvatlangan ionlarning assosilanishi natijasida ion juftlarining hosil bo'lishi bilan bog'liqdir. 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 xossalarini miqdoriy ifodalash eritmada zarrachalarning umumiy sonini belgilaydigan omillarning ko'pligi bilan murakkablashadi.

Hozirgi paytdagi tassavurlarga ko'ra kuchli va kuchsiz elektrolitlar erituvchi tabiatiga bog'liq ravishda kimyoviy birikmalarning ikkita turlicha holatidir. Bitta erituvchida (masalan, suvda) elektrolit kuchli bo'lishi, boshqa erituvchida (masalan, organik erituvchi) esa, ushbu elektrolit kuchsiz dissosilanishi mumkin.

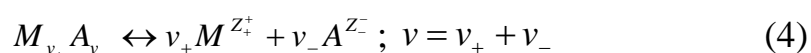
Elektrolit eritmalarida ideallikdan chetlanish kuchliroq bo'ladi. Bu ionlar orasida elektrostatik ta'sirlar bilan tushuntiriladi. Kuchsiz elektrolitlarda bunday ta'sirlar kuchsizroq, chunki kuchsiz elektrolitlar qisman dissosilanadi. Kuchli elektrolitlarda ionlararo elektrostatik ta'sirlar kuchli bo'lganligi sababli, ularni noideal eritmalar deb qarab, aktivlik usulidan foydalanish kerak. Real eritmalarining xossalarini ifodalashda ideal eritmalarining sodda munosabatlaridan foydalanish mumkin bo'lishi uchun 1907 yili Lyuis effektiv konsentrasiya, ya'ni aktivlik degan formal tushunchani fanga kiritdi. Aktivlik erigan moddaning haqiqiy konsentrasiyasi bilan

$$a = \gamma C \quad (3)$$

ifoda orqali bog'langan, bu yyerda: a – aktivlik; C – konsentrasiya; γ –aktivlik koeffitsiyenti. Aktivlik konsentrasiyaning o'lchov birliklarida ifodalanadi, chunki aktivlik koeffitsiyenti o'lchov birligi bo'lmagan kattalikdir. U ushbu eritma xossalarini

ideal eritma xossaligidan chetlanish darajasini tasvirlaydi. Ionlar orasida o‘zaro ta’sir deyarli bo‘lmagan cheksiz suyultirilgan elektrolit eritmaları uchun aktivlik konsentrasiyaga teng bo‘lib qoladi va aktivlik koeffitsiyenti birga teng bo‘ladi. Agar konsentrasiya o‘rniga Raul, Genri, Vant-Goff va boshqa qonunlarni ifodalovchi tenglamalarga aktivlikning tajribaviy qiymatlarini qo‘ysak, ushbu tenglamalar real eritmalar, xususan, kuchli elektrolitlarning eritmaları uchun ham adolatli bo‘lib qoladi. Aktivlik tushunchasining kiritilishi real eritmadagi zarrachalarning o‘zaro ta’sirlashishini murakkab tomonlariga e’tibor bermasdan, sistema xossaligidan ideallikdan chetlashishga olib keluvchi ushbu ta’sirlashishning umumiy effektini baholash va ideal eritmalar qonunlarini real sistemalarga qo‘llash imkoniyatini beradi.

$M_{v_+} A_{v_-}$ kuchli elektrolitni ko‘rib chiqamiz:



Eritmaning elektroneytral bo‘lishi talabiga muvofiq elektrolitning kimyoviy potentsiali μ_2 ionlarning kimyoviy potentsiallari bilan quyidagicha bog‘langan:

$$\mu_2 = v_+ \mu_+ + v_- \mu_- \quad (5)$$

Elektrolitni tashkil qiluvchilarning kimyoviy potentsiallari aktivliklar bilan quyidagicha bog‘langan:

$$\begin{aligned} \mu_2 &= \mu_2^0 + RT \ln a_2; \\ \mu_+ &= \mu_+^0 + RT \ln a_+; \\ \mu_- &= \mu_-^0 + RT \ln a_-; \end{aligned} \quad (6)$$

(6) tenglamalarni (5) ga qo‘ysak:

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2 = (v_+ \mu_+^0 + v_- \mu_-^0) + RT(v_+ \ln a_+ + v_- \ln a_-) \quad (7)$$

μ_2^0 ning shunday standart holatini tanlaylikki, elektrolit va ionlarning standart kimyoviy potentsiallari orasida (5) ko‘rinishdagi munosabat adolatli bo‘lsin:

$$\mu_2^0 = v_+ \mu_+^0 + v_- \mu_-^0 \quad (8)$$

(8) tenglamani hisobga olib, qisqartirishlardan so‘ng, (7) dan:

$$\ln a_2 = \nu_+ \ln a_+ + \nu_- \ln a_- \quad \text{yoki} \quad a_2 = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} \quad (9)$$

Alohida ionlarning aktivliklarini tajribadan topib bo'lmaganligi sababli, elektrolit ionlarining o'rtacha aktivligi tushunchasini kiritamiz (kation va anionlar aktivliklarining o'rtacha geometrik qiymati):

$$a_{\pm} = \left(a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} \right)^{\frac{1}{\nu}}; \quad \nu = \nu_+ + \nu_- \quad (10)$$

Elektrolit ionlarining o'rtacha aktivligini tajribada aniqlasa bo'ladi. (9) va (10) tenglamalardan:

$$a_2 = a_{\pm}^{\nu} \quad (11)$$

Kation va anionlarning aktivliklarini quyidagi munosabatlar orqali ifodalasa bo'ladi:

$$a_+ = \gamma_+ m_+; \quad a_- = \gamma_- m_- \quad (12)$$

bu yerda: γ_+ va γ_- – kation va anionlarning aktivlik koeffitsiyentlari; m_+ va m_- – elektrolit eritmasidagi kation va anionlarning molyalligi:

$$m_+ = \nu v_+ \quad \text{Ba} \quad m_- = \nu v_- \quad (13)$$

a_+ va a_- larning qiymatlarini (12) dan (10) ga qo'ysak,

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm} \quad (14)$$

bu yerda: γ_{\pm} – elektrolitning o'rtacha aktivlik koeffitsiyenti

$$\gamma_{\pm} = \left(\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-} \right)^{\frac{1}{\nu}} \quad (15)$$

m_{\pm} – elektrolit ionlarining o'rtacha molyalligi

$$m_{\pm} = \left(m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-} \right)^{\frac{1}{\nu}} \quad (16)$$

Elektrolitning o'rtacha aktivlik koeffitsiyenti γ_{\pm} kation va anionlar aktivlik koeffitsientlarining o'rtacha geometrik qiymatini tashkil qiladi; elektrolit ionlarining o'rtacha konsentrasiyasi m_{\pm} esa, kation va anionlar konsentrasiyalarining o'rtacha geometrik qiymatini tashkil qiladi.

(13) dan (16) ga m_+ va m_- larning qiymatlarini qo'ysak,

$$m_{\pm} = \nu v_{\pm} \quad (17)$$

bu yerda:

$$v_{\pm} = \left(v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-} \right)^{\frac{1}{v}} \quad (18)$$

Binar bir-bir valentli *MA* elektrolit uchun (masalan, *NaCl*):

$v_+ = v_- = 1$; $v_{\pm} = (1^1 \cdot 1^1)^{1/2} = 1$; $m_{\pm} = m$ – elektrolit ionlarining o‘rtacha molyalligi uning molyalligiga teng.

Binar ikki-ikki valentli *MA* elektrolit uchun (*MgSO₄*): $v_{\pm} = (1^1 \cdot 1^1)^{1/2} = (1^2)^{1/2} = 1$; $m_{\pm} = m$.

M₂A₃ elektrolit uchun [*Al₂(SO₄)₃*]: $v_{\pm} = (2^2 \cdot 3^3)^{1/5} = 108^{1/5} = 2,55$;

$m_{\pm} = 2,55m$.

Shunday qilib, umumiy holda, elektrolit ionlarining molyalligi m_{\pm} elektrolitning molyalligi m ga teng emas.

Komponentlarning aktivligini aniqlash uchun eritmaning standart holatini bilish kerak. Eritmadagi erituvchi uchun standart holat sifatida toza erituvchi tanlanadi (1-standart holat):

$$x_1 = 1; \quad a_1 = 1; \quad \gamma_1 = 1 \quad (19)$$

Kuchli elektrolitning eritmadagi standart holati sifatida elektrolit ionlarining konsentratsiyasi 1 ga teng bo‘lgan gipotetik eritma tanlanadi (cheksiz suyultirilgan eritma xossalriga ega bo‘lgan):

$$m_{\pm} = 1; \quad \lim_{m \rightarrow 0} |\gamma_{\pm, m}| \rightarrow 1; \quad a_{\pm, m} = m_{\pm} = 1; \quad c_{\pm} = 1;$$

$$\lim_{c \rightarrow 0} |\gamma_{\pm, c}| \rightarrow 1; \quad a_{\pm, c} = c_{\pm} = 1; \quad (20)$$

$$x_{\pm} = 1; \quad \lim_{x \rightarrow 0} |\gamma_{\pm, x}| \rightarrow 1; \quad a_{\pm, x} = x_{\pm} = 1$$

Elektrolit ionlarining o‘rtacha aktivligi a_{\pm} va elektrolitning o‘rtacha aktivlik koeffitsiyenti γ_{\pm} elektrolit konsentratsiyasini ifodalashga bog‘liq:

$$a_{\pm, x} = \gamma_{\pm, x} x_{\pm};$$

$$a_{\pm, m} = \gamma_{\pm, m} m_{\pm}; \quad (21)$$

$$a_{\pm, c} = \gamma_{\pm, c} c_{\pm}$$

Bu yerda:

$$x_{\mp} = v_{\pm} x; \quad m_{\mp} = v_{\pm} m; \quad c_{\mp} = v_{\pm} c \quad (22)$$

Kuchli elektrolit eritmasi uchun

$$a_{\pm,x} = a_{\pm,m} 0,001 M_1 = a_{\pm,c} \frac{0,001 M_1}{\rho_1};$$

$$\gamma_{\pm,x} = \gamma_{\pm,m} (1 + 0,001 m v M_1) = \gamma_{\pm,c} [\rho - 0,001 c (M_2 - v M_1)] \frac{1}{\rho_1},$$

bu yerda: M_1 – erituvchining molyar massasi; M_2 – elektrolitning molyar massasi; ρ – eritmaning zichligi; ρ_1 – erituvchining zichligi; $\gamma_{\pm,x}$ – rasional 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.

Кучли электролит эритмаларининг электростатик назарияси

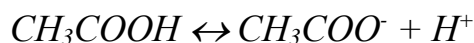
Debay va Gyukkellar tomonidan rivojlantirilgan (1923) kuchli elektrolitlar suyultirilgan eritmalarining elektrostatik nazariyasi elektrolitning o‘rtacha aktivlik koeffitsiyentini, kuchli elektrolitlarning elektr o‘tkazuvchanligini nazariy hisoblashga imkon berdi hamda ion kuchi qoidasini nazariy asosladi. Bu nazariyada faqat cheksiz suyultirilgan eritmalar uchun adolatli 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’sirlar hisobga olinadi va boshqa har qanday ta’sirlar (ion-dipol; assosilangan komplekslarning hosil bo‘lishi) inkor etiladi;
- eritmaning dielektrik doimiysi erituvchining dielektrik singdiruvchanligiga nisbatan o‘zgarishi hisobga olinmaydi;
- Bolsman taqsimoti faqat suyultirilgan eritmalar uchun adolatli bo‘lgan holda olinadi;
- elektrostatik ta’sir markaziy ion bilan uning ion atmosferasi orasidagi ta’sir sifatida qaraladi va ion atmosferasi statik deb hisoblanadi;
- ion atmosferasining umumiy zaryadi markaziy atom zaryadiga teng va unga qarama-qarshi.

AMALIY QISM

Dissosilanish darajasi va uni aniqlash.

Arrenius bo'yicha, CH_3COOH eritmasida quyidagi muvozanat o'rnatiladi:



Ushbu jarayon oxirigacha bormaganligi sababli, barcha molekulalarning qanday qismi ionlarga ajralishini belgilaydigan kattalik kiritish zarur. Arrenius ushbu kattalikni elektrolitik dissosilanish darajasi α deb atadi. Demak, α ionlarga ajralgan molekulalar miqdorining erigan modda molekulalarining umumiy miqdoriga nisbatiga teng. α noldan birgacha o'zgarishi mumkin. Dissosilanish 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 $i = \frac{P_{raj}}{P_{naz}} = 1 + \alpha$. Har qanday elektrolitning (masalan, 3 ta ionlarga ajraluvchi ternar elektrolit) dissosilanish darajasi bilan osmotik koeffitsiyent orasidagi bog'liqlik uchun Arrenius quyidagi

$$i = 1 + (v - 1)\alpha$$

ifodani taklif qildi, bu yyerda $v = v_k + v_a$ – dissosilanuvchi ionlarning soni.

Dissosilanish darajasini hisoblashning boshqa, birinchi usul bilan bog'liq bo'lmagan, mustaqil usulini ishlab chiqish juda ham muhim bo'lgan, chunki, bu turli yo'llar bilan aniqlangan α ning qiymatlari bir xil bo'lishini ko'rsatib, Arrenius nazariyasini asosiy holatlarining to'g'ri ekanligidan dalolat berar edi. Arrenius α ni hisoblashning ikkinchi mustaqil usulini ham taklif qildi. Bunda α ni eritmalarning elektr o'tkazuvchanliklari orqali aniqlash mumkinligi ko'rsatildi.

Ushbu bir-biri bilan bog'liq bo'lmagan ikki usulda hisoblangan dissosilanish darajalarining qiymatlari deyarli bir xil chiqdi, bu esa Arrenius nazariyasining to'g'ri ekanligining birinchi isboti bo'ldi.

Dissosilanish darajasining qiymati bo'yicha barcha elektrolitlarni ikki guruhga bo'lish mumkin. Birinchi guruhga konsentrlangan eritmalarda ($0,1-1,0 n$)

ham $\alpha > 0,5$ bo'lgan kuchli elektrolit eritmaları (barcha tuzlar, mineral kislotalar va ishqorlar) kiradi. Ikkinchi guruhga esa, 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 bo'lgan elektrolitlar ham mavjud. Moddaning dissosilanish darajasi faqat uning xossalari-gagina bog'liq emas, balki erituvchining xossalari-ga ham bog'liq. Bir moddaning o'zi biror muhitda kuchli, boshqa muhitda 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 dissosilanish jarayonini kuchaytiradi, lekin bu kuchli dissosilanishning birdan-bir sababchisi emas. Erituvchining erigan modda bilan kompleks birikmalar hosil qilishi mumkinligi ham dissosilanishni kuchaytirishi ko'rsatilgan. Ammo bunday komplekslarning tabiati hozirgacha to'liq o'rganilmagan, shuning uchun biz oldindan moddaning u yoki bu erituvchida dissosilanishini nazariy aytib bera olmaymiz.

Dissosilanish darajasi tashqi sharoitlar – harorat va eritma konsentrasiyasiga ham bog'liq. Harorat ortishi bilan sistemada endotermik jarayonlar ketadi. Dissosilanish musbat va manfiy issiqlik effektiga ega bo'lishi mumkinligi tufayli, harorat ortishi bilan dissosilanish darajasi ortishi yoki kamayishi mumkin. Eritmaning konsentrasiyasi kamayishi bilan dissosilanish darajasi ortishi va $C \rightarrow 0$ da $\alpha \rightarrow 1$ ga intilishi kerak. Kuchli elektrolitlarning eritmalarini suyultirilganda dissosilanish darajasi ayniqsa tez ortadi. Yuqoridagi fikrlar tajribada tasdiqlangan.

Arreniusning elektrolitik dissosilanish nazariyasi juda katta yutuqlarga erishgani sababli, olimlar tomonidan tan olindi. Ammo ushbu nazariya chegarasida tushuntirib berish mumkin bo'lmagan dalillar ham bor edi, ayniqsa kuchli elektrolitlar uchun. Ushbu nazariyani kuchli elektrolitlarning eritmalariga qo'llash mumkin emasligi ko'p vaqt o'tgandan so'ng aniqlandi.

Elektrolitik dissosilanish nazariyasini tajribaviy asoslash.

Dissosilanishda bir xil ionlar hosil qiluvchi barcha elektrolit eritmaları (kislota va ishqorlarning eritmaları) o'xshash xossalarni namoyon qiladi. Tarkibida bir xil

rangli ionlarni tutuvchi elektrolit eritmalari bir xil yutilish spektrlariga ega. Eritmalarning ko'pgina xossalari elektrolitning umumiy konsentrasiyasiga emas, balki ozod ionlarning konsentrasiyasiga proporsionaldir, masalan, kislotalarning katalitik ta'siri.

Arreniusning tasavvurlari adolatli ekanligini elektrolit eritmalarining termokimyosi ham isbotlaydi. Masalan, barcha kuchli kislotalarning xohlagan kuchli asos bilan neytrallanish issiqligi bir xil va $13,7 \text{ kkal/g-ekv}$ ga teng. Agar dissosilanmagan turli molekulalar o'zaro ta'sirlashadi, deb hisoblasak, ushbu natijani hech qanday tushuntirib bo'lmaydi. Arrenius bo'yicha, barcha hollarda birdan-bir reaksiya $H^+ + OH^- = H_2O + 13,7 \text{ kkal/g-ekv}$ borayapti desak, hammasi oydin bo'ladi.

Elektrolit eritmalarida ionlar va dissosilanmagan molekulalar o'rtasida muvozanat holatining mavjudligi haqidagi taxminni tekshirish natijasida Arrenius nazariyasining yana bir isboti olindi. Gomogen sistemalarda haqiqiy muvozanat uchun keltirib chiqarilgan barcha qonunlarni, birinchi navbatda, 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 kislotasining elektrolitik dissosilanish jarayonini ko'rib chiqamiz. Massalar ta'siri qonuni bo'yicha, ushbu jarayon uchun

$$\frac{C_{CH_3COO^-} - C_{H^+}}{C_{CH_3COOH}} = K_D \quad (23)$$

deb yozishimiz mumkin, bu yyerda: K_D – dissosilanish doimiysi bo'lib, eritmaning konsentrasiyasiga bog'liq emas. Agar Arrenius nazariyasi adolatli bo'lsa, eritma suyultirilganda K_D ning qiymati o'zgarmasligi kerak ($T=const$). Bu esa elektrolitik dissosilanish nazariyasini yana bir bor tekshirish imkoniyatini beradi.

(23) tenglamani ushbu ko'rinishda tekshirib bo'lmaydi, chunki unga ionlar va dissosilanmagan molekulalarning konsentrasiyalari kiradi, ularni tajribada aniqlab bo'lmaydi. Ammo ushbu tenglamani tajribaviy tekshirish mumkin bo'lgan ko'rinishga keltirish oson. 1 l eritmada $C \text{ g-mol}$ CH_3COOH bo'lsin va uning

dissosilanish darajasi α ga teng deylik. Unda αC g-mol dissosilangan va shuning uchun

$$C_{CH_3COOH} = C(1 - \alpha); \quad C_{H^+} = C_{CH_3COO^-} = \alpha C \quad (24)$$

Olingan qiymatlarni (23) tenglamaga qo‘ysak

$$\frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = K_D \quad (25)$$

ifodani olamiz. Ushbu ko‘rinishda massalar ta’siri qonunining elektrolit eritmalariga qo‘llanishi tajribada tekshirilishi mumkin, buning uchun turli konsentrsiyalarda α aniqlanadi va K_D hisoblab tekshiriladi. (25) tenglamani Ostvaldning suyultirish qonuni deyiladi. Ushbu ko‘rinishda u faqat binar elektrolitlarga qo‘llanishi mumkin, ammmo uni xohlagan elektrolitga oson umumlashtirsa bo‘ladi. Kuchsiz elektrolitlar uchun Ostvaldning suyultirish qonuni tajriba bilan kelishadi. Yuqoriroq konsentrsiyalardagina chetlanishlar kuzatiladi, ammo ushbu chetlanishni, konsentrsiya o‘rniga aktivlik qo‘yib, yo‘qotish mumkin.

Kuchli elektrolit eritmaları uchun Ostvald qonuni o‘zini oqlamaydi va kichik konsentrsiyalarda ham K_D o‘zgaradi. Demak, Arreniusning kuchli elektrolit molekularining qisman dissosilanishi haqidagi nuqtai nazari noto‘g‘ri ekan.

Elektrolitik dissosilanish nazariyasi amalda keng qo‘llaniladi, xususan, analitik kimyoning ko‘pgina qismlari batamom Arrenius nazariyasiga asoslangandir. Ammo ushbu nazariya bo‘yicha miqdoriy hisoblarni faqat kuchsiz elektrolitlar uchun qilish mumkinligini yana bir bor ta’kidlamoq lozimdir.

Elektrolit eritmalarining termodinamik kattaliklarini aniqlash.

Debay-Gyukkel chiqargan tenglamadan binar z_+ , z_- valentli elektrolitning o‘rtacha aktivlik koeffisientini hisoblash mumkin:

$$\lg \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A \sqrt{I} \quad (26)$$

bu yerda: $A = 1,825 * 10^6 (\epsilon T)^{-3/2}$, ϵ – erituvchining dielektrik singdi-ruvchanligi; suyultirilgan suvli eritmada 298 K da $\epsilon = 78,3$; va $A = 0,509$; I – ion kuchi. Eritmadagi ionlar konsentrsiyasi bilan shu ionlar zaryadi kvadrati ko‘paytmasi yig‘indisining 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 bo'lsa, eritmaning ion kuchi:

$$I = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2 + 0,2 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2) = 0,33$$

Ma'lum elektrolitning eritmadagi aktivlik koeffitsiyenti γ faqat eritmaning ion kuchiga bog'liq bo'lib, ionlarning xiliga bog'liq emas. Eritmaning ion kuchi 0,2 dan kam bo'lgandagina, ushbu qoidaga rioya qilinadi.

Debay-Gyukkel tenglamasini faqat juda suyultirilgan eritmalar uchun qo'llash mumkin va ushbu tenglama Debay-Gyukkelning chegaraviy, ya'ni cheksiz suyutirilgan eritma qonunini ifodalaydi. Debay-Gyukkelning chegaraviy qonuni ion kuchi qoidasini nazariy asoslab beradi: elektrolitning o'rtacha aktivlik koeffitsiyenti (eritmaning berilgan ion kuchida) cheksiz suyultirilgan eritmada doimiy kattalik bo'lib, eritmadagi boshqa elektrolitlarning tabiatiga bog'liq emas.

Konsentrasiya ortishi bilan γ_{\pm} ning tajribaviy va (26) tenglama yordamida hisoblangan qiymatlari orasidagi farq kattalashadi.

(26) tenglamadan ko'rinishicha, 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 egriga koordinata boshidan o'tkazilgan urinmaning burchak koeffitsiyenti nazariy $z_+ z_- \cdot 0,509$ qiymat bilan yaxshi kelishadi. Debay-Gyukkel qonuni elektrolitning o'rtacha aktivlik koeffitsiyentining haroratga, erituvchining dielektrik sindiruvchanligiga va ionning zaryadiga bog'liqligini (cheksiz suyultirilgan eritma uchun) qoniqarli darajada ifodalaydi. (26) tenglamani keltirib chiqarishda kiritilgan soddalashtirishlardan biri real markaziy ion nuqtaviy zaryad sifatida qaralganidir. Agar markaziy ionning o'lchamlari hisobga olinsa, o'rtacha aktivlik koeffitsiyenti uchun aniqroq tenglamani olamiz:

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{z_+ z_- A \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}} \quad (27)$$

bu yerda: B – suvli eritmalar uchun $298K$ da $0,33 \cdot 10^8$ ga teng bo‘lgan nazariy koeffitsiyent; a – tajribada aniqlanadigan ionning o‘rtacha effektiv diametri. (27) tenglama elektrolitning konsentrasiyasi ortishi bilan aktivlik koeffitsiyenti kamayadigan hol uchun o‘rtacha aktivlik koeffitsiyentlari bilan qoniqarli ravishda mos keladi. Ammo (27) tenglama elektrolitning konsentrasiyasi ortishi bilan o‘rtacha aktivlik koeffitsiyentining ortishini tushuntira olmaydi.

Elektrolit konsentrasiyasining keng sohasida quyidagi yarim empirik tenglama tajriba bilan qoniqarli natijani beradi:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{z_+ z_- A \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}} + c \sqrt{I} \quad (28)$$

bu yerda $c \sqrt{I}$ dipol molekularining erigan modda ionlari atrofida qutblanishini hisobga olish uchun kiritilgan, c doimiy koeffitsiyent bo‘lib, tajribada aniqlanadi.

Shunday qilib, konsentrlangan eritmalar uchun elektrolitning o‘rtacha aktivlik koeffitsiyentini konsentrasiyadan bog‘liqligini tajribaviy natijalardan hisoblab topa oladigan aniq nazariya hozirgi kungacha yaratilmagandir.

ELEKTROLIT ERITMALARINING ELEKTR O‘TKAZUVCHANLIGI

14-seminar va amaliy mashg‘ulotlarning maqsadi: Ionlar va elektrolit eritmalarning elektr o‘tkazuvchanligi va boshqa hossalari turli faktorlar ta‘sirini tahlil qilish.

NAZARIY QISM

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, eritmaning elektr o‘tkazishiga sabab bo‘ladi. Elektrolit eritmasidan o‘zgarimas tok o‘tkazilgan taqdirda elektroliz hodisasi sodir bo‘ladi.

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 qiladilar.

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 bo‘lib xizmat qiladi, 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 bo‘lib xizmat qiladi, ammo ushbu sig‘imlar vaqt o‘tishi bilan o‘zgaruvchan tokni o‘tkazib yuboradi, bu holda ushbu sig‘imlar 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 etish 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 toklar yoki o'zgarmas toklar o'tayotganda ham kuzatiladi. Zanjirdan o'tayotgan tok signallarining chastotasi ortgan sari sig'im qarshiligi kamayadi, induktiv qarshilik, aksincha, ortadi.

Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik

Elektr tokini o'tkazish qobiliyati qarshilik yoki elektr o'tkazuvchanliklar bilan xarakterlanadi. Har qanday o'tkazgichning qarshiligi uning uzunligiga l to'g'ri proporsional va yuzasiga S teskari proporsionaldir:

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (1)$$

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:

$$\omega = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \alpha \cdot \frac{S}{l} \quad (2)$$

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:

$$\alpha = \frac{1}{\rho} (\text{Om}^{-1} \text{sm}^{-1} \text{ yoki } \text{Sm} \cdot \text{sm}^{-1}) \quad (3)$$

Om qonuniga binoan, o'tkazgichdan o'tayotgan tokni quyidagicha ifodalash mumkin:

$$I = \frac{U}{R} = U\omega = U \alpha \frac{S}{l} \quad (4)$$

va bu holda,

$$\frac{I}{S} = j = \alpha \frac{S}{l} \quad (5)$$

bu yerda: $j = I/S$ – tok zichligi (A/sm^2), U/l – maydon kuchlanganligi (V/sm). Elektr maydonning kuchi ta'sir qilguncha eritmadagi ionlar xaotik issiqlik harakati holatida bo'ladilar. 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 , konsentrasiyasiga $C(mol/sm^3)$ va yo'nalgan harakat tezligiga $u \cdot U/l$ proporsional-dir.

$$j_+ = z_+ C_+ u_+ \frac{U}{l}; \quad j_- = z_- C_- v_- \frac{U}{l} \quad (6)$$

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)

$$j = j_+ + j_- = z_i C_i \frac{U}{l} F(u_+ + v_-) \quad (7)$$

ga teng bo'ladi.

(5) va (7) tenglamalarni solishtirib, eritmaning solishtirma elektr o'tkazuvchanligini keltirib chiqaramiz:

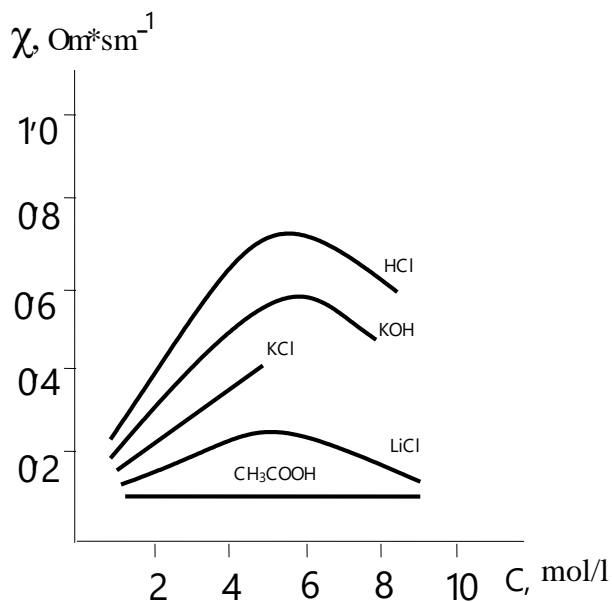
$$\alpha = z_i C_i F(u_+ + v_-) \quad (8)$$

Kuchli elektrolitlar eritmalarda to'liq dissosilanadi (konsentrasiya juda katta bo'lmagan taqdirda), shuning uchun har qaysi ishorali ionlarning konsentrasiyasini C (molyar) orqali ifodalashimiz mumkin: $C_i = v_i C / 1000$, bu yerda v_i – elektrolit molekulasidagi ayni ishorali ionlarning soni. Demak,

$$\alpha = z_i v_i C F(u_+ + v_-) / 1000 = z C F(u_+ + v_-) / 1000 \quad (9)$$

bu yerda: $z_i v_i = z - l$ mol dagi g -ekv lar soni. (9) tenglamadan shunday xulosa chiqarish mumkin: kuchli elektrolitning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi elektrolitning konsentrasiyasiga va ionlarning harakatchanligiga bog'liq.

Konsentrasiya ortishi bilan ionlar o'rtasidagi elektrostatik ta'sirlar natijasida ularning harakatchanligi kamayadi. Bu ta'sirlar solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning konsentrisiyaga bog'liqlik grafigida maksimumlar paydo bo'lishiga olib



6-rasm. Kuchli va kuchsiz elektrolitlar solishtirma elektr o'tkazuvchanligining elektrolit konsentrisiyasiga bog'liqligi.

keladi (6-rasm). Konsentrasiya kam bo'lganda ionlar orasidagi masofa katta bo'ladi, elektrostatik ta'sirlar kuchsiz va konsentrisiya ortishi bilan solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning qiymati ko'payadi. Konsentrisiya yanada ko'paytirilganda ionlararo ta'sir kuchayadi va ionlarning harakatchanligi konsentrisiya ortishiga nisbatan ko'proq kamayib ketadi. Kuchsiz elektrolitlarni qutbli erituvchilarda eritilganda

(dielektrik o'tkazuvchanligi katta bo'lgan) ham molekullarning bir qismi dissosilanmaydi. Kuchsiz elektrolitlarning dissosilanish darajasi (ionlarga ajralgan molekullarning sonini eritilgan molekullarning umumiy soniga nisbati) konsentrisiyaga bog'liqdir. Konsentrlangan eritmalarda $\alpha \ll 1$ bo'ladi va konsentrisiya $C \rightarrow 0$ intilganda $\alpha \rightarrow 1$.

(8) 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:

$$\kappa = z_i v_i \frac{\alpha C F (u_+ + v_-)}{1000} = z \frac{\alpha C F (u_+ + v_-)}{1000} \quad (10)$$

Kuchsiz elektrolit eritmalarida ionlarning konsentrisiyasi kam, orasidagi masofa esa katta bo'lganligi sababli ionlararo elektrostatik ta'sirlar bo'lmaydi. Shuning uchun ionlarning harakatchanligi eritmaning konsentrisiyasiga bog'liq

emas. (10) tenglamadan ko‘rinib turibdiki, kuchsiz elektrolitlarning solishtirma elektr o‘tkazuvchanligi αC ko‘paytmasiga bog‘liq. Eritmaning konsentrasiyasi unchalik katta bo‘lmaganda konsentrasiya ortib borishi bilan αC ko‘paytmaning qiymatlari ko‘payadi va solishtirma elektr o‘tkazuvchanlik ortadi. Lekin yuqori konsentrasiyalarda bu ko‘paytma kamayadi va shu sababli, kuchsiz elektrolitlarning solishtirma elektr o‘tkazuvchanligi, xuddi kuchli elektrolitlardagi kabi, maksimal qiymatga yetgandan so‘ng kamayadi.

Ekvivalent va molyar elektr o‘tkazuvchanlik. Onzager nazariyasi. Ostvald qonuni

Elektrolitik dissosiasiya darajasi bilan bog‘liq bo‘lgan elektrolit eritmalarning elektr o‘tkazish qobiliyatini tavsiflash uchungina ekvivalent λ yoki molyar μ elektr o‘tkazuvchanliklar qo‘llaniladi:

$$\lambda = 1000\alpha/C ; \quad \mu = 1000\alpha z/C \quad (11)$$

Demak, ekvivalent va molyar elektr o‘tkazuvchanliklar o‘zaro quyidagicha bog‘langan $\mu = z\lambda$, bu yerda z – elektrolit molekulasidagi *g-ekv* lar soni.

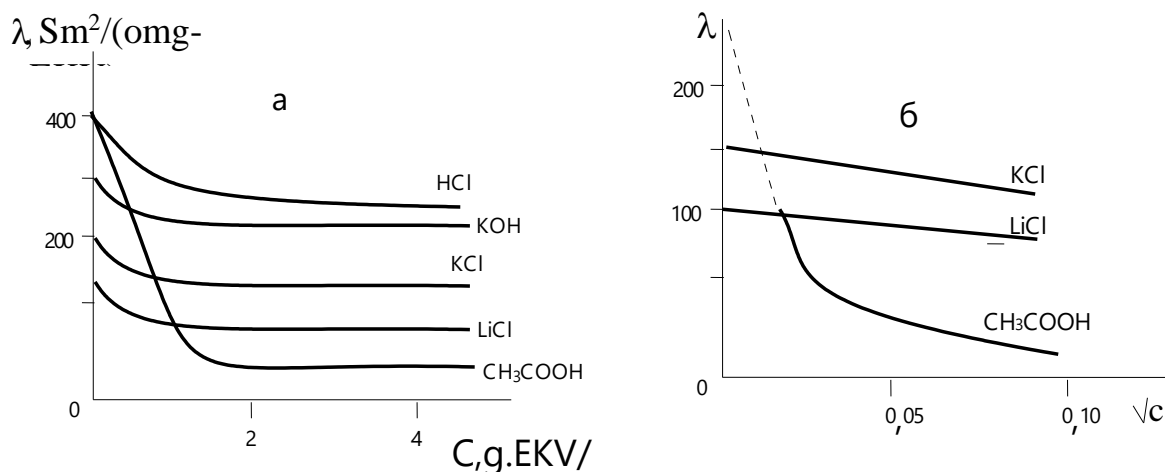
Elektrolit eritmasida har bir ion atrofida ion atmosferasining bo‘lishi ionlarning tormozlanishiga olib keladi:

– ion atmosferasining ionga qarama-qarshi tomonga harakati elektroforetik (yoki katoforetik) tormozlanishni keltirib chiqaradi;

– ionning orqasidagi ion atmosferasida ortiqcha miqdorda qarama-qarshi zaryadning bo‘lishi relaksasion tormozlanishga olib keladi. Relaksasion 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 relaksasiya vaqti talab qilinadi. 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 relaksasion tormozlanishga olib keladi.

Eritmaning konsentrasiyasi ortishi bilan kuchli elektrolitlarda ionlar harakatchanligining va ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning kamayishiga relaksasion tormozlanish sababdir (7-rasm).



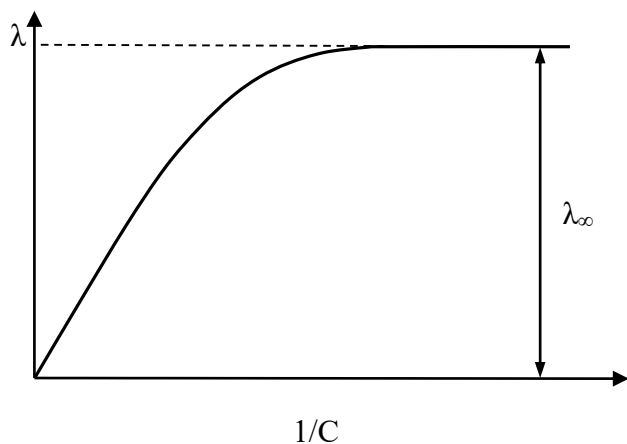
7-rasm. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning konsentrasiyaga (a) va \sqrt{c} (b) bog'liqligi.

Debay va Gyukkelning elektrolit eritmaları tuzilishining elektrostatik modeli asosida qilgan nazariy hisoblari suyultirilgan eritmalarda ($C < 10^{-2}$ g-ekv/l), ionlarning o'zaro tormozlanishi sababli, elektr o'tkazuvchanlikning kamayishi konsentrasiyaning kvadrat ildiziga proporsionalligini ko'rsatdi: kuchli elektrolitlarda $\lambda = f(\sqrt{C})$ bog'lanish to'g'ri chiziq bilan ifodalanadi. Bu bog'lanishni ifodalovchi tenglama

$$\lambda = \lambda_{\infty} - a\sqrt{C} \quad (12)$$

ko'rinishga ega, bu yerda a – erituvchi tabiatiga, dielektrik singdiruvchanligiga, qovushqoqligiga, elektrolit tabiatiga va haroratga bog'liq bo'lgan o'zgarmas son. Elektroforetik va relaksasion tormozlanishlarning elektr o'tkazuvchanlikka ta'sirini ko'rsatadigan Debay va Gyukkelning ifodasiga Onzager nazariyasida aniqliklar kiritilgan va elektroforetik effekt uchun $\epsilon_e \sqrt{C}$ va relaksasion effekt uchun $\epsilon_p \lambda_{\infty} \sqrt{C}$ ifodalarni hamda ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning konsentrasiyaga bog'liqligi uchun $\lambda = \lambda_{\infty} - (\epsilon_e + \epsilon_p \lambda_{\infty}) \sqrt{C}$ ifoda keltirib chiqarilgan.

Suyultirilgan eritmalarning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligini aniqlayotganda qiziqarli qonuniyatni kuzatish mumkin. Masalan, K_2SO_4 va Na_2SO_4 eritmaları λ larining chegara qiymatlari orasidagi farq 23,5 ga ($\lambda_{\infty, K_2SO_4} = 153,4$ va $\lambda_{\infty, Na_2SO_4} = 129,9$) teng. Xuddi shunday farq $\lambda_{\infty, K_2Cr_2O_7}$ va $\lambda_{\infty, Na_2Cr_2O_7}$ lar uchun ham kuzatiladi. Bundan suyultirilgan eritmalarda har qaysi ion o'zining λ siga ega degan



8-rasm. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning $1/C$ ga bog'liqligi.

xulosa chiqadi. Cheksiz suyultirilgan elektrolit eritmalarida ($C \rightarrow 0$) ionlararo ta'sir yo'qoladi va λ chegaraviy qiymatga intiladi: $\lambda \rightarrow \lambda_{\infty}$ (8-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 koeffitsiyenti deyiladi. Kuchli elektrolitlar konsentrlangan eritmalarda ham yuqori λ ga ega. Konsentrasiya ortishi bilan λ ning qiymatlari ionlar harakatchanligining kamayishiga bog'liq ravishda kamayadi.

Kuchsiz elektrolitlar eritmalarida ionlararo ta'sirlar kuchsiz bo'ladi va har qanday konsentrsiyada ionlar bir-biridan erkin harakatlanadi. Kuchsiz elektrolitlar uchun $\lambda = f(C)$ bog'liqligi amalda dissosilanish 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, konsentrsiya ortishi bilan kamayadi, lekin buning sababi dissosilanish darajasining kamayishidir. Kuchsiz elektrolitlarning λ si suyultirilgan eritmalarda ham juda kichik va cheksiz suyultirishga yaqinlashgan sari keskin ortadi (8-rasm): $C \rightarrow 0$ da $\lambda \rightarrow \infty$ ga intiladi. $\lambda = f(\sqrt{C})$ bog'liqlik kuchsiz elektrolitlarda

chiziqli emas, lekin kichik konsentrasiyalarda $\lambda = f(\sqrt{\alpha C})$ bog‘lanish chiziqli bo‘ladi.

Massalar ta’siri qonuniga binoan konsentrasiya bilan dissosilanish darajasi orasidagi $\frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} = K_D$ munosabatni keltirib chiqargan edik. Agar $\alpha = \frac{\lambda_3}{\lambda_\infty}$ ekanligini

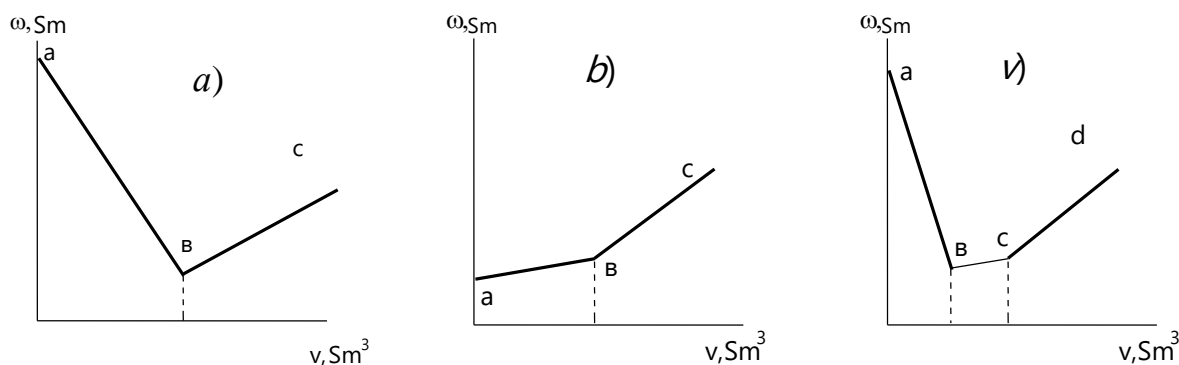
hisobga olsak va konsentrasiyani $V = \frac{1}{C}$ suyultirish bilan ifodalasak,

$$K = \frac{\lambda_3^2}{\lambda_\infty V(\lambda_\infty - \lambda_3)}$$

Ostvaldning suyultirish qonuni tenglamasini ekvivalent elektr o‘tkazuvchanlik orqali ifodasini keltirib chiqaramiz.

Konduktometrik titrlash

Bu usul bilan rangli yoki loyqa eritmalardagi elektrolit konsentrasiyasini aniqlash va indikator tanlash qiyin bo‘lgan hollarda 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 imkoniyat yaratadi. Masalan, *HCl* kislotasini *NaOH* ishqori bilan titrlaganimizda vodorod ionlarining o‘rnini harakatchanligi kamroq bo‘lgan natriy ionlari egallaydi, chunki vodorod ionlari gidroksil ionlari bilan deyarli dissosilanmaydigan suvni hosil qiladi. Eritmadagi barcha H^+ ionlarning OH^- ionlari



9-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.

bilan to'la neytrallanishi kuzatilmaguncha eritmaning elektr o'tkazuvchanligi kamayib boradi (9, *a-rasm*). Eritmaga ishqor quyishni yana 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 (βc) elektr o'tkazuvchanlikning ortib borishi, uning ($a\beta$) qismidagi elektr o'tkazuvchanlikning kamayib borishidan sekinroq bo'ladi (βc chiziq $a\beta$ chiziqdan yotiqroq ko'rinishga egadir).

Kuchsiz kislotani kuchli asos bilan titrlaganda (9, *b-rasm*), kam dissosilangan kuchsiz kislotaning o'rniga uning kuchli dissosilanuvchi tuzi hosil bo'lishi hisobiga elektr o'tkazuvchanlik ortib boradi ($a\beta$ qism). Ekvivalent nuqtadan so'ng elektr o'tkazuvchanlik gidroksil ionlarining paydo bo'lishi hisobiga tezroq ortib ketadi va βc chiziq tikkarroq ko'rinishga ega bo'ladi.

Kuchli va kuchsiz kislotalarning aralashmasini titrlaganda (9, *v-rasm*), birinchi navbatda, kuchli kislota ishqor bilan reaksiyaga kirishadi va kuchli kislota to'la neytrallanib bo'lgandan so'ng, kuchsiz kislota ishqor bilan ta'sirlasha boshlaydi. Kuchli kislotaning neytrallanishi natijasida elektr o'tkazuvchanlik avvaliga kamayib boradi ($a\beta$), kuchsiz kislotaning titrlanishi natijasida hosil bo'lgan kuchsiz kislotaning yaxshi dissosilanuvchi tuzi hisobiga elektr o'tkazuvchanlik ortadi (βc). Ikkinchi ekvivalent nuqtadan (c) keyingi elektr o'tkazuvchanlikning ortishi (cd) eritmadagi ortiqcha gidroksil ionlarining paydo bo'lishi hisobiga boradi. Shunday qilib, β va c nuqtalar kuchli va kuchsiz kislotalar aralashmasini titrlaganda hosil bo'lgan ekvivalent nuqtalardir.

Konduktometrik titrlash Kolraush sxemasi yordamida, elektrodlar tushirib qo'yilgan idishda olib boriladi. Idishdagi elektrodni ko'prikkaga ulagandan keyin harakatchan kontakti reoxordning o'rtasiga qo'yiladi va magazinlar qarshiligi R_m ning tok kuchi kichik bo'lgandagi qiymati tanlab olinadi. Keyin bir xil ulushlar bilan (eritmani aralastirib turgan holda) byuretkaga orqali 0,5 ml dan titri aniq bo'lgan ishqor eritmasi tomizib boriladi. Har qaysi ulush tomizilgandan so'ng qarshilik aniqlanadi va elektr o'tkazuvchanlikning qiymatini ordinataga, ishqorning

tomizilgan hajmini absissa o'qlariga qo'yib, konduktometrik titrlash grafigi chiziladi. Bunda 9-rasmda ko'rsatilgan siniq chiziqlar hosil bo'ladi va chiziqlarning singan nuqtalari ekvivalent nuqtalarga mos keladi.

Elektroliz jarayoni. Ionlarning harakatchanligi va tashish soni

Elektrolit eritmasidan o'zgarmas elektr tokini o'tkazganda katodda musbat zaryadlangan ionlar o'z zaryadini yo'qotadi – kationlarning qaytarilishi kuzatiladi (kationlarga elektronlarning birikishi); anodda esa manfiy zaryadlangan ionlarning o'z zaryadini yo'qotishi, ya'ni anionlarning oksidlanishi (elektronlarning uzatilishi) yoki anodning erishi kuzatiladi. Bu jarayon elektroliz jarayoni deyiladi. Elektroliz jarayoni Faradey qonuni bilan tushuntiriladi. Bu qonunga binoan, har bir elektrodda ajralib chiqqan yoki erigan moddaning miqdori eritmadan o'tgan elektr tokining miqdoriga va uning kimyoviy ekvivalentiga to'g'ri proporsionaldir:

$$n = \frac{g}{a} = \frac{I \cdot \tau}{F} \quad (13)$$

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 o'tadi. Har qaysi elektroddan bir xil miqdordagi elektr toki o'tadi, lekin ionlarning tezliklari va zaryadlari turlicha bo'lganligi sababli, har qaysi tur ionlar elektr tokining bir xil bo'lmagan qismini tashib o'tadi. Ionlar harakatining tezligi ko'p omillarga bog'liq: ionlarning tabiatiga va muhitga, maydon kuchlanganligiga E/l (E – *voltlarda* berilgan elektrodlar orasidagi potentsiallar farqi, l – *sm* larda berilgan elektrodlar orasidagi masofa), konsentrasiyaga, haroratga va boshqa omillarga. Ionlar harakati tezliklarini bir-biriga solishtirish mumkin bo'lishi uchun ularni maydon kuchlanganligi I *B/sm* bo'lgan holda o'rganiladi. Bunday sharoitda olingan kattaliklar ionlarning absolyut tezligi deyiladi va kationlarning tezligi u_+ bilan, anionlarning tezligi v_- bilan belgilanadi. Ionlarning absolyut tezligi $sm^2/B \cdot sek$ birliklarida o'lchanadi.

I sek davomida eritmadan o'tgan elektr tokining miqdori, ya'ni tok kuchi I quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$I = \frac{(u_+ + v_-)C_i S F E}{l} \quad (14)$$

bu yerda: C_i – ionlarning ekvivalent konsentrasiyasi ($g\text{-ekv}/sm^3$), S – elektrodning ko'ndalang yuzasi.

Tok kuchini quyidagi tenglamadan ham aniqlasa bo'ladi:

$$I = \frac{\lambda C S E}{l \cdot 1000} \quad (15)$$

bu yerda: λ – ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik; C – elektrolitning ekvivalent konsentrasiyasi.

(14) va (15) tenglamalardan λ ni topib, quyidagi tenglamani chiqaramiz:

$$\lambda = (u_+ + v_-) F \frac{C_i \cdot 1000}{C} \quad (16)$$

Kuchli elektrolitlar uchun $C_i \cdot 1000 / C$ birga teng, chunki kuchli elektrolitlar to'liq dissosilanadi. Kuchsiz elektrolitlarda bu qiymat birdan farq qiladi:

$$\frac{C_i \cdot 1000}{C} = \alpha \quad (17)$$

Demak, kuchli elektrolitlar uchun $\lambda = (u_+ + v_-) F$ va kuchsiz elektrolitlar uchun esa $\lambda = \alpha(u_+ + v_-) F$ ni chiqarish 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 $Om^{-1} \cdot cm^2 / z \cdot ekv$ bilan belgilanadi. Yuqoridagilardan xulosa qilish mumkinki, kuchli elektrolitlar uchun ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_- \quad (18),$$

kuchsiz elektrolitlar uchun esa, ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik

$$\lambda = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-) \quad (19)$$

bo‘ladi.

Cheksiz suyultirilgan ($\alpha \rightarrow I$) taqdirda kuchli va kuchsiz elektrolitlar uchun

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{+}^{\infty} + \lambda_{-}^{\infty} \quad (20)$$

ni hosil qilamiz. λ_{+}^{∞} va λ_{-}^{∞} kattaliklar ionlarning eng katta qiymatga ega bo‘lgan harakatchanligi deyiladi. (20) tenglama Kolraush qonunining ifodasidir: cheksiz suyultirilgan eritmadagi ekvivalent elektr o‘tkazuvchanlik kationning harakatchanligi bilan anionning harakatchanligi yig‘indisiga teng.

Io/nlarning harakatchanligi katta ahamiyatga ega bo‘lgan kattalik bo‘lib, u ionlarning elektrolit elektr o‘tkazuvchanligidagi ishtirokini ko‘rsatadi. Ionlarning harakatchanligi elektrolitning harorati va konsentrasiyasiga bog‘liq bo‘ladi. Yuqori konsentrasiyalarda λ_{+} va λ_{-} larning qiymatlari har xil zaryadli ionlarning o‘zaro ta’siri kuchayishi natijasida λ_{+}^{∞} va λ_{-}^{∞} larning qiymatlaridan 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 dissosilansa, u holda kationning tashish soni uchun

$$t_{+} = \frac{I_{+}}{I} \quad (21)$$

va anionning tashish soni uchu

$$t_{-} = \frac{I_{-}}{I} \quad (22)$$

larni hosil qilamiz. Bu tenglamalarda I_{+} va $I_{-} - I$ sek davomida kationlar va anionlar tashib o‘tgan elektr miqdori; $I - I$ sek davomida eritmadan o‘tgan elektr miqdori. Tashish sonlarining yig‘indisi $t_{+} + t_{-} = 1$ bo‘ladi.

(21) va (22) tenglamalardagi I_{+} , I_{-} va I larning o‘rniga (14) tenglamadan foydalanib chiqarilgan qiymatlarni qo‘ysak, tashish sonini ionlarning absolyut

tezligi yoki ionlarning harakatchanligi (ionlarning elektr o'tkazuvchanligi) orqali ifodalash mumkin bo'ladi. Kationlarning tashish soni

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + v_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad (23)$$

va anionlarning tashish soni

$$t_- = \frac{v_-}{u_+ + v_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad (24)$$

ga teng bo'ladi. Demak, ionlarning tashish soni ayni shu ionning harakatchanligi bilan kation va anionlar harakatchanliklari yig'indisining nisbatiga teng ekan. Keltirib chiqarilgan tenglamalar yordamida ionlarning harakatchanliklari ma'lum bo'lsa, tashish sonini hisoblash mumkin. Tashish soni tajriba yo'li bilan aniqlangan taqdirda esa, ionlarning harakatchanligini hisoblash imkoniyatiga ega bo'linadi.

(18) va (23) tenglamalardan $\lambda_+ = t_+ \lambda$ va $\lambda_- = t_- \lambda$ ekanligi ko'rinib turibdi, demak aynan bir ionning tashish soni unga juft bo'lgan ionning harakatchanligiga bog'liq bo'ladi. Shuning uchun har xil elektrolitlarda aynan bir ionning tashish soni turlichadir.

Tashish soni ionlar harakatchanliklarining nisbatini ifodalagani sababli, asosan ionlar harakatchanliklariga bog'liq bo'lib, harorat va konsentrsiyalar ta'sirida kam o'zgaradi. Masalan, ikkita bir valentli ionlardan tashkil topgan elektrolitlar uchun tashish soni $0,2 n$ konsentrsiyagacha deyarli o'zgarmaydi. Bu xususiyatdan foydalanib, ekstrapolyasiya yo'li bilan tashish sonini va cheksiz suyultirilgandagi ionlarning harakatchanligini topish mumkin. Harorat ko'tarilishi bilan $0,5$ dan katta qiymatlarga ega bo'lgan tashish sonlari kamayadi va $0,5$ dan kichik bo'lgan qiymatlarda tashish soni ko'payadi. Ikkala holda ham tashish sonining qiymatlari $0,5$ ga yaqinlashadi.

Ionlarning tashish sonini bilish elektrolit eritmalar nazariyasi uchun katta ahamiyatga egadir. H^+ ionlarining tashish soni Gittorf usulida aniqlanadi.

SEMINAR TOPSHIRIQLARI

Nazariy elektrokimy o' bo'yicha birinchi seminarning vazifasi ionlar va elektrolit eritmalarining ayrim hossalari turli faktorlar ta'sirini tahlil qilishdan

iborat. Topshiriq talabalarga matrisa shaklida berilgan qator savollarga javob berish orqali bajariladi. Matrisani avvaldan tayyorlab qo'yish va unda vazifani bajarish bo'yicha tavsiyalarni bayon qilish maqsadga muvofiqdir. O'qituvchida to'ldirilgan matrisa bo'lishi kerak, chunki seminar davomida o'qituvchida har doim ham talabalarning savollariga batafsil javob berishga va turli qonuniyatlarni atroflicha tahlil qilishga vaqt yetmaydi. Tayyor matrisa esa kerakli yo'nalishni ko'rsatib turadi.

Quyidaqi jadvalning ustunlarida sanab o'tilgan parametr va faktorlarning jadvalning qatorlarida ko'rsatilgan kattaliklarga ta'sirini tahlil qiling. Alohida parametrning ta'siri ko'rib chiqilayotganda boshqa barcha parametrlarni o'zgarimas deb hisoblang. Agar ko'rib chiqilayotgan parametr son bilan tafsiflansa, parametrning o'zgarishi ortish kabi qaraladi. Berilgan parametrlar o'zgarishining ta'sirini quyidagicha ifodalang:

Jadval

Ionlar va elektrolit eritmalarining ayrim hossalari turli faktorlar ta'sirini tahlil qilish.

№	Qonunlar va konstantalar	Ta'sir qiluvchi faktorlar*								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik									
2	Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik									
3	Ionlarning tezliklari									
4	Ionlarning harakatchanligi									
5	Ionlarning chegaraviy harakatchanligi									
6	Kuchsiz elektrolitning dissotsilanish konstantasi									
7	Elektrolitning dissotsilanich darajasi									
8	Tashish sonlari									
9	Eritmaning ion kuchi									

*1. Eritgan moddaning tabiati

3. Temperatura (100°C gacha)

5. Elektrodga berilgan elektr yurituvchi kuch

6. Eritmaning konsentratsiyasi (2N gacha)

8. Elektrolitning mavjudligi

2. Erituvchining tabiati

4. Muhitning qovushqoqligi

7. Ionlarning zaryadliliigi

9. Eritmaning ion kuchi

ushbu kattalik ushbu parametrga bog‘liq bo‘lsa – **“Ha”**;

bog‘liq bo‘lmasa – **“Yo‘q”**;

ortishi bilan ortsa – **“ORTADI”**;

kamaysa – **“KAMAYADI”** deb yozing;

agar ushbu kattalik bilan parametr orasiga mantiqiy aloqa mavjud

bo‘lmasa – **CHIZIQCHA (-)** qo‘ying.

ELEKTROKIMYOVIY JARAYONLARNING TERMODINAMIKASI

15-seminar va amaliy mashg'ulotlarning maqsadi: Elektrokimyoviy ma'lumotlardan foydalanib kimyoviy o'zaro ta'sirlarni termodinamik ifodalash uslublari haqidagi tasavvurlarni faollashtirish.

NAZARIY QISM

Elektr yurituvchi kuch

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

Volta 1799 yilda elektr energiyaning birinchi kimyoviy manbaini yaratdi: turli metallar tutashgan chegarada potentsiallar farqi paydo bo'ladi, buni voltapotensial deyiladi (Voltaning kontakt nazariyasi fanda uzoq vaqt xukm surgan). 1889 yilda Nernst galvanik element elektr yurituvchi kuchi (*EYuK*) ning "osmotik" nazariyasini yaratgan. Nernst nazariyasi Voltaning kontakt nazariyasini butunlay inkor etib, elektrod-eritma chegarasida potentsiallar sakrashi (galvanik potentsial) paydo bo'lishining yagona sababi qo'sh elektr qavatining hosil bo'lishidir, deb tushuntirgan. Agar elektrod potentsialining paydo bo'lishiga faqatgina elektrod-elektrolit chegarasidagi qo'sh elektr qavat sababchi bo'lganda, ayrim metallarning standart solishtirish elektrodiga nisbatan o'lgangan "nol zaryadli potentsiali" nolga teng bo'lishi kerak edi ("metallarning nol nuqtasi" deb ham ataladi). Frumkinning XX asrning 30-yillardagi izlanishlariga ko'ra, nol zaryadga ega bo'lgan metallarning potentsiallari ham nolga teng emas ekan. Demak, elektrod bilan elektrolit chegarasida umuman qo'sh elektr qavat paydo bo'lmagan taqdirda ham elektrodning potentsiali noldan farq qilishi Nernst nazariyasining noto'g'ri ekanligini ko'rsatdi.

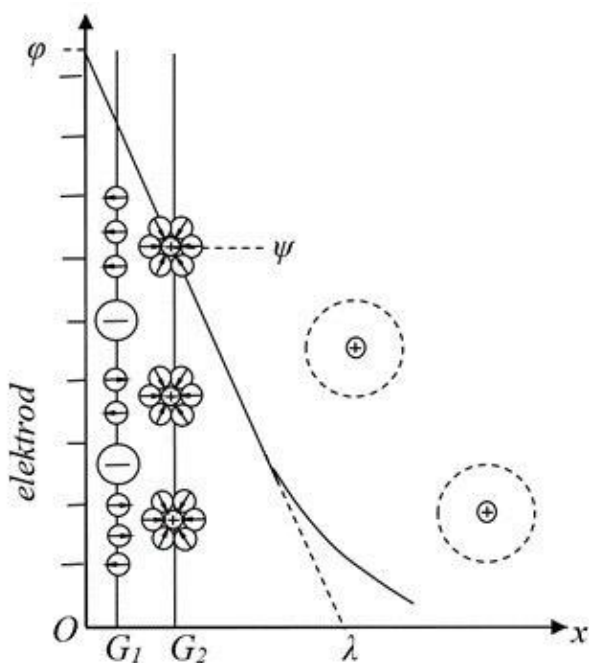
Metallar fizikasining rivojlanishi natijasida turli metallar tutashtirilganda potentsiallar farqi paydo bo'lishi ko'rsatildi. Kvant nazariyasiga binoan, potentsiallar farqiga metallardagi ozod elektronlar energiyalarining Fermi sathlari turlicha

bo'lganligi sabab bo'ladi va metallar tutashtirilganda Fermi sathlari tenglashguncha elektronlar bir metallardan ikkinchisiga oqib o'tadi.

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

Elektrod tushunchasi. Elektrod potentsialining paydo bo'lishi

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



10-rasm. Qo'sh elektr qavatining tuzilishi.

Manfiy belgili aylanalar bilan spesifik adsorbilangan anionlar ko'rsatilgan; musbat belgi bilan-gidratlangan kationlar; shtrixlangan aylanalar bilan-diffuzion qavatdan tashqarida joylashgan gidrat qavat; o'qli aylanalar bilan-suvning dipollari; φ va ψ lar bilan esa, ichki va tashqi potentsiallar ko'rsatilgan.

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

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

Diffuzion qavat eritmaning ichiga tomon ancha cho'zilgan, lekin uning λ masofadagi G_2 tekisligidan samarali qismni ajratish mumkin. λ ning uzunligi kuchli

Maxsus adsorbilashning paydo bo'lishi ionning gidratlanish darajasiga va kattaligiga bog'liq. Masalan, fluor ionini vodorod bog'lari bilan bog'lanadi va bu hol fluor ionining eritma hajmidan elektrodning sirtiga chiqishiga halaqit beradi. Adsorbilangan ionlarning markazlaridan G_1 masofada o'tkazilgan tekislik Gelmgolsning ichki tekisligi deb ataladi. Bu tekislikdan keyin gidratlangan kationlarning markazlaridan G_2 masofada o'tkazilgan Gelmgolsning tashqi tekisligi keladi. Gidratlangan ionlar-

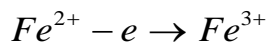
elektrolit eritmasidagi ion atmosferasi radiusining analogidir. Xuddi shu radius kabi, λ ham konsentrasiya bo'yicha olingan kvadrat ildizga teskari proporsionaldir. Agar samarali diffuzion qavatdagi hamma zaryadlar λ masofadagi yupqa qavatga yig'ilsa, unda ular elektrod sirtidagi zaryadlarni neytrallaydi.

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 eritmada metallga qarab oqimiga teng va elektronlarning eritmada metallga va metalldan eritmaga bo'lgan oqimlariga teng kuchlidir. Elektrodning bir birlik sirti uchun olingan bu oqimning kuchini almashinish toki deyiladi. Eritmaning o'rtacha ion aktivligi birga teng bo'lgandagi almashinish toki standart j_0 hisoblanadi. Turli sistemalarda $j_0=10^3-10^{-9} A/m^2$ ga teng.

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

Moddaning ikkala shakli ham eritmada bo'lishi mumkin, unda almashinish inert elektrod va ionlar orasida sodir bo'ladi. Masalan, Fe^{3+} kationi platinadan bitta elektron tortib olishi va Fe^{2+} gacha qaytarilishi mumkin. Bunda platina musbat zaryadlanadi, eritmada esa ortiqcha anion hisobiga manfiy zaryad paydo bo'ladi

(masalan, $FeCl_3$ dan Cl), shuningdek keyingi elektronlarni tartib olishi borgan sari qiyinlashib boradi va nihoyat, musbat zaryadlangan elektrod va anionlar qavati orasida muvozanat o'rnatiladi. Shunday qilib, $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$ kimyoviy reaksiyasi boradi. Shuningdek, unga qarama-qarshi reaksiya ham borishi mumkin:



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

Standart potentsiallar. Nernst tenglamasi

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

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

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

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

$A = zFE$ ekanligini hisobga olsak:

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

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

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

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

(1) va (3) tenglamalardan

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

(4) tenglamada aktivliklarni o'nli logarifmlarda ifodalasak,

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

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

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

$a_{red} = 1$ bo'lganda $\lg 1 = 0$ va $\frac{2,303RT}{zF} \cdot \lg 1 = 0$ bo'lgani uchun $E = E^0$ yoki $\pi = \pi^0$

, bu erda: π^0 – standart oksidlanish-qaytarilish potentsiali deyiladi.

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

Diffuzion potentsial

Ikki elektrolit eritmalarining chegara sirtida ionlarning turli harakatchanligi tufayli diffuzion potentsial hosil bo'ladi. Masalan, $AgNO_3$ ning bir-biri bilan tutashtirilgan $0,1 n$ va $1 n$ eritmasini ko'zdan kechiramiz. Diffuziya qonuniga binoan, Ag^+ va NO_3^- ionlari yuqori konsentratsiyali eritmadan kam konsentratsiyali eritma tomon harakatlanadi. NO_3^- anionlarning harakatchanligi Ag^+ kationiga

nisbatan yuqori bo'lganligi sababli NO_3^- ionlarining konsentrasiyasi kam konsentrasiyali eritmada ortib ketadi. Natijada turli konsentrasiyali eritmalarning chegarasida manfiy va musbat zaryadlangan sohalar paydo bo'ladi. Ushbu elektr qavatining hosil bo'lishi eritmalarning chegarasida potentsiallar farqini vujudga keltiradi. Mana shu potentsiallar farqi diffuzion potentsial deb ataladi. Diffuzion potentsial faqat turli konsentrasiyali eritmalar chegarasidagina emas, balki har qanday ikki elektrolit eritmasi chegarasida ham hosil bo'ladi. Diffuzion potentsialning miqdori aktivliklarning yoki eritmalar konsentrasiyasining o'zaro nisbatiga va ionlarning tashish sonlari ayirmasiga proporsionaldir. Diffuzion potentsialning ishorasi tashish sonlarining miqdoriga bog'liq bo'ladi. Amaliyotda diffuzion potentsial aniq natijalar olishga xalaqit beradi. Shuning uchun diffuzion potentsialni yo'qotishga harakat qilinadi va diffuzion potentsiallar ayirmasini hosil qiluvchi eritmalar tuz ko'prigi orqali tutashtiriladi. Tuz ko'prigi sifatida ionlarning harakatchanligi bir xil bo'lgan tuzlardan foydalaniladi. Odatda, KCl , KNO_3 , NH_4NO_3 eritmaları ishlatiladi. Ikki eritma tuz ko'prigi orqali tutashtirilganda elektr tokini asosan shu tuz ko'prigining ionlari o'tkazadi.

Oksidlanish-qaytarilish potentsiali

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



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

elektron ajralib chiqsa, platina manfiy zaryadlanadi va eritmadan musbat ionlarni tortib, qo'sh elektr qavatini hosil qiladi.

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

Elektrodlarning tasniflanishi

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

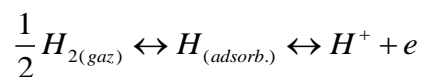
- a.) Birinchi tur: ikki fazali, kation yoki anionga nisbatan qaytar;
- b.) Birinchi tur: uch fazali, gaz elektrodlar;
- v.) Ikkinchi tur: uch fazali, kationga hamda anionga nisbatan qaytar;
- g.) Redoks: oksidlangan va qaytarilgan ko'rinishlar bitta – suyuq fazada bo'lgan elektrodlar;
- d.) Ion almashinuvchi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

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

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

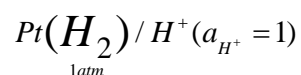
Vodorod elektrodi

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



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

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



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

Vodorod elektrodining kamchiliklaridan biri uni potentsialining sekin o'rnatilishi bo'lsa, ikkinchisi, yuqorida aytganimizdek, vodorodni juda ham toza bo'lishi talab qilinishidir. Shuning uchun, amalda vodorod elektrodi ishlashga qulayroq bo'lgan boshqa elektrodlar bilan almashtiriladi. Vodorod elektrodi gaz elektrod turi bo'lib, bunday elektrodlardan tashkil topgan zanjirlar

gazli zanjirlar deyiladi. Bunday zanjirlarda qo'llanilayotgan metall o'tkazgich vazifasini bajaradi va ushbu metallning sirtida adsorbilangan gazlarning ionlanishi natijasida hosil bo'lgan elektronlarni olib o'tadi. Agar oddiy metallardan iborat elektrod-larda elektrokimyoviy jarayon elektrod materialining oksidlanishi yoki qaytarilishi bilan bog'liq bo'lsa, gazli elektrodlarda oksidlanish-qaytarilish jarayonida adsorbilangan gazlar qatnashadi, metall elektrodi-ning o'zi esa, ushbu jarayonda bevosita ishtirok etmaydi.

Standart (solishtirish) elektrodlar

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

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

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



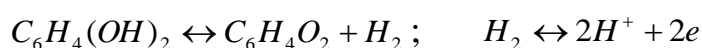
Kalomel elektrodi simob elektrodi hisoblanadi, uning potentsiali simob ionlarining aktivligiga bog'liq. Ammo Hg_2Cl_2 eritmasi to'yingan bo'lganligi sababli, $a_{Hg_2^{2+}} = const$ bo'ladi va elektrodning potentsiali faqat Cl^- ionlarining aktivligi bilan belgilanadi. Cl^- ionlarining konsentratsiyasi qanchalik yuqori bo'lsa,

Hg_2^{2+} ionlarining aktivligi shunchalik kam va elektrodning potentsiali shunchalik manfiyroq bo‘ladi. Normal kalomel elektrodi ($C_{KCl} = 1$) uchun elektrodning potentsiali $0,283 B$ ga teng, ya’ni kalomel elektrodi standart vodorod elektrodiga nisbatan $0,283 B$ ga musbatroqdir. Agar quyidagi

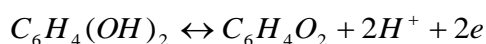


zanjirni tuzib uni *EYuK* ni o‘lchasak, o‘rganilayotgan eritmaning *pH* ni oson hisoblash mumkin.

Shunday qilib, *pH* ni o‘lchayotganda standart vodorod elektrodini kalomel elektrodi bilan almashtirish mumkin. Eritmadagi ikkinchi vodorod elektrodini ham o‘zgartirish mumkin, masalan, xingidron elektrodi bilan. Ma’lumki, xingidron elektrodi oksidlovchi–qaytaruvchi elektrodlardandir. U oddiy yarim element bo‘lib, unga *pH* noma’lum bo‘lgan eritma quyiladi va kam miqdorda xingidron solinadi. Eritmaga o‘tkazgich vazifasini bajaruvchi platina simi tushiriladi. Bunday elektrodni normal kalomel elektrodi bilan tutashtiriladi va zanjirning *EYuK* o‘lchanadi. *EYuK* ni bilgan holda eritmaning *pH* ni hisoblash mumkin. Xingidron xinon bilan gidroksinonning ekvimolekulyar birikmasidir: $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$, u suvda yomon eriydi. Eritmada xinon bilan gidroksinon o‘rtasida quyidagi oksidlanish-qaytarilish muvozanati o‘rnatiladi:



yoki



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

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

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

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

Ionsektiv elektrodning membranalarini qattiq va suyuq bo'lishi mumkin. Qattiq membranalarga shisha, kristall va geterogen membranalar kiradi. Suyuq elektrodga suv bilan aralashmaydigan dielektrik doimiysi kichik bo'lgan organik

erituvchilar kiradi (xlorbenzol, toluol), ularda kerakli ionogenlar eritilgan bo‘ladi (fosfat kislotaning diefirlari, alifatik kislotalar, aminlar, kraun-efirlar).

Elektrokimyoviy yacheykalar

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

–ishchi (yoki indikator) elektrod. Ushbu elektrod inert materialdan yasaladi;

–solishtirish elektrodi. U doimiy potensialga ega bo‘ladi. Unga nisbatan yacheykadagi boshqa elektrodning potentsiali o‘lchanadi. Ushbu elektrodni inert materialdan qilinmaydi;

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

Ishchi elektrodni boshqa elektrodlar bilan birlashtirib bo‘lmaydi.

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

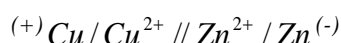
Galvanik elementlar.

Qaytar va qaytmas elektrokimyoviy zanjirlar.

Metall bilan elektrolit eritmasi chegarasida doimo potentsiallar farqi paydo bo‘ladi. Yuqorida aytganimizdek, elektrolit eritmasiga tushirilgan metallardan tarkib topgan sistemalarni metall elektrodleri deyiladi. Metall bilan bir xil ionli elektrolit eritmasiga ega bo‘lgan elektrodning amaliy ahamiyati kattadir. Bunday

elektrodlar qayta tak-rorlanuvchi potentsiallar farqini beradi. Ularni qaytar metall elektrod-lari deb ataladi. Qaytar elektrod-larda potentsiallar farqini keltirib chiqaradigan jarayonlar sharoitlarga qarab to'g'ri va teskari yo'nalishlarda borishi mumkin. Demak, qaytar elektrod-lar va ulardan tashkil topgan galvanik elementlar termodinamik jihatdan qaytar bo'lishi mumkin. Faqat qaytar elektrod va element-largagina Vant-Goffning izotermik tenglamasini, Gibbs-Gelmgols tenglamasini va termodinamika ikkinchi qonuni-ning boshqa tenglamalarini tatbiq qilish mumkin. Termodinamik tenglamalarga asoslanib keltirib chiqarilgan Nernst tenglamasi ham faqat qaytar elektrod va element-largagina oiddir.

Kimyoviy reaksiya energiyasini elektr energiyaga aylantirib beruvchi sistema elektrokimyoviy zanjir yoki galvanik element deyiladi. Amaliyotda ishlatib kelinayotgan elektrokimyoviy zanjirga misol qilib mis va rux qaytar elektrod-lardan iborat Yakobi-Daniel elementini keltirish mumkin. Mis elektrodi mis tuzining eritmasiga, rux elektrodi rux tuzining eritmasiga tushiriladi. Bu eritmalar g'ovak to'siq (membrana) yordamida yoki elektrolitik ko'prik yordamida ulanadi. Elektrolitik ko'prik sifatida ionlarning harakatchanligi yaqin bo'lgan KCl , KNO_3 , NH_4NO_3 larning to'yingan eritmaları ishlatiladi. Bunday zanjir elektrokimyoda quyidagicha ifodalanadi:



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

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

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

ya'ni metall o'tkazgichda elektronlarning harakati kuzatiladi va bunday harakatlar bilan bir vaqtning o'zida elektrodning birida oksidlanish (manfiy qutb – katod) $Zn^o \rightarrow Zn^{2+} + 2e$ ikkinchisida qaytarilish (musbat qutb – anod) $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu^o$ reaksiyalari boradi. Ikkala elektrod jarayonlarining natijaviy reaksiyasini quyidagicha yozish mumkin: $Zn^o + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu^o$. Bu reaksiyalar termodinamik nuqtai nazardan qaytmas bo'ladi va muvozanat holat vujudga kelishi bilan to'xtaydi.

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

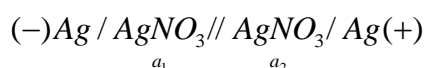
Yakobi-Daniel elementida Zn eritmaga nisbatan manfiy, Cu esa musbat zaryadlanadi. Agar elektrodni metall o'tkazgich bilan ulasak, elektronlar Zn dan Cu ga oqa boshlaydi, bunda metallarning eritmaga nisbatan zaryadi yo'qoladi va ionlarni elektrodlar yonida ushlab turgan kuchlar ham yo'qolib, ionlar issiqlik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

Elektrodlarni ulab turgan o'tkazgichning qarshiligi qanchalik katta bo'lsa, reaksiya shunchalik sekin boradi, ya'ni qaytar bo'ladi. Shuning uchun, elektrodni cheksiz qarshilikka ega bo'lgan o'tkazgich bilan uladik deb faraz qilsak, reaksiya cheksiz sekin boradi va har bir daqiqada elektrodlar bilan eritmalar o'rtasida

muvozanat mavjud desak bo‘ladi. Bunday reaksiyalar kvaziqaytar reaksiyalardir. Termodinamik jihatdan qaytar bo‘lgan jarayonlarda maksimal elektr ishi bajariladi. Bunday sharoitlarda o‘lchangan ikki elektrod orasidagi potentsiallar farqi galvanik elementning elektr yurituvchi kuchi deyiladi $E_{max} = \pi_{Cu} - \pi_{Zn}$.

Konsentrasiya zanjirlari

Ma'lumki, metall elektrodining potentsiali uni eritmadagi ionlarining konsentratsiyasi (aktivligi) ortib borishi bilan ortadi. Shu sababli, ikkita bir xil metall elektrodleri ushbu metallar tuzlarining turli konsentratsiyali eritmalariga tushirilgan bo‘lsa, ular turli potentsiallarga ega bo‘ladilar. Agar ularni tashqi qarshilik orqali ulansa, zanjirda elektr toki oqib 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 zanjirlarda 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 aniqlash uchun ishlab turgan konsentratsion elementdagi o‘zgarishlarni kuzatamiz: konsentratsiyasi kamroq eritmaga tushirilgan elektrodning massasi kamayadi, eritmaning konsentratsiyasi esa sekin-asta ortib boradi. Konsentratsiyasi yuqoriroq eritmadagi elektrodga teskari jarayon boradi, natijada, eritmaning konsentratsiyasi kamayadi. Shunday qilib, bunday elementlarda elektr energiyasining manbai bo‘lib eritmalar konsentratsiyalarining tenglashuv jarayoni xizmat qiladi. Shuning uchun ham ular konsentratsion elementlar deb ataladi. Nernst bo‘yicha elektrodning potentsiallari

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

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

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

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

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

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

tenglamani yozishimiz mumkin.

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

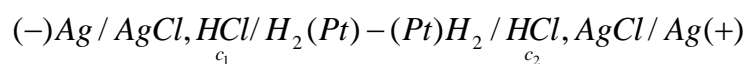
Diffuzion potensial paydo bo'luvchi galvanik elementlar ionlarni tashib o'tuvchi zanjirlar deb ataladi.

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

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



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



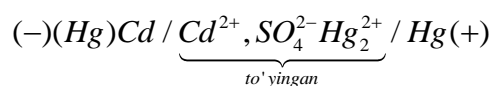
Ushbu zanjirda birinchi va ikkinchi elementlarning Pt elektrodleri metall o'tkazgich yordamida ulanadi. Birinchi elementda Ag ning oksidlanish, ikkinchi elementda qaytarilish jarayonlari boradi. Bu jarayonlar natijasida HCl ning konsentrsiyasi o'zgaradi va yuqori konsentrsiyali eritmada suyuq eritmaga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

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

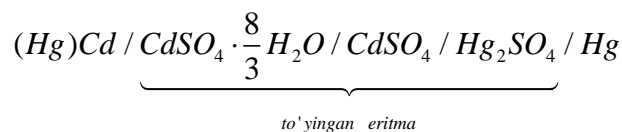
Ionlarni tashib o'tmaydigan konsentrasyon zanjirlarga amalgamali elementlarni ham misol qilishimiz mumkin. Ularning zanjirlari simobda eriydigan qator aktiv metallardan tuzilishi mumkin. Simob eritmada deyarli ionlanmagani sababli, ko'pgina metallarning amalgamalari o'zini mos metall elektrod kabi tutadi,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

Normal element

Galvanik elementning *EYuK* ni oddiy voltmetr yordamida o'lchash mumkin emas, chunki voltmetr elementning *EYuK* ni emas, balki voltmetrning qarshiligiga bog'liq bo'lgan 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 kompensasiyalanadi. Galvanik elementning *EYuK* ni kompensasiya usuli bilan aniqlashda Vestonning normal elementi qo'llaniladi. Bu elementning *EYuK* o'zgarish qiymatga ega bo'lganligi sababli, xalqaro etalon sifatida qabul qilingan. Veston elementida katod vazifasini (manfiy qutb) kadmiyning to'yingan amalgamasi (tarkibida 12,5 % *Cd* tutgan), anod vazifasini (musbat qutb) sirtiga Hg_2SO_4 va *Hg* larning aralashmasidan iborat pasta bilan qoplangan toza simob bajaradi. Elektrolit vazifasini $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O$ ning ortiqcha miqdordagi kristallari bo'lgan $CdSO_4$ ning to'yingan eritmasi bajaradi (eritma Hg_2SO_4 ga nisbatan ham to'yingan bo'ladi). Kadmiyli elementning zanjiri quyidagicha yoziladi:



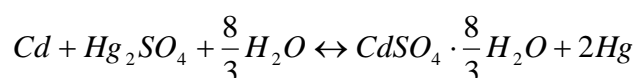
yoki to'liq ko'rinishda



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



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



Veston elementining $20^\circ S$ dagi *EYuK* $Ye=1,0180 V$ ga teng.

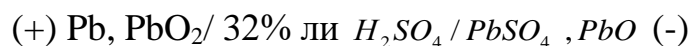
Ushbu element *EYuK* ning haroratga bog'liqligini $E_N = 1,0180 - 4,06 \cdot 10^{-5} (t - 20)$ tenglama orqali ifodalash mumkin, bu yerda $t - ^\circ C$ lardagi harorat. Veston elementi tashish sodir bo'lmaydigan elementga misol bo'ladi.

Akkumulyatorlar

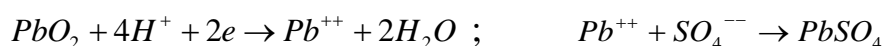
Agar elektrokimyoviy elementga elektr toki yuborilsa, uning ichida kimyoviy o'zgarish yuz berib, elektr energiyasi kimyoviy energiyaga aylanadi. So'ngra bu element elektrodleri sim bilan tutashtirilsa, yig'ilgan kimyoviy energiya hisobiga elektr energiyasi hosil bo'ladi, ya'ni kimyoviy energiya elektr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

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

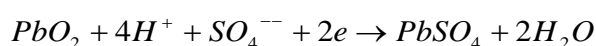
Hozir amalda ikki xil – kislotali (qo‘rg‘oshinli) va ishqorli akkumulyatorlar ko‘p tarqalgan. Kislotali akkumulyator ikki qo‘rg‘oshin elektrodan iborat. Bu elektrodlarning biri qo‘rg‘oshin (IV)-oksid bilan qoplangan bo‘ladi. Elektrolit sifatida sulfat kislotaning 32 foizli eritmasi (zichligi taxminan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



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



Yoki umumiy ko‘rinishda



Demak musbat elektrodda hosil bo‘lgan potensial:

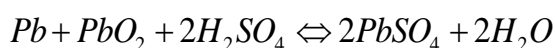
$$\pi_1 = \pi_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Pb^{2+}}}{a_{Pb^{4+}}}$$

bo‘ladi.

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

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

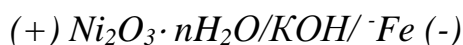
zaryadsizlanganda →



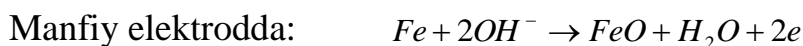
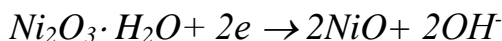
← *zaryadlanganda*

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

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

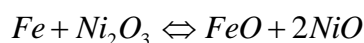


Akkumulyator zaryadsizlanganda quyidagi jarayonlar boradi:



Demak, umumiy reaksiya:

zaryadsizlanganda →



← *zaryadlanganda*

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

SEMINAR TOPSHIRIQLARI

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

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

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

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

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

Gibbs-Gelmgols tenglamasidagi $\Delta G = \Delta H + T \left[\frac{d(\Delta G)}{dT} \right]$ Gibbs energiyasining o‘rniga (10) tenglamadagi qiymatni qo‘ysak va

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

ekanligini hisobga olsak:

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

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

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

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

ELEKTROKIMYOVIY REAKSIYANING MUVOZANAT KONSTANTASI

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

NAZARIY QISM

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

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

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

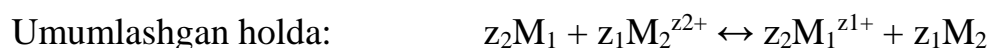
SEMINAR TOPSHIRIQLARI

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

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



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



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

Muvozanat qaror topganda:

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

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

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

metal ionlarining zaryadlari teng bo‘lsa yuqoridagi ifoda soddalashadi:

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

So‘ngra K_a ning son qiymati aniqlanadi.

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

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

Ayrim elektrodning standart potentsiallari va zaryadlari

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

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

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

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

Elektrod juftlik	Galvanik zanjirning EYuK	157-tenglama-dagi zaryad miqdori	lgK _a	K _a
1-2	0,897	6	91,00	1,00·10 ⁹¹
1-3	1,220	6	123,70	5,00·10 ²³
1-4	1,257	6	127,40	2,50·10 ¹²⁷
1-5	1,410	6	142,90	8,00·10 ¹⁴²
1-6	1,534	6	155,60	4,00·10 ¹⁵⁵
1-7	1,660	3	84,20	1,60·10 ⁸⁴
1-8	1,997	6	202,60	4,00·10 ²⁰²
1-9	2,181	3	110,70	5,00·10 ¹¹⁰
1-10	2,514	6	254,50	3,00·10 ²⁵⁴
3-4	0,037	2	1,25	1,78·10 ¹
3-5	0,190	2	6,43	2,70·10 ⁶

Elektrod juftlik	Galvanik zanjirning EYuK	157-tenglama-dagi zaryad miqdori	lgK _a	K _a
3-6	0,314	2	10,61	4,10.10 ¹⁰
3-7	0,440	2	14,89	7,80.10 ¹⁴
3-8	0,777	2	26,30	2,00.10 ²⁶
3-9	0,961	2	32,50	3,20.10 ³²
3-10	1,294	2	43,80	6,30.10 ⁴³
5-6	0,124	2	4,19	1,55.10 ⁴
5-7	0,250	2	8,46	2,88.10 ⁸
5-8	0,587	2	19,85	7,10.10 ¹⁹
5-9	0,771	2	26,10	1,25.10 ²⁶
5-10	1,104	2	37,35	2,22.10 ³⁷
7-8	0,337	2	11,39	2,46.10 ¹¹
7-9	0,521	1	8,82	6,60.10 ⁸
7-10	0,854	2	28,85	7,10.10 ²⁸
2-3	0,325	2	10,92	8,30.10 ¹⁰
2-4	0,360	2	12,17	1,48.10 ¹²
2-5	0,513	2	17,36	2,29.10 ¹⁷
2-6	0,637	2	21,55	3,55.10 ²¹
2-7	0,763	2	25,80	6,31.10 ²⁵
2-8	1,100	2	37,20	1,59.10 ³⁷
2-9	1,284	2	43,50	3,20.10 ⁴³
2-10	1,617	2	54,70	5,00.10 ⁵⁴
4-5	0,153	2	5,18	1,50.10 ⁵
4-6	0,277	2	9,37	2,34.10 ⁹
4-7	0,403	2	13,63	4,27.10 ¹³
4-8	0,740	2	25,00	1,00.10 ²⁵
4-9	0,924	2	31,20	1,60.10 ³¹
4-10	1,257	2	42,50	3,00.10 ⁴²
6-7	0,126	2	4,27	1,86.10 ⁴
6-8	0,463	2	15,65	4,47.10 ¹⁵
6-9	0,647	2	21,85	7,10.10 ²¹
6-10	0,980	2	33,15	1,40.10 ³³
8-9	0,184	2	6,22	1,66.10 ⁶
8-10	0,517	2	17,50	3,16.10 ¹⁷
9-10	0,333	2	11,26	1,82.10 ¹¹

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

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

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

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

ELEKTROKIMYOVIY JARAYONLARNING KINETIKASI

17-seminarning maqsadi: Elektrokimyoviy jarayonlar kinetikasiga turli faktorlarning ta'sirini tahlil qilish.

NAZARIY QISM

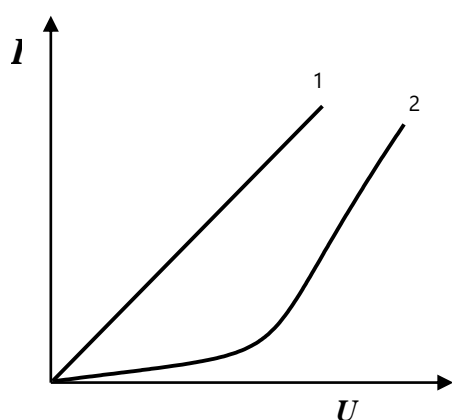
Elektrodning muvozanat holati elektroliz jarayonlarida buziladi. Elektrokimyoviy sistemalardan foydalanishning optimal sharoitlarini ishlab chiqish uchun ulardan tok o'tayotganda kuzatiladigan o'zgarishlarning tabiatini va mexanizmini bilish zarur. Elektr toki elektrodning sirtida ko'pgina omillarga 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. Elektrokimyoviy va konsentration qutblanishlar mavjud.

Elektroliz natijasida mahsulotlarning ajralib chiqishi galvanik zanjirning hosil bo'lishiga olib keladi, bu esa elektrokimyoviy qutblanishning paydo bo'lishiga sabab bo'ladi. Masalan, $CuSO_4$ ning suvli eritmasini platina elektrodi yordamida elektrolizga uchratganda, katodda mis va anodda kislorod ajralib chiqadi. Bu esa birlamchi vannaning galvanik zanjirga $Cu/CuSO_4/(O_2)Pt$ aylanishiga olib keladi, uning *EYuK* elektrolizga qarshilik qiladi va elektrodning qutblanishiga olib keladi.

Elektroliz borishi jarayonida anod va katod sohalarida elektrolit konsentrationlarining turlicha bo'lib qolishi kuzatiladi. Elektrolit konsentrationlarining bunday o'zgarishi konsentration elementning hosil bo'lishiga

sabab bo‘ladi. Konsentrasyon elementning *EYuK* o‘z navbatida tashqaridan hosil qilinayotgan potentsiallar farqiga qarshi yo‘nalgan bo‘ladi va konsentrasyon qutblanishni vujudga keltiradi.

Elektr toki ta‘sirida moddalarning parchalanishi ma‘lum sharoitlar-dagina 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‘lgandagina kuzatiladi. Bu esa Om qonuniga bo‘ysinmaydi. Kuchlanish berilganda va u sekin-asta ko‘paytirib borilganda kuchlanish ma‘lum bir qiymatga yetmaguncha zanjirdagi tok kuchi juda kichik bo‘lib turadi va ma‘lum kuchlanishda tok kuchining ortishi kuzatiladi va elektroliz boshlanadi (11-rasm). Elektroliz natijasida qattiq moddalar yoki gazlar ajralib chiqqan holda tok kuchi ayniqsa keskin ortib ketadi. 11-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 elektrodga tashqi manbadan qandaydir zaryad uzatilganda elektrod qandaydir potentsialni 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 elektrokimyoviy jarayon kuzatilmaydi. Bunday elektrodlar



11-rasm. Birinchi tur o‘tkazgichdan (1) hamda birinchi va ikkinchi tur o‘tkazgichlardan iborat elektrodda (2) tok kuchining kuchlanishga bog‘liqligi.

ideal qutblanuvchi elektrodlar deyiladi. Shunday qilib, agar elektro-kimyoviy jarayon kuzatilmasa, elektrolitdan o‘tkazilgan elektr toki elektrodning zaryadlanishiga, ya‘ni faqat fizikaviy zaryadlanish jarayoniga va ularning potentsiallarini o‘zgarishiga olib keladi. Natijada, tashqi kuchlanishga qarshi bo‘lgan *EYuK* paydo bo‘ladi va tok to‘xtaydi.

Elektrodlarning qutblanishi elektrod jarayonlari borayotgan taqdirda 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.

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: $\eta_0 = E_{parchalanish} - E$. O'ta kuchlanish elektrokimyoviy jarayonning tezligi nisbatan kichik bo'lishi oqibatida paydo bo'ladi.

Turli elektrolit eritmalarini elektrolizga uchratganda, 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 larning suvli eritmalarini elektrolizga uchratganda, oxirgi natija suvning parchalanishi bo'lib, katodda vodorod, anodda kislorod ajralib chiqadi. Bu elektrolitlarning parchalanish potentsiallari $1,70 B$ ga yaqindir. Lekin parchalanish potentsiali $Pt(H_2)/kislota/(O_2)Pt$ zanjirining E_{YuK} ga teng bo'lishi kerak edi. Ushbu zanjirga $1,07 B$ ga teng E_{YuK} to'g'ri keladi, parchalanish potentsialining topilgan qiymati undan $0,63 B$ ga ko'p. Boshqa hollarda ham, elektroliz olib borilayotganda teskari zanjirning E_{YuK} 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 elektrodda 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.

Elektrokimyoviy jarayonlarning umumiy tavsifi. Elektrokimyoviy kinetika asoslari

Oddiy gomogen jarayonlardan farqli elektrokimyoviy reaksiyalar elektrod bilan eritmani ajratib turuvchi chegarada bo'ladi, bunday reaksiya geterogendir. Elektrokimyoviy jarayonlar kinetikasi deganda qutblanish tavsifi, ya'ni potensiallar farqining tok zichligidan bog'liqligi tushuniladi. Elektrokimyoviy kinetikaning maqsadi shundan iboratki, qutblanish tavsiflari bo'ysinadigan umumiy qoidalarni o'tganish va shu asosida elek-trod jarayonlarini boshqarib turish. Har qanday elektrod jarayon 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 elektrokimyoviy bosqich;
3. Reaksiya natijasida hosil bo'lgan mahsulotni elektrod sirtidan uzoqlashtirish.

Birinchi va uchinchi bosqichlar bir xil qonuniyatlarga bo'ysunadi va massa tashish bosqichlari deyiladi. Ikkinchi bosqich asosiy bo'lib, zaryadsizlanish-ionlanish bosqichi deyiladi.

Jarayonlarning umumiy tezligi yuqoridagi bosqichlarning eng sekin boradigani bilan belgilanadi. Eng kichik tezlikka ega bo'lgan bosqich limitlovchi bosqich deyiladi. Umumiy qutblanish ham limitlovchi bos-qichning qutblanishi bilan belgilanadi. Elektrokimyoviy 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 konsentrasyon qutblanish va o'ta kuchlanish hodisalari sodir bo'ladi.

Konsentrasiyalarning farqi eritma ichidagi elektrodning sirtiga elektrolitning diffuziya oqimini $j_{d.el.}$ keltirib chiqaradi va zaryadlarning tashilishi kuzatiladi. Geterogen kinetika tenglamasiga o'xshash quyidagi tenglama chiqadi:

$$j_{d.el.} = nF \frac{D}{\delta} (C_0 - C_1) = nF \frac{D}{\delta} C_0 (1 - C_1 / C_0) = \beta_{el} C_0 (1 - C_1 / C_0) \quad (1)$$

Stasionar holatda zaryadsizlanish tokining zichligi zaryadsizlanayotgan ionlarning diffuzion oqimiga teng. Zaryadsizlanish-ionlanish tezligi

$$j = j_0 \{ [\exp(-zF\alpha_k\eta / RT)] - [\exp(zF\alpha_a\eta / RT)] \} \quad (2)$$

tenglama bilan ifodalanadi. Bu tenglama Frumkin-Folmer tenglamasi deyiladi va zaryadsizlanish-ionlanish kinetikasining asosiy tenglamasi hisoblanadi. Agar o'ta kuchlanish $\pm 60 \text{ mB}$ dan ko'p bo'lsa (2) tenglama quyidagi

$$\vec{j} = j_0 [\exp(-zF\alpha_k\eta / RT)] \quad (3)$$

ko'rinishni oladi, $z=1$ uchun:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha_k F} \ln j_0 + \frac{RT}{\alpha_k F} \ln j \quad (4)$$

va

$$\eta = a + b \lg j \quad (5)$$

yo'zish mumkin. (5) tenglama Tafel tenglamasi deyiladi.

Turli elektrodlardagi elektrokimyoviy kinetika

Elektrokimyoviy reaksiyalarning kinetik qonuniyatlarini tadqiq qilish va ularning mexanizmini o'rnatish uchun ko'pincha simob, gallyi, ularning indiy bilan qotishmalari, talliy, metallarning amalgamalari va gallamlaridan iborat tomuvchi elektrodlar qo'llaniladi. 1922 yilda birinchi bor elektrokimyoviy tadqiqotlar uchun Ya.Geyrovskiy tomonidan qo'llangan simobli tomuvchi elektrod eng keng tarqaldi. Ya. Geyrovskiy taklifi bo'yicha tomuvchi simob elektrodni tokining elektrodning potensialiga bog'liqligi polyarogramma, tomuvchi elektrodlardagi qutblanish egrilarini o'lchash usuli polyarografik usul deb ataldi.

Tomuvchi simob elektrodning elektrokimyoda va analitik kimyoda keng qo'llanishining qator sabablari bor. Elektrod sirtining ideal holatda yangilanishi tomchilardagi tokning elektroliz vaqtidan bog'liq bo'lmasligini ta'minlaydi. Elektrod potensialining o'zgarish yo'nalishidan qat'iy nazar polyarografik egri bir xil chiqadi.

Elektrokimyoviy jarayonlar kinetikasini o'rganishda aylanuvchi diskli elektrod ham keng qo'llaniladi. Aylanuvchi diskli elektroddan elektrokimyoviy reaksiyalarning eng sekin boruvchi bosqichi massa tashish yoki zaryadsizlanish-ionlanish bosqichlari bo'lganda foydalaniladi. Bunday shakldagi aylanuvchi elektrod bilan aralashtirish ta'sirlashayotgan moddalarni elektrod sirtiga yetkazib berish tezligini oshiradi. Shu sababli, tomuvchi simob elektrodiga nisbatan aylanuvchi diskli elektrodning muhim avzalligi bor, uning yordamida tezroq boradigan elektrokimyoviy reaksiyalarning tezliklarini o'lchash mumkin. Bundan tashqari aylanuvchi diskli elektrod qattiq metallarda boruvchi elektrokimyoviy reaksiyalarning kinetikasini o'rganishga imkoniyat beradi, bu esa elektrokimyoning 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 bo'lsa, bunday turdagi elektrokimyoviy reaksiyalarni stasionar elektrodlarda (aralashtirishsiz) o'rganish mumkin. Bunga simob, vismut,

qo'rg'oshin yoki kadmiy elektrodlarida borayotgan gidroksoniy ionining qaytarilish reaksiyasi misol bo'lishi mumkin: $2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2 + 2H_2O$.

I.Tafel 1905 yilda o'ta kuchlanish bilan tok kuchining logarifmi orasida to'g'ri chiziqli bog'lanish borligini ushbu reaksiyada birinchi bor ko'rsatib berdi.

Yuqorida tavsiflangan usullar va elektrodlar nisbatan kichik tezlikda boruvchi elektrod jarayonlari uchun zaryadsizlanish-ionlanish bosqichini o'rganish imkoniyatini beradi. Tezroq boradigan elektrokimyoviy reaksiyalarni o'rganish uchun relaksasion usullar qo'llaniladi. Relaksasion usullar uch guruhga bo'linadi: impulsli potentsiostatik; impulsli galvanostatik; o'zgaruvchan tokdan foydalanishga asoslangan usullar.

Birinchi guruh usullarida potentsiallarning ma'lum o'zgarishlari ta'sirida sistemani 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.

Nihoyat, 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.

SEMINAR TOPSHIRIQLARI

Elektrodlarning, galvanic elementlarning holatiga va elektrod-elektrolit chegarasida borayotgan jarayonlarga hamda galvanic elementning termodinamik tavsiflariga ayrim faktorlarning ta'sirini tahlil qilamiz. Topshiriq elektrokimyoviy kinetikaga bag'ishlangan matrisadagi savollarga izohli javoblar berish shaklida bajariladi.

Quyidagi jadvalda elektrokimyoviy kinetika bo'yicha keltirilgan bog'lanishlarni tahlil qiling. Jadvalning ustunlaridagi parametrlar va xossalarni qatorlardagi kattaliklarga ta'sirini ko'rib chiqing. Alohida parametrning ta'sirini

muhoqama qilayotganda barcha boshqa parametrlarni o'zgarimas deb hisoblang. Berilgan parametrlarning o'zgarishini quyidagicha ifodalang:

- parametrning o'zgarishi bilan qatordagi kattalik orasidagi bog'lanish to'g'ri proporsional bo'lsa **“TOG'RI BOG'LANISH”** - **“TB”** deb yoziladi;
- arar bog'lanish teskari bo'lsa **“TESKARI BOG'LANISH”** – **“TESB”**;
- agar bog'lanish mavjud, lekin murakkab yoki miqdoriy ifodalansa – **“HA”**;
- bog'lanish bo'lmasa – **“YO'Q”**;
- mantiqiy bog'liqlik bo'lmasa – **“CHIZIQCHA”** “-” bilan belgilanadi.

Jadval

Qatorlarda keltirilgan kattaliklarga ustunlardagi parametrlarning ta'sirini aniqlang.

Kattaliklar	1*	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Elektrodning muv.potensial										
Almashinayotgan ion zaryadining ishorasi										
Ion ajralishining o'ta kuchlanishi										
Elektrodning kimyoviy qutblanishi										
Elektrodning konsentratsion qutblanishi										
Redox elektrodining muvozanat potensial										
Kimyoviy galvanic elementning EYuK										
Konsentratsion elementning EYuK										

Ustunlardagi raqamlangan parametrlar quyidagilardan iborat:

- | | |
|---|-------------------------------------|
| *1.Elektrolitning tabiati; | 2.Erituvchining tabiati; |
| 3.Ionning solvatlanish darajasi; | 4.Eritmaning ion kuchi; |
| 5.Elektrolit eritmasining konsentratsiyasi; | 7.Yacheykadan o'tayotgan tok kuchi; |
| 6.Temperatura; | 9.Elektrodning tabiati; |
| 8.Tok zichligi; | 10. Aralashtirish. |

“Elektrokimyo” bobini o‘zlashtirilganlik darajasini tekshirish uchun savollar

1. Elektrolitik dissosilanishning asosiy sabablari nimada?
2. Dissosilanishning qanday mexanizmlarini bilasiz?
3. Arrenius va Debay-Gyukkel nazariyalarini tushuntiring.
4. Elektrolit eritmalarning termodinamik xossalari qanday ifodalanadi?
5. Elektrolitning o‘rtacha aktivlik koeffitsiyenti nima?
6. Dissosilanish darajasini qanday usullarda aniqlanadi?
7. Kislota-asos nazariyalari haqida nimalarni bilasiz?
8. Solishtirma va ekvivalent elektr o‘tkazuvchanliklar eritmaning konsentratsiyasiga qanday bog‘langan?
9. Birinchi va ikkinchi tur o‘tkazgichlar qanday o‘tkazgichlar?
10. Ionlarning harakatchanligi tushunchasini izohlang.
11. Cheksiz elektr o‘tkazuvchanlik qanday tushuncha?
12. Ostvaldning suyultirish qonunini keltirib chiqaring.
13. Kolraush qonuni nimani ko‘rsatadi?
14. Elektr o‘tkazuvchanlik koeffitsiyenti deganda nimani tushunasiz?
15. Kolraush ko‘prigining ishlash prinsipi qanday?
16. Kuchsiz elektrolitning dissosilanish konstantasi qanday aniqlanadi?
17. Qiyin eruvchan tuzning eruvchanligi va eruvchanlik ko‘paytmasi tushunchalari qanday?
18. Konduktometrik titrlash nimaga asoslangan?
19. Elektr yurituvchi kuch tushunchasi nima?
20. Galvanik element va akkumulyator tushunchalari.
21. Galvanik element termodinamikasi.
22. Elektrod tushunchasi. Elektrod potensialning hosil bo‘lish mexanizmi?
23. Diffuzion potensial tushunchasi.
24. Standart potenciallar. Nernst tenglamasi.
25. Elektrodlar qanday sinflarga ajratilgan?
26. Galvanik elementlar qanday sinflarga bo‘linadi?

27. Vodorod ko'rsatkich tushunchasini yoriting.
28. Bufer eritmalar tushunchasi.
29. Potensiometrik titrlash usuli nimaga asoslangan?
30. Kalomel elektrodining tuzilishi qanday?
31. Veston elementining tuzilishini yozing.
32. Xingidron elektrodining tuzulishini tushuntiring.
33. Daniel-Yakobi elementining zanjirini yozing.
34. Alohida elektrodning potentsiallari qanday aniqlanadi?
35. Shartli elektrod potentsiali deb nimaga aytiladi?
36. Galvanik elementlarning *EYuK* ni o'lchayotganda Veston elementi qanday rol o'ynaydi?
37. O'z tuzining eritmasiga tushirilgan metallning sirtida musbat zaryad hosil bo'lishining termodinamik sharti qanday?
38. *EYuK* ning qiymati standart elektrod potentsiallarining qiymatlariga bog'liq bo'lmagan galvanik elementlar mavjudmi?
39. Galvanik elementning *EYuK* ni voltmeter yordamida o'lchasa bo'ladimi? Javobni izohlang.
40. Standart *EYuK* deb nimaga aytiladi?
41. Galvanik elementning *EYuK* si haroratga bog'liq bo'lmaganda uning ichki energiyasi o'zgaradimi? Javobni izohlang.
42. Galvanik element bajargan elektr ishini hisoblash uchun qanday konstantalarni va tajribaviy ma'lumotlarni bilish kerak?
43. Veston elementi elementlarning qanday turiga tegishli (konsentration, kimyoviy, tashish bo'lmagan, tashishli)?

KIMYOVIY KINETIKA TUSHUNCHALARINI MUSTAHKAMLASH

18-seminar va amaliy mashg'ulotlarning maqsadi: Kimyoviy reaksiyaning tartibini aniqlash. Arrenius tenglamasining gollanilishini o'zlashtirish.

NAZARIY QISM

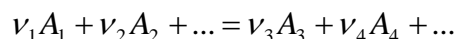
Kimyoviy reaksiyaning tezligi

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

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

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

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



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

Reaksiyaning tartibi va molekulyarligi ko'pchilik hollarda bir-biriga mos kelmaydi. Bu kattaliklar oddiy reaksiyalar uchun mos kelishi mumkin. Chunki jarayonning borishini ifoda etayotgan reaksiya tenglamasi amalda sodir bo'layotgan

oraliq jarayonlarni to'liq qamrab ololmaydi, natijada reaksiyaning mexanizmi yoritilmay qoladi.

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

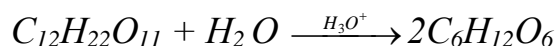
$$V = - \frac{dC}{dt} = k C_{A_2}^{\nu_1} \cdot C_{A_2}^{\nu_2} \quad (2)$$

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

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

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

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



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

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

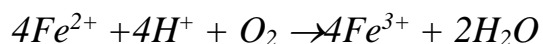
Tenglamadan ko‘rinib turibdiki, ayni reaksiyani uchinchi tartibli reaksiya deyish mumkin edi. Aslida esa reaksiya aralashmadagi suvning miqdori erituvchi sifatida ortiqcha ekanligi va gidroksoniy ioni katalizator sifatida o‘zgarmas miqdorga ega bo‘lganligi sababli, reaksiya tezligini

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

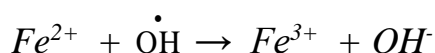
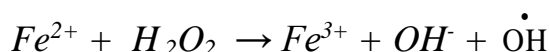
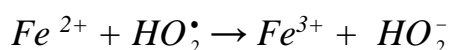
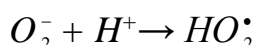
ko‘rinishda yozish kifoya qiladi. Natijada yuqoridagi reaksiya birinchi tartibli reaksiya ekanligini ko‘ramiz.

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

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



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





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

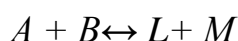
Reaksiyaning molekulyarligi o‘zaro to‘qnashayotgan zarrachalarning soniga bog‘liq ravishda monomolekulyar, bimolekulyar va uchmolekulyar bo‘lishi mumkin. Lekin biz yuqorida qayd etganimizdek, uchta va undan ortiq zarrachalarning bir vaqtda o‘zaro to‘qnashish ehtimolligi juda kichikdir. Sxematik ravishda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

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

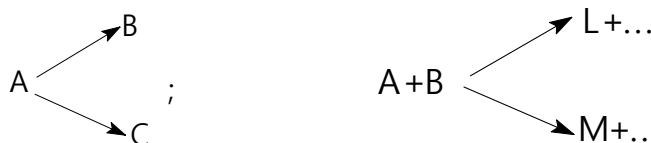
Agarda reaksiya davomida bir dona o‘zaro ta’sirlashish sodir bo‘layotgan bo‘lsa, reaksiya tartibi bilan molekulyarligi bir-biriga teng bo‘ladi. Murakkab reaksiyalarda esa reaksiya tartibi alohida reaksiya bosqichlarining molekulyarliklariga bog‘liq bo‘ladi.

Sodir bo‘layotgan reaksiyalar moddalarning o‘zaro ta’sirlashishiga ko‘ra, oddiy va murakkab reaksiyalarga bo‘linadi. Odatda, oddiy reaksiyalar bir tomonga yo‘nalgan bo‘lib, bitta kimyoviy bosqichdan iborat bo‘ladi. Murakkab reaksiyalarning bir necha turlari mavjud bo‘lib, ularni sxematik ravishda quyidagi turlarga bo‘lish mumkin:

1. Qaytar reaksiyalar



2. Yonma-yon (parallel) boruvchi reaksiyalar



3. Birgalikda boruvchi reaksiyalar



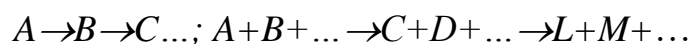


Bu turdagi reaksiyalar sodir bo'layotganda reaksiyalardan biri o'z-o'zicha boradi va uning mahsulotlaridan biri ikkinchi reaksiyaning sodir bo'lishiga sababchi bo'ladi. Masalan, bizning misolimizdagi (a) reaksiyada hosil bo'lgan L moddasi (b) reaksiyaning sodir bo'lishiga yordam beradi. Odatda, ikkala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



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

4. Ketma-ket boruvchi reaksiyalar



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

Reaksiya tartibi

O'zgarmas haroratda reaksiyaning kinetik tenglamasini chiqarish uchun reaksiyada ishtirok etayotgan moddalardan birortasining konsentrasiyasi vaqtga bog'liqligini o'rganish kerak. Buning uchun (2) tenglamasidan foydalanamiz. Agarda (2) tenglamani integrallasak konsentrasiya bilan vaqt o'rtasidagi o'zaro bog'liqlik kelib chiqadi. Olingan natijalarni amaliy yo'l bilan aniqlangan konsentrasiyaning (C_i) vaqtga bog'liqlik egrilari bilan taqqoslash orqali reaksiya tartibi aniqlanadi.

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

Sxematik ravishda quyidagi reaksiya tenglamasini olaylik:



(2) tenglamadagi moddalar konsentrasiyasi o'rniga ularning mollar sonidan foydalanaylik. Reaksiya boshlanmasdan avval V hajmda ($t=0$) A moddaning mollar soni a ga teng desak, t vaqt o'tgandan so'nggi mollar soni x ga teng. A moddaning t vaqtdagi miqdori $(a-x)$ molga teng bo'ladi, natijada,

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

bo'ladi, bunda C_0 va C lar dastlabki moddaning boshlang'ich va t vaqtdagi konsentrasionalari.

Olingan natijalarni (2) bilan taqqoslasak,

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

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

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

va uni 0 dan x va 0 dan t oraliqlarida integrallasak

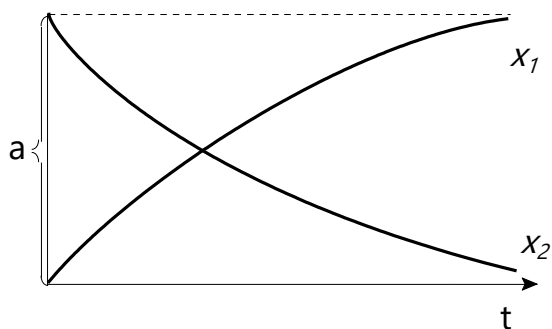
$$\ln a - \ln(a-x) = \ln \frac{a}{a-x} = k_1 t \quad (5)$$

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

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

Reaksiya tezligi doimiysining o'lchov birligi $[k_1] = [c]^{1-n} [t]^{-1}$ dan $n=1$ bo'lganda $[k_1] = [t]^{-1}$ bo'ladi. Shuning uchun birinchi tartibli reaksiya tezlik doimiysi konsentrasiyani ifodalash o'lchov birligiga bog'liq bo'lmaydi. Agarda reaksiyaga

kirishayotgan moddalar konsentrasiyasining o'zgarishini x_1 bilan, hosil bo'layotgan moddalar konsentrasiyasining o'zgarishini x_2 bilan belgilasak,



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

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

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

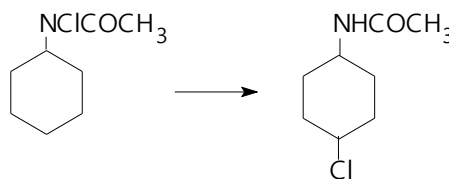
Shunga muvofiq, (5) tenglamadan $x = \frac{a}{2}$; $t = t_{1/2}$ ekanligini hisobga olsak

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

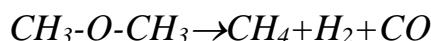
bo'ladi va ko'rinib turibdiki, reaksiyaning yarim yemirilish vaqti faqat muvozanat doimiysiga bog'liq bo'lib, reaksiya uchun olingan moddaning boshlang'ich konsentrasiyasiga bog'liq emas ekan.

Birinchi tartibli reaksiyalarga quyidagilarni ko'rsatish mumkin:

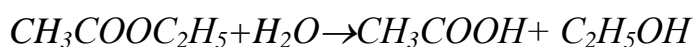
1. Asetoxloranilinni paraxlorasetoanilidga izomerlanish reaksiyasi



2. Ikkimetil efirining parchalanishi

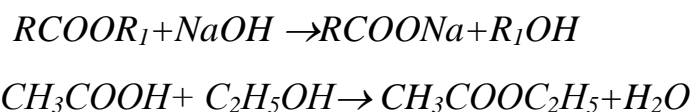


3. Murakkab efirning suyultirilgan eritmadagi gidrolizi

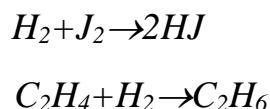


Bu reaksiyada suvning miqdori ko'p bo'lganligi sababli, uning konsentrasiyasi o'zgarmay qoladi deb hisoblanadi. Shuning uchun ham, bu kabi reaksiyalarni "pseudomonomolekulyar" reaksiyalar, deb ataladi.

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



Gaz fazada sodir bo‘ladigan birikish reaksiyalari:



Agarda yuqoridagi reaksiya tenglamalarini umumiy $A+B \rightarrow L+M$ sxematik reaksiya tenglamasi orqali ifodalasak va dastlabki vaqtdagi ($t=0$) A va B moddalarining konsentrasiyalarini mos ravishda a va b deb olsak, t vaqt o‘tgandagi konsentrasiyalarini $(a-x)$ va $(b-x)$ deb olsak, (2) tengligini quyidagicha yozish mumkin:

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

(7) dagi o‘zgaruvchan kattaliklarni ajratsak,

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

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

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

Reaksiyaning dastlabki shartlari $t=0$ va $x=0$ dan kelib chiqqan holda (9) ni integrallasak, ayni holat uchun ikkinchi tartibli reaksiyaning kinetik tenglamasi hosil bo‘ladi:

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

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

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

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

(12) dan ko‘rinib turibdiki, ikkinchi tartibli reaksiya tezligi doimiysining o‘lchov birligi qo‘llanilayotgan konsentrasiya birligiga bog‘liq bo‘lib $[k_2] = [c]^{-1} [t]^{-1}$, $\text{mol}^{-1}/\text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ bilan ifodalanadi.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\ln\left(\frac{a}{a-x}\right) = bk_2t \quad (16)$$

(4) va (16) lardan $k_1t = bk_2t$ 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:

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

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

$$k_3t = \frac{1}{(a-x)^3} - \frac{1}{2a^2} \quad (18)$$

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

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

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

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

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

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

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

Uchinchi tartibli reaksiyalarga quyidagilar misol bo'la oladi:



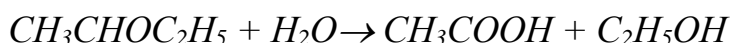
Umuman olganda, o‘zaro ta’sirlashayotgan moddalar miqdorlari bir xil bo‘lgan hol uchun n -tartibli reaksiyaning tezlik doimiysini yuqorida qilingan hisoblashlar asosida quyidagicha ifodalash mumkin:

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

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

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

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

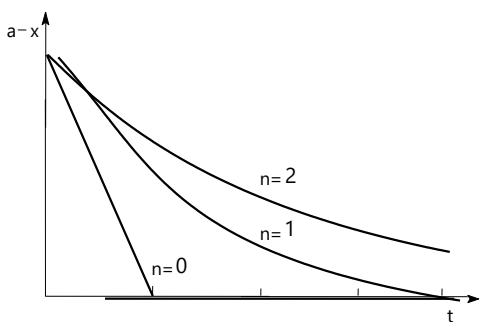


reaksiyasida efirning miqdori ortiqcha olinsa, reaksiya natijasida sarflanayotgan efir o‘rni efir qatlamidan uzluksiz to‘ldirilib borilganligi sababli, uning konsentrasiyasi doimiyligicha qoladi. Natijada reaksiya tezligi o‘zgarmaydi va bu kabi reaksiya nolinch tartibga ega bo‘ladi. Nolinch tartibli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

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

ekanligini ko‘rish mumkin. Nolinch tartibli reaksiyaning o‘lchov birligi $[k_0] = [c][t]^{-1}$ yoki $mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$ bilan ifodalanadi. (22) ga $n = 0$ qo‘ysak, nolinch tartibli reaksiyaning yarim o‘zgarish vaqtini topamiz:

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



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

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

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

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

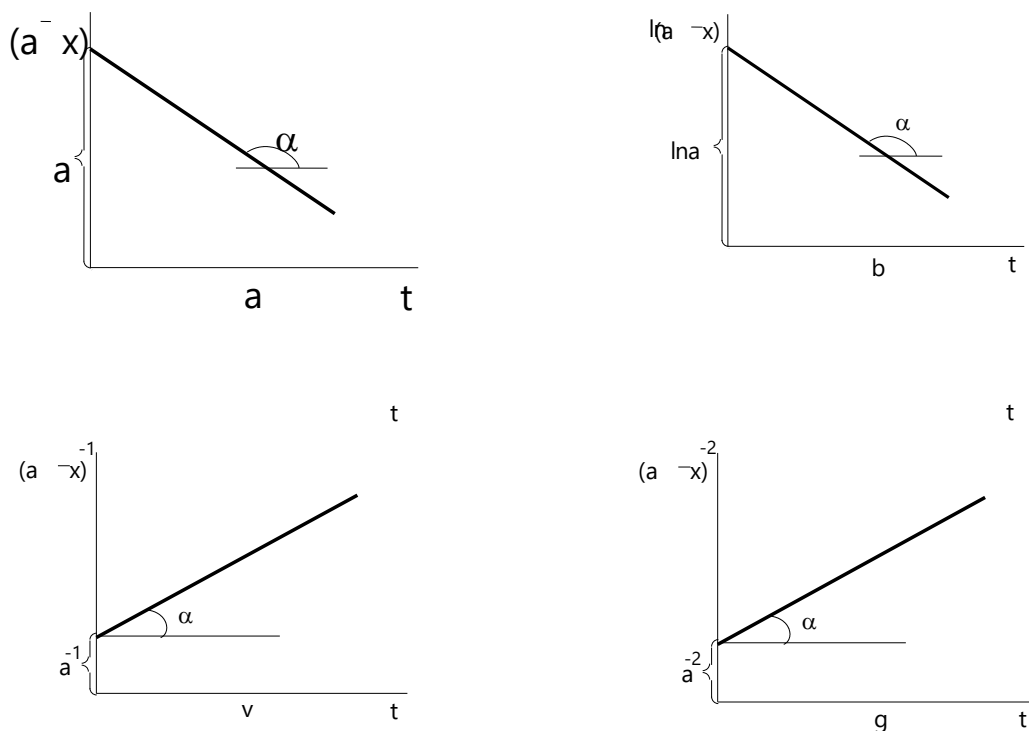
Reaksiya tartibini aniqlash usullari

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

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

reaksiya tartibi kasr sonlar orqali ifodalanishi yoki manfiy ishoraga ega bo'lishi mumkin ekanligini ko'rsatadi.

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



14-rasm. Reaksiya tartibini grafik usulida aniqlash

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

$(a-x)^{-2}$ kattaliklarni vaqtga bog'liqlik chizmalari tuziladi. 14-rasmda ko'rsatilganidek, bog'liqlik to'g'ri chiziqdan iborat bo'lsa, ayni reaksiya shu tartibga mos kelishini ko'rsatadi. a , b , v va g rasmlarning ordinata o'qidagi a , $\ln a$, a^{-1} va a^{-2} kesmalar mos ravishda dastlabki modda miqdorlariga to'g'ri keladi. To'g'ri chiziqlarning og'ish burchaklaridan muvozanat doimiysini topish mumkin, ya'ni $n = 0$ va $n = 1$ bo'lganda $-tg\alpha = k_0$ va $-tg\alpha = k_1$ ga, $n = 2$ va $n = 3$ bo'lganda $tg\alpha = k_2$ va $tg\alpha = 2k_3$ ga teng bo'ladi.

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

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

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

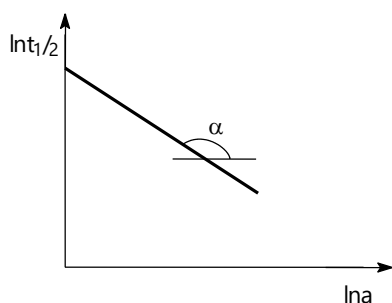
$$(t_{1/2})_1 a_1^{n-1} = (t_{1/2})_2 a_2^{n-1} = \dots = (t_{1/2})_i a_i^{n-1} \quad (26)$$

tengliklarini yozish mumkin. Bu tengliklardan n ning qiymatini topish mumkin

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

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

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



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

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

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

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

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

Reaksiya tartibini aniqlashning differensial usuli. Bu usulning ham bir necha turi mavjud bo'lib, ulardan biri boshlang'ich tezlik usulidir.

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

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

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

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

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

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

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

(30) tenglamani logarifmlasak,

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

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

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

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

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

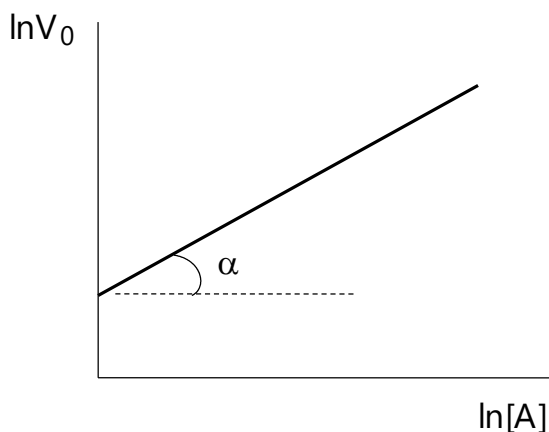
hosil bo'ladi.

(35) dan n ni topamiz:

$$n = \frac{\ln V_0^{(1)} - \ln V_0^{(2)}}{\ln [A_0^{(2)}] - \ln [A_0^{(1)}]} \quad (36)$$

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

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



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

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

Reaksiya tezligining haroratga bog'liqligi

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

Turli reaksiyalar tezliklarining harorat ortishi bilan taxminan bir xil o'zgarishi fiziologiyada katta ahamiyatga ega bo'lib, ma'lum haroratlar oralig'ida hayvonlarning mavjud bo'lishiga imkoniyat yaratiladi. Agar reaksiya tezligining harorat koeffitsiyenti turli reaksiyalar uchun juda katta farq bilan o'zgarganda edi, haroratning kichik o'zgarishlari ham hayvonlar organizmidagi stasionar holatning

hayot bilan uyg'un bo'lmagan buzilishlarga olib kelar edi. Fizikaviy jarayonlar tezligining (masalan, diffuziya) haroratga bog'liqligi kimyoviy jarayonlarga qaraganda ancha kam, bu esa fizikaviy jarayonlarning tabiatini va ularda kimyoviy ta'sirlarning rolini o'rnatishga imkon beradi.

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

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

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

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

Reaksiyaning issiqlik effekti ikkita kattalikning farqi $Q_v = E_2 - E_1$ ekanligini hisobga olsak, quyidagi tenglamalar kelib chiqadi:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

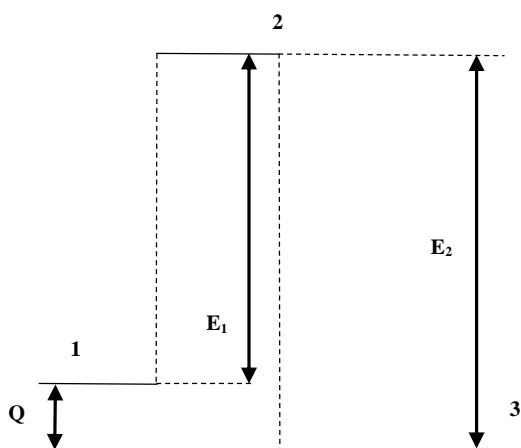
$$\ln k_2/k_1 = E_A/2,303R \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (50)$$

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

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

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

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



17-rasm. Faollanish energiyasi tushunchasining sxematik ifodasi.

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

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

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

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

bu erda A – doimiy kattalik. $\ln T$ ning qiymati haroratga deyarli bog‘liq bo‘lmagani sababli, ushbu tenglama bilan $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$ tenglamasi bir-biriga mosdir. Demak faol to‘qnashishlar nazariyasi tajribada o‘rnatilgan reaksiya tezligining haroratga bog‘liqligini sifat jihatdan to‘g‘ri ifodalaydi.

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

Ayrim hollarda tezlik doimiysining hisoblangan qiymatlari kattalikning tartibi bo‘yicha tajriba natijalari bilan mos keladi. Ammo ko‘pchilik bimolekulyar

jarayonlar uchun tezlik doimiysining hisoblab topilgan qiymatlari tajribada aniqlangan qiymatlardan juda katta bo'ldi. Bunday natija faol molekulalarning barcha to'qnashishlari ham samarali emasligidan dalolat beradi.

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

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

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

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

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

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

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

SEMINAR TOPSHIRIQLARI

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

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

1. Reaksiyaning tartibi deb qanday kattaliklarga aytiladi va u qanday qiymatlarga ega bo‘ladi?
2. Reaksiyaning molekulyarligi va ular qanday turdagi reaksiyalar uchun qo‘llaniladi?
3. Reaksiya molekulyarligi qanday qiymatlarga ega bo‘ladi?
4. Reaksiya tartibini aniqlashning qanday integral usullari bor?
5. Reaksiya tartibini aniqlashning differensial usullari qanday usullar?
6. $\lg K$ ning T^{-1} ga bog‘liqlik chizmasi qanday ko‘rinishga ega?
7. Tezlik doimiysining o‘lchami qanday va u qanday kattaliklarga bog‘liq?
8. Birinchi tartibli reaksiyaning tezlik doimiysi tenglamasini yozing.
9. Birinchi va ikkinchi tartibli reaksiyalar o‘lchamlarini ko‘rsating.
10. Kimyoviy reaksiyaning tezlik doimiysiga quyidagi omillarning qaysilari ta’sir etadi: reaksiyaning tabiati, moddalar konsentratsiyasi, katalizator ishtiroki, eritmaning tabiati, bosim va harorat.
11. Harorat 235 dan 305K gacha ko‘tarilsa, reaksiya tezligi ikki marta ortadigan reaksiyaning faollanish energiyasini hisoblang.
12. Reaksiya tezligi logarifmining teskari harorat bilan bog‘liqlik grafigi qanday ko‘rinishga ega bo‘ladi?
13. Reaksiyaning tajribaviy faollanish energiyasi nima?
14. Agar 293K da reaksiya 2 soat davom etsa, shu reaksiya 15 minutda tugashi uchun, Vant-Goff qoidasiga ko‘ra, harorat nechaga teng bo‘lishi kerak? Reaksiyaning harorat koeffitsiyenti 3 ga teng.
15. Birinchi reaksiyaning faollanish energiyasi ikkinchi reaksiya-nikidan katta. T_1 haroratda bu reaksiyalarning tezlik doimiylari teng. Agar $T_2 > T_1$ bo‘lsa, T_2 haroratda reaksiyalarning tezlik doimiylari nisbati qanday bo‘ladi?
16. Faollanish energiyasini hisoblash uchun qanday tajribaviy qiy-matlar kerak?
17. Zanjir reaksiyalar va ularning turlari.

18. Zanjir reaksiyalarning tezligi va tezlik tenglamasi.
19. Tarmoqlangan zanjir reaksiyalarda faol markazning hosil bo'lish miqdori nimaga bog'liq?
20. Tarmoqlangan zanjir reaksiyalari.
21. Fotokimyoviy reaksiyalarning turlarini ko'rsating.
22. Fotokimyoviy reaksiyalarda muhit qatlamiga tushayotgan nur jadalligining reaksiya unumiga bog'liqligi.
23. Fotokimyoviy reaksiyalarning sinflari.
24. Foto qayta guruhlanish reaksiyalari.
25. Fotosensibillanish reaksiyalari.
26. Parallel va konsekutiv reaksiyalar.
27. Faollashgan komplekslar nazariyasi.
28. Faol to'qnashuvlar nazariyasi.
29. O'tar holat nazariyasi.
30. Reaksiyalarning absolyut tezliklari nazariyasi.
31. Reaksiyalarning psevdomolekulyarligi va psevdotartibi tushunchalari.
32. Kimyoviy reaksiyalarning kinetik tenglamalari.
33. Reaksiya mexanizmini ifodalovchi kinetik egrilar.
34. Geterogen sistemalardagi reaksiyalar kinetikasining o'ziga hos to-monlari qanday?
35. Kimyoviy reaksiyaning limitlovchi bosqichi tushunchasi.
36. Geterogen jarayonlarning diffuzion mexanizmi.
37. Kinetik sohada boruvchi reaksiyalar.

GOMOGEN VA GETEROGEN KATALIZ NAZARIYALARI

19-seminarning maqsadi: Kataliz va katalizatorlarlar to‘g‘risida umumiy tushunchalarni hamda katalitik reaksiyalarning mexanizmlarini o‘zlashtirish.

NAZARIY QISM

“Kataliz” atamasi fanga 1836 yilda Berselius tomonidan kiritilgan. Turli moddalar ta’sirida reaksiya tezligini oshirishni kataliz deb atashdi. Katalitik reaksiyalar tabiatda juda keng tarqalgan bo‘lib, kimyoviy texnologiyada va hayotda katta ahamiyatga ega. Buning isboti sifatida tirik organizmlarda boruvchi barcha biokimyoviy jarayonlarning tezligi alohida biologik katalizatorlar – fermentlar bilan boshqarilishini misol qilishimiz mumkin. Ko‘p kimyoviy ishlab chiqarishlarda ham katalitik jarayonlardan foydalaniladi. Avval oddiy deb hisoblangan ko‘pgina reaksiyalar aslida ta’sirlashayotgan moddalarning tarkibida bo‘lgan katalizatorlarning kam miqdori bilan tezlashtiriladi. Ko‘p hollarda kimyoviy reaksiyalar reaksiyon aralashmaning tarkibida juda kam miqdorda bo‘lgan suv bilan tezlashtirilishi aniqlangan. Ayrim hollarda reaksiya olib borilayotgan idishning o‘zi katalizator vazifasini bajarishi mumkin. Katalitik jarayonlar qator o‘ziga xos xususiyatlarga ega. Ulardan biri katalizator miqdori bilan substrat orasida stexiometrik nisbatlarning mavjud emasligi. Jarayon davomida katalizator sarflanmaydi va kimyoviy jihatdan o‘zgarmaydi. Lekin amalda turli yonaki jarayonlarning borishi tufayli katalizator, albatta, sarflanadi.

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

Katalizatorlarning yana bir o‘ziga xosligi ularning tanlovchanligi bilan bog‘liq. Universal katalizatorlar mavjud emas, har bir reaksiya uchun o‘zining

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

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

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

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

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

Oksidlanish-qaytarilish kataliziga elektron juftlarning uzilishi va elektronlarning bir molekuladan boshqasiga o'tishi (gomolitik) kuzatiladigan jarayonlar kiritiladi. Bunday reaksiyalar eritmalarda ko'pincha turli ionlar bilan tezlashtiriladi. Ionlarning katalitik ta'siri ularning strukturasi bog'liq. Ionning tarkibi qanchalik murakkab bo'lsa, bir xil sharoitlarda uning katalitik ta'siri shunchalik yuqori bo'ladi. Murakkab zarrachalarda erkinlik darajalari soni katta

bo'lganligi sababli, ular reaksiyaning elementar akti davomida ajralayotgan energiyani o'ziga yig'ib olishi mumkin. Ushbu energiya keyinchalik ta'sirlashayotgan moddalarni faollashtirish uchun ishlatiladi. Bunday jarayonni katalizator yordamida energiyani "rekuperasiya"lash deyiladi va u fermentativ katalizga tegishlidir. O'zining kimyoviy tuzilishi bo'yicha fermentlar (enzimlar), oqsillar yoki oqsillarning kichik molekulari birikmalar bilan komplekslaridir. Ko'p fermentlarda oqsillar tashuvchi vazifasini bajaradi, ular bilan bog'langan prostetik guruh esa katalitik faollikka ega bo'ladi.

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

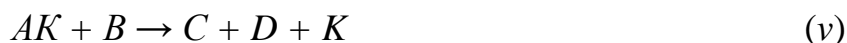
Kataliz jarayoni tabiatda, ya'ni biokimyoviy reaksiyalarda, texnologik jarayonlarda va kimyoviy izlanishlarda nihoyatda katta ahamiyatga ega. Masalan, oqsillar sintezi, biologik tizimlardagi modda almashuvi, neftni va neft mahsulotlarini qayta ishlash, ammiak olish va uni oksidlash, sulfat kislotasini olish, metanol olish va boshqalar. Bu kabi reaksiyalar tezliklarini oshiruvchi moddalar katalizatorlar deb ataladi. Katalizator ta'sirida borayotgan reaksiyada ishtirok etayotgan moddalar katalizator bilan oraliq mahsulotlar hosil qiladi, so'ngra reaksiya mahsuloti hosil bo'lib, katalizator qayta ajralib chiqadi. Katalizator ishtirokida hosil bo'lgan oraliq

moddalar yetarli darajada turg'un moddalar bo'lib, ularni alohida ajratib olish mumkin. Ammo bu ko'p hollarda reaksiyani qanday fazada sodir bo'lishi bilan bog'liq.

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

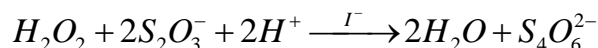


Shu reaksiya katalizator ishtirokida quyidagicha amalga oshadi:

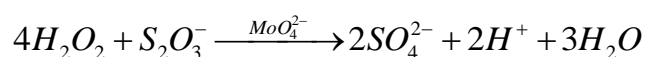


bunda K – katalizator. (b) va (v) reaksiyalarning tezligi (a) reaksiyasining tezligidan katta bo'ladi. Bu farq, asosan, ishtirok etayotgan katalizatorning faolligiga bog'liq.

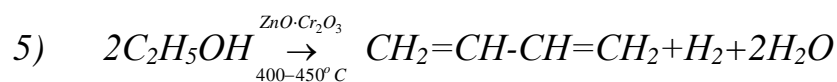
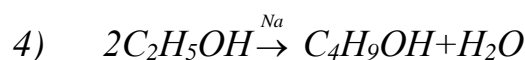
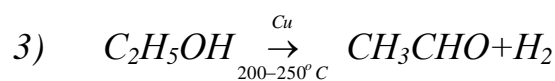
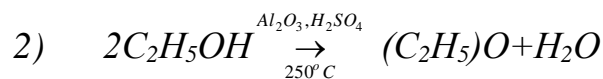
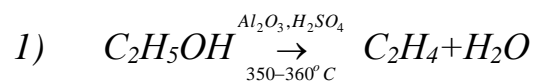
Katalizatorlarda tanlovchanlik (selektivlik) mavjud bo'lib, biror reaksiyani tezlatgan katalizator boshqa reaksiyaga ta'sir etmasligi mumkin yoki tezligi past bo'ladi. Agarda biror reaksiyaning tezligiga bir necha katalizator ta'sir eta olsa, bu ta'sirlanish turli usulda bo'lishi mumkin. Masalan, tiosulfatning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



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

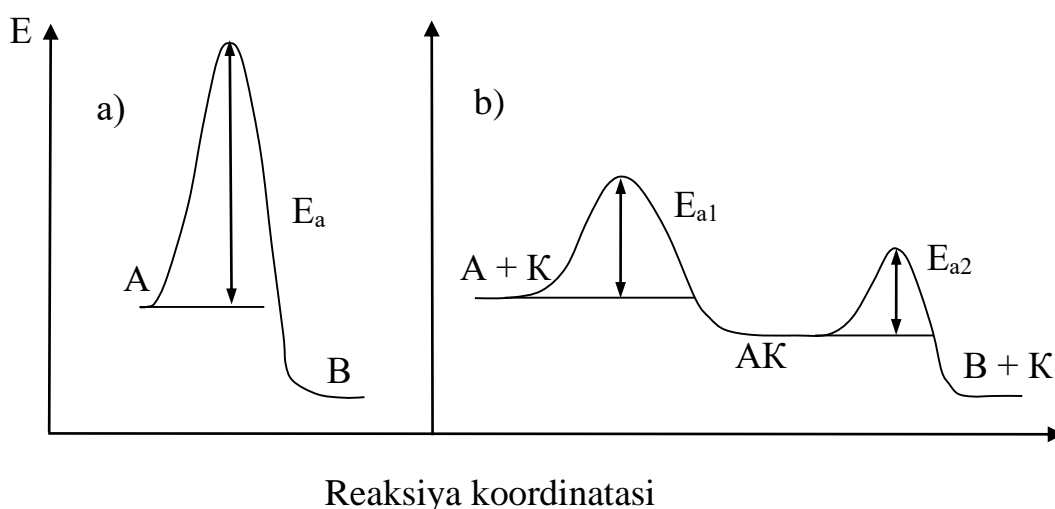


Reaksiya sharoiti va katalizator turini o'zgartirish orqali etil spirtidan turli mahsulotlar olish mumkin:



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

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



18-rasm. **Kimyoviy reaksiyaning energetik diagrammasi:**

a) katalizator ishtirokisiz; b) katalizator ishtirokida.

Rasmdan ko'rinib turibdiki, katalizatorsiz sodir bo'layotgan $A \rightarrow B$ reaksiyaning faollanish energiyasi E (a) katalizator ishtirokida borayotgan $A + K \rightarrow AK$ (K —katalizator) va $AK \rightarrow B + K$ reaksiyalarining faollanish energiyalari E_1 va E_2 (b) larning yig'indisidan katta ($E > E_1 + E_2$) bo'lganligi sababli, (a) reaksiyaga qaraganda (b) reaksiyaning tezligi yuqori bo'ladi. Agarda katalizator ishtirokidagi reaksiya uchun $E_1 = E_2$ deb qaralsa, $\frac{1}{2}E = E_1 = E_2$ ekanligini ko'rish mumkin. (a) reaksiya uchun reaksiyaning tezlik doimiysi

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

tenglamasi orqali ifodalanishini hisobga olsak

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

tengligi hosil bo'ladi.

(a) va (b) reaksiyalari sodir bo'lganda, entropiya o'zgarishi katta bo'lmaganligi sababli, $A \approx A_1$ deb qarab, (1) va (2) lardan

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

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

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

Geterogen kataliz nazariyalari

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 esa, katalizator sirtida ta'sirlashayotgan moddalarning konsentrasiyasi ortadi va massalar ta'siri qonuniga binoan reaksiya tezlashishi kerak. Ammo bunday tushuntirish tajribaga mos kelmadi, chunki ta'sirlashayotgan moddalar konsentrasiyasining ortishiga qaraganda reaksiya tezligi katalizator ta'sirida juda ham ko'p marotaba ortib ketadi. Bundan tashqari ko'p adsorbentlar katalitik faollikka ega emas. Bularning hammasi ta'sirlashayotgan moddalarning adsorbilanishi katalitik jarayon borishining yetarli sharti emasligidan dalolat beradi.

Keyinchalik ta'sirlashayotgan moddalarning faqat faol adsorbilanishi kuzatilgandagina katalitik jarayonning borishi aniqlandi. Demak, reagentlarning sirt bilan kimyoviy ta'sirlashishi katalizning zaruriy sharti ekan. Bunday ta'kidlash

oraliq birikmalar nazariyasining asosida yotadi. Avvaliga katalizator ta'sirlashyotgan moddalarning biri bilan fazaviy oraliq birikma hosil qiladi, u esa keyinchalik boshqa moddalar bilan ta'sirlashadi va bunda katalizator kimyoviy o'zgarmagan holda ajralib chiqadi, deb taxmin qilingan. Keyinroq geterogen katalizda fazaviy birikmalar emas, balki o'zgaruvchan tarkibli sirt birikmalari hosil bo'lishi haqidagi taxminlar rivojlantirildi.

Oraliq birikmalar nazariyasidan kelib chiqadigan ayrim xulosalar ko'p marta tajribada tasdiqlangan. Ushbu nazariya katalitik jarayonlarning tajriba natijalari bilan mos keladigan kinetik tenglamalarini asoslab beradi. Moddalarning turli reaksiyalardagi katalitik xossalari oldindan aytib berish imkoniyati borligi 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 javob beradi va ular oksidlanish jarayonlarida katalizator sifatida keng qo'llaniladi. Gidratlash reaksiyalarining katalizatorlarini beqaror gidritlar hosil qilishga qodir bo'lgan moddalar orasidan qidirish zarur (nikel, palladiy kabi metallarga o'xshash). Ammiak sintezi reaksiyasida azotning reaksiya qobiliyati eng kam bo'lganligi sababli, ma'lum barqarorlikka ega bo'lgan nitridlarni hosil qiluvchi moddalar katalizatorlik vazifasini bajaradi. Shunday qilib, oraliq birikmalar nazariyasi ammiak sintezining katalizatorlarini metallar orasidan qidirish kerakligini ko'rsatib beradi. Lekin magniy va kalsiy kabi metallarni katalizator sifatida qo'llab bo'lmaydi, chunki ular juda ham barqaror nitridlarni hosil qiladi.

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

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

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

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

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

Katalitik reaksiya amalga oshishi uchun geometrik mos kelishdan tashqari, hosil bo'layotgan multiplet kompleksning ma'lum mustahkamligi ham zarur. Multiplet nazariya organik birikmalar orasidagi ko'pgina reaksiyalarda o'zini oqlaydi. Ammo ushbu nazariya barcha hollar uchun umumiy emas, xususan, uni oksidlanish katalizi jarayonlariga qo'llab bo'lmaydi.

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

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

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

Berilgan qoplanish darajasida ma'lum tarkibli ansambllar hosil bo'ladi. Inert tashuvchining sirtida ma'lum sonli atomlarni tutgan ansambllarning hosil bo'lish ehtimolligi maksimal bo'lgan holdagi qoplanish darajasida katalizatorning faolligi eng katta bo'ladi. Faol ansambllar nazariyasi tajribaviy ma'lumotlar asosida faol ansambldagi atomlar sonini, migrasiyalanuvchi yacheykaning o'lchamlarini, sirt

birligidagi faol ansambllar sonini va bitta faol ansamblning mahsuldorligini hisoblashga imkoniyat beradi. Ushbu nazariya asosida ko'pchilik adsorbilanuvchi katalizatorlar o'rganilgan. Oksidlanish reaksiyalarida bitta atomdan iborat ansambl, gidrogenlashda – ikkita va ammiak sintezida uchta atomdan iborat ansambllar faol bo'ladi. Ayrim hollarda ikki yoki uch xildagi ansambllar katalitik faol bo'ladi. Bunday hollarda turli miqdordagi atomlardan iborat ansambllar hosil bo'lish ehtimolligining inert tashuvchini qoplanish darajasiga bog'liqligida bir nechta ekstremal nuqtalar kuzatiladi.

Katalizning elektron nazariyalari. Moddaning katalitik xossalari uning elektron tuzilishiga bog'liqligini birinchi bor Pissarjevskiy asoslab bergan. U metallar va yarim o'tkazgichlar katalizatorlar ekanligiga va bunday moddalar ozod yoki kuchsiz bog'langan elektronlar tutishini va ular adsorbilanish qavatida boruvchi oksidlanish-qaytarilish jarayonlarida qatnashishi mumkinligiga e'tibor bergan. Misol uchun, vodorodning platinada katalitik oksidlanishini ko'rib chiqamiz. Gaz fazasida $2N_2 + O_2 = 2N_2O$ reaksiyasi sekin boradi, chunki ushbu reaksiyaning ketishi boshlang'ich moddalar molekularidagi bog'larning uzilishini, ya'ni ma'lum energetik to'siqni yengishni talab qiladi. Metallning sirtida adsorbilanganda molekular ionlanishi mumkin. Kislород metallning sirt qavatidagi ozod elektronini tortib, O^- ioniga aylanadi, metallning o'zi musbat zaryadlanib qoladi va adsorbilanayotgan vodorod molekularidan elektronni tortib oladi. Ko'rsatilgan jarayonlarda katalizator elektronlarning donori yoki akseptori bo'lib xizmat qiladi. Uning sirtida adsorbilangan zarrachalar ionlanadi. Sirt bo'yicha migrasiyalanib, qarama-qarshi zaryadlangan ionlar bir-biri bilan oson ta'sirlashadi. Ma'lumki, bunday jarayonlarning faollanish energiyasi katta emas.

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

aktning mexanizmi ta'sirlashayotgan moddalar va katalizator orasida sodir bo'luvchi elektron almashinuv bilan bog'liq ekan.

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

Geterogen katalitik jarayonlarda faqat radikal zanjirlar emas, balki energetik zanjirlar ham rivojlanishi mumkin. Gomogen sistemalarda 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 adsorbilangan molekularni qo'shimcha faollantirishga ketadi. Shunday qilib, boshlang'ich katalitik akt keyingi aktning amalga oshishini osonlashtiradi. Energiyaning bunday rekuperasiyasi sirtida ortiqcha energiyaga ega bo'lgan nomuvozanat strukturalarning hosil bo'lishi bilan bog'liq. Yuqorida ta'kidlaganimizdek, bunday jarayon ko'proq fermentativ katalizga tegishlidir. Katalizatorning energiyani vaqtinchalik akkumulyasiya qilishi natijasida kimyoviy reaksiya davomida uning sirtida faol markazlar soni ortadi. Oraliq mahsulotning hosil bo'lishi va parchalanishi reaksiyalariga nisbatan summar katalitik reaksiyaning tezroq borishini xuddi shu jarayonlar bilan tushuntirish mumkin.

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

gomogen deb ataluvchi bunday reaksiyalarda katalizator faqat ozod radikallarni yetkazib beradi, jarayonning o'zi esa gomogen ravishda boradi. Katalitik jarayonlarning geterogen-gomogen mexanizmi ko'p hollarda tajribaviy tasdiqlangan.

SEMINAR MUHOKAMASIGA QO'YILADIGAN MAVZULAR

Katalizator xossalari

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

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

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

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

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

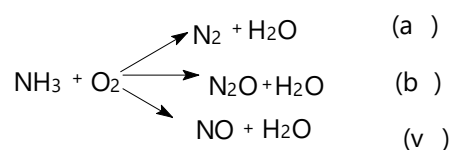
Katalizatorlarni o'zaro taqqoslashda ularning solishtirma faolli-gidan foydalaniladi. Gomogen katalizda sirt faolligi o'rniga katalizatorning konsentrasiya birligi orqali ifodalangan reaksiya tezligi qo'llanilsa, geterogen katalizda berilgan haroratda katalizator sirt birligiga mos keluvchi reaksiya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

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

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

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

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



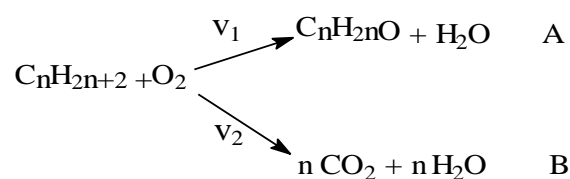
Agarda shu jarayon platina ishtirokida olib borilsa, faqat (v) reaksiya sodir bo'ladi. Qolgan reaksiyalar ayni sharoitda sodir bo'lmaydi.

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

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

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

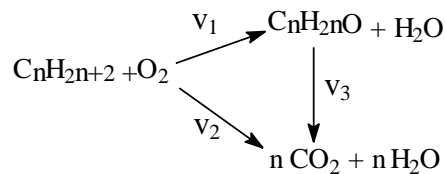
Selektivlikni aniqlashning ikkinchi usuli asosiy mahsulot hosil bo'layotgan reaksiya tezligini asosiy va qo'shimcha mahsulotlar hosil bo'lish reaksiya tezliklari yg'indisiga nisbati bilan o'lchanadi. Masalan, quyidagi sxematik reaksiyalarni olaylik:



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

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

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



bo'lsa, selektivlik quyidagicha ifodalanadi:

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

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

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

bunda V_C – katalizatorning solishtirma hajmi.

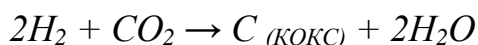
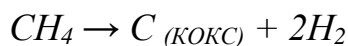
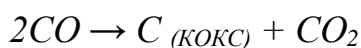
Katalizatorning ingibirlanishi va regenerasiyasi

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

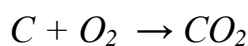
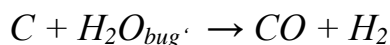
Fizikaviy ingibirlanishga katalizator g'ovaklarini berkilib qolishi, solishtirma sirt yoki faza solishtirma faolligining kamayishi (masalan, katalizator sirtiga qoplangan modda miqdorining kamayishi va kuyishi) kiradi.

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

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



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



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

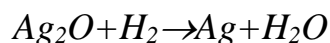
SEMINAR TOPSHIRIQLARI

Katalizatorlarni tayyorlash

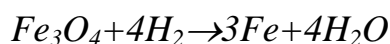
Gomogen katalizda ishlatiladigan katalizatorlar maxsus usullar bilan tayyorlanmaydi. Geterogen katalizda qo‘llaniladigan katalizatorlar maxsus tayyorlanadi. Bunda ularning fizikaviy va kimyoviy xossalari, tannarxi va mahalliy xomashyoligi kabi omillar e‘tiborga olinadi. Katalizatorlarning faolligi, selektivligi,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

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

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

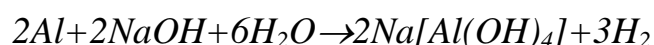


2. Ammiak sintezida ishlatiladigan temir katalizatorini olish uchun yuqori harorat va bosimda Fe_3O_4 dan tabletka tayyorlanadi va u qaytariladi:



1. Nodir metallar sim, to‘r yoki yupqa gazlama holda qo‘llaniladi.
2. Arzon metallning sirti galvanik usulda katalizator vazifasini bajaruvchi nodir metallning yupqa qatlami bilan qoplanadi.

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



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

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

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

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

2-tur promotorlar esa, kam miqdorda ham yaxshi natija beradi. Masalan, vodorod peroksidni parchalanishining katalizatori 98% Fe_3O_4 + 2% Al_2O_3 dan iborat bo‘lishi mumkin.

Har ikkala tur promotorlarning kritik konsentrasionalari mavjud.

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

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

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

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

“Kataliz” bobini o'zlashtirilganlik darajasini tekshirish uchun savollar

1. Gomogen katalizatorlarning reaksiya tezligini oshirishdagi ta'sirining mohiyati nimada?
2. Gomogen katalitik reaksiya tezligi gomogen katalizatorning reaksiyadagi boshlang'ich konsentrasiyasiga bog'liqmi?
3. Gomogen katalitik reaksiyalarning qanday turlari mavjud?
4. Kislota-asosli gomogen katalitik reaksiyalarning sinflanishini keltiring.
5. Maxsus kislotali katalizda katalizator sifatida qanday moddalar qo'llaniladi?
6. Umumiy asosli katalizda katalizator sifatida qanday moddalar qo'llaniladi?
7. Oksidlanish-qaytarilish gomogen katalitik reaksiyalar mexanizmining mohiyati nimada?
8. Gomogen katalizning geterogen katalizdan asosiy farqi nimada?
9. Gomogen reaksiyada oraliq modda deganda nimani tushuniladi?
10. Geterogen kataliz deb qanday katalizga aytiladi?
11. Geterogen katalizning qanday turlari mavjud?
12. Geterogen katalizda kimyoviy sorbilanish roli qanday bo'ladi?
13. Geterogen katalizatorlarni tayyorlashning qanday usullari mavjud ?

14. Katalizatorlarning muhim xususiyatlari nimalardan iborat?
15. Katalizatorlarning solishtirma sirt yuzasi deganda nimani tushunasiz?
16. Fermentativ katalizda energiya rekuperasiyasi.
17. Fermentativ katalizning mexanizmi.
18. Katalizator reaksiyaning muvozanat konstantasiga qanday ta'sir ko'rsatadi?
19. Katalizator reaksiyaning tezlik konstantasiga qanday ta'sir ko'rsatadi?
20. Gomogen katalitik reaksiyalarni oraliq birikmalar nazariyasi orqali tushuntiring.
21. Zanjir reaksiyalarida katalizatorning roli qanday?
22. Eritmalardagi gomogen-katalitik reaksiyalarning mexanizmlarini tushuntiring.
23. Geterogen kataliz qanday bosqichlardan iborat?
24. Geterogen katalizning qanday nazariyalari bor?
25. Katalizning multipllet nazariyasi.
26. Faol ansambllar nazariyasi.
27. Katalizning elektron nazariyasi.
28. Katalizning zanjir nazariyasi.
29. Katalizatorlarga qo'yiladigan talablar.
30. Katalizatorning ingibirlanishi va regenerasiyasi.
31. Katalizatorlarni tayyorlash usullari.
32. Promotorlar. Katalizator zaharlari.

Adabiyotlar

1. Akbarov H.I., Sagdullayev B.U., Xoliqov A.J. Fizikaviy kimyo. Darslik. – T.: “Universitet”, 2019. – 540 b.
2. Akbarov H.I., Tillayev R.S., Sagdullayev B.U. Fizikaviy kimyo. Darslik. – T.: “Universitet”, 2014. – 436 b.
3. Akbarov H.I. Fizikaviy kimyo kursidan seminar mashg‘ulotlari. – T.: “Universitet”, 2018. – 80 b.
4. Akbarov H.I., Yarkulov A.Yu., Azimov L.A., Mamatov J.Q. Fizikaviy kimyo fanidan laboratoriya mashg‘ulotlari. – T.: “Universitet”, 2019. – 96 b.
5. Akbarov H.I., Yarkulov A.Yu., Eshmetov I.D. Fizikaviy kimyoning dolzarb muammolari fanidan laboratoriya mashg‘ulotlari. – T.: “Universitet”, 2019. – 76 b.
6. Akbarov H.I., Kattayev N.T., Azimov L.A. Elektrokimyoviy usullar. – T.: “Universitet”, 2019. – 63 b.
7. Akbarov H.I., Eshmamatova N.B. Elektrokimyoviy tadqiqot usullari. – T.: “Universitet”, 2019. – 83 b.
8. Eshmamatova N.B, Akbarov H.I. Fizikaviy va kolloid kimyo. – T.: “Universitet”, 2018. – 110 b.
9. Akbarov H.I. Fizik kimyodan amaliy mashg‘ulotlar. – Toshkent: O‘zR OO‘MTV, 1991. – 50 b.
10. Akbarov H.I., Tillayev R.S. Fizik kimyodan amaliy mashg‘ulotlar. Toshkent: “O‘zbekiston”, 1999 (rus tilidan K.B. Mishchenko, A.A. Ravdel`, A.M. Ponomaryovalar tahriridagi 4-nashrning tarjimasini).
11. Akbarov H.I., Xoliqov A.J. Fizikaviy kimyo mutaxassisligi magistrantlari uchun elektrokimyodan uslubiy qo‘llanma. – Toshkent: O‘zMU, 2005.
12. Akbarov H.I. Fizikaviy kimyo kursidan uslubiy qo‘llanma. – Toshkent: O‘zMU, 2006. – 66 b.
13. Akbarov X.I. Laboratorniye raboti po kursu “Fizicheskaya ximiya”. Metodicheskoye posobiye. 2008.
14. Akbarov H.I. Fizikaviy kimyo. O`quv qo`llanma. 2008.

15. Bayramov V.M. Osnovi ximicheskoy kinetiki i kataliza. M.: «Akademiya», 2003. – 256 c.
16. Gyerasimov I.Ya. Kurs fizicheskoy ximii. T.1. – M.: «Gosximizdat», 1964. – 624 s.
17. Daniel`s F., Olbyerti R. Fizicheskaya ximiya. M.: «Mir», 1978. – 648 s.
18. Yeryomin Ye.N. Osnovi ximicheskoy termodinamiki. M.: Visshaya shkola, 1978. – 391 s.
19. Zaxar`yevskiy M.S. Kinetika i kataliz. «Leningrad», 1963. – 296 s.
20. Kobayasi N. Vvedenie v nanotexnologiyu. M.: «BINOM». Lab. znaniy, 2005. – 134 s.
21. Krasnov K.S. Fizicheskaya ximiya. Kniga 1, 2. M.: «Visshaya shkola». 2001.
22. Krichyevskiy I.R. Ponyatiya i osnovi termodinamiki. M.: «Ximiya», 1970. – 440 s.
23. Krilov O.V. Geterogenniy kataliz. M: «Akademkniga», 2004. – 679 s.
24. Panchyukov G. M., Lyebvedyev V.P. Ximicheskaya kinetika i kataliz. M.: «Ximiya», 1985. – 592 s.
25. Poltorak O.M. Termodinamika v fizicheskoy ximii. M.: «Visshaya shkola», 1991. – 320 s.
26. Pul Ch., Ouens F. Mir materialov i texnologiy. Nanotexnologii. M.: «Texnosfera», 2004. – 327 s.
27. Salyem R.R. Fizicheskaya ximiya: Nachala teoreticheskoy elektroximii. M.: «Akademiya». 2010. – 320 s.
28. Suzdalyev I.P. Nanotexnologiya: fiziko-ximiya nanoklasterov, nanostruktur i nanomaterialov. M.: «Kom. Kniga», 2006. – 592 s.
29. Strombyerg A.G., Syemchyenko D.P. Fizicheskaya ximiya. M.: «Visshaya shkola». 2009. – 527 s.
30. Tovbin M. V. Fizicheskaya ximiya. Kiev: «Visshaya shkola», 1975. – 488 s.

31. Uaytsayds Dj., Eyglyer D., Andryes R. i dr. Nanotexnologiya v blijayshem desyatiletii. Prognoz napravleniya issledovaniy. Per. s angl. M.: «Mir», 2002. – 292 s.
32. Usmonov H.U., Rustamov H.R., Rahimov H.R. Fizikaviy kimyo. Toshkent: O'qituvchi, 1974. – 488 b.
33. Emmanuel N.M., Knorrye D.G. Kurs ximicheskoy kinetiki. M.: «Visshaya shkola», 1974. – 400 s.
34. Krilov Ov. Geterogenniy kataliz. «Akademkniga», 2004. – 679 s.

ILOVALAR

3-seminar va amaliy mashg'ulotlar.

1 mol ideal gaz termodinamik sistemasi uchun energetik balansni tuzish bo'yicha topshiriqning javoblari

T	RΔT	C _p ΔT			C _v ΔT			A _T	A _s		
		1 at.	2 at.	3 at.	1 at.	2 at.	3 at.		1 at.	2 at.	3 at.
273,2	542,9	1357	1900	2171	814,5	1357	1629	376,4	301,4	328,6	336,0
274,2	544,9	1362	1907	2179	817,5	1362	1635	377,8	302,5	329,8	337,2
275,2	546,9	1367	1914	2187	820,5	1367	1641	379,2	303,6	331,0	338,5
276,2	548,9	1372	1921	2195	813,5	1372	1647	380,5	304,7	332,2	339,7
277,2	550,8	1377	1928	2203	816,4	1377	1653	381,9	305,8	333,4	340,9
278,2	552,8	1382	1935	2211	829,4	1382	1659	383,3	306,9	334,6	342,2
279,2	554,8	1387	1942	2219	832,4	1387	1665	384,7	308,0	335,8	343,4
280,2	556,8	1392	1949	2227	835,4	1392	1671	386,0	309,1	337,0	344,6
281,2	558,8	1397	1956	2235	838,4	1397	1677	387,4	310,2	338,2	345,8
282,2	560,8	1402	1963	2243	841,4	1402	1683	388,8	311,3	339,4	347,1
283,2	562,8	1407	1970	2251	844,4	1407	1689	390,2	312,5	340,7	348,3
284,2	564,7	1412	1977	2259	847,3	1412	1695	391,5	313,6	341,9	349,5
285,2	566,7	1417	1984	2267	850,3	1417	1701	392,9	314,7	343,1	350,8
286,2	568,7	1422	1991	2275	853,3	1422	1707	394,3	315,8	344,3	352,0
287,2	570,7	1427	1998	2283	856,3	1427	1713	395,7	316,9	345,5	353,2
288,2	572,7	1432	2005	2291	859,3	1432	1719	397,0	318,0	346,7	354,5
289,2	574,7	1437	2012	2299	862,3	1437	1725	398,4	319,1	347,9	355,7
290,2	576,6	1442	2019	2307	865,3	1442	1731	399,8	320,2	349,1	356,9
291,2	578,6	1447	2026	2315	868,2	1447	1737	401,2	321,3	350,3	358,1
292,2	580,6	1452	2033	2323	871,2	1452	1743	402,5	322,4	351,5	359,4

4-seminar va amaliy mashg'ulotlar.

Kimyoviy reaksiyaning issiqlik effektini hisoblashga berilgan topshiriqni bajarish tartibi

Kimyoviy reaksiya uchun 298°K va 1atm. Bosimda issiqlik effektini hisoblang. Xisoblarni quyidagi tartibda yozing:

- A) Reaksiya tenglamasini tuzing (1).
- B) Ma'lumotnomadan boshlang'ich moddalarning hosil bo'lish entalpiyasini toping (2).
- V) Stexiometrik koeffisientlarni (3) ga yozing.
- G) (2) bilan (3) ni ko'paytirib (4) ga yozing.
- D) Boshlang'ich moddalar hosil bo'lish issiqliklarining yig'indisini hisoblang (5).
- E) Ma'lumotnomadan reaksiya mahsulotlarining hosil bo'lish entalpiyasini toping (6).
- J) Stexiometrik koeffisientlarni (7) ga yozing.
- Z) (6) bilan (7) ni ko'paytiring (8).
- I) Reaksiya mahsulotlarining hosil bo'lish issiqliklarini yig'indisini hisoblang (9).

O'zgarmas bosimdagi reaksiyaning issiqlik effektini hisoblab (10) ga, gazlarning mollar sonini o'zgarishini (11) ga yozing.

Hajm o'zgarishidagi bajarilgan ishni (12) va hajm o'zgarmas bo'lgandagi reaksiyaning issiqlik effektini (13) hisoblang.

(1) Reaksiya tenglamasi $C_6H_6(c) + 15H_2O_2(c) = 6CO_2(g) + 18H_2O(s)$

O'lchov birligi (kJ) larda.

Xosil bo'lish entalpiyalari:

Boshlang'ich moddalar

(2) $C_6H_6(s)$ 49,04

(3) 1

(4) 49,04

(2) $H_2O_2(s)$ 187,02

(3) 15

(4) -2805,30

Mahsulotlar

(6) $SO(g)$ -393,51

(7) 6

(8) -2361,06

(6) $H_2O(s)$ -285,84

(7) 18

(8) -5145,12

(5) Σ -2756,26

(9) Σ -7506,18

(10) O'zgarish bosimdagi issiqlik effekti:

$$[-2361,06 + (-5145,12)] - [49,04 + (-2805,30)] = -4749,92 \text{ kJ}$$

(11) Gazlarni mollar sonining o'zgarishi: $n = 6$

(12) Kengayish ishi nRT : $6 \times 2,48 = 14,88 \text{ kJ}$

(13) O'zgarish hajmdagi issiqlik effekti:

$$Q_v = \Delta U = Q_p - nRT = -4749,92 - 14,88 = -4764,80$$

Misol ko'rib chiqilgandan keyin talabalarga individual topshiriqlar beriladi.

4-seminar va amaliy mashg'ulotlar.

Standart sharoitlarda kimyoviy reaksiyalar issiqlik effektlarini hisoblashga doir topshiriqlar)

№	Reaksiya tenglamasi	Q _p	Δv	Q _v
1	$2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}_{(c)} + \text{S}_{\text{romb}}$	-127,00	-3	-125,22
2	$2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}_{(c)} + 2\text{SO}_2$	-268,92	-3	-267,14
3	$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}_{(c)}$	-279,36	-5	-276,40
4	$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_{2(c)}$	-22,04	-2	-20,86
5	$\text{Mg}(\text{OH})_2 = \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	19,50	1	18,91
6	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(c)}$	-26,68	-2	-25,50
7	$\text{S}_{\text{romb}} + 2\text{H}_2\text{O}_{(s)} = \text{SO}_2 + 2\text{H}_2$	65,68	3	63,90
8	$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$	42,35	1	41,76
9	$2\text{SO}_2 + = 2\text{SO}_3$	-46,98	-1	-46,39
10	$\text{S}_{\text{romb.}} + 2\text{CO}_2 = \text{SO}_2 + 2\text{CO}$	64,32	1	63,73
11	$\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	26,10	1	25,50
12	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_{(c)}$	-60,48	-4	-58,11
13	$\text{C}_6\text{H}_6_{(g)} + 3\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_{12(g)}$	-49,25	-3	-47,47
14	$\text{H}_2\text{O}_{(c)} + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(c)}$	-10,52	-1	-9,93
15	$\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$	13,94	1	13,35
16	$\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$	42,28	2	41,10
17	$\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(c)}$	-59,80	-3	-58,02
18	$2\text{CO} + \text{SO}_2 = \text{S}_{\text{romb.}} + 2\text{CO}_2$	-64,32	-1	-63,73
19	$2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$	-27,02	-1	-26,43
20	$4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}_{(c)} + 2\text{Cl}_2$	-48,40	-3	-46,62
21	$2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$	-135,18	-1	-134,59
22	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(c)} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(c)}$	10,52	1	9,93
23	$\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_{2(c)}$	-26,89	-1	-26,30
24	$2\text{H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_3\text{OH}_{(c)}$	-30,64	-3	-28,86
25	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6$	-32,73	-1	-32,14

4-seminar va amaliy mashg'ulotlar.

Berilgan temperature uchun kimyoviy reaksiyaning

issiqlik effektini hisoblash



298°K dagi issiqlik effekti	Tuzatma integralni hisoblash
Reaksiya mahsulotlarining SE*	Yuqori chegara:
CO-26,41 × 1 = -26,41 kkal	(aKAY*)×T = -3,11×1200=-3722kkal
H ₂ O -57,80 × 1 = -57,80 kkal	(vKAY*)×T ² /2 = 0,6×10 ⁻³ ×(1200) ² /2 = = 432 kkal
Boshlang'ich moddalarning SE*	(cKAY*)×T ³ /3 = 0×10 ⁻⁶ ×(1200) ³ /3 = 0
CO ₂ -94,05 × 1 = -94,05kkal	-(c'KAY)/T = -1,89×10 ⁵ /1200= -157,5
H ₂ 0 × 1 = 0 kkal	Σ(Yu*) = -3457,5 kal
298°K dagi IE*: Σ 9,840 kkal	Quyi chegara:
	(aKAY*)×298 = -3,11×298= = -926,78kkal
Tuzatma integral (Yu*-Q*): -3457,5-(-1534,4) = 1923,1 kal = = -1,923kkal	(vKAY*)×298 ² /2 = 0,6×10 ⁻³ ×298 ² /2 = = 26,64 kkal
	(cKAY*)×298 ³ /3 = 0×10 ⁻⁶ ×298 ³ /3 = 0
T=1200°K dagi IE*: 9,840 – 1,923 = 7,917kkal	-(c'KAY)/298 = -1,89×10 ⁵ /298= -634,23
	Σ(Q*) = -1534,4kkal

*CE– standart entalpiya; IE – issiqlik effekti; Yu–yuqori chegara;

Q–quyi chegara; KAY–koeffitsientlarning algebraik yig'indisi.

4-seminar va amaliy mashg'ulotlar.

Issiqlik sig'imining temperaturaga bog'liqligi tenglamasidagi koeffitsientlarning algebraik yig'indisini (KAY) hisoblash

Mahsulotlar	Mollar soni	a	b×10 ³	c×10 ⁶	c'×10 ⁻⁵
CO	1	6,79×1=6,79	0,98×1=0,98	0	-0,11×1=-0,11
H ₂ O	1	7,17×1=7,17	2,56×1=2,56	0	0,08×1=0,08
Boshlang'ich moddalar					
CO ₂	1	10,55×1=10,55	2,16×1=2,16	0	-2,04×1=-2,04
H ₂	1	6,52×1=6,52	0,78×1=0,78	0	0,12×1=0,12
KAY		-3,11	0,6×10⁻³	0	1,89×10⁵

4-seminar va amaliy mashg'ulotlar.

Berilgan temperaturada kimyoviy reaksiyalar issiqlik effektlarini hisoblashga doir topshiriqlar

N	Reaksiya tenglamasi	°K	Q _o ,kkal	Integr.	Q _T ,kkal
1	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	1200	9,84	-1,93	7,91
2	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	1000	-39,44	-5,72	-45,16
3	$2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$	700	135,28	0,26	135,54
4	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	350	59,12	0,50	59,62
5	$\text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	400	32,73	0,44	33,17
6	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(g)} = \text{S}_2\text{N}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	400	10,93	0,06	10,19
7	$\text{SH}_3\text{CHO}_{(g)} + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(g)}$	500	-16,57	-0,39	-16,96
8	$\text{S}_6\text{H}_6_{(g)} + 3\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_{12(g)}$	600	-49,25	-2,43	-51,68
9	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3_{(g)}$	700	-46,98	0,51	-46,47
10	$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_2$	400	-14,78	0,11	-14,67
11	$\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	1000	-49,28	-4,26	-53,54
12	$2\text{CO} + \text{SO}_2 = 1/2\text{S}_2_{(g)} + 2\text{CO}_2$	900	-48,87	0,16	-48,71
13	$\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$	400	-26,89	-0,02	-26,91
14	$\text{Mg}(\text{OH})_2 = \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	320	29,50	-0,01	19,49
15	$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$	1000	42,35	-2,13	40,22
16	$\text{CaOH}_2 = \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	370	26,10	-0,23	25,87
17	$1/2\text{S}_2_{(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)} = \text{SO}_2 + 2\text{H}_2$	1000	29,19	2,86	31,87
18	$1/2\text{S}_2_{(g)} + 2\text{CO}_2 = \text{SO}_2 + 2\text{CO}$	900	48,87	-0,17	48,70
19	$2\text{H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$	390	-21,68	-0,87	-22,55
20	$4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	750	-27,36	-,59	-27,95
21	$\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$	455	42,28	-1,23	41,05
22	$2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}_{(g)} = 4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2$	1300	302,64	0,97	303,61
23	$4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}_{(g)} = 4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2$	1000	216,24	-0,70	215,54
24	$2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$	700	24,02	0,53	27,55
25	$\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$	400	13,94	-0,12	13,82

5-seminar va amaliy mashg'ulotlar.

Boshlang'ich holatdan oxirgi holatga o'tgandagi ideal gaz entropiyasining o'zgarishini hisoblang. Entropiyaning o'zgarishini holat tartibsizligi va harakat (ilgarilanma va aylanma) tartibsizligi xissalarining yig'indisi tarzida ko'rsating

N_2	Atomlik	V_1 va V_2	P_1 va P_2	V_2/V_1 va $\lg V_2/V_1$	1 mol uchun HTX	T_2/T_1 va $\lg T_2/T_1$	1 mol uchun IHTX	AHTX	1 mol uchun entropiya o'zgarishi
1	2	35 30	0,7 1,5	0,858 - 0,067	-0,306	1,840 0,264	1,812	1,208	2,714
2	2	50 70	0,2 0,3	1,400 0,146	0,668	2,100 0,323	2,220	1,470	4,360
3	3	14 18	1,2 1,8	1,286 0,109	0,498	1,930 0,285	1,955	1,955	4,408
4	2	40 50	0,4 0,6	0,800 -0,098	-0,448	0,534 -0,272	-1,857	-1,244	-3,559
5	2	20 30	0,5 0,2	1,500 0,176	0,805	0,600 -0,222	-1,522	-1,014	-1,731
6	2	56 40	0,2 0,14						-4,162
7	3	35 45	0,3 0,1						-4,551
8	3	30 16	1,0 0,8						-6,328
9	1	30 22	1,2 0,9						-2,413
10	3	12 9	1,2 2,0						0,744
11	2	20 18	1,0 2,0						2,714
12	3	30 40	0,5 1,0						6,412
13	2	50 40	0,5 0,4						-2,885
14	2	18 25	0,9 1,4						4,474
15	3	30 20	0,5 0,3						-6,265

16	2	90 60	0,6 0,5							-3,731
17	3	50 60	0,2 0,1							-2,681
18	2	35 50	0,6 0,3							-0,967
19	3	50 40	0,7 1,2							1,436
20	3	20 30	0,7 1,0							5,341
21	3	50 40	0,5 1,0							2,356
22	3	40 30	1,2 0,8							-4,706
23	2	30 18	1,0 2,0							-0,114
24	3	20 25	2,5 1,0							-3,690
25	2	10 14	1,2 1,8							4,351

Jadvalda: HTX-holat tartibsizligining xissasi; IHTX-ilgarilanma harakat tartibsizligining xissasi; AHTX-aylanma harakat tartibsizligining xissasi.

Yuqoridagi hisoblar 1 mol ideal gaz uchun bajarilgan, xuddi shunday hisoblarni ideal gazning berilgan mollar soni uchun ham hisoblanishi mumkin. Namuna uchun birinchi 5 ta misollarning javoblari ham keltirilgan.

7-seminar va amaliy mashg'ulotlar.

Kimyoviy reaksiyaning muvozanat konstantasini

Temkin-Shvarsman usulida hisoblash

Quyidagi muvozanat berilgan $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$; $T=900^\circ\text{K}$

Moddalar		ΔH	ΔS	a	b	c'	c
Boshlan- g'ich moddalar	CH_4	-17889	-44,50	-4,17	-14,45	-	-0,267
	H_2O	-(2·57800)	-(2·45,11)	-(2·7,17)	-(2·2,56)	-(2·0,08)	-
Mahsulot- lar	CO_2	-94050	-·51,06	10,55	2,16	-2,04	-
	4H_2	4·0	(4·31,21)	(4·6,52)	(4·0,78)	4·0,12	-
Algebraik summa		$\Delta H^\circ =$ 39439	$\Delta S^\circ =$ 31,16	$\Delta a_o =$ 18,12	$\Delta b =$ -14,29	$\Delta c' =$ -1,72	$\Delta c =$ -0,267

Muvozanat konstantasining tenglamasiga quyidagi belgilashlarni kiritamiz va natijalarni keltiramiz: $F = \Delta G^\circ_{298}/T = 1,94$; $A = \Delta N^\circ_{298}/T = 43,80$;

$$B = \Delta S^\circ_{298} = 31,16; \quad B = \Delta a_o M_o = 7,91; \quad G = \Delta b M_1 = -2,87;$$

$D = \Delta c' M_2 = -0,43$; $E = \Delta c M_2 = -0,03$, bu yerda $M_o = 0,4361$, $M_1 = 0,2021$, $M_2 = 0,2521$, $M_2 = 0,10040$ ma'lumotnomada berilgan (ilovaga qarang).

Shunda (60) tenglama quyidagi ko'rinishni oladi:

$$F = A - (B + V + G + D + E) \text{ yoki } F = \Delta H^\circ/T - (\Delta S + \sum a_i M_i) \quad (61)$$

yoki muvozanat konstantasi uchun quyidagi tenglamani yozishimiz va natijalarni hisoblashimiz mumkin:

$$\lg K_p = -\Delta G^\circ_T / 2,303RT = -F / 4,575 = 0,424 \text{ va } K_p = 2,66 \quad (62)$$

Agar metan uchun issiqlik sig'imini temperaturaga bog'liqligining kubinchi a'zosini e'tiborga olib aniqroq hisoblarni o'tkazsak $K_p = 2,78$ ga teng bo'ladi.

7-seminar va amaliy mashg'ulotlar.

Issiqlik sig'iminin temperaturaga bog'liqligi tenglamasidagi

koeffisientlarning algebraik yig'indisini (KAY) hisoblash

Mahsulotlar	Mol-larson i	a	b×10³	c×10⁶	c'×10⁻⁵
CO₂	1	$10,55 \times 1 = 10,55$	$2,16 \times 1 = 2,16$	0	$-2,04 \times 1 = -2,04$
H₂	4	$6,52 \times 4 = 26,08$	$0,78 \times 4 = 3,12$	0	$0,12 \times 4 = 0,48$
Boshlang'ichmoddalar					
CH₄	1	$-4,17 \times 1 = -4,17$	$-14,45 \times 1 = -14,45$	$-0,267 \times 1 = -0,267$	0
H₂O	2	$-7,17 \times 2 = -14,34$	$-2,56 \times 2 = -5,12$	0	$-0,08 \times 2 = -0,16$
KAY		18,12	$-14,29 \times 10^{-3}$	$-0,267 \times 10^{-6}$	$-1,72 \times 10^5$

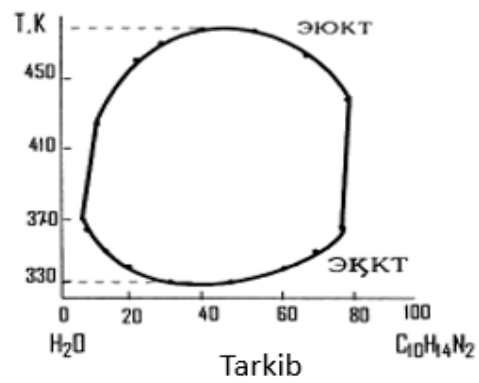
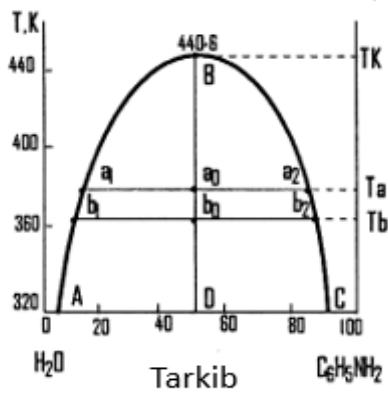
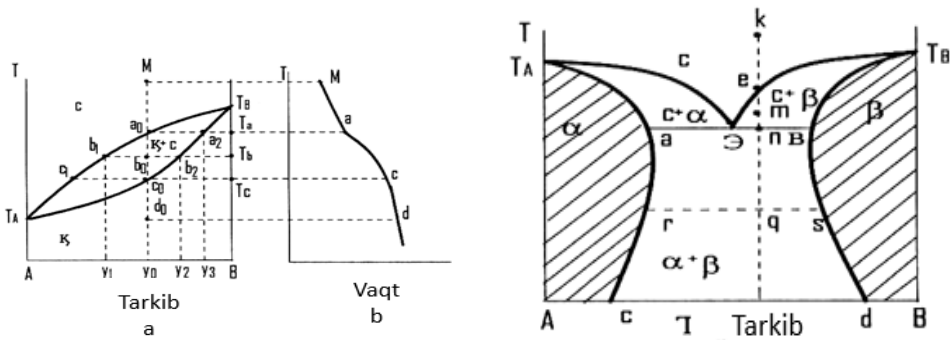
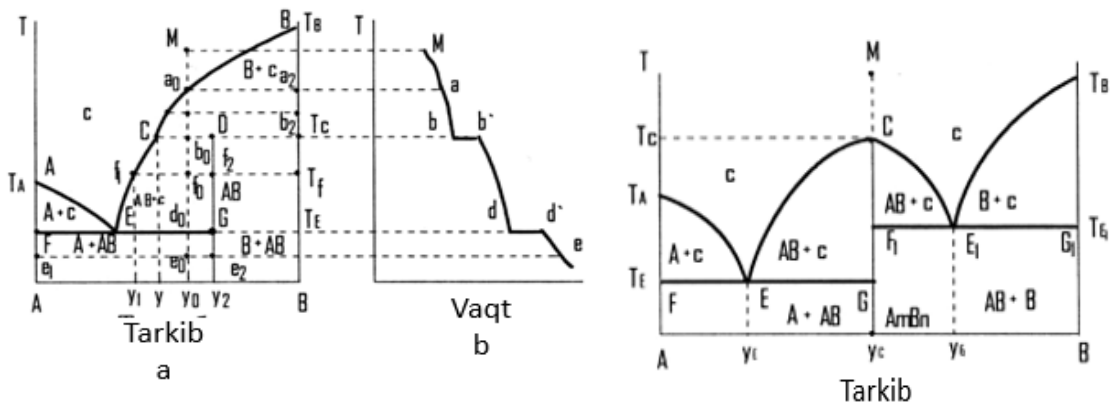
7-seminar bo'yicha topshiriqlar.

Quyidagi reaksiyalarning muvozanat konstantalarini

hisoblang

- $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \leftrightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$
- $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \leftrightarrow 3\text{FeO} + \text{CO}_2$
- $\text{FeO} + \text{CO} \leftrightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$
- $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{SO}_3$
- $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \leftrightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$
- $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$
- $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$
- $\text{CO} + \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CH}_4 + \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{HCN} + 3\text{H}_2$
- $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{C}_4\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}$
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{C}_3\text{H}_8 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_4$
- $2\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2$
- $2\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$
- $2\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$
- $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$
- $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$
- $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CO} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$
- $\text{C} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$
- $\text{C} + \text{S}_2 \leftrightarrow \text{CS}_2$
- $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$
- $\text{CO} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{COCl}_2$
- $\text{C}_2\text{H}_6 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$
- $3\text{C}_2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_6$
- $\text{C}_6\text{H}_{12} \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2$
- $2\text{C} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_2$
- $2\text{NO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$
- $2\text{NO}_3 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$
- $2\text{SO}_2 + 4\text{CO} \leftrightarrow \text{S}_2 + 4\text{CO}_2$
- $4\text{HCl} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$
- $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{SO}_2\text{Cl}_2$
- $2\text{SO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{S}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow 2\text{NOCl}$
- $3\text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{O}_3$

10-seminar bo'yicha topshiriqlar.
Ikki komponentli sistemalar holat diagrammalarining tahlili.



12-seminar va amaliy mashg'ulotlar.

Real eritmalarini termodinamik ifodalash usullari

1-jadval

CCl₄(1) – C₂H₄Cl₂ sistemasining 40°C dagi aktivligi va aktivlik koefitsientlarini hisoblang.

CCl ₄ molyar qismi (suyuq)	CCl ₄ molyar qismi (bugʻ)	P, tor	Topshiriqlar*	
			(1)	(2)
0,000	0,000	155,0		
0,100	0,230	176,0	1	2
0,250	0,425	196,5	3	4
0,300	0,470	201,0	5	6
0,350	0,510	205,0	7	8
0,400	0,548	208,5	9	10
0,450	0,585	211,5	11	12
0,500	0,618	214,5	13	14
0,550	0,650	216,5	15	16
0,600	0,678	218,5	17	18
0,650	0,710	220,0	19	20
0,700	0,740	221,0	21	22
0,750	0,770	221,3	23	24
0,900	0,893	221,0	25	26
1,000	1,000	215,65		

*Ushbu jadvalda berilgan ma'lumotlardan foydalanib 1 yoki 2 komponentning aktivligi va aktivlik koefitsientlarini hisoblang (individual topshiriq qaysi ustunda ekanligiga bog'liq ravishda).

Aktivlik va aktivlik koefitsientlarini hisoblash natijalarini tekshirish jadvali:

№	a/γ			
1) 0,188/1,88	2) 0,875/0,97	3) 0,387/1,55	4) 0,729/0,97	
5) 0,438/1,46	6) 0,687/0,98	7) 0,484/1,39	8) 0,648/1,00	
9) 0,530/1,33	10) 0,608/1,01	11) 0,574/1,28	12) 0,566/1,03	
13) 0,615/1,23	14) 0,529/1,06	15) 0,653/1,19	16) 0,489/1,09	
17) 0,687/1,15	18) 0,454/1,14	19) 0,724/1,11	20) 0,412/1,18	
21) 0,758/1,08	22) 0,371/1,23	23) 0,790/1,05	24) 0,328/1,31	
25) 0,916/1,02	26) 0,153/1,53			

12-seminar va amaliy mashg'ulotlar.

Real eritmalarni termodinamik ifodalash usullari

2-jadval

Fugitivlikni hisoblashga topshiriqlar.

No	Modda	M	oC	P,atm	Bug' zichligi, g/l	FGT
1	CH ₃ OH	32,0	64,7	1,000	1,222	0,945
2			70,0	1,220	1,465	1,155
3			80,0	1,764	2,084	1,650
4			90,0	2,494	2,937	2,276
5	CH ₃ COOH	60,1	40,0	1,355	3,236	1,325
6			50,0	1,903	4,456	1,839
7			60,0	2,608	6,039	2,472
8			31,9	1,000	2,468	0,971
9	CH ₃ COOCH ₃	74,1	60,0	1,104	3,076	1,073
10			70,0	1,537	4,193	1,481
11			80,0	2,092	5,618	1,990
12	(C ₂ H ₅) ₂ O	74,1	34,6	1,000	3,162	0,928
13			40,0	1,212	3,731	1,135
14			50,0	1,680	5,079	1,552
15			60,0	2,275	6,771	2,071
16			70,0	3,021	8,920	2,691
17	CH ₃ COOH	60,1	118,5	1,000	3,150	0,593
18			120,0	1,058	3,271	0,637
19			130,0	1,426	4,275	0,863
20			140,0	1,884	5,515	1,139
21	C ₃ H ₇ COOCH ₃	102,1	92,3	1,000	3,817	0,892
22			100,0	1,257	4,472	1,178
23			110,0	1,675	5,882	1,548
24			120,0	2,193	7,628	1,995
25			130,0	2,826	9,718	2,535

15-seminar va amaliy mashg'ulotlar.

Elektrokimyoviy jarayonlarning termodinamikasiga doir topshiriqlarning javoblari

Jadval

Individual topshiriqlarda keltirilgan kimyoviy ta'sirlarning elektrokimyoviy tavsiflarini hisoblash natijalari.

№	E	$-(dE/dT) \cdot 10^4$	$-\Delta G$	$-\Delta S$	$-\Delta H$
1	0,7175	7,4	33,10	34,13	42,41
2	0,6805	7,4	31,39	34,13	42,41
3	0,9871	4,0	45,53	18,54	51,89
4	0,9791	4,0	45,16	18,54	51,89
5	1,4447	11,9	66,63	54,89	81,90
6	1,4031	1,9	64,72	54,89	81,90
7	0,2384	6,4	5,50	14,76	9,53
8	0,2224	6,4	5,13	14,76	9,53
9	1,0191	0,4	47,01	1,87	47,52
10	1,0155	0,4	46,84	1,87	47,52
11	0,6721	6,5	31,00	29,98	40,08
12	0,6916	6,5	31,90	29,98	40,08
13	0,1904	4,8	8,78	22,14	15,27
14	0,1760	4,8	8,12	22,14	15,27
15	0,9986	-0,9	4,61	-4,34	44,88
16	1,0071	-0,9	4,65	-4,34	44,88
17	0,6352	0,8	29,30	36,99	39,40
18	0,5709	8,0	26,34	36,99	39,40
19	0,2130	1,4	9,83	6,37	11,95
20	0,2103	1,4	9,70	6,37	11,95

21	0,2601	6,5	12,00	29,98	20,18
22	0,2438	6,5	11,25	29,98	20,18
23	0,4330	-3,4	-19,97	-15,63	-25,65
24	0,2008	-8,4	9,26	-38,61	-4,37
25	0,5785	-1,5	26,68	-6,69	24,69

18-seminar va amaliy mashg'ulotlar.

Kimyoviy reaksiyaning tartibini aniqlashga doir topshiriqlar.

Jadval

Turli tartibli kimyoviy reaksiyalarning differensial va integral kinetik tenglamalari

Reaksiya tartibi	Differensial kinetik tenglama	Integral kinetik tenglama
$n=0$	$-\frac{dC_A}{dt} = k_0$	$C_A = C_A^0 - k_0 t ;$
$n=1$	$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A$	$\ln C_A = \ln C_A^0 - k_1 t ;$ $\ln \frac{C_A^0}{C_A} = k_1 t ; *$
$n=2$	$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A^2$ $-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A C_B$	$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^0} = k_2 t ;$ $\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^0} + k_2 t ; *$ $\frac{1}{C_A^0 - C_B^0} \cdot \ln \frac{C_A C_B^0}{C_A^0 C_B} = k_2 t$
$n=3$	$-\frac{dC_A}{dt} = k_3 C_A^3$	$\left(\frac{1}{2C_A} \right)^2 = \left(\frac{1}{2C_A^0} \right)^2 + k_3 t ; *$

*Ushbu tenglamalardan grafik yordamida reaksiya tartibi aniqlanadi.

Jadval

Turli vaqt ichida ($t_{1/x}$) aniqlangan reaksiya tartibi (Ostvald-Noyes usuli)

Tartib	Ajralish 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	$\frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)ka^{n-1}}$	$\frac{(3/2)^{n-1} - 1}{(n-1)ka^{n-1}}$	$\frac{(4/3)^{n-1} - 1}{(n-1)ka^{n-1}}$

FIZIK-KIMYOVIY KATTALIKLAR

А.А.Равдель, А.М. Пономарева

«Краткий справочник физико-химических величин»

Москва: “Химия”, 1983

**Gibbs energiyasining standart o'zgarishini Temkin-Shvarsman
usulida hisoblash uchun zarur bo'lgan M_n ning qiymati (92 bet)**

T, K	M_0	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_2 \cdot 10^{-6}$	$M_2 \cdot 10^5$
300	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
400	0,0392	0,0130	0,0043	0,0364
500	0,1133	0,0407	0,0140	0,0916
600	0,1962	0,0759	0,0303	0,1423
700	0,2794	0,1153	0,0498	0,1853
800	0,3597	0,1574	0,0733	0,2213
900	0,4361	0,2012	0,1004	0,2521
1000	0,5088	0,2463	0,1310	0,2783
1100	0,5765	0,2922	0,1652	0,2988
1200	0,6410	0,3389	0,2029	0,3176
1300	0,7019	0,3860	0,2440	0,3340
1400	0,7595	0,4336	0,2886	0,34835
1500	0,8141	0,4814	0,3362	0,3610
1600	0,8665	0,5296	0,3877	0,3723
1700	0,9162	0,5780	0,4424	0,3824
1800	0,9635	0,6265	0,5005	0,3915
1900	1,0090	0,6752	0,5619	0,3998
2000	1,0525	0,7240	0,6265	0,4072
2100	1,0940	0,7730	0,6948	0,4140
2200	1,1340	0,8220	0,7662	0,4203
2300	1,1730	0,8711	0,8411	0,4260
2400	1,2100	0,9203	0,9192	0,4314
2500	1,2460	0,9696	1,0008	0,4363
2600	1,2800	1,0189	1,0856	0,4408
2700	1,3140	1,0683	1,1738	0,44505
2800	1,3460	1,1177	1,2654	0,4490
2900	1,3775	1,1672	1,3603	0,4527
3000	1,4080	1,2166	1,4585	0,4562

**Ayrim moddalarning ideal gaz holatidagi Gibbs energiyasining
funksiyasi (keltirilgan Gibbs energiyasi), entalpiyaning ortishi
va standart (T=0 Kda) hosil bo'lish issiqligi (102-bet)**

Modda	$F_t = -(G^0_T - H^0_0)/T,$ J/Kmol				$H^0_T - H^0_0,$ kJ/mol			$\Delta H^0_{f,0},$ J/mol	
	298	600	900	1000	298	600	900	1000	
Oddiy moddalar									
C(grafit)	2,20	6,24	10,34	11,64	1,05	5,03	10,70	12,83	0
H ₂	102,17	122,19	133,8	136,96	8,47	17,30	26,16	29,16	0
O ₂	175,92	196,46	208,7	212,08	8,68	17,92	27,94	31,39	0
Noorganik moddalar									
CO	168,47	188,88	200,9	204,08	8,67	17,61	27,10	30,35	-113,
CO ₂	182,26	206,02	222,0	226,41	9,37	22,27	37,30	42,76	-393,
COsl ₂	240,40	274,45	297,8	304,40	12,87	32,65	55,00	62,55	-217,
HCl	157,81	178,14	190,0	193,11	8,64	17,47	26,56	29,69	-92,1
H ₂ O	155,50	178,93	192,9	196,74	9,91	20,41	31,90	35,95	-238,
Organik moddalar									
CN ₄	152,60	177,46	194,5	199,31	10,03	23,25	41,45	48,52	-66,8
C ₂ H ₂	167,23	193,77	212,35	217,56	10,01	25,66	44,03	50,59	227,3
C ₃ H ₈	220,58	263,36	299,02	309,98	14,69	45,78	90,42	107,4	-81,5
C ₆ H ₆	221,43	266,56	310,57	320,41	14,23	51,43	105,69	126,2	100,4
Toluol	260,18	317,07	368,59	384,69	18,02	64,59	132,70	158,6	73,21
Geksan	295,39	376,86	444,94	465,76	27,71	87,50	172,27	204,98	-129,
Geptan	320,94	414,95	493,71	517,83	31,86	101,19	199,30	236,54	-144,
Aseton	240,30	285,42	320,87	331,54	16,27	46,39	88,49	104,47	-200,

**Oddiy moddalar, birikmalar va ionlarning suvli va suyuq
ammiakdagi eritmalarining termodinamik xossalari (72-bet)**

Modda	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ kJ/mol	S_{298}° J/molK	$\Delta G_{f,298}^{\circ}$ kJ/mol	$C_{p,298}$ J/molK	$C_p^{\circ}=f(T)$ tenglamaning koef.			Temp. inter- vali
					a	b 10^3	c' 10^{-5}	
Oddiy moddalar								
Ag (kr.)	0	42,55	0	25,44	23,97	5,27	-0,25	273-1234
Al (kr.)	0	28,33	0	24,35	20,67	12,38	-	273-932
Au (kr.)	0	47,40	0	25,36	23,68	5,19	-	298-1336
Br (g)	111,88	174,90	82,44	20,79	19,98	1,34	0,36	298-1000
					18,,33	3,88	0,84	1000- 2500
							(c10 ⁶)	
Br(g)	-218,87	163,39	-238,67	20,79	20,79	-	-	20000 Kgacha
Br ₂ (j)	0	152,21	0	75,69	75,69	-	-	298-332
Br ₂ (g)	30,91	245,37	3,14	36,07	37,32	0,50	-1,26	298-1600
H(g)	217,98	114,60	203,28	20,79	20,79	-	-	20000 Kgacha
H ⁺ (g)	1536,21	108,84	1517,0	20,79	20,79	-	-	20000 Kgacha
H(g)	139,03	108,85	132,26	20,79	20,79	-	-	20000 Kgacha
H ₂ (g)	0	130,52	0	28,83	27,28	3,26	0,50	298-3000
O (g)	249,17	160,95	231,75	21,91	20,80	0,01	0,98	298-3000
O ⁺ (g)	1568,78	154,85	1546,96	20,79	20,79	-	-	298-2500
O ⁻ (g)	101,43	157,69	91,20	21,67	20,84	-0,02	0,75	298-3000
O ₂ (g)	0	205,04	0	29,37	31,46	3,39	-3,77	298-3000
O ₃ (g)	142,26	238,82	162,76	39,25	47,02	8,04	-9,04	298-1500
P(oq)	0	41,09	0	23,82	23,82	-	-	273-317

P_{suyuq}	$\Delta H_{31}^{\text{suyuql}} = 7,3 = 0,66$	-	-	-	26,33	-	-	317-550
P_{qizil}	-17,45	22,80	-12,00	21,39	16,95	14,89	-	298-870
$P_2(\text{g})$	143,85	217,94	103,37	32,05	36,16	0,85	-4,31	298-2000
S_{monokl}	0,38	32,55	0,19	23,64	23,64	-	-	368-392
S_{romb}	0	31,92	0	22,68	22,68	-	-	273-368
$S(\text{g})$	278,81	167,75	238,31	23,67	-	-	-	-
$S_2(\text{g})$	128,37	228,03	79,42	32,51	36,11	1,09	-3,51	298-2000
Noorganik birikmalar								
AgBr_{kr}	-100,42	197,11	-97,02	52,30	33,18	64,43	-	298-700
AgCl_{kr}	-126,78	96,23	-109,54	50,79	62,26	4,18	-11,30	298-725
$\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{kr})$	-715,88	200,00	-618,36	131,38	96,65	116,73	-	298-597
Al_2O_3 (korund)	-1675,69	50,92	-1582,27	79,04	114,55	12,89	-34,31	298-1800
$\text{CO}(\text{g})$	-110,53	197,55	137,15	29,14	28,41	4,10	-0,46	298-2500
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393,51	213,66	-394,37	37,11	44,14	9,04	-8,54	298-2500
$\text{COCl}_2(\text{g})$	-219,50	283,64	-205,31	57,76	67,15	12,03	-9,04	298-1000
$\text{CS}_2(\text{suyuq})$	88,70	151,04	64,41	75,65	-	-	-	-
$\text{CS}_2(\text{g})$	116,70	237,77	66,55	45,48	52,09	6,69	-7,53	298-1800
$\text{HNO}_3(\text{s})$	173,00	156,16	-79,90	109,87	-	-	-	-
$\text{HNO}_3(\text{g})$	-133,91	266,78	-73,78	54,12	-	-	-	-
$\text{H}_2\text{O}(\text{kr})$	-291,85	39,33	-	-	4,41	109,50	46,47 ($\times 10^6$)	100-273
$\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-285,83	69,95	-237,23	75,30	39,02	76,64	11,96	273-380
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241,81	188,72	-228,61	33,61	30,00	10,71	0,33	298-2500
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{s})$	187,86	109,60	120,52	89,33	53,60	117,15	-	298-450
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$	135,88	234,41	-105,74	42,39	52,30	11,88	-11,88	298-1500
$\text{SO}_2(\text{g})$	-296,90	248,07	-300,21	39,87	46,19	7,87	-7,70	298-2000

SO ₂ Cl _{2(s)}	-394,13	216,31	-321,49	133,89	133,89	-	-	219-342
SO ₂ Cl _{2(g)}	-363,17	311,29	-318,85	77,40	87,91	16,15	-14,23	298-1000
SO _{3(g)}	-395,85	256,69	-371,17	50,09	64,98	11,75	-16,37	298-1300
SiO _{2kvarsα}	910,94	41,84	-856,67	44,43	46,99	34,31	-11,30	298-846
SiO _{2kvarsβ}	$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}_{846}$ = 0,63	-	-	-	60,29	8,12	-	846-2000
SiO ₂ (tridimit-α)	-909,06	43,51	-855,29	44,60	13,68	103,76	-	298-390
SiO ₂ (tridimit-β)	$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}_{390}$ = 0,29	-	-	-	57,07	11,05	-	390-2000
SiO ₂ kristobalita	-909,48	42,68	-855,46	44,18	17,91	88,12	-	298-515
SiO ₂ kristobalit-β	$\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}_{515}$ = 1,30	-	-	-	60,25	8,54	-	515-2000
SiO _{2stekl}	-903,49	46,86	-850,71	44,35	56,02	15,41	-14,44	298-2000
TiO _{2rutil}	-944,75	50,33	-889,49	55,04	62,86	11,36	-9,96	298-2140
TiO _{2anataz}	-933,03	49,92	-877,65	55,21	75,04	0,00	-17,63	298-2000
					C^o_p=f(T)			
					tenglamaning			
					koefitsiyenti			
					a	b10³	c10⁶	
Organik birikmalar								
CH _{4(g)} metan	-74,85	186,27	-50,85	35,71	14,32	74,66	-17,43	298-1500
C ₂ H _{2(g)} asetilen	226,75	200,82	209,21	43,93	26,44	66,65	-26,48	298-1000
C ₂ H _{4(g)} etilen	52,30	219,45	68,14	43,56	11,32	122,01	-37,90	298-1500
C ₂ H _{6(g)} etan	-84,67	229,49	-32,93	52,64	5,75	175,11	-57,85	298-1500

$C_3H_8(g)$ propan	-103,85	269,91	-23,53	73,51	1,72 270,75 -94,48	298-1500
$C_4H_6(g)$ butadien	162,21	293,01	198,44	80,12	17,74 234,43 -84,73	298-1000
C_5H_{12} pentan	-146,44	348,95	-8,44	120,21	6,90 425,93 -154,39	298-1000
$C_6H_6(s)$ benzol	49,03	173,26	124,38	135,14	59,50 255,01 -	281-353
$C_6H_6(g)$ benzol	82,93	269,20	129,68	81,67	-21,09 400,1 2 -169,87	298-1000
$C_6H_{12}(s)$ siklogeksan	-156,23	204,35	26,60	156,48	- - -	-
$C_6H_{12}(g)$ siklogeksan	-123,14	298,24	31,70	106,27	-51,71 598,77 -230,00	298-1000
$C_6H_{14}(s)$ geksan	-198,82	296,02	-4,41	194,93	- - -	-
$C_6H_{14}(g)$ geksan	-167,19	388,40	-0,32	143,09	8,66 505,85 -184,43	298-1000
$C_7H_8(s)$ toluol	12,01	220,96	113,77	156,06	59,62 326,98 -	281-382
$C_7H_8(g)$ toluol	50,00	320,66	12,03	103,64	-21,59 476,85 -190,33	298-1000
$CH_2O(g)$ formaldegid	-115,90	218,78	-109,94	35,39	18,82 58,38 -15,61	298-1 500
$C_2H_6O(s)e$ tanol	-276,98	160,67	-174,15	111,96	- - -	-
$CCl_4(s)$ tetraxlorometan	-132,84	216,19	-62,66	131,70	- - -	-
$CHCl_3(g)$	-132,21	202,92	-71,85	116,30	- - -	-

xloroform							
$C_3H_3N_{(g)a}$ kilonitril	184,93	273,93	195,31	63,76	20,46 164,50 -64,14	298-1000	
$CH_4S_{(g)me}$ tantiol	-22,97	255,06	-9,96	50,25	21,00 108,66 -35,56	298-1000	

Бичими 84x60 $\frac{1}{16}$. «Times New Roman» гарнитураси.
Рақамли босма усулда босилди.
Шартли босма табоғи: 16. Адади 100. Буюртма № 287.

Гувоҳнома “ 10-371
“Тошкент кимё технологиялар институти” босмахонасида чоп этилган.
Босмахона манзили: 100011, Тошкент ш., Навоий кўчаси, 32-уй.