

Ҳ. И. Акбаров,
Р. С. Тиллаев,
Б. У. Саъдуллаев

ФИЗИКАВИЙ
КИМИЁ

ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА
МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ
МИРЗО УЛУҒБЕК НОМИДАГИ
ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

Акбаров Ҳамдам Икромович
Тиллаев Раҳим Содиқович
Саъдуллаев Бахтиёр Убайдуллаевич

ФИЗИКАВИЙ КИМЁ

Тошкент
“Университет”
2014

УДК 541.1

24.5

A.40

Акбаров Ҳ.И., Гиллаев Р.С., Саъдуллаев Б.У. Физикавий кимё. «Университет», 2014, 436 бет.

КБК 24.5

Ушбу дарслик университетларнинг кимё факультетларида ўқитиладиган физикавий кимё фани ўқув дастури асосида тайёрланган бўлиб, унда кимёвий термодинамика, статистик термодинамика, номувозанат жараёнлар термодинамикаси, гомоген ва гетероген мувозанатлар, кимёвий кинетика ва катализ, эритмалар ҳақидаги таълимот ва электрокимё бўлимлари баён этилган. Унинг ҳар бир боби фаннинг тугалланган мустақил қисмини ташкил қилади ва алоҳида маърузанинг мавзуси бўлиши мумкин.

Дарслик университетларнинг кимё факультетларида таҳсил олаётганлар учун мўлжалланган бўлиб, унда кимё-технология институтларининг талабалари ҳамда илмий ходимлар ва ўқитувчилар ҳам фойдалансалар бўлади.

**Тақризчилар: Раҳмонбердиев Гаффор Раҳмонбердиевич,
кимё фаилари доктори, профессор,
Мухамедиев Мухтор Ғаниевич
кимё фаилари доктори, профессор**

Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта-махсус таълим вазирлиги томонидан университетларнинг кимё факультетларида 5440400 – Кимё йўналишида таҳсил олаётган талабалар учун дарслик сифатида тавсия этилган.

ISBN – 978-9943-4306-9-3

© “Университет” нашриёти, 2014.

СЎЗ БОШИ

Физикавий кимё фани замонавий кимёнинг назарий асосини ташкил этади. Катта жадаллик билан ривожланаётган ушбу соҳа кимё ва физика ўртасидаги чегаравий фандир. Физикавий кимё физика ва кимё фанларининг назарий ва амалий усуллари ҳамда ўзига хос хусусий усуллардан фойдаланиб, кимёвий реакциялар ва улар билан биргаликда борувчи физикавий жараёнлар устида кўп қиррали тадқиқотлар ўтказилади. Илим-фаннинг ривожланиши билан физикавий кимё курсининг аҳамияти тобора ортиб бормоқда. Ушбу курснинг асосий вазифаси талабаларда фикрлаш қобилиятини ривожлантириш, мазкур фаннинг замонавий ҳолатини чуқур тушуниш ва олинган назарий билимларни амалиётга тадбиқ қилиш кўникмаларини ҳосил қилишга кўмаклашишдан иборатдир.

Ушбу дарслик Мирзо Улуғбек номидаги Ўзбекистон Миллий университетининг кимё факультетида физикавий кимё умумий курсидан ўқилаётган материаллар асосида тайёрланган. Муаллифлар физикавий кимё мавзуларини нисбатан қисқа ва тушунарли кўринишда ёритишни ҳамда ўқувчиларни физикавий кимё курсини мустақил равишда чуқурроқ ўзлаштиришга йўналтиришни ўз олдидларига мақсад қилиб қўйганлар. Дарсликда физикавий кимёни фан сифатида тушуниш учун мукамал билиш талаб қилинадиган энг муҳим масалаларга кўпроқ эътибор қаратилган. У кимёвий термодинамика, статистик термодинамика, номувозанат жараёнлар термодинамикаси, гомоген ва гетероген мувозанатлар, эритмалар термодинамикаси, кимёвий кинетика ва катализ ҳамда электрокимё бўлимларини ўз ичига қамраб олган. Муаллифлар китобхонларнинг дарслик ҳақидаги фикр-мулоҳазаларини ва уни такомиллаштириш бўйича истакларини самимият билан қабул қиладилар.

Ушбу дарслик Ўзбекистонда физикавий кимё фанининг ривожланишига катта ҳисса қўшган устоз – *академик Ҳамдам Усмонович Усмоновнинг* ёрқин хотирасига бағишланади.

КИРИШ

Физикавий кимё кимёвий муаммоларни ечишда термодинамик усулларни қўллаш билан боғлиқ равишда XX асрнинг бошида фан сифатида вужудга келган. Термодинамик ёндошув жуда ҳам самарали бўлиб чиқди ва эмпирик кимёнинг ўрганиб қолинган тамойилларини тубдан ўзгартириб юборди. Кимёвий ўзгаришлар муаммосига умуман янги қараш ҳосил қилди. Моддаларнинг кимёвий реакцияларга кириши фақат реагентларнинг табиатигагина боғлиқ бўлмасдан, балки жараёни олиб боришнинг физикавий шароитларига, яъни босим ва ҳароратга ҳам боғлиқлигини кўрсатиб беришга муваффақ бўлинди. Мувозанатдаги системалар учун бундай боғлиқликни миқдоран ифодалашга эришилди ва бу замонавий кимёвий технологиянинг ривожланишига асос бўлди. Термодинамиканинг катта ютуқларидан яна бири кимёвий тажрибалар ўтказмасдан туриб кимёвий мувозанатларни ҳисоблаш мумкин бўлганлигидир. Алоҳида реагентларнинг термодинамик хоссалари ҳақидаги маълумотларга асосланиб реакция маҳсулотларининг унумларини олдиндан айтиб бериш имконияти пайдо бўлди. Шундан кейин термодинамика назарий кимёда мустақкам ўрин эгаллади ва ҳар қандай физикавий кимё курсининг биринчи қисми бўлиб қолди. Модда тузилиши назариясининг ривожланиши ва квант механикасининг пайдо бўлиши термодинамиканинг кимёдаги ўрнини камайтира олмади, балки, аксинча, унинг қўлланиш соҳаларини кенгайтди. Замонавий статистик термодинамика молекулаларнинг тузилиши ҳақидаги маълумотларни жалб қилган ҳолда, худди шу муаммоларни ҳал қилади. Бу эса, модданинг кимёвий ўзгаришлари муаммосини муҳокама қилишда, реагент молекулаларининг хоссалари ҳақидаги модель тушунчаларни реагентларнинг термодинамик функциялари қийматларига таянувчи феноменологик термодинамик ёндошув билан бирлаштиришга олиб келди. Шу сабабли, замонавий физикавий кимё курси классик ва статистик термодинамика натижаларининг умумлашувидир, десак адашмаймиз. Назарий физиканинг ушбу қисмлари классик бўлиб, улар ҳеч қачон

эскирмайди. Вақт ўтиши билан уларни кимёда қўллаш услублари, айрим масалаларни баён қилишнинг ўзаро нисбатлари ва уларни амалиётга унумли қўллаш соҳалари ўзгаради, холос.

Физикавий кимё фанининг таърифи биринчи бор 1752 йили М.В.Ломоносов (1711–1765) томонидан қуйидагича берилган: физикавий кимё фани кимёвий ҳодисаларни физика фани ёрдамида ўрганувчи ва бу ҳодисаларнинг қонуниятларини назарий жиҳатдан очиб берувчи ҳамда тушунтирувчи фандир. М.В.Ломоносов физикавий кимёни “кимёнинг фалсафаси” деб айтган. Унинг назарий ва амалий тадқиқотлари ҳозирги кунларда ҳам ўз аҳамиятини йўқотмаган кашфиётларга олиб келган. У материя ва ҳаракатнинг сакланиш принципини тўғри талқин қилишга жуда яқинлашган. М.В.Ломоносовнинг атомистик тушунчалари иссиқликнинг кинетик табиати ҳақидаги хулосага олиб келди ва у “энг катта ва охириги совуқлик даражаси” мавжудлигини тахмин қилди, яъни заррачаларнинг ҳаракати тўлиқ тўхташига мос келувчи жуда кичик ҳарорат борлигини таъкидлади ҳамда термодинамика иккинчи қонунининг таърифларидан бири бўлиши “иссиқлик совуқроқ жисмдан иссиқроқга ўз-ўзидан ўта олмаслигини” таъкидлаган.

XIX асрнинг бошларида Англияда Дальтоннинг (1801), Францияда Гей-Люссакнинг (1802), Италияда Авогадронинг (1811) илмий изланишлари натижасида газсимон ҳолатнинг қонунлари очилди ва атомистик тушунчалар кенг ривожланди. Гесснинг термокимё бўйича қилган ишлари ҳам ушбу даврга тегишлидир. Гальваник элементлар, электролиз, электролитларда токни ташиб ўтишга доир тадқиқотлар туфайли электрокимёнинг асослари вужудга келди. 1799 йилда Италияда Гальвани ва Вольт гальваник элемент яратдилар. 1802 йили В.В.Петров электр ёйи ҳодисасини очди. 1805 йилда Гротгус (Россия) электролиз назариясининг асосларини ишлаб чиқди. 1800 йили Дэви моддалар таъсирлашишининг электрокимёвий назариясини илгари сурди ва кимёвий тадқиқотларда электролизни кенг қўлади. Дэвининг ўқувчиси Фарадей 1834 йилда электролизнинг миқдорий қонунларини

таърифлаб берди. 1836 йили Якоби (Россия) электролиз жараёнини тажрибага қўллаш масалаларини ҳал қилиб, гальванопластика ходисасини очди.

XIX асрнинг иккинчи ярмида Гульдберг ва Вааге (Норвегия) ҳамда Гиббс (АҚШ) кимёвий мувозанат ҳақидаги таълимотни ривожлантирдилар. Ле Шателье (Франция) ташқи шароитлар ўзгариши билан мувозанатнинг силжиши умумий принципларини очди. Вант-Гофф (Голландия) кимёвий мувозанат назариясини ривожлантирди. У суюлтирилган эритмаларнинг миқдорий назариясини ҳам ишлаб чиққан. Гитторф ва Кольрауш (Германия) эритмаларда электр токини ташиб ўтишни ўргандилар. Аррениус (Швеция) 1883–1887 йилларда электролитик диссоциланиш назариясини ривожлантирди. Органик моддаларнинг тузилиш назариясини яратган А.М.Бутлеров (1861) ҳам физикавий кимёнинг ривожланишида катта из қолдирган олимлардандир. Буюк рус олими Д.И.Менделеев критик ҳароратнинг мавжудлигини очган (1860), газлар ҳолатининг умумий тенгламасини келтириб чиқарган (1874), эритмаларнинг кимёвий назариясига асос солган (1887). Менделеевнинг шогирди Д.П.Коновалов эритмалар назариясининг асосчиларидан биридир.

XIX асрнинг охиридаги буюк кашфиётлар атом тузилишининг мураккаблигини исбот қилди ва физикавий кимёнинг ривожланишига жуда катта хисса қўшди. Уларга Перрен (1895) ва Томсон (1897) томонидан электроннинг кашф қилиниши, Рентген Х-нурларни (1895) ва Беккерель радиоактивликни очишини (1896) айтиш мумкин. Бундан ташқари Планкнинг нурнинг квант табиатини (1900), Лебедевнинг нур босими мавжудлигини ҳамда Пьер Кюри ва Мария Кюри (Складовская) ларнинг радиоактивлик ходисасини ўрганишларини (1889) мисол қилиб кўрсатса бўлади.

XX асрнинг бошига келиб, физикавий кимё модда тузилиши, кимёвий термодинамика, эритмалар, кимёвий кинетика ва электрокимёларни ўрганувчи фан сифатида намоён бўлди. Янги назарий усулларнинг қўлланилиши билан атом, молекула ва кристалларнинг тузилишини тадқиқот қилиш биринчи ўринга чиқди. Ушбу соҳада Резерфорд томонидан тақлиф қилинган атомнинг ядро тузилиши

(1911) ва Бор томонидан водород атомининг биринчи микдорий назариясининг яратилиши (1913) жуда катта ютуқ бўлди. Кимёвий боғнинг табиати ва молекулаларнинг тузилишини ўрганиш атом тузилишини ўрганиш билан биргаликда олиб борилди. 1920 йилларда Коссель ва Льюис кимёвий боғнинг электрон назариясини ишлаб чиқдилар. 1927 йилда Гейтлер ва Лондон кимёвий боғнинг квант-механик назариясини ривожлантирдилар. Кейинчалик атом тузилишидаги катта кашфиётларга асосланиб, квант механикаси ва статистик физиканинг назарий усулларини ҳамда рентген, спектроскопия, масс-спектрометрия, магнит усуллари каби тажрибавий усулларга асосланиб, молекула ва кристалларнинг тузилишини ўрганиш ва кимёвий боғ табиатини тушунишда катта ютуқлар қўлга киритилди.

XX асрнинг ўрталарида кимёвий реакциянинг тезлиги ҳақидаги таълимот, яъни кимёвий кинетика жадал ривожланди ва у молекулалар тузилиши ва молекуладаги атомлараро боғларнинг мустаҳкамлиги билан боғлиқ равишда олиб борилди. Физикавий кимёнинг янги бўлимлари пайдо бўлди ва муваффақиятли ривожланди. Уларнинг айримлари алоҳида фан сифатида университетларда ўрганилмоқда. Масалан, квант кимё, модда тузилиши, кинетика ва катализ, электрокимё, коллоид кимё, нанокимё, радиацион кимё, радиокимё, магнетокимё, юқори молекуляр бирикмаларнинг физик кимёси, силикатларнинг физик кимёси ва бошқалар шулар жумласидандир. Шуниси эътиборлики, физикавий кимё ва унинг бўлимлари саноатнинг ривожланиши ва бунинг учун чуқур назарий асослар талаб қилинганда, айниқса муваффақиятли ривожланган. Н.С.Курнаковнинг физик-кимёвий анализ бўйича йирик тадқиқотларини, А.И.Фрумкиннинг электрокимё соҳасидаги ишларини, Н.Н.Семеновнинг занжирли реакциялар ва А.А.Баландиннинг гетероген катализ назарияларини яратганликлари бунинг яққол мисолидир.

Физикавий кимёнинг ҳозирги вақтда ҳам жадал ривожланаётганлигининг далили сифатида қуйидаги олимларнинг Нобель мукофоти лауреатлари бўлганлигини келтириш мумкин: энергия-

нинг калта импульси таъсирида мувозанатни силжитиш орқали ўта тез боровчи кимёвий реакциялар устида олиб борган тадқиқотлари учун (М.Эйген ва Р.Норриш, 1967); номувозанат жараёнлардаги ўзаролик муносабатларининг таърифланиши учун (Л.Онзагер, 1968); макромолекулаларнинг физик кимёси соҳасидаги назарий ва тажрибавий тадқиқотлари учун (П.Флори, 1977); номувозанат жараёнларнинг термодинамикасига ва айниқса диссипатив система-ларнинг назариясига қўшган ҳиссаси учун (И.Пригожин, 1977); биологик энергияни ташишнинг молекуляр асослари бўйича тадқиқотлари учун (П.Митчелл, 1978); кимёвий реакциялар механизмларининг назариясини ривожлантиргани учун (К.Фукуи, Р.Хоффман, 1981); металлларнинг комплексларида электрон ўтиш-лари билан боровчи реакцияларнинг механизмларини ўргангани учун (Г.Таубе, 1983); полимер системаларининг термодинамикасига скейлинг концепциясини қўлагани учун (Де Жен, 1987); фото-синтетик реакция марказининг уч ўлчамли структурасини аниқ-лагани учун (Й.Дайзенхофер, Р.Хубер, Х.Мишел, 1988); магнит майдони юқори кучланганликка эга бўлган ЯМР-спектроскопия методологиясини ривожлантиришга қўшган ҳиссаси учун (Р.Эрнст, 1991); фуллеренни кашф этгани учун (Х.Крото, 1996); квант кимёнинг ҳисоблаш усулини ишлаб чиққани учун (А.Зевайл, 1999); биологик макромолекулаларнинг эритмалардаги уч ўлчамли струк-турасини аниқлаш учун ЯМР-спектроскопия усулини ишлаб чиққани учун (К.Вюхрич, 2002); хужайра мсмбраналарида канал-ларни, сув каналларини очгани учун (П.Эгр, 2002); ион каналларни структуравий ва механистик ўргангани учун (Р.МакКиннон, 2003); каттик юзаларда боровчи кимёвий жараёнлар соҳасидаги тадқиқотлари учун (Г.Эртл, 2007).

Физикавий кимё мустақил фан бўлиб, у ўзининг тадқиқот усулларига эга ва кимё-технологик фанларнинг назарий базасидир. Физикавий кимёнинг ишлаб чиқаришдаги аҳамияти катта, чунки кимёвий жараёнларни амалга оширишда унинг механизмини мукам-мал билиш талаб қилинади. Шу сабабли, физикавий кимё фақатгина назарий фан сифатидагина ривожланмасдан, балки қўпгина ишлаб

чиқариш жараёнларининг пайдо бўлишига ҳам сабаб бўлган. Физикавий кимёнинг қатор амалий йўналишлари техник фанларнинг бўлимларига айланган (металлургия жараёнларининг назарияси, металллар коррозияси ҳақидаги таълимот). Кимёвий технологиянинг ривожланишида ҳам физикавий кимёнинг аҳамияти катта: жараён ва аппаратларнинг барча назарияси амалий физик кимёдир.

Ҳозирги кунда, юқорида таъкидлаганимиздек, “Квант кимё”, “Модда тузилиши”, “Коллоид кимё”, “Нанокимё” ва “Юқори молекуляр бирикмалар кимёси” курслари мустақил фанлар сифатида университетларда ўқитилаётганлигини инобатга олиб, замонавий физикавий кимё фанининг қуйидаги асосий бўлимларини кўрсатиш лозимдир: кимёвий термодинамика (феноменологик термодинамика, кимёвий мувозанат, статистик термодинамика, номувозанат жараёнларнинг термодинамикаси), эритмалар термодинамикаси, гетероген фазавий мувозанатлар, кимёвий реакцияларнинг кинетикаси ва катализ, электрокимё.

Дарслик физикавий кимёда ҳозирги кунда ташкил топган ҳолатни ақс эттиради ва Ўзбекистон Миллий университетининг аввал физикавий кимё ва ҳозирда физикавий ва коллоид кимё деб номланувчи кафедра профессор-ўқитувчиларининг кўп йиллик илмий-педагогик тажрибаси асосида, университетларнинг кимё факультетлари учун физикавий кимё курси бўйича дастурга мос равишда ёзилган.

І БОБ. КИМЁВИЙ ТЕРМОДИНАМИКА

1.1. Термодинамиканинг ривожланиш босқичлари, вазибалари ва қўлланилиш чегаралари

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

Кимёвий термодинамиканинг вазифаси термодинамика қонунларини кимёвий ва физик-кимёвий ҳодисаларга қўллашдан иборат. Кимёвий термодинамика, ўз навбатида, классик (феноменологик) термодинамика, номувозанат жараёнларнинг термодинамикаси, статистик термодинамика бўлимларидан иборат. Термокимё ва кимёвий мувозанатлар ҳам кимёвий термодинамика таълимотининг асосий қисмларидир. Феноменологик термодинамикада термодинамиканинг назарий асослари баён қилинади ҳамда уларни физикавий муаммоларни ҳал қилишда қўллаш имкониятлари кўриб чиқилади. Статистик термодинамика ҳам аслида статистик физиканинг бир қисми бўлиб, спектрокимёвий маълумотлар ёрдамида турли моддаларнинг асосий термодинамик функцияларини ҳисоблаш усуллари ишлаб чиқилганлиги сабабли, кимёвий термодинамика учун аҳамиятлидир. У статистик механика қонунларига асосланган бўлиб, статистик усуллар ёрдамида ривожланади. Номувозанат жараёнларнинг термодинамикаси релятивистик термодинамикадан ҳам ёшроқ фан, лекин ҳозирдаёқ амалий аҳамият касб этмоқда. Қайтмас жараёнларнинг умумий термодинамикаси ҳозиргача яратилмаган, аммо айрим ташиш ҳодисалари учун барча саволларга жуда ҳам ишончли жавоблар олинганлиги қайтмас жараёнларнинг замонавий чизикли термодинамикасини ишлаб чиқиш имкониятини бсрди. Қайтмас чизикли жараёнлар термодинамикаси классик термодинамика билан чизикли қонунларнинг умумлашувидир.

Термодинамика ўзининг барча жиҳатлари бўйича тўла ҳаётий фандир. Термодинамиканинг ривожланишига фалсафа ва шишасозлик санъатидан тортиб назарий механика, иссиқлик техникаси, физика ва кимё каби фанларгача таъсир кўрсатган. Термодинамика табиатнинг иккита, назарий тарзда ишлаб чиқиш мумкин бўлмай, балки инсониятнинг кўп асрлик тажрибасини умумлаштириш натижаси бўлган, умумий қонунларини қўллашга асослангандир. Ушбу қонунларнинг тўғрилиги табиатда уларни инкор этувчи жараёнларнинг йўқлиги билан тасдиқланади. Термодинамикада бораётган жараёнларнинг механизмларини, уларни келтириб чиқарётган кучларнинг табиатини билиш шарт эмас. Бунда ўргани-

лаётган системанинг бир ҳолатдан бошқасига ўтиш йўли эмас, балки бошланғич ва охириги ҳолатларигина аҳамиятлидир. Шунинг учун классик термодинамикада жараёнларнинг тезликлари ўрганилмайди ва уни кимёвий кинетикага қўлаб бўлмайди. Термодинамиканинг бундай чегараланганлиги, вақт ўтиши билан, албатта, йўқотилади. Ҳозирги кунлардаёқ қайтмас жараёнлар термодинамикаси тезлик билан ривожланаётган соҳа бўлиб, кинетик масалаларни термодинамик нуқтаи назардан кўриб чиқмоқда.

Термодинамиканинг ривожланиш босқичларини билмасдан туриб, унинг ҳозирги замондаги ҳолатини ўзлаштириш жуда мураккабдир. Термодинамикани ўрганиш ҳарорат билан танишишдан бошланиши керак. Термометрлар ва термометрик шкалаларнинг яратилиш тарихини билиш ҳам термодинамикани тушунишда жуда муҳимдир.

Термодинамика фани ҳарорат, иссиқлик ва иссиқлик билан ишнинг бир-бирига айланиши ҳақидаги фандир: “термо” – иссиқлик, “динамика” – куч, иш. Кейинчалик “динамика” сўзида фақат “куч” тушунчаси сақланиб қолган ва шунинг учун термодинамика сўзи билан унинг мазмуни орасида қарама-қаршилик вужудга келган. “Термодинамика” атамасини биринчи бор 1854 йили Томсон таклиф қилган. “Динамика” сўзининг ишлатилиши номувозанат ҳолатларни кўз олдимизга келтиради, аммо бунда термодинамика билан бутунлай таниш бўлмаган одамгина чалғиши мумкин. Фанга “термодинамика”нинг ўрнига “термостатика” атамасини киритиш таклифлари ҳам бўлган, лекин ушбу таклифлар қабул қилинмасдан қолиб кетди. Бу ерда “динамика” сўзи ҳаракатдаги системаларни ўрганишни билдирмайди, балки жараён натижасида система бир мувозанат ҳолатдан иккинчисига ўтганда уни термодинамик параметрларининг ўзгаришини, турли жараёнларда бажарилган иш, иссиқлик ва ички энергиянинг ўзгаришини, яъни системадаги энергия балансини кўрсатади. Бундан ташқари, термодинамика жараённинг йўналишини, бориш-бормаслигини ҳам кўрсатиб беради.

Ҳароратни тушуниш манбаи – иссиқликни “сезиш”дир. Иссиқликни “сезиш” орқали аниқлаш одами алдаб қўйиши

мумкин, деган фикрлар нотўғри эканлигини қуйидаги тажрибадан билишимиз мумкин. Бир қўлимизни иссиқ сувли, иккинчисини совуқ сувли идишга тикайлик, сўнгра иккала қўлимизни иссиқ ва совуқ сувлар аралаштириб юборилган идишга тикайлик. Биринчи қўлимиз учун сув совуқ туюлса, иккинчиси учун иссиқ бўлиб туюлади. Ушбу тажриба ҳақида фикр юритган буюк А.Эйнштейн иссиқлик туйғуларимизнинг ишончсизлиги ҳақидаги фикрни айтган. Аммо, тажрибанинг нотўғри қўйилганлигини шундай катта олим ҳам назарга олмаган экан. Учта идишдаги сув билан ўтказилган тажрибада иккала қўлимизда, албатта, турлича иссиқлик туйғулари бўлади. Лекин ҳароратни ўлчаш ёки у ҳақида фикр юритиш учун тажрибани бундай ўтказиш мутлақо нотўғридир. Мазкур тажрибанинг хатоси нимада? Ҳароратни термометр ёрдамида ўлчаганимизда ҳам термометрдаги суюқлик ҳаракатдан тўхтагунча кутиб туришимиз шарт. Шунда иккала термометр ҳам учинчи идишдаги сувнинг ҳароратини бир хилда кўрсатади. Термометрда ҳароратни ўлчаётганимизда қўллашимиз зарур бўлган тартибни қўлимиз орқали тажриба қилаётганимизда ҳам татбиқ қилишимиз шартдир.

Биринчи термометрни италиялик олим Г.Галилей яратган бўлиб, уни термоскоп деб атаган ва унда термометрик модда сифатида ҳаво олинган. Термометрик шкала ҳали ўйлаб топилмагани сабабли, бир ҳароратни иккинчисига солиштириш услубидан фойдаланилган. Кейинроқ Г.Галилей шогирдлари билан биргаликда ҳозирги термометрларга ўхшаш термометрни яратди ва термометрик шкала тузиш учун иккита доимий нуқталарни таклиф этди: қуйи нуқта сифатида қорнинг ва юқори нуқта сифатида ҳайвонлар танасининг ҳароратларини. Фаренгейт томонидан киритилган термометрда (1714) қуйи нуқта сифатида муз, туз ва новшадилларнинг аралашмаси олинган ва ушбу ҳарорат сунъий равишда эришиш мумкин бўлган энг қуйи ҳарорат, деб ҳисобланган ва ноль сифатида қабул қилинган. Юқори доимий нуқта сифатида одам танасининг ҳарорати олинган бўлиб, уни Фаренгейт 12 деб белгилади. Иккита доимий нуқталар оралиғи 12 та тенг қисмларга бўлинган ва худди шундай тенг бўлимлар доимий нуқталарнинг

икки тарафига ҳам белгиланган. Кейинчалик, ҳар бир градуснинг қийматини қулайроқ қилиш мақсадида, ушбу сонлар 8 га кўпайтирилган. Шундан сўнг, янги шкала бўйича сувнинг музлаш ҳарорати $32^{\circ}F$ га ($0^{\circ}C$), қайнаш ҳарорати эса, $212^{\circ}F$ га ($100^{\circ}C$) тенг бўлди: $1F = 5/9C$ ва Фаренгейтдан Цельсийга ўтиш $C = 5/9(F - 32)$ муносабат орқали амалга оширилади.

Жуда муҳим хулосаларга келтирган тадқиқотларни 1817 йилда Дюлонг ва Пти амалга оширганлар. Улар термометрик модда сифатида ҳаво, симоб, темир, мис ва шишаларни қўллаб, термометрик модданинг ҳажми юздан бир қисмга ошишини [ушбу модда суюқланаётган муз билан (ҳамма моддалар учун 0°) ва атмосфера босими остидаги қайнаётган сув билан (ҳамма моддалар учун 100°) термик мувозанатга келган шароитларда], термометрик шкаланинг бир градуси билан солиштирганлар. Турли термометрик моддалар солинган термометрлар қандайдир система билан термик мувозанат шароитида бир хил ҳолатнинг ўзида турли ҳароратларни кўрсатди. Демак, термометрик шкалани тузишнинг принципи бир хил бўлган тақдирда ҳам ҳароратнинг сон қиймати термометрик моддага боғлиқ. Фақат газ термометрларининг кўрсатиши газнинг табиатида деярли боғлиқ эмас.

Ҳозирги термометрларнинг кўпида термометрик суюқлик сифатида симоб ишлатилади. Шкала нормал босимдаги сувнинг музлаш ва қайнаш ҳароратлари бўйича белгиланади. Фаренгейтнинг замонавий термометрларида одам танасининг ҳарорати (оғизда ўлчанган) 96° ни эмас, балки $98,6^{\circ}$ ни ташкил қилади. Илмий тадқиқотларда ишлатилаётган замонавий термометр швед олими Цельсий (1742) томонидан яратилган. Унда доимий нуқталар сифатида 1 атм босим остидаги сувнинг музлаш (0°) ва қайнаш (100°) ҳароратлари олинган. Шунинг учун эски халқаро шкала – Цельсий шкаласи юз градусли шкала дейилади. Ҳозирги кунда иккинчи ҳароратлар шкаласи ҳам амалиётда қўлланилади: 1954 йилда тақлиф қилинган ҳароратларнинг абсолют термодинамик шкаласи бўйича асосий репер (таянч) нуқта сифатида сувнинг учламчи нуқтаси олинган ва у аниқ $273,1600K$ га тенг деб

белгиланган. Шундай қилиб, замонавий ҳарорат шкаласи битта доимий нуқтага асосланган (иккинчи нуқта абсолют нолдир). Биргина репер нуқтага асосланган ҳарорат шкаласининг принципиал афзаллигини биринчи бўлиб Томсон (Кельвин) 1854 йилда айтган ва бу фикрнинг тўғрилиги фақат 100 йилдан кейингина тан олинган. Шу сабабли, ҳароратларнинг абсолют термодинамик шкаласи Кельвин шкаласи дейилади. Цельсий шкаласининг 0°C градуси Кельвин бўйича аниқ $273,15\text{K}$ га мос келади. Кельвин шкаласининг ҳар бир градуси абсолют нолдан сувнинг учламчи нуқтасигача бўлган ҳароратлар интервалининг $1/273,15$ қисмини ташкил қилади. Энг янги тадқиқотларнинг кўрсатишича, ҳароратларнинг абсолют термодинамик шкаласи бўйича сувнинг нормал қайнаш ҳарорати $373,148\text{K}$ га, Цельсий шкаласининг ноль нуқтаси билан сувнинг нормал қайнаш ҳарорати орасидаги интервал эса, аниқ 100K га эмас, балки $99,998\text{K}$ га тенг. Термодинамиканинг иккинчи қонуни асосида келтириб чиқарилган термодинамик шкала ва идеал газнинг ҳароратлар шкаласи бир-бири билан мос келишини кўрсатиб бериш мумкин. Демак, идеал газларнинг ҳоссаларига боғламаган ҳолда, улар асосидаги ҳарорат шкаласидан фойдаланиш мумкин.

Ҳозир қўлланилаётган термометрларни соzлаш стандарт газ термометрлари ёрдамида амалга оширилади, чунки водород ва гелий газлари кенг ҳароратлар оралиғида идеал газ қонунларига бўйсинади. Бу иккита ҳароратлар шкаласи бир-биридан мустақил равишда аниқланган бўлиб, 1 атм босим остидаги музнинг суyoқланиш ва сувнинг қайнаш ҳароратлари оралиғида Кельвин шкаласидаги TK билан Цельсий шкаласидаги $t^{\circ}\text{C}$ орасидаги боғлиқлик $T = 273,15 + t$ тенглама оркали катта аниқликда ифодаланади. Ушбу тенглама Шарль ва Гей-Люссак қонунининг $V = V_0(1 + \alpha t)$ тенгламасига эквивалентдир (бу тенгламада $\alpha = 1/273$). Термометрик модда сифатида идеал газларни қўллаб, термометрик шкалани тузиш имконияти бўлганлигининг аҳамияти жуда каттадир. Аслида идеал газларнинг қонунларидан абсолют ноль ҳароратнинг мавжудлиги ҳақидаги тушунча пайдо бўлган, бу эса абсолют ҳарорат ҳақидаги тушунчанинг киритилишига олиб келган. Гей-

Люссак газларнинг термик кенгайиш қонунини оचाётганда ҳароратни ўлчашда Цельсий шкаласи симоб термометридан фойдаланган. Юқори ҳароратларда симоб ва газ термометрларининг кўрсаткичлари орасидаги фарқ ортиб, Гей-Люссак қонуни тобора тахминий бўлиб боради.

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

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

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

$$pV = nRT \quad (1.1)$$

Агар p , V ва n тажрибадан маълум бўлса, ушбу шароитлар учун T ни ҳисоблаш осон. Лекин ҳеч бир реал газ ушбу тенглама

орқали аниқ ифодаланмайди. Тенглама фақат босим нолга интилган чегаравий ҳолат учунгина бажарилади:

$$\lim_{p \rightarrow 0} (pV) = nRT \quad (1.2)$$

Бунда pV катталикнинг ўзи ҳароратдан чизиқсиз ва бир текис бўлмаган равишда боғланган бўлиши мумкин. Кичик босимларга экстраполяция қилиш эса, жуда оғир тажрибавий масаладир. Шунинг учун газ термометрининг шкаласи бўйича ҳароратни аниқлаш анча мураккаб иш бўлиб, бундай тажрибаларни эталон учун қабул қилинган фазавий ўтиш репер нукталарининг абсолют ҳароратларини ўрнатиш учунгина ўтказилади. Оралиқ ҳароратлар, одатда, эмпирик термометрик усулларда аниқланади.

1954 йилда қабул қилинган термодинамик шкала ҳозирги босқичда ҳароратларнинг абсолют шкаласига энг аниқ яқинлашишдир. (1.2) тенгламадан бошқа маълумотларни ишлатиш зарурияти (pV) $p \rightarrow 0$ нинг чегаравий қийматини тажрибавий аниқлаш хатолиги билан боғлиқ. Бундай тажрибаларнинг аниқлиги узлуксиз ортиб бормоқда, бу эса ўлчанаётган ҳароратларнинг қийматига доимо аниқлик киритиб боришни талаб қилади. Репер ҳароратлари сон қийматларининг бундай ўзгарувчанлигини олдини олиш учун репер нукталардан бирининг қийматини доимий деб қабул қилишга қарор қилинди. Бундай нукта сифатида сувнинг учламчи нуктаси ҳароратидан фойдаланилди. Газ термометри билан ишлаш аниқлиги ортиб боришига қараб бошқа барча репер нукталари ҳароратларининг сон қийматлари узлуксиз ўзгартирилмоқда. 1968 йилда ҳароратларнинг эталон нукталари сифатида водороднинг учламчи нуктасидан бошлаб олтиннинг суюқланиш ҳароратигача бўлган оралиқни ўз ичига олувчи ўн иккита бошқа репер нукталаридан фойдаланиш тавсия қилинган.

Ҳароратни физикавий катталик сифатида аниқлаш турли жараёнлар учун иссиқлик ва ишларни аниқлаш билан боғлиқ. Модданинг турли фазавий ҳолатлардаги индивидуал хоссаларини ҳолат тенгламаси деб аталувчи $p(V,T)$ функциянинг кўриниши белгилайди. Ҳозирги кунда жуда кўп, турли кўринишдаги ҳолат

тенгламалари қўлланилади. Газлар учун (1.1) тенглама бошланғичдир.

1. 2. Асосий тушунчалар

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

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

Системани тавсифловчи физикавий ва кимёвий хоссаларнинг тўплами системанинг ҳолатидир. Термодинамик система ҳолатнинг термодинамик параметрлари (T , P , V , C , U , S ва бошқалар) билан тавсифланади. Термодинамиканинг асосий қонунларини тушуниш ва талқин қилишни таъминлайдиган умумий белгиларига қараб термодинамик параметрлар сифларга бирлаштирилган. Сон қийматлари жиҳатдан доимий кимёвий таркибли системанинг массасига пропорционал бўлган термодинамик параметрлар экстенсив параметрлар дейилади. Экстенсив параметрларга ҳажм (V), масса (m), электр зарядининг миқдори (Z), ички энергия (U), энтропия (S) ва бошқалар мисол бўлади. Сон қийматлари жиҳатидан системанинг массасига боғлиқ бўлмаган параметрлар интенсив

параметрлар дейилади. Интенсив параметрларга босим, ҳарорат, электр зарядининг потенциали, солиштирма экстенсив катталиклар (модданинг бирлик миқдори учун олинган) ҳамда барча умумлашган кучлар киради. Умумлашган кучлар ва умумлашган координаталар ҳам термодинамик параметрлар бўлиб, механик куч (ёки босим), электр потенциали, кимёвий потенциал ва бошқалар умумлашган кучларга ва геометрик координата, ҳажм, заряд, маълум компонентнинг массаси умумлашган координаталарга киради. Термодинамик параметрларнинг ҳаттоки биттасининг ўзгариши билан боғлиқ бўлган системадаги ҳар қандай ўзгариш термодинамик жараён дейилади. Агар параметрнинг ўзгариши фақат бошланғич ва охири ҳолатларгагина боғлиқ бўлиб, жараённинг йўлига боғлиқ бўлмаса, бундай параметр ҳолат функцияси дейилади.

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

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

Иш – бир системадан иккинчи системага энергия узатишининг яна бир тури бўлиб, бунда иш бажарилаётган системанинг ички энергияси камаяди, таъсир қилинаётган системанинг энергияси эса, бажарилган ишга мос равишда ортади. Иш ва иссиқлик ўзаро эквивалентдир. Иссиқликнинг ўлчов бирлиги калория ва ишнинг ўлчов бирлиги жоуль деб қабул қилинган. $1 \text{ кал.} = 4,1875 \text{ Ж тенг}$ бўлиб, иссиқликнинг механик эквиваленти дейилади.

Ички энергия – жисм барча заррачаларининг бир-бири билан ўзаро таъсирлашиш потенциал энергияси ва алоҳида заррачалар ҳаракатининг кинетик энергиялари йиғиндисидан ташкил топган, яъни молекулаларнинг илгариланма ва айланма ҳаракати энергияси, молекулани ташкил қилган атом ва атом гуруҳларининг ички-молекуляр тебранма ҳаракати энергияси, атомлардаги электронларнинг айланиш энергияси, атом ядроларидаги энергия, молекулалараро ўзаро таъсирлашиш энергияси ва микрозаррачаларга тегишли бўлган бошқа турдаги энергиялардан иборатдир. Ички энергия система энергиясининг умумий захираси бўлиб, унинг таркибига тўлик, бир бутун системанинг кинетик энергияси ва уни ҳолатининг потенциал энергияси кирмайди. Жисм ички энергиясининг абсолют киймати маълум эмас, уни тўғридан-тўғри ўлчаш ҳам мумкин эмас. Система энергиясини бир бутунлигича бевосита ўлчайдиган ҳеч қандай усуллар мавжуд эмас. Аммо кимёвий термодинамикани кимёвий ҳодисаларни ўрганишга қўллашда система бир ҳолатдан иккинчисига ўтаётгандаги ички энергиянинг ўзгаришини билмоқ кифоядир. Иш ёки ҳар қандай кўринишдаги энергия интенсивлик ва экстенсивлик факторларининг кўпайтмаси сифатида ифодаланади.

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

Босим – бирлик сирт юзасига таъсир қилувчи куч бўлиб, турли бирликларда ифодаланади: *Паскаль*, н/м^2 , *бар* ва *мм сим.уст.* Бунда

доимо система босимининг атмосфера босими билан фарқи эмас, балки абсолют босим кўрсатилади.

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

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

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

1.3. Термодинамиканинг математик аппарати

Системанинг барча термодинамик параметрларини ўзаро боғлаб турувчи биргина умумий дифференциал тенгламадан келиб чикадиган натижалар таҳлили термодинамиканинг математик аппарати ёрдамида амалга оширилади. Бу тенглама Гиббснинг фундаментал тенгламаси деб аталади. Аммо, ушбу умумий тенгламани ёзиш учун, авваламбор, тажрибада ўлчаб бўлмайдиган иккита жуда ҳам муҳим катталик – энергия ва энтропия тушунчаларини киритишимиз шарт. Буни термодинамиканинг биринчи ва иккинчи конунлари ёрдамида амалга оширишимиз мумкин. Назарияни тузиш учун термодинамиканинг конунларидан ташқари, кўшимча исботларсиз, априори равишда қабул қилинадиган катор фаразлардан фойдаланилади. Авваламбор системанинг термодинамик мувозанати ҳақидаги постулат киритилади. Ушбу постулат бўйича системанинг ташқи параметрлари вақт ўтиши билан ўзгармаса, мувозанат ўз-ўзидан бузилмайдиган ҳолатга келади. Ушбу ҳолатни стационар (вақтга боғлиқ бўлмаган, лекин номувозанат) дейилади. Классик термодинамика фақат мувозанат ҳолатидаги системаларни ўрганadi. Стационар системаларнинг номувозанат (қайтмас) жараёнлар термодинамикаси усулларида ифодаланади. Иккинчи постулат ҳароратнинг мавжудлиги ёки термик мувозанат ҳақидаги постулат бўлиб, юқорида таъкидлаганимиздек, уни термодинамиканинг нолинчи конуни ҳам дейилади. Термик мувозанатда бўлган системалар ўзаро иссиқлик алмашмайдилар ва системанинг умумлашган кучлари ўзаро тенг бўлади. Ушбу постулат бўйича ҳароратни иссиқлик алмашinish жараёнлари учун умумлашган куч сифатида киритишимиз мумкин. Ниҳоят, ўрганилаётган системанинг барча хоссалари ташқи параметрлар, ҳарорат ва система таркибининг бир қийматли функцияси.

Системанинг асосий параметрлари бевосита тажрибада аниқланадиган параметрлардир. Булар босим (бирлик юзага таъсир қилувчи куч), ҳарорат (системадаги молекулалар иссиқлик ҳаракати жадаллигининг ўлчови) ва моляр ҳажмлар ҳамда чин эритмаларда

асосий параметрларга концентрация ҳам киради. Қолган параметрлар асосий параметрларнинг функциялари ҳисобланади. Системанинг параметрлари ҳолат тенгламалари орқали ўзаро боғланган бўлиб, физикавий кимёнинг асосий вазифаларидан бири системанинг ҳолат тенгламаларини топишдан иборатдир. Ушбу муаммо ҳал бўлганда эди, ҳар қандай системани термодинамик ифодалаш масаласи ечилган бўларди. Системанинг ҳолат тенгламасини келтириб чиқариш учун уни ташкил қилган заррачалар орасидаги ўзаро таъсир кучларини билиш шартдир. Ҳозирча ҳолат тенгламасининг аниқ кўриниши фақат идеал газлар учун маълум (I.1). Агар ҳолат тенгламаси маълум бўлса, индивидуал модданинг ҳоссаларини ифодалаш учун иккита параметрнинг қийматларини билиш кифоя қилади, учинчисини ҳолат тенгламасидан ҳисобласа бўлади. Системанинг параметрлари система ушбу ҳолатга қандай йўл билан келганига боғлиқ бўлмаганлиги сабабли, ушбу катталикларнинг чексиз кичик ўзгариши dz тўлиқ дифференциалдир (қолган иккита параметрларнинг чексиз кичик ўзгаришлари бўйича). Ушбу хусусият термодинамикага тўлиқ дифференциаллар ҳоссаларига асосланган математик аппаратни беради. Тўлиқ дифференциалларнинг кейинги муҳокамаalarda кенг ишлатиладиган айрим ҳоссаларини кўриб чиқамиз. Куйидаги

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

функция тўлиқ дифференциал бўлсин. Унда

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

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

Ҳосиланинг қиймати дифференциаллаш тартибига боғлиқ бўлмаганлиги сабабли

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

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

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

ёки dy га бўлиб юборсак

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

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

$$(\partial z/\partial x)_y (\partial y/\partial z)_x (\partial x/\partial y)_z = -1 \quad (1.7)$$

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

$$\int_1^2 dz = z_2 - z_1 = f(x_2, y_2) - f(x_1, y_1) \quad (1.8)$$

ҳам ишлатилади, яъни (1.8) даги интеграл жараён бораётган йўлга боғлиқ бўлмасдан, системанинг фақат бошланғич ва охириги ҳолатлари билан белгиланади. Бунинг аксини ҳам кўрсатиш осон. Агар интегралнинг қиймати йўлга боғлиқ бўлмаса, у ҳолда интеграл остидаги катталиқ тўлиқ дифференциал бўлади. (1.8) тенгламадан $\oint dz = 0$ эканлиги келиб чиқади, яъни тўлиқ дифференциалдан ёпиқ айлана бўйича олинган интеграл нолга тенгдир. Барча мана шу хоссалар термодинамик системаларнинг параметрларига тавсифли бўлиб, келгусида қўлланилади.

1. 4. Ички энергия ва термодинамиканинг биринчи қонуни

Ички энергия, иш ва иссиқлик орасидаги ўзаро боғланиш термодинамиканинг биринчи қонуни асосида ўрнатилади. Термодинамиканинг биринчи қонуни инсониятнинг кўп асрлик тажрибасидан келиб чиққан постулотдир. Термодинамика биринчи қонунининг бир неча таърифлари бўлиб, улар ўзаро эквивалент ва бир-биридан келиб чиқади. Агар улардан бирини бошланғич деб олсак, бошқалари унинг хулосаси сифатида пайдо бўлади.

Термодинамиканинг биринчи қонуни энергиянинг сақланиш қонуни билан бевосита боғланган: ҳар қандай изоляцияланган системада энергия захираси доимийдир. Ушбу таърифдан энергиянинг турли кўринишлари бир-бирига қатъий эквивалент микдорларда ўтиши келиб чиқади. Термодинамиканинг биринчи қонунини куйидагича таърифлаш ҳам мумкин: энергия сарф қилмасдан туриб, иш бажара оладиган машина ясаб бўлмайди. Техника ривожланишининг бошланғич даврида энергия сарфламасдан туриб,

фойдали иш берадиган машинани яратип ғояси пайдо бўлган эди. Ҳозир бундай машина биринчи тур абадий двигатель, яъни “*perpetuum mobile*” деб аталади. Термодинамиканинг иккинчи қонунини баён этилаётганда бошқа бир фантастик машина – иккинчи тур абадий двигателни ҳам яратиб бўлмаслиги ҳақида тўхтаб ўтамыз.

Кимёвий термодинамика учун жуда ҳам муҳим бўлган таърифлардан бири ички энергия орқали ифодаланади: ички энергия ҳолат функцияси бўлиб, унинг ўзгариши жараённинг йўлига боғлиқ бўлмасдан, системанинг бошланғич ва охириги ҳолатлари-гагина боғлиқдир. Система ички энергиясининг ўзгариши ΔU атроф муҳит билан иссиқлик Q ва иш W алмашиниш ҳисобига содир бўлиши мумкин. Агар система олган иссиқликни ва система бажарган ишни мусбат десак, унда термодинамиканинг биринчи қонунидан системанинг ташқаридан олган иссиқлиги ички энергиянинг ўзгаришига ва система бажарган ишга сарфланади. Термодинамика биринчи қонунини математик нуқтаи назардан интеграл кўринишда

$$Q = \Delta U + W \quad (1.9)$$

дифференциал кўринишда $\delta Q = dU + \delta W \quad (1.10)$

ва фақат ташқи босимга қарши кенгайиш иши бажарилаётган хусусий ҳол учун

$$\delta Q = dU + pdV \quad (1.11)$$

кўринишларда аналитик ифодалаш мумкин. (1.10) ва (1.11) тенгламаларда dU система ички энергиясининг тўлиқ дифференциалидир, тўлиқ дифференциалнинг хоссалари эса, ҳолат функциясининг хоссаларига мос келади, бунда функциянинг ўзгариши фақат бошланғич ва охириги шартларга боғлиқлигини ва жараённинг йўлига боғлиқ эмаслигини таъкидлаб ўтамыз. Ички энергиядан фаркли, иссиқлик ва иш ҳолат функциялари эмас, улар жараённинг йўлига боғлиқ, аммо уларнинг айирмаси жараённинг йўлига боғлиқ эмас эканлиги юқоридаги тенгламалардан келиб чиқади.

1. 5. Ҳолат тенгламалари ва термик коэффициентлар

Системанинг ҳолат тенгламаларини топиш физикавий кимёнинг асосий вазифаларидан бири эканлиги юқорида алоҳида таъкидлаб ўтилди. Ҳолат тенгламаси системанинг термодинамик тенгламалари ва унинг фазалари билан чамбарчас боғланган. Аммо уни аниқ кўринишда термодинамиканинг асосий тенгламаларидан чиқариб бўлмайди. Ҳолат тенгламаси тажриба йўли билан ёки статистик физика усулларида алоҳида молекулаларнинг тузилиши ва хоссаларини ифодаловчи катталиклар орқали келтириб чиқарилади. Энг содда ҳолат тенгламалари паст босимлардаги газлар учун чиқарилган: Клапейрон-Менделеев, Ван-дер-Ваальс, Берглю ва бошқа тенгламалар. Вақт ўтиши билан массаси ва таркиби доимий ва бир жинсли энг содда системанинг ҳолатини аниқлаш учун учта мустақил ўзгарувчидан икkitасини билиш kifоёядир. Мураккаброк системаларда мустақил ўзгарувчиларга концентрация, электр заряди, электростатик потенциал, магнит майдонининг кучланганлиги ва бошқалар кириши мумкин.

Энг содда системанинг p, V, T ўзгарувчиларини боғлаб турувчи ҳолат тенгламасининг мавжудлигига асосланиб, ҳолат параметрларининг хусусий хоссалари орасидаги муносабатларни топамиз. Ҳолат тенгламасининг умумий кўриниши қўйидагича

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

Ушбу тенгламани ҳажмга нисбатан ечсак:

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

Иккита ўзгарувчининг тўлиқ дифференциалини топамиз:

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

$V = const$ шартини киритамиз ($dV = 0$):

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

(I.15) ни dT га бўламиз:

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

(I.16) ни қуйидаги кўринишга келтирамиз:

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

(I.17)нинг иккала тарафини $(\partial T / \partial V)_p$ га кўпайтирамиз ва қуйидагини оламиз:

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

(I.18) тенглама умумий хусусиятга эга. Худди шундай ифодалар ўзаро функционал боғланган хоҳлаган учта ўзгарувчига олиниши мумкин. (I.18) тенглама идеал газ ҳолат тенгламасининг дифференциал кўриниши бўлиб, унга кирувчи хусусий ҳосилалар фазаларнинг маълум муҳим хоссалари билан боғланган. Масалан, жисмнинг термик кенгайиш коэффициентини α хусусий ҳосилалар билан қуйидагича боғланган:

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

бу ерда V_0 — стандарт T_0 ҳароратдаги (одатда θ^0C) фазанинг ҳажми.

Босимнинг ортиш β (ёки газнинг эластиклик коэффициентини) ва изотермик сиқилиш γ коэффициентлари билан хусусий ҳосилалар ўртасида қуйидагича боғлиқлик мавжуд:

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

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

бу ерда: p_0 — стандарт босим (одатда 1 атм);

V_0 — берилган ҳарорат ва p_0 бўлгандаги жисмнинг ҳажми.

(I.19-I.21) тенгламалардан (I.18) тенгламага хусусий ҳосилаларнинг қийматларини қуйсак, α , β ва γ термик коэффициентлар орасидаги ўзаро муносабатни келтириб чиқарамиз:

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

V_0 ва V_0 қатталиклар қаттиқ жисм ва суюқликлар учун оддий ҳароратларда яқин, шу сабабли қискартирилиши мумкин ва $p_0=1$ да

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

муносабат келиб чиқади. (I.23) тенглама термик коэффициентлар орасидаги муносабатни кўрсатади ва уларнинг иккитаси тажрибада топилса (одатда α ва β), учинчисини ушбу тенгламадан ҳисобласа бўлади.

Термик коэффициентларни билиш идеал газ қонунларини ва абсолют ҳароратнинг келиб чиқишини тушунишга ёрдам беради. Масалан, термик кенгайиш коэффициентини ҳолат тенгламасидан ва Шарль-Гей-Люссакнинг қонуни $V = V_0(1 + \alpha t)$ тенгламасидан аниқлаш бир хил натижага олиб келади.

1. 6. Термодинамиканинг биринчи қонуни ва калорик коэффициентлар

Системанинг ҳолатини аниқлаш ва термодинамиканинг биринчи қонунини (1.9–1.11) тенгламалардагидан бошқачароқ кўринишда аналитик ифодалаш учун калорик коэффициентлардан фойдаланилади. Ички энергия ҳолат функцияси бўлиб, системанинг мустақил ўзгарувчиларининг (ҳолат параметрларининг) функцияси-дир. Энг содда системаларда:

$$U = f(V, T) \quad (1.24)$$

$$dU = (\partial U/\partial V)_T dV + (\partial U/\partial T)_V dT \quad (1.25)$$

(1.25) тенгламадан dU нинг қийматини $dU \equiv \delta Q - \delta W$ га қўйсақ:

$$\delta Q = (\partial U/\partial V)_T dV + (\partial U/\partial T)_V dT + \delta W \quad (1.26)$$

Агар фақат кенгайиш иши бажарилса $\delta W = p dV$:

$$\delta Q = [(\partial U/\partial V)_T + p] dV + (\partial U/\partial T)_V dT \quad (1.27)$$

Мустақил ўзгарувчилар дифференциали олдидаги коэффициентларни l ва C_V лар билан белгиласак:

$$\delta Q = l dV + C_V dT \quad (1.28)$$

(1.27) ва (1.28) лардан:

$$(\partial Q/\partial V)_T = l = (\partial U/\partial V)_T + p; \quad (\partial Q/\partial T)_V = (\partial U/\partial T)_V = C_V \quad (1.29)$$

$(\partial Q/\partial V)_T$ ва $(\partial Q/\partial T)_V$ лар қандайдир функциянинг ҳосилаларини ифодаламайди (иссиқлик ҳолат функцияси эмас). $(\partial Q/\partial V)_T$ жисмнинг изотермик кенгайиш иссиқлигидир (айрим ҳолларда ҳозиргача яширин иссиқлик, масалан, яширин суюқланиш иссиқлиги, дейилади). Шу сабабли l ни кенгайишнинг яширин иссиқлиги дейилади. Ушбу атама теплород замонининг қолдиғидир, ундан фойдаланиш керак эмас. l калорик коэффициент бўлиб, ўзгармас ҳароратда системанинг ҳажмини бир бирлик ўзгартириш учун сарф бўлган иссиқлик миқдорини кўрсатади. Ушбу катталиқ (ўлчов бирлиги босимникидек) ташқи босим ва $(\partial U/\partial V)_T$ йиғиндидан ташкил тошган. $(\partial U/\partial V)_T$ молекулаларнинг ўзаро тортилишини кўрсатади ва ички босим деб аталиши мумкин. У реал газлар учун кичик ва суюқлик, каттик жисмлар учун жуда каттадир.

$$(1.29) \text{ ва } (1.25) \text{ тенгламалардан } dU = (l - p)dV + C_V dT \quad (1.30)$$

бу ерда: $(\partial U/\partial V)_T = 1 - p$ ички босимдир (Джоуль қонуни бўйича идеал газлар учун нолга тенг).

Мустақил ўзгарувчилар сифатида p ва T ёки V ва p ларни танлаб, ички энергияни шу жуфт ўзгарувчиларнинг функцияси ҳисоблаб, худди юкорида кўрсатилгандек,

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

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

ларни оламыз, бу ерда h , C_p , χ , λ лар ички энергиянинг ҳосилалари билан (I.29) га нисбатан мураккаброқ боғланган: $C_p = (\partial Q/\partial T)_p$ – ўзгармас босимдаги иссиқлик сизими; h – ўзгармас ҳароратда системанинг босимини бир бирлик ўзгартириш учун керак бўлган иссиқлик миқдори бўлиб, катта манфий қийматларни қабул қилади.

l , h , C_v , C_p , χ , λ лар калорик коэффициентлар дейилади. Улар мустақил равишда физик маънога эга бўлган ҳолда термодинамик ҳулосалар ва ҳисобларда жуда фойдалидир.

Шундай қилиб,

$$\delta Q = l dV + C_v dT = h dp + C_p dT \quad (I.33)$$

(I.33) дан калорик коэффициентлар ўртасида алоқа ўрнатиш мумкин. Ҳақиқатдан, p ва T мустақил ўзгарувчиларда:

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

(I.34) дигчи dV нинг қийматини (I.33) га қўйсақ,

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

на

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

Бундан

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

ёки l ўрнига (I.29) ни қўйсақ,

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

(I.37) тенгламадан

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

ҳосил бўлади. Ушбу тенглама тажрибада аниқланувчи C_p нинг қийматларидан суюқ ва қаттиқ жисмларнинг C_v қийматларини ҳисоблаш учун фойдалидир. (I.37) тенгламадаги муносабатлар

термодинамик тадқиқотларда кенг қўлланилувчи коэффициентларни солиштириш усулида келтириб чиқарилган.

1. 7. Термик ва калорик коэффициентлар орасидаги боғлиқлик

Термодинамиканинг 1- ва 2-қонунларининг бирлашган тенгламаларини қўллаш dU ва dS катталикларнинг тўлиқ дифференциал эканлигига асосланган. Бу моддаларнинг хоссаларини тавсифловчи турли катталиклар орасида ўзаро боғлиқликни топишга имконият беради. Термик ва калорик коэффициентлар ўртасидаги боғлиқликни кўриб чиқамиз.

Мустақил ўзгарувчилар деб V ва T ларни қабул қиламиз, унда

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

бу ерда: l ва C_v —калорик коэффициентлар; $l = (\partial Q / \partial V)_T$ —изотермик кенгайиш иссиқлиги; $C_v = (\partial Q / \partial T)_v$ —ўзгармас ҳажмдаги иссиқлик сифими. Ушбу қийматни термодинамиканинг 1- ва 2-қонунларининг тенгламаларига қўйсак,

$$dU = \delta Q - p dV = C_v dT + (l - p) dV \quad (I.41)$$

$$\text{ва} \quad dS = \delta Q / T = l dV / T + C_v dT / T \quad (I.42)$$

dU ва dS ларнинг тўлиқ дифференциаллигини ҳисобга олиб, қуйидагича ёзиш мумкин (хусусий ҳосилаларнинг йиғиндиси тўлиқ дифференциални беради, уларнинг ўрнини алмаштириш мумкин). (I.41) дан:

$$(\partial C_v / \partial V)_T = \partial(l - p) / \partial T = (\partial l / \partial T)_v - (\partial p / \partial T)_v \quad (I.43)$$

(I.42) дан:

$$(\partial / \partial T)(l / T)_v = \partial(C_v / T)_v / \partial V \text{ ёки } [T(\partial l / \partial T)_v - l] / T = (\partial C_v / \partial V)_T \quad (I.44)$$

$$\text{бундан: } (\partial C_v / \partial V)_T = (\partial l / \partial T)_v - l / T \quad (I.45)$$

(I.43) дан (I.45) га $(\partial C_v / \partial V)_T$ нинг қийматини қўямиз:

$$(\partial l / \partial T)_v - (\partial p / \partial T)_v = (\partial l / \partial T)_v - l / T \quad (I.46)$$

$$\text{бундан: } l = T(\partial p / \partial T)_v \quad (I.47)$$

ёки $\beta = (1/p_0)(\partial p / \partial T)_v$; $l = \beta p T$.

Идеал газ учун $(\partial p / \partial T)_v = R/V$ бўлгани боис (I.47) дан:

$$l = RT/V = p \quad (I.48)$$

(I.48) ва (I.40) тенглама қуйидаги кўринишни олади:

$$\delta Q = p dV + C_v dT \quad (I.49)$$

(I.46) тенгламани дифференциаллаймиз:

$$(\partial i / \partial T)_V = (\partial p / \partial T)_V + T(\partial^2 p / \partial T^2)_V \quad (I.50)$$

(I.50) ва (I.45) тенглама билан солиштирамиз:

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

(I.51) тенглама C_V нинг ҳажмдан боғлиқлигини беради.

Уни идеал газ учун қўллаб, $p = RT/V$; $(\partial p / \partial T)_V = R/V$ ва $(\partial^2 p / \partial T^2)_V = 0$, бундан $(\partial C_p / \partial V)_T = 0$ эканлиги, яъни идеал газнинг иссиқлик сифими ҳажмдан боғлиқ эмаслиги келиб чиқади.

Мустақил ўзгарувчилар p ва T бўлганда,

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

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

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

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

ҳосил бўлади.

Биринчи қонунга биноан $h = i(\partial V / \partial p)_T$ эканлигини эътиборга олиб, (I.46) ва (I.47) тенгламаларни ҳисобга олсак,

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

Аммо, $(\partial p / \partial T)_V (\partial V / \partial p)_T (\partial T / \partial V)_p = -1$, ундан $(\partial p / \partial T)_V (\partial V / \partial p)_T = -(\partial V / \partial T)_p$ ва $h = T(\partial V / \partial T)_p = -\alpha VT \quad (I.57)$

Идеал газ учун $(\partial V / \partial T)_p = \partial / \partial T \cdot (RT/p)_p = R/p$, шунинг учун $h = -RT/p = -V$ ва $\delta Q = C_p dT - V dp$. (I.57) тенгламани T бўйича дифференциаллаймиз:

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

У ҳолда (I.55) тенгламадан фойдаланиб,

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

тенгламани оламиз.

Идеал газ учун $(\partial^2 V / \partial T^2)_p = 0$ ва $(\partial C_p / \partial p)_T = 0$, яъни идеал газнинг C_p си босимга боғлиқ эмас.

Худди шундай мустақил ўзгарувчилар сифатида системанинг бошқа 2 та параметрини олиб (масалан, V ва p), барча калорик ва термик коэффициентлар орасида ўзаро боғланишни топиш мумкин.

1.8. Идеал газнинг турли жараёнлардаги кенгайиш иши, жараён иссиқлиги ва ички энергиянинг ўзгариши

Изобарик жараён учун:

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

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

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

Ўзгармас босимда системага берилган иссиқлик системанинг ички энергиясини ўзгартиради ва иш бажаради:

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

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

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

Изотермик жараён учун:

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

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

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

Адиабатик жараён учун:

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

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

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

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

Изохорик жараёнда кенгайиш иши бажарилмайди

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

идеал газнинг ички энергияси фақат ҳароратнинг функциясидир.

Жоуль қонуни бўйича $(\partial U / \partial V)_T = (\partial U / \partial p)_T = 0$; $U_T = const$ (1.73)

Ички энергиянинг ўзгариши изобарик ва изохорик жараёнларда бир хил бўлади:

$$\Delta U = nC_v(T_2 - T_1) \quad (1.74)$$

Жараён иссиқлиги ички энергиянинг ўзгаришига тенг бўлади:

$$Q_v = \Delta U = nC_v(T_2 - T_1) \quad (1.75)$$

1.9. Пуассон тенгламалари

Идеал газнинг адиабата тенгласини чиқариш учун $\delta Q = pdV + C_V dT$ дан $\delta Q = 0$ бўлганлиги сабабли, $-nC_V dT = pdV$ тенгламадан:

$$pdV + C_V dT = 0 \quad (1.76)$$

(1.76) га $p = RT/V$ қўйиб, T га бўлсак, $(RdV/V) + C_V dT/T = 0$ ва $R = C_p - C_V$ бўлгани учун $(C_p - C_V)dV/V + C_V dT/T = 0$ (1.77)

(1.77) ни C_V га бўлиб, $C_p/C_V = \gamma$ деб белгилаймиз:

$$(\gamma - 1)dV/V + dT/T = 0 \quad (1.78)$$

(1.78) ни интегралласак,

$$\ln V^{\gamma-1} + \ln T = \text{const} \quad \text{ёки} \quad TV^{\gamma-1} = \text{const} \quad (1.79)$$

ҳосил бўлади.

Худди шу йўл билан $Tp^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{const}$ (1.80) тенгласини чиқарамиз. (1.79) ни (1.80) га бўлсак,

$$pV^\gamma = \text{const} \quad (1.81)$$

ни оламиз. (1.79), (1.80) ва (1.81) тенгламалар Пуассон тенгламалари дейилади.

1. 10. Иссиқлик сиғими ва унинг ҳароратга боғлиқлиги

Термохимёвий ва термодинамик ҳисобларда газсимон, қаттиқ ва суюқ жисмларнинг иссиқлик сиғимларидан фойдаланилади. Бир бирлик моддани IK га иситиш учун зарур бўлган иссиқлик миқдори иссиқлик сиғими дейилади. Солиштирма ва моляр иссиқлик сиғимлари бор. Физик-химёвий ва термодинамик ҳисобларда моляр иссиқлик сиғимларидан фойдаланилади. Газсимон моддалар учун ўзгармас ҳажмдаги C_V ва ўзгармас босимдаги C_p иссиқлик сиғимлари фарқланади.

Дюлонг ва Пти қонуни кристалл оддий моддаларнинг (металларнинг) иссиқлик сиғими C_V бир хил ва тахминан $\sim 6,4$ калл/(г.атом.град)га тенглигини кўрсатади. Аммо, Дюлонг ва Пти қонуни жуда ҳам тахминийдир. Бундан ташқари, Дюлонг ва Пти бўйича иссиқлик сиғими ҳароратга боғлиқ эмас. Ушбу қонун фақат юқори ҳароратлардагина тўғри натижаларга олиб келади. Ҳарорат пасайганда, айниқса абсолют ноль яқинида, кристалл моддаларнинг

иссиқлик сифими C_v кескин камаяди. Жуда паст ҳароратларда кинетик назариянинг хулосалари мутлақо ишламай қолади. Ушбу натижаларни квант назарияси асосидагина тушунтириш мумкин. 1907 йида Эйнштейн биринчи бор квант назариясини қаттиқ жисмларнинг иссиқлик сифимларини ҳисоблаш учун қўллаган. Кейинчалик Дебай уни ривожлантирган ва тажриба билан жуда яқин натижаларни олган. Эйнштейн ва Дебай формулаларидан турли қаттиқ моддалар учун C_v ни етарли аниқликда ҳисоблаш мумкин. C_v нинг қийматларидан эмпирик тенгламалар ёрдамида C_p ни топиш мумкин (масалан, $C_p = C_v + \alpha T^{3/2}$ тенгламадан).

Сууюқликлар учун иссиқлик сифими назарияси ҳозирги кунгача яратилмаган бўлиб, фақат айрим қонуниятлар мавжуд. Сууюқликларнинг иссиқлик сифими қаттиқ моддаларникидан юқорироқдир. Сууюқликлар кичик ҳароратлар оралиғида мавжуд бўлганлиги сабабли, уларни иссиқлик сифимларининг ҳароратга боғлиқлигини ҳисобга олмаса ҳам бўлади (жуда ҳам аниқ бўлмаган ҳисобларда).

Чин ва ўртача иссиқлик сифимлари мавжуд:

1 моль моддага берилиши керак бўлган чексиз кичик иссиқлик миқдорини ҳароратнинг чексиз кичик ортишига нисбати чин моляр иссиқлик сифими дейилади: $C = \delta Q/dT$, Ж/(моль·К) (I.82)

1 моль моддага берилган маълум миқдордаги иссиқликни $T_2 - T_1$ ҳароратларнинг фарқига нисбати T_1 дан T_2 гача бўлган ҳароратлар оралиғидаги ўртача моляр иссиқлик сифими \bar{C} дейилади:

$$\bar{C} = Q/T_2 - T_1 \quad (I.83)$$

Ўзгармас ҳажмда жисмга узатилган иссиқлик миқдори уни ички энергиясининг ортишига тенг: $Q_v = \Delta U$ (I.84)

Ўзгармас босимда жисмга узатилган иссиқлик миқдори унинг энтальпияси ортишига тенг: $Q_p = \Delta H$ (I.85)

Бундан ўзгармас ҳажм ва босимда чин моляр иссиқлик сифими учун:

$$C_v = (\partial U/\partial T)_v; C_p = (\partial H/\partial T)_p \quad (I.86)$$

Агар ҳажм ва босимнинг ўзгармаслиги кўрсатилган бўлса, ҳарорат бўйича хусусий ҳосилани тўлиқ дифференциал билан алмаштириб бўлади ва n моль модда учун:

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

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

деб ёзиш мумкин. Ёки интеграл кўринишда:

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

Агар кўрилайётган ҳароратлар оралиғида иссиқлик сиғимини ўзгармас деб (тақрибан) ҳисобласак, $Q_v = \Delta U = nC_v(T_2 - T_1)$;

$$Q_p = \Delta H = nC_p(T_2 - T_1) \quad (1.90)$$

Ҳисоб-китобларда C_p ни тажрибада аниқланган C_v қийматлари бўйича ва аксинча, топилади. Бунинг учун $(C_p - C_v)$ иссиқлик сиғимларнинг фарқини билиш керак.

Бунинг учун $H = U + pV$ тенгламадан ҳарорат бўйича ($p = \text{const}$ да) хусусий ҳосила оламиз (1 моль модда учун):

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (1.91)$$

келиб чиқади.

Юқоридаги $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$; $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ тенгламалардан

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \quad (1.92)$$

ҳосил қиламиз ва (1.91) қийматларни (1.92) га қўйсақ (1.93) чиқади:

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (1.93)$$

Қаттиқ ва суюқ моддалар учун $C_p - C_v$ фарк кичик, чунки уларнинг ҳажмлари ҳарорат таъсирида деярли ўзгармайди.

Газлар учун $C_p - C_v$ фарқ катта ва уни ҳисобга олиш керак. Идеал газнинг ички энергияси ҳажм ва босимга боғлиқ эмас. Шунинг учун (1.93) тенгламанинг ўнг тарафидаги 1- ва 2-ҳадлар орасидаги фарқ нолга тенг.

1 моль идеал газнинг ҳолат тенгламасини T бўйича дифференциалласак, (1.94) ни ҳосил қиламиз:

$$p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = R \quad (1.94)$$

Ушбу (1.94) тенгламани (1.93) га қўйиб, идеал газ учун $C_p - C_v = R = 8,314 \text{ Ж/(моль К)}$ ҳосил қиламиз.

Термодинамик ҳисобларда реакцияда қатпашаётган моддаларнинг иссиқлик сиғимини ва унинг ҳароратга боғлиқлигини билиш керак. Турли ҳароратлар учун иссиқлик сиғими тажрибада аниқланади ёки назарий ҳисобланади.

Иссиқлик сифимининг турли ҳароратлардаги тажрибавий қий-матлари қуйидаги эмпирик даражали қаторлар билан ифодаланади (интерполяцион тенгламалар):

$$C_p = a + \epsilon T + c \sqrt{T^2} \quad (1.95)$$

ёки
$$C_p = a + \epsilon T + c T^2 + d T^3 \quad (1.96)$$

бу ерда a, ϵ, c, c', d — эмпирик константалар.

I. 11. Газ ва қаттиқ жисмлар иссиқлик сифимининг молекулалар ҳаракати билан боғлиқлиги

Идеал газнинг ўзгармас ҳажмдаги моляр иссиқлик сифимини қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$C_v = C_{ил.} + C_{айл.} + C_{тебр.} + C_{эл.ўтиши} \quad (I. 97)$$

бу ерда: $C_{ил.}$ — молекулаларнинг илгариланма ҳаракати билан боғлиқ бўлган газнинг иссиқлик сифими; $C_{айл.}$ — молекулаларнинг айланма ҳаракати билан боғлиқ иссиқлик сифими; $C_{тебр.}$ — молекулалардаги атомларнинг тебранма ҳаракати билан боғлиқ иссиқлик сифими; $C_{эл.ўтиши}$ — молекулалардаги электронларнинг ўтиши билан боғлиқ иссиқлик сифими.

Электронларнинг юқорироқ энергияли поғонага ўгиши нисба-тан юқори ҳароратларда содир бўлади (2000K дан катга). Бундай ҳароратлар билан амалда дуч келмаганлигимиз сабабли, (I.97) даги охириги қўшилувчини эътиборга олмасак бўлади. Молекуляр-кинетик назарияга биноан 1 моль газ учун 1 та эркинлик даражасига

тўғри келадиган иссиқлик сифими $\frac{1}{2}R$ га тенг. Молекуляр кинетик

назарияда эркинлик даражаси деб, молекуланинг мураккаб ҳара-катидаги алоҳида ажратиб қараш мумкин бўлган мустақил ҳаракат турларининг сони тушинилади. Газларнинг молекулалари 3 та илгариланма эркинлик даражасига (3 та перпендикуляр йўналиш-лардаги координата ўқлари) эга. Шунинг учун газнинг моляр иссиқлик сифими $\frac{2}{3}R$ га тенг (илгариланма ҳаракат учун). Чизикли

бўлмаган кўп атомли молекулалар 3 та илгариланма эркинлик дара-жасидан ташқари, 3 та айланма эркинлик даражасига эга. Шунинг учун кўп атомли чизикли бўлмаган молекулалардан иборат газнинг

моляр иссиқлик сифими $\frac{6}{2}R$ га тенг. 2 атомли ва 3 атомли чизикли молекулалар 2 та айланма эркинлик даражасига эга, чунки атомларнинг марказидан ўтувчи ўқнинг атрофидаги молекуланинг инерция моменти жуда кичик ва уни ҳисобга олмаса бўлади. Шунинг учун чизикли молекулалардан иборат айланма ҳаракат билан боғлиқ газнинг иссиқлик сифими R га тенг.

Шундай қилиб, чизикли бўлмаган молекулаларнинг моляр иссиқлик сифими

$$C_V = 3R + C_{тебр}. \quad (I.98)$$

ва чизикли молекулалар учун

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

Молекуладаги атомларнинг тебранма ҳаракати билан боғлиқ бўлган газнинг иссиқлик сифими $C_{тебр}$. квант механика қонунарига бўйсинади ва энергиянинг эркинлик даражалари бўйича тенг тақсимланиш қонунига бўйсинмайди (жуда кичик ҳароратда молекуланинг айланма ҳаракати ҳам молекуляр-кинетик назарияга бўйсинмайди).

Газнинг $C_{тебр}$. билан боғлиқ иссиқлик сифими Эйнштейн келтириб чиқарган тенглама ёрдамида ҳисобланади (ушбу мавзу квант механикада батафсил ёритилади).

I. 12. Энтальпия

Фақат кенгайиш иши бажариладиган жараёнлар учун термодинамиканинг 1-қонунидан: $\delta Q = dU + p dV$ (I.100)

$V = const$ да (I.100) ни интегралласак, $Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U$ (I.101)

$p = const$ да (I.100) ни интеграллаб, ўзгартириш киритсак,

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

Қавс ичидаги ифодани H билан белгиласак, $H \equiv U + pV$ (I.103)

Ушбу функция энтальпия дейилади, уни қўпинча иссиқлик сақлами деб ҳам аташади. Аммо ушбу атама нотўғри тушунча келтириб чиқариши мумкин, чунки абсолют нолда ҳам $H_0 > 0$, аммо иссиқлик ютилмайди ва чиқарилмайди. Энтальпия, ички энергия каби, ҳолат функциясидир (чунки pV ҳам ҳолат функцияси). (I.102)

ва (I.103) лардан: $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$ (I.104)

Шундай қилиб, изобар жараённинг иссиқлиги система энтальпиясининг ўзгаришига тенг. Иссиқликнинг жуда кичик ўзгаришлари учун (изохор ва изобар жараёнлар учун)

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

(I.101) ва (I.104) тенгламалардан изохор ва изобар жараёнларда жараённинг иссиқлиги ҳолат функцияси хоссасига эга бўлиб қолади, яъни у жараённинг йўлига боғлиқ бўлмасдан, системанинг бошланғич ва охириги ҳолатларига боғлиқ бўлади.

H функциясининг тўлиқ дифференциалини топиш учун (I.103) тенгламани дифференциаллаймиз: $dH = dU + pdV + Vdp$ (I.106)

dU нинг ўрнига (I.100) тенгламадан, сўнгра δQ нинг ўрнига $\delta Q = hdp + C_p dT$ тенгламадан қийматларини қўйиб ушбуни олаемиз:

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

Агар босим ўзгармас бўлса, функциянинг тўлиқ дифференциали қуйидагига тенг бўлади: $dH = C_p dT$ (I.108)

Энтальпиянинг ўзгариши кўп ҳолларда осонгина ўлчаниши мумкин, шунинг учун ушбу функция термодинамик тадқиқотларда кенг қўлланилади. Термодинамиканинг тенгламаларидан фойдаланиб, энтальпиянинг абсолют қийматини ҳисоблаб бўлмайди, чунки у ўз ичида ички энергиянинг абсолют қийматили тутати.

I. 13. Гесс қонуни

Гесс қонуни термодинамика I-қонунининг математик маҳсули бўлиб, термоқимёнинг назарий асосини ташкил қилади. Гесс қонунининг қуйидаги таърифлари бор:

-кимёвий реакцияларнинг иссиқлик эффекти (ички энергия ўзгариши) дастлабки ва охириги моддалар ҳолати билан таркибига боғлиқ бўлиб, реакция олиб борилган йўлга боғлиқ эмас;

-хар қандай ёпиқ жараён учун (система дастлабки ҳолатга қайтадиган) изохорик ёки изобарик жараёнларда чиқарилган ёки ютилган иссиқликнинг алгебраик йиғиндиси ҳар доим нолга тенгдир.

Ёпиқ циклик системаларда ҳолат функциялари ўзгармаганлигидан

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

юкоридаги икки таъриф келиб чиқади.

Термохимёвий тадқиқотларда термодинамиканинг I-қонунини турли физик-химёвий жараёнларнинг (химёвий реакциялар, фазавий ўтишлар, кристалланиш жараёнлари, эриш, бўқиш, ҳўлланиш ва бошқа жараёнлар) иссиқлик эффектларини ҳисоблашга татбиқ қилиниши кўриб чиқилади.

Изохорик ва изобарик жараёнлардаги реакция иссиқлиги реакциянинг иссиқлик эффекти дейилади (ушбу жараёнларда фақат кенгайиш иши бажарилиши мумкин). Эндотермик реакция иссиқлик ютилиши билан боради ва мусбат бўлади. Экзотермик реакция иссиқлик чиқиши билан боради ва манфий деб қабул қилинган.

(I.103) тенгламадан $p = const$ да $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ ва

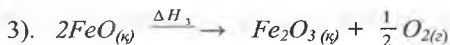
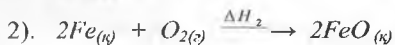
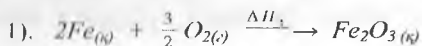
$$W = \Delta nRT \quad (I.110)$$

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

ΔU маълум бўлса (I.110) тенгламадан ΔH ни топиш мумкин.

Агар реакция конденсирланган (суюқ ва қаттик) фазаларда бораётган бўлса, ΔH ва ΔU лар орасидаги фарқни ҳисобга олмаса бўлади, чунки ҳажм ўзгариши деярли кузатилмайди.

Термохимёвий тенгламаларни ёзаётганда реагентларнинг агрегат ҳолатлари ва реакциянинг иссиқлик эффекти кўрсатилади:



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

Гесс қонуни бўйича иккита реакциянинг иссиқлик эффекти маълум бўлса, учинчисини аниқлаш мумкин:

1-йўл бўйича бораётган реакциянинг иссиқлик эффекти 2-йўлдан бораётган 2та реакция иссиқлик эффектларининг йиғиндисига тенг.

Гесс қонунидан куйидаги хулосалар келиб чиқади:

–Лавуазье-Лаплас қонуни. Кимёвий бирикманинг парчаланиш иссиқлик эффекти ΔH_{21} унинг ҳосил бўлиш иссиқлик эффекти ΔH_{12} га абсолют сон жиҳатидан тенг бўлиб, ишора унга қарама-қарши қийматга эгадир. Ёпиқ жараён бўлгани учун (1-2-1), Гесс қонуни бўйича:

$$\Delta H = \Delta H_{12} + \Delta H_{21} = 0, \text{ бундан } \Delta H_{12} = -\Delta H_{21} \quad (I.112)$$

–Иккита реакция бораётган бўлса ва у ҳар хил охириги ҳолатга олиб келса, бу икки реакция иссиқлик эффектларининг айирмаси 1-охириги ҳолатдан 2-сига ўтиш иссиқлик эффектига ΔH_{32} тенг.

Гесс қонунини таърифидан: $\Delta H = \Delta H_{12} + \Delta H_{23} + \Delta H_{31} = 0$; $\Delta H_{12} - \Delta H_{13} = -\Delta H_{23}$, чунки 1-хулосадан $\Delta H_{31} = -\Delta H_{13}$; $-\Delta H_{23} = \Delta H_{32}$.

$$\text{Шунинг учун, } \Delta H_{12} - \Delta H_{13} = \Delta H_{32} \quad (I.113)$$

–Ҳар хил бошланғич ҳолатга эга бўлган икки реакция иссиқлик эффектларининг айирмаси бир бошланғич ҳолатдан иккинчисига ўтиш иссиқлик эффектига тенг.

Ёпиқ цикл (1-3-2-1) учун Гесс қонуни бўйича $\Delta H = 0$ ёки $\Delta H_{13} + \Delta H_{32} + \Delta H_{21} = 0$ бундан $\Delta H_{13} - \Delta H_{23} = \Delta H_{12}$ (I.114)

–Кимёвий реакцияларнинг иссиқлик эффекти маҳсулотлар ҳосил бўлиш иссиқликларининг йиғиндиси билан бошланғич моддалар ҳосил бўлиш иссиқликлари йиғиндиси орасидаги айирмага тенг:

$$\Delta H^0_{\text{реакция}} = \sum v_{\text{маҳс.}} \Delta H_f^{\text{маҳс.}} - \sum v_{\text{б.м.}} \Delta H_f^{\text{б.м.}} \quad (I.115)$$

бу ерда: $\Delta H^0_{\text{реакция}}$ – реакциянинг иссиқлик эффекти; $\sum v_{\text{маҳс.}} \Delta H_f^{\text{маҳс.}}$ – маҳсулотларнинг ҳосил бўлиш иссиқликлари йиғиндиси; $\sum v_{\text{б.м.}} \Delta H_f^{\text{б.м.}}$ – бошланғич моддалар ҳосил бўлиш иссиқликлари йиғиндиси; $v_{\text{маҳс.}}$ ва $v_{\text{б.м.}}$ – стехиометрик коэффициентлар.

–Ҳар қандай реакциянинг иссиқлик эффекти бошланғич моддалар ёниш иссиқликлари йиғиндиси билан маҳсулотлар ёниш иссиқликлари йиғиндисининг айирмасига тенг:

$$\Delta H_{\text{реакция}} = \sum v_{\text{б.м.}} \Delta H_f^{\text{б.м.}} - \sum v_{\text{маҳс.}} \Delta H_f^{\text{маҳс.}} \quad (I.116)$$

1. 14. Кирхгофф қонуни

Кимёвий реакцияларнинг иссиқлик эффекти фақат таъсирлашаётган моддаларнинг табиатигагина эмас, балки ташқи шароитларга ҳам боғлиқ, авваламбор ҳароратга. Кирхгофф қонуни жараён иссиқлик эффектнинг ҳароратга қараб ўзгаришини кўрсатади ва унга кўра бирор жараён иссиқлик эффектнинг термик коэффициентини система умумий иссиқлик сифмининг ўзгаришига тенгдир. Кирхгофф тенгласини келтириб чиқариш учун

$$Q_v = -\Delta U_v = -(U_2 - U_1) \quad (1.117)$$

деб қабул қиламиз, бу ерда U_2 ва U_1 – системанинг бошланғич ва охири ҳолатлари ички энергияси. (1.117) тенгламадан ҳарорат бўйича хусусий ҳосиласини олсак,

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_v = -\left[\left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)_v - \left(\frac{\partial U_1}{\partial T}\right)_v\right] = -[\Sigma C_v'' - \Sigma C_v'] = -\Delta C_v \quad (1.118)$$

бўлади, бу ерда $\Sigma C_v''$ ва $\Sigma C_v'$ – реакция тенгласидаги стехиометрик коэффициентларни ҳисобга олган ҳолда, реакция маҳсулотлари ва бошланғич моддаларнинг ўзгармас ҳажмдаги иссиқлик сифимларининг йиғиндилари; $\Delta C_v = \Sigma C_v'' - \Sigma C_v'$ – иссиқлик сифимларининг алгебраик йиғиндиси бўлиб, реакцияга киришаётган моддаларнинг иссиқлик сифимлари манфий ишора билан, ҳосил бўлаётганларники мусбат ишора билан олинади. Иссиқлик эффектнинг абсолют қиймати ўзгармас ҳажмда ички энергиянинг ўзгаришига тенглигини (1.117) ҳисобга олиб, (1.118) тенгламани интегралласак,

$$\Delta U_T = \Delta U_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_v dT \quad (1.119)$$

ҳосил бўлади, бу ерда ΔU_{298}^0 – ҳарорат 298К бўлганда система ички энергиясининг ўзгаришидир. Ўзгармас босимда борувчи жараёнлар учун худди юқоридагига ўхшаш: $Q_p = -\Delta H_p = -(H_2 - H_1)$ (1.120)

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = -\left[\left(\frac{\partial H_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial H_1}{\partial T}\right)_p\right] = -[\Sigma C_p'' - \Sigma C_p'] = -\Delta C_p \quad (1.121)$$

Иссиқлик эффектнинг абсолют қиймати ўзгармас босимда энтальпиянинг ўзгаришига тенглигини (1.120) ҳисобга олиб, (1.121)

тенгламани интегралласак: $\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT$ (1.122)

Кирхгоффнинг I. 119 ва I. 122 тенгламалари кимёвий термодинамикада кенг қўлланилади, чунки улар стандарт шароитдаги маълумотлар асосида турли ҳароратдаги иссиқлик эффектларни топиш имкониятини беради. Кирхгофф тенгламаларини ечиш учун таъсирлашаётган моддалар C_V ва C_p кийматларининг ҳароратга боғлиқлигини (I.95, I.96) билиш kifоядир.

Иссиқлик эффектнинг берилган T ҳароратдаги кийматини аниқлаш учун юқоридаги интегралнинг қуйи ва юқори чегаралари қўйидаги тенгламалардан фойдаланиб ҳисобланади

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta a \cdot dT + \int_{298}^T \Delta b \cdot T dT + \int_{298}^T \Delta c \cdot T^{-2} dT + \int_{298}^T \Delta c \cdot T^2 dT + \int_{298}^T \Delta d \cdot T^3 dT \quad (\text{I. 123})$$

$$\begin{aligned} \Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta a \cdot T - \Delta a \cdot 298 + \Delta b \cdot \frac{T^2}{2} - \Delta b \cdot \frac{298^2}{2} - \Delta c \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta c}{298} + \\ + \frac{\Delta c \cdot T^3}{3} - \Delta c \cdot \frac{298^3}{3} + \Delta d \cdot \frac{T^4}{4} - \Delta d \cdot \frac{298^4}{4} \end{aligned} \quad (\text{I. 124})$$

ва уларнинг фарқи стандарт шароитда аниқланган иссиқлик эффектига тузатма сифатида қўшилади.

I. 15. Жараёнларнинг ўз-ўзидан бориш имконияти ва йўналиши

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

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

Жараёнлар қайтар ва қайтмас бўлиши мумкин. Агар жараёни тўғри томонгагина эмас, балки тесқари томонга ҳам олиб бориш мумкин бўлса ва бунда система ҳам атроф муҳит ҳам ўзининг илгариги ҳолатига қайтиб келса, бундай жараён қайтар жараён дейилади. Жараён содир бўлгандан кейин системани ва атроф муҳитни бир вақтнинг ўзида аввалги ҳолатига қайтариш мумкин бўлмаган жараёнлар қайтмас дейилади. Қайтмас жараёнда системани аввалги ҳолатга қайтариш мумкин, лекин атроф муҳитда қандайдир ўзгаришлар қолади (масалан, атроф муҳитда жисмларнинг энергияси ўзгаради).

Жараёнинг қайтар ёки қайтмаслиги ушбу жараёни ўтқазиш шароитлари ва усуллари билан белгиланади. Масалан, идишнинг бир қисмига маълум миқдорда газ юборилган, иккинчи қисмида эса, юқори вакуум ҳосил қилинган бўлсин. Тўсиқни бир онда олиб ташласак, газ “бўшлиққа” кенгайди. Ушбу жараён қайтмас, чунки тесқари жараёни ўтқазиш учун (газни сиқиб учун) иш талаб

¹ Термодинамиканинг иккинчи қонуни ҳам сонли заррачалардан иборат системаларга қўллани мумкин эмас, чунки у статистик хусусиятга эга.

қилинади, ишни эса атроф мухит энергиясининг ўзгариши ҳисобига олиш мумкин.

Худди шу газнинг кенгайиш жараёнини қайтар олиб бориш мумкин: агар газни поршень тагига жойлаб, поршенга берилган босимни камайтириш йўли билан газни кенгайтирсак ва бунда ҳар бир ондаги поршенга берилаётган ташқи босим газнинг босимидан чексиз кичик миқдорга кичик бўлсин. Агар поршень инерцияга эга бўлмаса ва ишқаланишсиз ҳаракатланса, жараён қайтар бўлади. Поршень ҳаракатланаётганда кенгаётган газ маълум иш бажаради. Агар ушбу ишни йиғилса (масалан, пружина сиқилса), унда йиғилган энергия тесқари жараёнга (газни сиқишга) аниқ етиши қсрак. Қайтар жараёнда бажарилаётган иш энг катта бўлади ва у максимал иш дейилади.

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

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

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

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

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

I. 16. Термодинамиканинг иккинчи қонуни

Жараёнларнинг йўналиши ва бориш чегараларини аниқлаш учун термодинамиканинг биринчи қонуни етарли эмаслиги ҳақидаги хулоса термодинамиканинг иккинчи қонунини ўрнатишга олиб келди. Термодинамиканинг иккинчи қонуни табиатнинг умумий қонунидир ва у биринчи қонунга ўхшаб постулат ҳисобланади. Термодинамиканинг иккинчи қонунини назарий келтириб чиқариб бўлмайди, у термодинамиканинг биринчи қонунидек, инсоният барча тажрибасининг умумлашувидан иборатдир. Термодинамика иккинчи қонунининг исботи бўлиб, ундан келиб чиқадиган барча хулосаларнинг ҳозиргача тажрибада тасдиқланиб келиши хизмат қилади. Термодинамиканинг иккинчи қонуни системада айни ҳарорат, босим ва концентрацияларда қайси жараён ўз-ўзидан кета олишини, унинг қанча иш бажаришини, айни шароитда системанинг мувозанат ҳолати қандай эканлигини кўрсатади. Термодинамиканинг

иккинчи қонундан фойдаланиб, бирор жараёни амалга ошириш учун қандай шароит яратиш лозимлигини аниқлаш мумкин. Агар термодинамиканинг биринчи қонуни ҳар қандай системаларга тадбиқ қилиниши мумкин бўлган абсолют қонун бўлиб, макро- ва микросистемалардаги ҳар қандай жараёнларга тегишли бўлса, иккинчи қонун – энергиянинг сочилиш қонуни – статистик табиатга эга ва кўп сонли заррачалардан иборат, яъни статистика қонунларига бўйсинувчи, системаларгагина тадбиқ қилиниши мумкин. Жуда кўп молекулалардан иборат термодинамик система учун термодинамиканинг иккинчи қонуни ишончлидир. Аммо у кам сонли заррачалардан иборат системаларга қўлланганда ўзининг маъносини йўқотади. Бундай системаларда термодинамиканинг иккинчи қонунига зид бўлган жараёнлар тажрибада кузатилади. Ҳақиқатдан ҳам, молекулаларнинг иссиқлик таъсиридаги хаотик ҳаракати натижасида, уларнинг жуда кичик ҳажмдаги сони доимо ўзгариб туради. Бундай “ғасодифий” ўзгаришлар натижасида системанинг зичлиги ўзгаради – флуктуациялар кузатилади. Термодинамик системаларда (макросистемаларда) флуктуацияларнинг деярли таъсири йўқ ва улар ҳеч қандай роль ўйнамайди. Термодинамиканинг иккинчи қонуни статистик термодинамикада тўлароқ физикавий нуқтаи назардан тушунтирилади. У статистик термодинамика постулатларидан келтириб чиқарилиши мумкин.

Термодинамика иккинчи қонунининг умумий таърифлари Карно ва Клаузиуснинг тадқиқотларида берилган. XIX асрнинг ўртасида Клаузиус, Максвелл ва Кельвинлар ушбу қонуннинг оламшумул аҳамиятини кўрсатдилар. Термодинамиканинг иккинчи қонунига яқин фикрларни биринчи бор М.В.Ломоносов айтиб ўтган. XIX асрнинг охирида Максвелл, Больцман ва Гиббслар термодинамика иккинчи қонунининг статистик хусусиятини ўрнатдилар ва статистик механикага асос солдилар. Термодинамиканинг иккинчи қонунини асослаш двигателларнинг сифатини яхшилашга қаратилган уринишлар билан ҳам боғлиқ. Абадий двигателни қуриш мумкин эмаслиги аниқ бўлгандан сўнг, олимларнинг фикрини бошқа бир, яъни жисмининг ички энергиясини ишга айлантириб берувчи, даврий

равишда ишлайдиган машинани куриш мумкинмикан, деган гоа эгаллаб олди (масалан, океаннинг сувидан энергияни (иссиқликни) олиб ишлайдиган двигателли пароход куриш фикри). Термодинамика биринчи қонуни, яъни энергетик баланс нуқтаи назаридан бундай двигателни куриш мумкин. Бу гоа амалга ошишининг аҳамияти абадий двигатель яратиш билан баробар бўлар эди. Ҳақиқатдан ҳам, одамзот океан сувларида, атмосферада ва ер қобиғида мужассамлашган иссиқлик энергиясининг чексиз захираларини ишга айлантириш имкониятига эга бўлганда эди, бу абадий двигатель куриш билан тенг аҳамиятли бўларди. Масалан, океанларнинг сувларини 0,01 даражага совутиш ҳисобига Ер шаридаги саноат корхоналарини 1500 йил давомида таъминлайдиган энергияга эга бўлар эдик. Шунинг учун ҳам бундай машинани иккинчи тур абадий двигатель деб аташди ва уни куришга ҳаракат қилишди. Аммо бу уринишлар муваффақиятсизликка учради.

Табиатнинг қандайдир умумий қонуни борлиги ва у иккинчи тур абадий двигателни яратишга тўсқинлик қилаётгани маълум бўлиб қолди. Ушбу хулосани термодинамика иккинчи қонунининг умумий таърифи деса бўлади:

—системада ҳеч қандай ўзгаришсиз, фақатгина иссиқлик резервуарининг иссиқлиги ҳисобига даврий равишда ишлайдиган машинаш, яъни иккинчи тур абадий двигателни куриб бўлмайди ёки иккинчи тур абадий двигатель, яъни ҳеч қандай қўшимча энергия сарф қилмай туриб, фақат атрофдаги муҳитнинг иссиқлиги ҳисобига иш бажарувчи машинанинг бўлиши мумкин эмас (Оствальд таърифи).

Умумий таърифдан қуйидаги хулоса келиб чиқади:

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

Ушбу таъриф 1850 йил Клаузиус томонидан термодинамика иккинчи қонунининг асосий таърифи сифатида таклиф қилинган.

Томсон (Кельвин) томонидан эса қуйидаги таъриф таклиф қилинган:

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

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

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

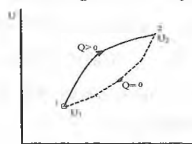
Термодинамика иккинчи қонундан термодинамик система-ларда янги ҳолат функциясининг мавжудлиги келиб чиқади. Термодинамик жараёнларнинг таҳлили уларни тўлиқ ифодалаш учун термодинамиканинг биринчи қонуни кифоя эмаслигини кўрсатади (биринчи қонунга кўра энергиянинг сақланиш қонунига бўйсинган жараёнларгина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

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

I. 17. Каратеодори принципи ва энтропия

Термодинамиканинг иккинчи қонунини иссиқлик машиналари таҳлил қилмасдан ҳам чиқариш мумкин. Термодинамик системада янги ҳолат функцияси борлигини Каратеодори принципи

(айрим ҳолатларга адиабатик етиша олмаслик) яхши тушунтиради. Куйидаги жараённи кўриб чиқамиз.



Жараён йўли

1.1-расм. Каратеодори принципини келтириб чикариш.

Система бир ҳолатдан иккинчига иссиқлик ютилиши билан ўтсин. Иккинчи ҳолатдан биринчига адиабатик жараёнда ўтиш мумкин, деб тасаввур қиламиз. Тўғри ва тескари йўллар учун термодинамиканинг биринчи қонуни бўйича,

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

$$\text{Булардан айланма жараён учун: } Q = (W_1 + W_2) \quad (I.127)$$

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

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

Каратеодори принципидан фақат янги ҳолат функцияси борлиги эмас, балки бу функциянинг иссиқлик билан боғлиқлиги ҳам келиб чиқади. Ҳақиқатдан ҳам, агар система 1-ҳолатдан 2-ҳолатга иссиқлик ютиш билан ўтган бўлса, нима учун бошланғич ҳолатга иссиқлик алмашмасдан кела олмайди? Иссиқлик ҳолат функцияси эмас, балки у энергия узатишнинг хилидир. Системага иссиқлик кўринишидаги маълум миқдордаги энергия узатилган бўлса, унда системадан худди шу миқдордаги энергияни иш кўринишида олиш ва шу билан системани аввалги ҳолатига келтириш мумкиндек туюлади. Аммо Каратеодори принципи бунинг мумкин эмаслигини, яъни Томсон таърифига зид жараённи содир бўла олмаслигини кўрсатади. Демак, иссиқликнинг ўзи ҳолат функцияси

бўлмаса ҳам, системага берилган иссиқлик ҳолат функциясини, яъни энтропияни ўзгартиради. Энтропияни эса системага иссиқлик узатмасдан туриб аввалги қийматига келтириб бўлмайди. Бундан энтропиянинг ўзгариши системага берилаётган иссиқликнинг функцияси эканлиги $\Delta S = f(Q)$ келиб чиқади.

I. 18. Карно цикли ва энтропия

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

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

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

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

хулосанинг аҳамияти юқориқ эканлигидадир. Энтропияни бевосита ўлчаб бўлмаслик қўшимча қийинчиликларни яратади. Термодинамикада энтропия ҳақидаги ахборотларнинг бирдан-бир манбаи (I. 129) тенгламадир. Энтропияни физик параметр сифатида қабул қилиш қийинчилигининг бошқа сабаби ҳам бор. Макроскопик система ички энергиясининг ўзгаришини, худди энтропия каби, ўлчаб бўлмайди, уни фақат ҳисоблаб топиш мумкин. Шунга қарамасдан, термодинамикада энергияни тушунтириш қийинчиликлар туғдирмайди, чунки энергия ҳар бир алоҳида заррача учун тааллуқлидир ва бутун бир системанинг энергиясини қандайдир йиғинди сифатида қабул қилиш осон. Энергиядан фарқли ўларок, энтропия алоҳида заррачаларнинг хоссаларини эмас, балки молекулаларнинг статистик тўплами хоссаларини намоён қилади. Алоҳида заррача энтропияга эга эмас. Мана шу сабабга қўра, S энтропия назарий физиканинг энг мураккаб параметрларидан бири ҳисобланади.

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

Энтропияни янги ҳолат функцияси сифатида белгиловчи термодинамиканинг асосий тенгламаси (I. 129), юқорида таъкидлаганимиздек, анча мураккаб усулда олинган. Энтропияни бевосита

ўлчаб бўлмаганлиги сабабли, (I. 129) тенглама билан ифодаланувчи аввал номаълум бўлган табиат қонунининг мавжудлиги, ушбу қонундан келиб чиққан хулосалардан фойдаланиб, иссиқлик машиналари назариясида очилган. Математик нуқтаи назардан S ҳолат функцияси мавжудлигининг зарурий ва етарли шарти куйидагича:

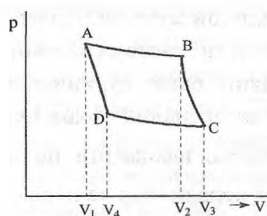
$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (\text{I.130})$$

Бундай ёзув интеграл остидаги ифода қандайдир функциянинг дифференциали эканлигини билдиради. Бунда $\oint \delta Q$ интеграли нолга тенг бўлмаган хоҳлаган қийматларни қабул қилиши мумкин. Интегралларни цикл бўйича кўриб чиқиш ўрганаётган системаларнинг хоссаларини тадқиқот қилаётганда энтропияни очиқ кўринишда киритмаслик имкониятини беради. Механик ва иссиқлик эркинлик даражасига эга бўлган системалар учун \oint интеграл ифодасига цикл бўйича ишлайдиган иссиқлик машинаси мос келади. Иш ва иссиқликни аниқ ҳисоблаш мумкин бўлган қайтар циклик жараёнларни кўриб чиқамиз. Идеал газ, Ван-дер-Ваальс гази ва ҳолат тенгламалари маълум бўлган бошқа газлар учун тўғридан-тўғри ҳисоблашларнинг кўрсатишича, хоҳлаган цикл бўйича ушбу интеграл нолга тенг. 1864 йил Клаузиус циклик жараёнда қўлланилаётган модданинг табиатидан қатъий назар ушбу натижани умумий кўринишда олиш мумкин эканлигини кўрсатиб берди. Аммо, олдинга ўтиб кетмасдан, ашвакамбор, Карнонинг 1824 йилдаги иссиқлик машинасининг фойдали иш коэффициенти ҳақидаги тадқиқотиға ва ҳозир Карно цикли деб аталган махсус циклға мурожаат қиламиз. Ушбу цикл иссиқлик ва ишни ҳисоблашнинг соддалиги билан ажойиб бўлиб, доимо термодинамикада муҳокама қилинади, ваҳоланки, Карно цикли идеал бўлиб, ҳеч қандай реал иссиқлик машинаси бундай цикл бўйича ишламаслигини таъкидлашимиз зарур (техник термодинамикада поршенли буғ машиналарида Рэнкин цикли ва ички ёниш двигателларида Дизель цикли кўриб чиқилади).

Умуман, иссиқлик ишга айлана олади. Аммо, иситгичдан олинган иссиқликни ишга батамом айлантириб бўлмайди, чунки иссиқликнинг бир қисми совутгични иситиш учун сарф бўлади. Демак,

иссиқлик ишга айланаётган пайтда иситгич совуши билан бирга, бирор совутгич, иссиқликнинг ишга айланмайдиган қисми ҳисобига исиши ҳам шарт. Буни Карно цикли таҳлилида яққол кўриш мумкин.

Идеал иссиқлик машинаси бор деб фараз қилайлик, унда идеал газдан фойдаланайлик. Машина маълум бир иситгичдан олинаётган иссиқлик ҳисобига иш бажараётган бўлсин. Иш циклик бажарилсин ва ундаги ҳар бир жараён кетма-кет содир бўладиган қуйидаги 4 қисмдан иборат дейлик:



1. 2-расм. Карно цикли.

1. Газнинг изотермик кенгайиши: *AB* эгри.
2. Газнинг адиабатик кенгайиши: *BC* эгри.
3. Газнинг изотермик сиқилиши: *CD* эгри.
4. Газнинг адиабатик сиқилиши: *DA* эгри.

Жараёнда *1 моль* идеал газ қатнашапти. Бошланғич ҳолатда (*A*) газнинг ҳарорати T_1 , босими p_1 ва ҳажми V_1 бўлсин. Ҳарорати T_1 бўлган иситгичдан олинаётган иссиқлик ҳисобига газ V_1 дан V_2 гача изотермик кенгайсин. Кенгайиш изотермик бўлгани учун газнинг ички энергияси ўзгармайди, кенгайиш иши (W_1) эса иситгичдан олинаётган иссиқлик (Q_1) ҳисобига бажарилади:

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

Расмда бу иш *AB* V_2 V_1 юзага тенгдир. Ушбу жараён *AB* изотерма билан кўрсатилган. В нуқтага келган газни иситгичдан ажратиб, адиабатик кенгайтирамыз. Адиабатик жараёнда газ иссиқлик ололмайди ва барча иш газ ички энергиясининг камайиши ҳисобига бажарилади. Ички энергиянинг камайиши оқибатида газнинг ҳарорати T_2 га тушади, ҳажм эса V_3 бўлиб қолади. Ҳароратнинг камайиши унча катта бўлмагани учун бу интервалда иссиқлик сиғими C_V ни ўзгармас деб олиш мумкин. У ҳолда ички энергиянинг ўзгириши: $\Delta U = C_V(T_2 - T_1)$ ($\Delta U < 0$) (I.132)

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

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

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

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

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

Адиабатик сиқиш вақтида бажарилган иш W_4 газнинг ички энергиясини оширишга кетади:

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

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

Тўртта жараённи умумлаштирсак, улар тўлиқ айланма жараённи ташкил этади ва шунинг учун газнинг ички энергияси ўзгармайди. Ненгиздан олинган ва совутгичга берилган иссиқликлар айирмаси бажарилган умумий ишга тенгдир:

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

W_2 билан W_4 қаттиқлик жиҳатдан тенг, ammo ишора жиҳатидан қарама-қарши эканлигини ҳисобга олсак,

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

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

келиб чиқади. BC ва DA адиабатик жараёнларга Пуассон формулаларини татбиқ қилсак, BC бўйича:

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

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

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

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

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

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

ҳосил бўлади. Бу иш $ABCD$ юзага тенгдир.

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

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

$Q_1 - Q_2$ иситгичдан олинган иссиқликнинг ишга айланган қисмини кўрсатади. Унинг Q_1 га бўлган нисбати фойдали иш коэффициентини ($\Phi И К$) η дейилади. Бинобарин, (I.143) ифоданинг ўнг қисми ҳам фойдали иш коэффициентидир. Шунинг учун

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

бўлади. $\Phi И К$ 0 дан 1 гача ўзгаради: $T_1 = T_2$ да $\eta = 0$ ва $T_2 = 0$ да $\eta = 1$ бўлади. Аммо η ҳеч қачон 1 га тенг бўла олмайди, чунки совутгичнинг ҳарорати T_2 абсолют нолга эриша олмайди (термодинамиканинг 3-қонуни бўйича). Демак, идеал газ учун Карно циклида машинанинг фойдали иш коэффициенти фақатгина T_1 ва T_2 ҳароратларгагина боғлиқ экан (Карно леммаси).

Кейинчалик Клаузиус (I.144) ифоданинг (I.130) га эквивалент эканлигини ва фойдали иш коэффициенти билан янги ҳолат функцияси бўлган энтропиянинг алоқадорлигини кўрсатиб берди. Энтропиянинг хоссаларини ўрганаётганда ёпиқ контур бўйича интегралдан (I.130) иссиқлик машинасининг фойдали иш коэффициентига (I.144) ўтишимизнинг маъноси ҳам янги ҳолат функциясининг мавжудлигини тажрибада тасдиқлашдан иборат эди. Клаузиус 1864 йнли идеал газлар учун олинган муносабатлар иссиқлик машиналарида қўлланган бошқа моддалар учун ҳам адолатли эканлигини ўзининг теоремасида таъкидлади: қайтар ишлай-

диган иссиқлик машинасининг фойдали иш коэффициенти қўлла-нилаётган модданинг табиатига боғлиқ бўлмасдан, фақат иситгич ва совутгичнинг ҳароратларигагина боғлиқ.

Олинган натижаларнинг универсал хусусиятга эга эканлигини тасдиқлаш учун эса термодинамиканинг иккинчи қонунини таъриф-лаш зарурияти туғилган. Иккинчи тур абадий двигателнинг мумкин эмаслигини Клаузиус (1850) ўз-ўзидан маълум нарса деб ўйлаган ва фақат 1864 йилдагина табиатнинг номаълум бўлган умумий қонуни ҳақида гап кетаётганлигини тушуниб етган. Клаузиус термодина-миканинг иккинчи қонунини қуйидагича таърифлади: қуйи ҳаро-ратли жисмлардан ҳарорати юқорироқ жисмларга компенсация-ланмаган иссиқликнинг ўтиши мумкин эмас. Ҳозирги кунда бошқа таърифлар ҳам кўп, лекин улардан энг солдаси Томсонга тегишли. У қуйидагича: ҳарорати энг кичик бўлган жисмни совутишга асос-ланиб, даврий равишда ишлайдиган иссиқлик машинасини куриш мумкин эмас. Освальд уни янада қисқартирди: иккинчи тур абадий двигателнинг бўлиши мумкин эмас.

1. 19. Қайтар ва қайтмас жараёнлар учун термодинамиканинг иккинчи қонуни

Қайтар жараёнлар учун энтропиянинг иссиқликка боғлиқли-гини кўриб чиқамиз. Термодинамиканинг 1-қонунидан

$$\delta Q_{\text{қайтар}} = dU + \delta W_{\text{қайтар}} \quad (1.145)$$

Агар фақат ташқи босимга қарши механик иш бажарилса,

$$\delta W_{\text{қайтар}} = p dV \quad (1.146)$$

1 моль идеал газ учун (1.89) тенгламадан $dU = nC_V dT$ бўлгани учун (1.145) тенглама қуйидаги кўринишга келади:

$$\delta Q_{\text{қайтар}} = C_V dT + p dV \quad (1.147)$$

бу ерда δQ – тўлиқ дифференциал эмас. Идеал газ учун C_V ҳажмдан боғлиқ бўлмагани учун $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0$ идеал газ ҳолат тенгламаси

$pV = RT$ дан $p = RT/V$ ва $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V}$. Бу ифода ҳам нолга тенг

бўлганда тўлиқ дифференциаллик шarti бажарилар эди. Демак,

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

Шунинг учун $\delta Q_{\text{қайтар}}$ тўлиқ дифференциал эмас^{2*}.

Идеал газ мисолида (I. 147) тенгламанинг икки тарафини T га бўлсак, у ҳолда $\delta Q_{\text{қайтар}}/T$ тўлиқ дифференциал хоссасига эга бўлиб қолишини исботлаймиз.

Идеал газ учун $pV=nRT$ дан $\frac{p}{T} = \frac{nR}{V}$. У ҳолда (I.147) тенглама l моль идеал газ учун $\delta Q_{\text{қайтар}} = C_v dT + \frac{RT}{V} dV$ (I.149)

кўринишга келади. (I.149) тенгламанинг иккала тарафини T га бўлсак,

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

келиб чиқади, бу ерда $\delta Q_{\text{қайтар}}/T$ – келтирилган иссиқлик. (I.150) тенгламадан

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

эканлиги кўриниб турибди. Шундай қилиб, келтирилган иссиқлик $\delta Q_{\text{қайтар}}/T$ идеал газ учун ҳолат функцияси, яъни энтропиянинг тўлиқ дифференциалидир $dS = \frac{\delta Q_{\text{қайтар}}}{T}$ (I.152)

Агар математик нуктаи назардан термодинамиканинг биринчи қонуни ички энергия ҳолат функцияси эканлиги ҳақидаги ҳулосага олиб келса, термодинамиканинг иккинчи қонуни энтропиянинг ҳолат функцияси эканлигини кўрсатади. Шунини таъкидлаш лозимки, термодинамика биринчи қонунининг математик ифодаси қайтар ва қайтмас жараёнлар учун бирдек адолатли бўлса, (I.152) тенглама фақат қайтар жараёнлар учун адолатлидир. Бу ҳулоса қайтар циклик жараёнда бажарилган иш максимал эканлигидан келиб чиқади. (I.152) тенглама “абсолют ҳарорат” тушунчасининг ҳам аниқ мазмунини кўрсатиш имкониятини беради. δQ катталиқ тўлиқ

² Математикадан маълумки, агар $\delta Z = M dx + N dy$ ифодада $\delta Z = dZ$ бўлса, яъни δZ x ва y ўзгаришчилар бўйича тўлиқ дифференциал бўлса, унда M ва N коэффициентлар орасида қуйидаги муносабат бажарилади: $(\partial M / \partial y) = (\partial N / \partial x)$. Акс ҳолда δZ тўлиқ дифференциал эмас.

дифференциал эмас, dS эса, термодинамиканинг иккинчи қонунига биноан, системанинг бир қийматли ҳолат функциясининг тўлиқ дифференциалидир. Шу муносабат билан, $1/T$ катталиқ интегралловчи кўпайтирувчи бўлиб, ҳароратларнинг термодинамик шкаласини аниқлаб беради. Термодинамиканинг иккинчи қонуни ҳароратнинг энг куйи чегараси $T = 0$ ва бу ҳароратда фойдали иш коэффициентини $\eta = 1$ эканлигини ҳам аниқлайди.

Энтропия экстенсив катталиқ бўлиб, системадаги модданинг миқдорига боғлиқ. Агар (I.152) тенгламани $\delta Q_{қайтар} = TdS$ кўри-нишида ёзсак, энтропиянинг экстенсивлик хоссаси янада яққолроқ бўлади. $\delta Q_{қайтар}$ энергия ўлчовига эга бўлганлиги сабабли, TdS ҳам энергия ўлчовига эга бўлади. Аммо ҳар қандай энергия интензивлик ва экстенсивлик факторларининг кўпайтмасига тенг бўлади. Бу ерда T интензивлик фактори бўлса, dS экстенсивлик фактори бўлади.

(I.152) тенглама фақат идеал газлар учун эмас, балки барча моддаларга тегишлидир. Шунинг учун, ушбу тенглама ҳар қандай системаларга тааллуқли бўлиб, қайтар жараёнлар учун термодинамика 2-қонунининг математик ифодасидир. Қайтар жараёнлар учун $\delta Q_{қайтар} = 0$, шунинг учун

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

Бу эса мувозанат ҳолатда энтропия максимал эканлигини билдиради (фақат қайтар жараёнлар бориши мумкин бўлганда).

Агар қайтар жараён система ҳолатининг чегарали ўзгаришида бораётган бўлса, унда $\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q_{қайтар}}{T}$ (I.154)

Агар жараён изотермик бўлса, (I.154) тенгламадан

$$dS = \frac{\delta Q_{қайтар}}{T} \quad \text{ва} \quad T\Delta S = Q_{қайтар} \quad (\text{I.155})$$

Айланма жараёнларда, ҳар қандай ҳолат функцияси каби, энтропиянинг ўзгариши ҳам нолга тенг: $\oint dS = 0$ (I.156)

(I.156) ва (I.152) тенгламалардан $\oint \frac{\delta Q_{қайтар}}{T} = 0$ (I.157)

Қайтар жараёнлар учун термодинамиканинг 2-қонунини энтропиянинг мавжудлиги ва сақланиб қолиши ҳақидаги қонун дейиш

мумкин. Қайтар жараёнларда изоляцияланган системаларда (I.157) тенгламага биноан энтропия донмий бўлиб қолади. Агар қайтар жараён изоляцияланмаган системада борса, системанинг энтропияси ўзгариши мумкин, у ҳолда атроф муҳитнинг энтропияси ҳам ўзгариши мумкин, бунда қайтар жараёнда қатнашаётган барча жисмлар энтропияларининг йиғиндисини ўзгармайди.

Энтропияни тартибсизлик ўлчови ҳам дейишади: модда қанчалик тартибсиз бўлса, унинг энтропияси шунчалик катта бўлади. Масалан, 1 моль сувнинг стандарт шароитдаги [298 K ва 0,1013 МПа] энтропияси турли агрегат ҳолатлар учун қуйидагича ($J/(моль \cdot K)$): $H_2O(кр.)=39,3$; $H_2O(с)=70,0$; $H_2O(г)=188,7$.

Маълум миқдордаги модданинг энтропияси молекуланинг мураккабланиши билан ортади. Масалан, 298 K ва 0,1013 МПа да 1 моль CO (г) нинг энтропияси 197,4 га CO_2 (г) ники эса, 213 $J/(моль \cdot K)$ га тенг. Системанинг энтропияси ҳарорат ортиши билан ҳам ортади.

Қайтмас жараёнлар учун термодинамика иккинчи қонунининг математик ифодасини чиқарамиз. 1-ҳолатдан 2-га система қайтмас ва қайтар жараёнлар орқали ўтсин. Термодинамиканинг 1-қонунига асосан қайтмас ва қайтар жараёнлар учун

$$\delta Q_{қайтмас} = dU + \delta W_{қайтмас} \quad (I.158) \quad \delta Q_{қайтар} = dU + \delta W_{қайтар} \quad (I.159)$$

қўринишдаги тенгламаларни ёзсак ва айланма жараён учун (I.158) дан (I.159) ни айирсак: $\delta Q_{қайтмас} - \delta Q_{қайтар} = \delta W_{қайтмас} - \delta W_{қайтар}$ (I.160) ифодани оламиз. Ушбу ифода 0 га тенг, катта ёки кичик бўлиши мумкин. Агар иккала жараён (тўғри ва тесқари) қайтар бўлса, (I.160) тенглама нолга тенг бўлади, чунки қайтар жараённи тўғри ва тесқари йўналишларда ўтказилганда системанинг ўзида ҳам, атроф муҳитда ҳам ҳеч қандай ўзгаришлар бўлмайди.

Агар (I.160) тенгламанинг иккала тарафи нолдан катта бўлса, айланма жараённинг бирдан-бир натижаси атроф муҳитдан иссиқликнинг ютилиши ва система томонидан эквивалент миқдорда иш бажарилиши бўлади, яъни иссиқликнинг ишга тўлиқ ўтиши кузатилади, бу эса термодинамиканинг 2-қонунига зиддир (Томсон). Агар (I.160) тенгламада иккала томон нолдан кичик бўлса, бу ҳол

термодинамиканинг 2-қонунига зид бўлмайди, чунки бирдан-бир натижа ишнинг иссиқликка тўлиқ ўтиши бўлади. Шундай қилиб, 2-қонуннинг бевосита натижаси ва жараёнларнинг қайтмаслигини белгиловчи 2 та тенгсизлик қуйидагилардир:

$$\delta Q_{\text{қайтмас}} < \delta Q_{\text{қайтар}} \quad \text{ёки} \quad Q_{\text{қайтмас}} < Q_{\text{қайтар}} \quad (I.161)$$

$$\delta W_{\text{қайтмас}} < \delta W_{\text{қайтар}} \quad \text{ёки} \quad W_{\text{қайтмас}} < W_{\text{қайтар}} \quad (I.162)$$

(I.162) дан ҳар қандай қайтмас жараёнларнинг иши доимо қайтар жараённинг ишидан кичикдир (системанинг бир хил бошланғич ва охириги ҳолатлари учун). Шунинг учун қайтар жараёнлардаги ишни максимал дейилади:

$$\delta W_{\text{қайтар}} = \delta W_{\text{max}} \quad \text{ва} \quad W_{\text{қайтар}} = W_{\text{max}} \quad (I.163)$$

Бажарилган иш максимумдан қанчалик кичик бўлса, жараён шунчалик қайтмас бўлади. Иш бажарилмасдан содир бўладиган жараёнлар тўлиқ қайтмас деб аталади.

Қайтмас жараёнда узатилаётган иссиқлик билан энтропиянинг ўзгариши орасидаги муносабатни топамиз. Қайтмас жараёндаги иссиқлик (I.161) қайтар жараёндагидан кичикдир. (I.152) тенгламадан

$$dS > \delta Q_{\text{қайтмас}}/T \quad \text{ёки} \quad T dS > \delta Q_{\text{қайтмас}} \quad (I.164)$$

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

Қайтмас, ўз-ўзидан боровчи жараёнлар учун изоляцияланган системада $\delta Q_{\text{қайтмас}} = 0$. (I.164) ва (I.165) тенгсизликлардан

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

Бу тенгсизликларнинг маъноси шундан иборатки, номувозанат ҳолатдаги изоляцияланган системаларда барча қайтмас жараёнлар энтропиянинг ортиши билан боради. Изоляцияланган системаларда $\Delta S < 0$ бўлган жараёнларнинг бориши мумкин эмас. Бундай таъкидлаш фақат изоляцияланган системаларга тегишлидир. Изоляцияланмаган системаларда атроф муҳит энтропиясининг ортиши ҳисобига $\Delta S < 0$ бўлган жараёнлар ҳам бориши мумкин.

Изотермик қайтмас жараёнларда ($T = \text{const}$ да T ни интеграл остидан чиқариш мумкин): $dS > \delta Q_{\text{қайтмас}}/T$ ва $T \Delta S > Q_{\text{қайтмас}}$ (I.167)

Қайтмас жараёнларни тутувчи айланма жараёнлар учун

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

(I.164)–(I.168) тенгсизликлар қайтмас жараёнлар учун термодинамика иккинчи қонунининг ифодасидир. Қайтмас жараёнлар учун термодинамиканинг иккинчи қонуни энтропиянинг мавжудлиги ва ортиб бориши қонунидир.

$$\text{Қайтар ва қайтмас жараёнлар учун } dS \geq \frac{\delta Q}{T}; \quad TdS \geq \delta Q \quad (\text{I.169})$$

леб умумлаштиришимиз мумкин. Изоляцияланган системалар учун $\delta Q = 0$ бўлгани учун (I.169) дан $dS \geq 0; \quad \Delta S \geq 0 \quad (\text{I.170})$

(I.169) ифодага δQ нинг қийматини қўйсақ, термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонунларининг умумлашган ифодасини оламыз:

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

Системада қайтмас (чексиз кичик) жараён борса, унинг энтропияси dS , биринчидан, атроф муҳитдан иссиқлик билан маълум миқдордаги энтропия узатилиши (dS_e) ҳисобига, иккинчидан, қайтмас жараёнда система ичида маълум миқдорда энтропия dS_i содир бўлиши ҳисобига ўзгаради. Пайдо бўлган энтропия миқдори жараён қайтмаслигининг ўлчовидир:

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

Қайтар жараёнда $dS_i = 0$ бўлади.

Энтропия жараёнларнинг бориш-бормаслиги ва йўналишининг ҳамда изоляцияланган ёки адиабатик-изоляцияланган системаларда термодинамик мувозанат ҳолатининг ўлчовидир. Агар изоляцияланган системада ўз-ўзидан борувчи қайтмас жараён ўтаётган бўлса, $dS > 0$ ва $\Delta S > 0$ тенгсизликлардан энтропиянинг ортиши келиб чиқади. Ушбу шартлар изоляцияланган системада жараённинг амалга оширилишининг шартидир. Энтропия камайдиган $dS < 0$ жараёнларни изоляцияланган системаларда амалга ошириб бўлмайди. Изоляцияланган системалардаги жараёнларда энтропия ортиб бориши билан бир вақтнинг ўзида система мувозанат ҳолатига яқинлашади. Система мувозанатга эришганда барча жараёнлар тўхтади ва энтропия максимал бўлади. Шундай қилиб, изоляция-

ланган системанинг мувозанат ҳолати максимал энтропия ҳолатидир.

“Изоляцияланган система” тушунчасининг таърифидан $\delta Q=0$ ва $\delta W=0$ эканлиги ва $\delta Q=dU+\delta W$; $\delta W=pdV$ ифодалардан иккита тенглама келиб чиқади: $dU=0$ ва $dV=0$ (I.173)

Демак, изоляцияланган системада жараёнлар $U=const$ да боради. Изоляцияланган системадаги мувозанат шароитини $dS \geq 0$ ва $\Delta S \geq 0$ ифодаларга биноан, математик нуқтга назардан, ўзгармас энергия ва ҳажмдаги энтропия-

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

нинг максимуми шарт қўрилишида ёзиш мумкин.

I. 20. Турли жараёнларда энтропиянинг ўзгариши

Қайтмас жараёнларда энтропиянинг ўзгариши жараённинг иссиқлиги билан тенгсизликлар орқали ифодаланишини кўриб чиқдик. Шу сабабли, қайтмас жараёнлар учун олинган маълумотлардан энтропияни ҳисоблаб бўлмайди. Аммо энтропия ҳолат функцияси бўлганлиги учун унинг қайтар ва қайтмас жараёнлардаги ўзгариши бир хилдир. Демак, реал қайтмас жараёнда энтропиянинг ўзгаришини ҳисоблаш мақсадида ушбу жараённи хаёлан қайтар ўтказиладиган босқичларга бўлиш ва қайтар жараёнлар тенгламаларидан энтропиянинг ўзгаришини ҳисоблаш керак. Барча босқичлар энтропия ўзгаришларининг йиғиндисидан қайтмас жараёндаги энтропиянинг ўзгаришини оламиз.

Турли жараёнлардаги энтропиянинг ўзгаришларини ҳисоблаш учун, уни системанинг бошқа параметрлари билан боғланишини топиш зарур. Термодинамика иккинчи қонуни (I.129) тенгламасига мувофиқ жараён иссиқлиги $\delta Q = TdS$. (I.129) ни термодинамика I-қонуни (I.11) тенгламасига қўйсак,

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

Худди шундай $H = U + pV$ тенгламани дифференциалласак ва $\delta Q = dU + pdV$ эканлигини ҳисобга олсак, $dH = dU + pdV + Vdp = \delta Q + Vdp$ тенглама ҳосил бўлади ёки $\delta Q = TdS$ эканлигидан

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

(I.175) ва (I.176) тенгламалардан ҳеч қандай фаразларсиз қатор хулосалар олиш мумкин. Энтропияни системанинг бошқа параметрлари билан (p, V, T) боғловчи ифодалар билан танишамиз. Ўзгарувчилар сифатида S, V, T ларни қабул қиламиз: $\varphi(S, V, T) = 0$ (айлана бўйича 3 та хусусий ҳосилаларнинг кўпайтмаси доимо минус бирга тенг):

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

(I.175) тенгламадан S билан V орасидаги алоқани топамиз. (I.175) га биноан,

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

Олинган хулосаларни қарама-қарши тенглаб:

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

Бундан:

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

$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S$ қийматини (I.177)га кўйиб:

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

ёки

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

(I.182) тенглама ($T = \text{const}$ да) системанинг изотермик кенгайишида энтропиянинг ортишини ҳисоблашга имкон беради:

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

Идеал газ учун $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{V}\right) = \frac{R}{V}$, шунинг учун $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{R}{V}$,

бундан $S = R \ln V + S_0$ (I.184)

бу ерда S_0 – интеграллаш доимийси, уни термодинамиканинг иккита қонуни асосида аниқлаб бўлмайди. 3-қонун керак !!!

Идеал газнинг изотермик кенгайишида энтропиянинг ортишини

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

тенгламадан келтириб чиқариш мумкин. Агар $C_V = const$ бўлса (I.185)

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

деб ёзиш мумкин. Идеал газ учун $C_V = C_P - R$ ва $\frac{T_1 V_1 = p_1}{T_2 V_2 = p_2}$ эканлигини ҳисобга олиб (I.186) тенгламани қуйидаги кўринишда ёзиш мумкин:

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

Изотермик жараёнда $T_2 = T_1 = const$ ва $\ln \frac{T_2}{T_1} = 0$ эканлигини ҳисобга олсак (I.186) ва (I.187) тенгламалардан идеал газнинг изотермик кенгайишида энтропиянинг ортиши

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

эканлиги келиб чиқади.

Изохор жараёнда $V_2 = V_1 = const$ ва $\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2}{p_1}$ ва (I.186) дан

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

ва изобар жараён учун $p_2 = p_1 = const$ ва $\frac{T_2}{T_1} = \frac{V_2}{V_1}$ ҳамда (I.187) дан

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

тенгламаларни оламир.

Иккита идеал газларнинг ўзаро диффузияси учун (яъни идеал газлар эритмасининг ҳосил бўлиш жараёни учун) энтропиянинг ўзгаришини кўриб чиқамиз. Диффузия қайтмас жараёндир. Ундаги энтропиянинг ўзгаришини ҳисоблаш учун ҳар бир газнинг бошланғич V_1 ёки V_2 ҳажмдан охириги $(V_1 + V_2)$ ҳажмгача қайтар изотермик кенгайишидаги энтропия ўзгаришларини ҳисоблаш керак. Бунда (I.188) тенгламадан қуйидагиларни оламир:

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

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

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

эканлигини ҳисобга олиб, (I.193) ларни (I.192) га қўйиб иккита идеал газнинг ўзаро диффузияланиб 1 моль газлар аралашмаси ҳосил қилишдаги энтропиянинг ўзгаришини ҳисоблаш учун ифодани оламиз:

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

$$(\text{I.191}) \text{ тенгламадан:} \quad \Delta S = S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{I.195})$$

(I.182) тенгламадан ҳажм ортиши билан энтропиянинг доимо ортиши кўриниб турибди, чунки $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V > 0$.

Хоҳлаган модда иштирокидаги изотермик жараён ($T = \text{const}$) учун, масалан, фазавий ўтиш учун $\Delta S = \frac{Q_{\text{калор}}}{T}$ тенгламадан

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\phi, \text{ўтиш}}}{T} \quad (\text{I.196})$$

бу ерда: $\Delta H_{\phi, \text{ўтиш}}$ — фазавий ўтиш абсолют иссиқлиги; T — фазавий ўтиш абсолют ҳарорати. Ўзгармас ҳажмда ёки ўзгармас босимда боровчи қайтар жараён учун умумий ҳолда:

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

Худди юқоридагидек $\phi(S, p, T) = 0$ тенгламадан S билан p орасидаги боғлиқликни топамиз:

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

лекин (I.176) $dH = TdS + Vdp$ тенгламадан

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T \cdot \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = V \quad (\text{I.199}) \quad \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S \cdot \partial p} \right) = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \quad (\text{I.200})$$

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

$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s$ ning kiymatini (I.198) tenglamaga qўyib, ΔS larни кискартириб юборсак,

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

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

(I.202) tenglamadan kўrinishicha, bosim ortganda entropiya doimo kamaydi, chunki $-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p < 0$.

Хусусий ҳолда идеал газ учун $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}$, шунинг учун $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\frac{R}{p}$;

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

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

S билан T орасидаги муносабатни топиш учун, яъни $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ ва $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ ҳосилаларини, ҳисоблаш учун, $\delta Q_V = dU_V = C_V dT$ ва $\delta Q_p = dH_p = C_p dT$ муносабатлардан фойдаланамиз:

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

(I.206) tenglamalardan sistema kizdirilganda entropiyaning doimo ortishi kўrinishida turibdi.

(I.206) tenglamalarni integrallab, izohor (ёки изобар) жаратинишда entropiyaning ortishini чиқарамиз:

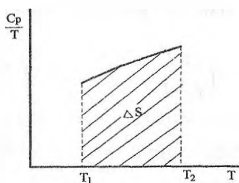
$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT \quad (V = \text{const}) \quad \text{ва} \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT \quad (p = \text{const}) \quad (I.207)$$

Идеал газ учун C_V ва C_p ҳароратга боғлиқ эмас, унда

$$V = \text{const} \text{ да: } \Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{ва} \quad S = C_V \ln T + \text{const} \quad (I.208)$$

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

Идеал бўлмаган газлар учун C_V ва C_p хароратга боғлиқ, шунинг учун энтропия (I.207) tenglamalarni график ёрдамида интеграллаш йўли билан топилади (I.3-расм).



1. 3-расм. Система киздирилганда ($p=const$) энтропиянинг ортишини ҳисоблаш усули.

Юқорида келтирилган ифодалардан кўрииб турибдики, термодинамиканинг 1- ва 2- қонуларидан фақат жараёнларда энтропиянинг ўзгаришини топиш мумкин. Аммо ушбу қонуларни тўлдириб, энтропиянинг абсолют қийматларини ҳам ҳисоблаш мумкинлигини кейинчалик кўриб чиқамиз.

1. 21. Жараённинг йўналиши ва мувозанат мезонлари.

Термодинамик потенциаллар

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

Кимёвий технологиядаги кўпгина жараёнлар очик аппаратларда олиб борилганда ўзгармас босим ва ҳароратда, агар ёпик аппаратларда олиб борилса (масалан, автоклавда), ўзгармас ҳажм ва ҳароратда содир бўлади. Бунда жараённинг йўналишини ва системада мувозанат ҳолатини $p=const$ ва $T=const$ да Гиббс энергияси орқали, $V=const$ ва $T=const$ да Гельмгольд энергияси бўйича белгиланади. Бунинг сабаби изоляцияланмаган системаларда энтропияни мувозанатнинг ва жараён йўналишининг мезони сифатида ишлатишнинг ноқулайлигидир, чунки изоляцияланмаган системаларни кўриб чиқиш катта қийинчиликларни туғдиради. Аммо, энтропия ёрдамида бошқа функцияларни, яъни Гиббс ва Гельмгольд энергияларини ҳисоблаш мумкин, улар эса мувозанатнинг ва жараён йўналишининг мезонларидир. Кўп адабиётларда Гиббс энергияси G ва Гельмгольд энергияси F ҳарфлари орқали белгиланади ва турлича

номлар билан аталади: эркин энергия, озод энергия, ўзгармас босимдаги энергия ёки эркин энтальпия, изобар-изотермик потенциал $G=f(p, T)$ ва ўзгармас ҳажмдаги энергия, эркин ички энергия, изохор-изотермик потенциал $F=f(V, T)$ ёки термодинамик потенциаллар дейилади. Уларнинг ва бошқа термодинамик потенциалларнинг маъносини таҳлил қиламиз.

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

$$\delta W = \delta W' + pdV \quad (I.210)$$

Қайтар жараёнда фойдали иш энг катта қийматга эга:

$$\delta W'_{max} = \delta W'_{max} + pdV \quad (I.211)$$

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

Термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонуларидан:

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

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

V ва $S = const$ да:

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

яъни ички энергия изохор-изоэнтропия термодинамик потенциалдир. Ушбу шароитларда

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

бўлган жараёнлар ўз-ўзидан боради. Ҳақиқий мувозанат

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

да қарор топади.

p ва $S = const$ да (I.213) дан:

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

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

яъни энтальпия изобар-изоэнтропия термодинамик потенциалдир.

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

бўлган жараёнлар ўз-ўзидан боради. Мувозанат шартги:

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

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

$V = \text{const}$ ва $T = \text{const}$ да (I.213) тенглама куйидаги кўринишни олади:

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

бу ерда $F = U - TS \quad (I.222)$

холат функцияси, изохор-изотермик потенциал, системанинг эркин энергияси деб ҳам аталади. Ушбу ном ички энергияни $U = F + TS$ (I.222), кўринишида ҳам ифодалаш мумкинлигидан киритилган: F – изотермик равишда тўлик ишга айлантириш мумкин бўлган ички энергиянинг бир қисми; TS – боғланган энергия, у ишга айлана олмайди. (I.221) дан:

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

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

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

термодинамиканинг фундаментал тенгламаларидан бирини келтириб чиқарамиз. (I.221) тенгламадан

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

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

$p = \text{const}$ ва $T = \text{const}$ да (I. 213) тенглама куйидаги кўринишни олади: $\delta W'_{max} = -dU + d(TS) - d(pV) = -d(U - TS + pV) = -dG \quad (I.226)$

бу ерда

$$G = U - TS + pV \quad (I.227)$$

ҳолат функцияси, изобар-изотермик потенциал. (I.227)ни дифференциалласак,

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

ва термодинамика қонунларидан $dU = TdS - pdV$ қийматни (I.228)

қўйиб қисқартиришларни амалга оширсак, $dG = -SdT + Vdp$ (I.229)

термодинамиканинг яна бир фундаментал тенгламасини келтириб чиқарамиз. (I.227) тенгламада $H = U + pV$ (I.230)

деб белгиласак, изобар-изотермик потенциалнинг яна бир кўринишини

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

ва уни ўзгариши учун $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (I.232)

тенгламани оламиз. (I.226) тенгламадан $W'_{max} = -\Delta G$ эканлигини ва $dG < 0$ да жараён ўз-ўзидан боришини хулоса қилиш мумкин. Системанинг мувозанат шарт $G = min; dG = 0$ ва $d^2G > 0$ га мос келади.

I. 22. Характеристик функциялар

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

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

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

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

Термодинамика биринчи ва иккинчи қонунларининг тенгламаларидан қайтар жараёнлар учун (системада фақат ташқи босим кучларига қарши иш бажарилаётган энг содда ҳолни кўриб чиқамиз) юқорида келтирилган (I.224) ва (I.229) тенгламаларни (I.233) ва (I.234) тенгламалар билан солиштирсак:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (I.235) \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \quad (I.236)$$

ифодаларни оламиз. (I.235) ва (I.236) тенгламалардаги функциялар характеристик функциялар бўлиб, улар системанинг термодинамик ҳоссаларини очик ифодалайди. Масалан, (I.235) тенгламалардан:

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

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

Худди шундай (I.233) тенгламалардан Гельмгольд энергиясининг ўзгармас ҳажмда ҳароратга ёки ўзгармас ҳароратда ҳажмга боғлиқ равишда камайиши энтропия ва босимлар орқали очик ифодаланadi. (I.235) ва (I.236) тенгламалардан энтропиянинг ҳажм ва босим бўйича ҳосилаларини осон топиш мумкин. Бунинг учун ҳосилаларни қарама-қарши тенглаб, (I.235) тенгламадан $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ ва (I.236) тенгламадан $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ ҳосилаларни топамиз, яъни энтропиянинг турли жараёнларда ўзгаришини кўриб чиқаётганда келтириб чиқарилган тенгламаларни бошқа йўл билан олдик. Термодинамик функцияларни боғловчи бундай тенгламалар жуда кўп. Уларнинг қўпчилиги Н.П.Суворов томонидан жадвалга

йиғилган, ундан хоҳлаган $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z$ кўринишдаги ҳосилани ($Z=const$) топиш мумкин. Буниги учун $Z=const$ га тўғри келувчи устундан ∂x га тўғри келадиган ифодани қатордан топиб, бошқа қатордан топилган ∂y га тўғри келган қийматга бўлинади. Масалан, $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$

ҳосила учун ∂G ни $p=const$ билан кесишган катагини оламиз ва ундаги ифодани, яъни $-S$ ни, қасрнинг суратига ва ∂T ни $p=const$ билан кесишган катагини олиб, ундаги ифодани, яъни 1 ни, қасрнинг махражига ёзамиз: $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \frac{-S}{1} = -S$. Худди шундай

$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = \frac{-V}{-1} = V$ натижани ҳам келтириб чиқариш мумкин.

(I.235) ва (I.236) тенгламалардан идеал газ учун G ва F функцияларнинг $T=const$ даги ифодаларини топиш мумкин:

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

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

(I.235) ва (I.236) тенгламалар кимёвий термодинамиканинг қатор муҳим тенгламаларини келтириб чиқаришга имконият беради. Гиббс ёки Гельмгольц энергияларининг ўзгариши $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (I.226) ва $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ (I.232) тенгликлар билан ифодаланишини кўрсатган эдик. У ҳолда (I.235) ва (I.236) тенгламалардан

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S \quad (I.239) \quad \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_v = -\Delta S \quad (I.240)$$

экинчилиги келиб чиқади. (I.239) ва (I.240) тенгламалардаги қийматларни мос равишда (I.225) ва (I.232) тенгламаларга қўйсақ,

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

Гиббс-Гельмгольц тенгламаларини келтириб чиқарамиз. ΔG ва ΔF лар кимёвий реакциянинг максимал иши маъносини беради ва реакция изотермик ва қайтар олиб борилиши кераклигини кўрсатади. (I.241) ва (I.242) тенгламаларнинг ўнг тарафидаги иккинчи қўшилувчилар қайтар жараённинг

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

иссиқлиги маъносини англатади.

1 - ж а д в а л.

Термодинамик функцияларнинг ҳосилаларини ҳисоблаш

Функция- нинг ўсиши	$z = \text{const}$			
	p	T	V	S
(∂p)	-	-1	$-\alpha V$	$-\frac{C_p}{T}$
(∂T)	1	-	$-\beta V$	$-\alpha V$
(∂V)	αV	βV	-	$C_v \beta \cdot \frac{V}{T}$
(∂S)	$\frac{C_p}{T}$	αV	$-C_v \beta \cdot \frac{V}{T}$	-
(∂q)	C_p	$\alpha T V$	$-C_v \beta V$	0
(∂W)	$\alpha p V$	$\beta p V$	0	$C_v \beta \cdot \frac{pV}{T}$
(∂U)	$C_p - \alpha p V$	$(\alpha T - \beta p)V$	$-C_v \beta V$	$-C_v \beta \cdot \frac{pV}{T}$
(∂H)	C_p	$(\alpha T - 1)V$	$-(C_v \beta + \alpha)V$	$-C_p \cdot \frac{V}{T}$
(∂F)	$-(S + \alpha p V)$	$-\beta p V$	$\beta S V$	$(\alpha T S - C_v \beta p) \frac{V}{T}$
(∂G)	-S	-V	$(\beta S - \alpha V)V$	$(\alpha T S - C_p) \frac{V}{T}$
(∂p)	$\alpha p V - C_p$	$-C_p$	$S + \alpha p V$	S
(∂T)	$(\beta p - \alpha T)V$	$(1 - \alpha T)V$	$\beta p V$	V
(∂V)	$C_v \beta V$	$(C_v \beta + \alpha V)V$	$-\beta S V$	$(\alpha V - \beta S)V$
(∂S)	$C_v \beta \cdot \frac{pV}{T}$	$C_p \frac{V}{T}$	$(C_v \beta p - \alpha T S) \frac{V}{T}$	$(C_p - \alpha T S) \frac{V}{T}$
(∂q)	$C_v \beta p V$	$C_p V$	$(C_v \beta p - \alpha T S)V$	$(C_p - \alpha T S)V$
(∂W)	$C_v \beta p V$	$(C_v \beta - \alpha V)p V$	$-\beta S p V$	$(\alpha V - \beta S)p V$
(∂U)	-	$(C_p - \alpha p V) \cdot V - C_v \beta p V$	$(\beta S p - \alpha T S + C_v \beta p V)$	$V(C_p - \alpha p V) - (\alpha T V - \beta p V)S$
(∂H)	$C_v \beta p V - (C_p - \alpha p V)V$	-	$(S + \alpha p V)(V - \alpha T V) + C_v \beta p V$	$(C_p + S - \alpha T S)V$
(∂F)	$-(C_v \beta p + \alpha T S - \beta S p)V$	$(S + \alpha p V) \cdot (\alpha T V - V) - C_v \beta p V$	-	$S V (\beta p - 1) - \alpha p V^2$
(∂G)	$V(\alpha p V - C_p) + (\alpha T V - \beta p V)S$	$(\alpha T S - C_p - S)V$	$S V (1 - \beta p) + \alpha p V^2$	-

I. 23. Кимёвий потенциал

Юқорида келтирилган термодинамик потенциалларнинг ифодалари фақат кимёвий жихатдан индивидуал моддаларга (масса доимий бўлганда ҳолати p , V ва T асосий термодинамик параметрларнинг қиймати билан белгиланувчи) ёки таркиби доимий бўлган аралашмаларгагина қўлланилиши мумкин. Кимёвий жараёнлар давомида системадаги компонентларнинг моллар сони ўзгаради. Масалан, гомоген кимёвий реакциянинг боришида бошланғич моддаларнинг миқдори камаяди, реакция маҳсулотларининг миқдори эса ортади. Фазавий ўтишларда компонент бир фазадан иккинчига ўтади ва биринчи фазада ушбу компонентнинг миқдори камаяди, иккинчи фазада эса ортади. Шундай қилиб, системадаги ёки фазадаги $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$ компонентларнинг миқдорлари ўзгарувчан бўлиши мумкин. Шунинг учун бундай ҳолларда юқорида кўриб чиқилган термодинамик потенциаллар қуйидагича кўринишни олади:

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

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

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

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

бу ерда n_i — i -компонентнинг моллари миқдори.

Юқорида таъкидлаганимиздек, кимёвий реакциянинг бориши, система таркибининг ҳар қандай ўзгариши каби, алоҳида компонентлар массаларининг қайта тақсимланиши билан боғлиқ. Умумий ҳолда бундай тақсимланиш энергиянинг ўзгариши билан кузатилади. Шунинг учун бундай ҳолда ички энергиянинг ўзгариши, яъни (I.244) тенгламадаги термодинамик функциянинг тўлиқ дифференциали хусусий ҳосилалар орқали қуйидагича ифодаланади:

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

ёки

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

бу ерда биринчи ва иккинчи қўшилувчилар барча компонентлар грамм-молекулаларининг ўзгармас миқдориди, $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V, S}$ хосила эса V, S , ва i -компонентдан ташқари барча компонентлар молларининг доимий миқдориди олинади. Ушбу катталиқ системанинг чексиз катта миқдорига V, S ва i -компонентдан ташқари барча компонентларнинг миқдори доимий бўлганда системага 1 моль i -компонентдан қўшилганда унинг ички энергиясининг ўзгаришига мос келади. (1.249) тенгламадаги ички энергиядан координаталар бўйича (бошқа координаталарнинг доимийлигида) олинган барча хусусий ҳосилалар умумлашган куч физикавий маъносига эгадир. Шунинг учун ички энергиянинг i -компонентнинг моллар сони бўйича бошқа координатларнинг доимийлигидаги хусусий ҳосиласини Гиббс кимёвий потенциал деб атади:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V, S, n_1, n_2, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, \dots, n_r} \quad (1.250)$$

Кимёвий потенциал модда ташилиши ҳодисаларида умумлашган кучдир. Бундай ташиб ўтиш фазавий ўтишлар ва кимёвий реакцияларда содир бўлади. Шу муносабат билан (1.249) тенглама куйидаги кўринишни олади:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} dS + \sum_1^r \mu_i dn_i \quad (1.251)$$

(1.245)–(1.247) тенгламалардаги термодинамик функцияларнинг тўлиқ дифференциалларини хусусий ҳосилалар орқали ифодалаб, кимёвий потенциални (1.250) кўринишда белгиласак, энтальпия, Гельмгольц ва Гиббс энергияларининг тўлиқ дифференциаллари учун куйидагиларни оламиз:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S, n_i} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p, n_i} dS + \sum_1^r \mu_i dn_i \quad (1.252)$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, n_i} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, n_i} dT + \sum_1^r \mu_i dn_i \quad (1.253)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_i} dT + \sum_1^r \mu_i dn_i \quad (1.254)$$

$dU - TdS - pdV$ эканлигини ҳисобга олсак, системада ёки фазада компонентларнинг миқдори ўзгарувчан бўлганда

$$dU = TdS - pdV + \sum_1^i \mu_i dn_i \quad (I.255)$$

Компонентларнинг миқдори ўзгарувчан бўлган системалар учун бошқа термодинамик потенциаллар ҳам худди шундай кўри-нишни олади:

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

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

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

(I.255) - (I.258) тенгламалардан

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

тенгламалар келиб чиқади. Кимёвий термодинамикада асосан охирги ифодадан кўпроқ фойдаланилади, чунки амалда p ва T доимий бўлган жараёнлар кўпроқ учратилади, яъни

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

(I.260) тенгламада ҳам худди (I.250) каби μ_i i -компонентнинг кимёвий потенциалидир.

Кимёвий потенциал жуда ҳам муҳим термодинамик функция бўлиб, турли термодинамик системалардаги мувозанатни ўрганиш учун киритилган. (I.260) ифодадан i -компонентнинг кимёвий потенциали p , T ва бошқа компонентларнинг массаси доимий бўлганда, Гиббс энергиясининг i -компонентнинг массаси бўйича хусусий ҳосиласи эканлиги келиб чиқади. Бошқача айтганда, i -компонентнинг кимёвий потенциали деб, катта ҳажмдаги системага ўзгармас босим ва ҳароратда ушбу компонентнинг 1 моли қўшилганда Гиббс энергиясининг ўзгаришига айтилади. “Катта ҳажмдаги” система тушунчаси компонентнинг бир моли қўшилганда системанинг таркиби деярли ўзгармаслигини билдиради. Тоза модданинг

кимёвий потенциали ушбу модда бир молининг Гиббс энергиясига тенг:

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

чунки модданинг миқдори бир мольга ўзгарганда Гиббс энергияси ҳам бир моль модданинг Гиббс энергиясига тенг миқдорда ўзгаради.

Маълумки, кимёвий системаларда ўзгармас p ва T да ўз-ўзидан борувчи жараёнлар доимо Гиббс энергиясининг камайиши томонига йўналган. Демак, Гиббс энергияси худди электр потенциали каби (электр оқими катта потенциалдан кичикка қараб йўналган) рольни ўйнайди. Шунинг учун μ_i ни кимёвий потенциал деб аталган.

Босим ва ҳарорат ўзгармас бўлганда, (I.254) тенгламадаги биринчи ва иккинчи қўшилувчилар нолга айланади, чунки $dp=0$ ва $dT=0$. Бу ҳолда (I.254) ва (I.260) тенгламалардан:

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

Гиббс энергияси жараённинг ўз-ўзидан бориши ва мувозанатнинг мезони

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

бўлгани учун, кимёвий потенциал ҳам мувозанатнинг ва жараён йўналишининг мезони бўла олади:

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

Мувозанатдаги система учун $dG=0$ эканлигини ҳисобга олсак, (I.262) дан:

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

(I.265) тенглама компонентларнинг миқдори ўзгарувчан бўлган системалар учун ўзгармас p ва T ларда система компонентларининг кимёвий потенциаллари орқали ифодаланган мувозанатнинг умумий шартидир.

Шуни таъкидлаш лозимки, μ билан G орасидаги муносабат алоҳида аҳамиятга эгадир. Факатгина (I.262) тенгламани, системанинг таркиби ўзгармас нисбатда деб, $T=const$ ва $p=const$ да интеграллаш мумкин:

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

Ҳеч бир бошқа функция учун компонентларнинг миқдори бўйича бундай интеграллашни амалга ошириш мумкин эмас, чунки бунда системанинг ҳеч бўлмаса битта координатасини доимий қилиб ушлаб туриш керак, чексиз кичик системадан чегаравий системага ўтишда бунинг имконияти йўқ: барча компонентларнинг миқдорини ошира бориб, ички энергия учун $S=const$ ва $V=const$ ни, Гельмгольц энергияси учун ҳажмнинг чексиз кичик $V=const$ қийматини сақлаб бўлмайди. Аммо умумий муносабатлардан фойдаланиб ҳисоблаш мумкин.

Босим ва ҳарорат ўзгармас бўлганда, μ_i нинг қиймати системанинг массаси ортиб бориши билан доимий бўлиб қолади, яъни кимёвий потенциал фақат системанинг таркибига боғлиқ бўлиб, компонентларнинг абсолют массаларига боғлиқ эмас.

Демак, кимёвий потенциал кимёвий энергиянинг интенсивлик факторидир, унинг қиймати кимёвий жараёнларнинг йўналишини кўрсатади. Мувозанат шароитида системага кирувчи ҳар бир модданинг кимёвий потенциаллари системанинг барча қисмларида, яъни барча фазаларида бир хил бўлиши керак.

1. 24. Газларнинг кимёвий потенциали. Учувчанлик

Бир компонентли система учун Гиббс энергиясининг G моляр қиймати кимёвий потенциалдир (1.261). Шу сабабли, кимёвий потенциални ҳисоблаш 1 моль газнинг энтальпияси ва энтропиясини аниқлашга келиб тақалади. 1 моль идеал газ учун $pV=RT$ тенгламадан:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{P}{T} = \frac{R}{V} \quad \text{ва} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{V}{T} = \frac{R}{P} \quad (1.267)$$

Ушбу муносабатлардан фойдаланиб, 1 моль идеал газ учун U , S , F , G термодинамик функцияларни ёзамиз.

Идеал газнинг энергияси ҳажмдан, энтальпияси эса босимдан боғлиқ эмас:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right) - p = 0 \quad (1.268)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0 \quad (1.269)$$

C_v иссиқлик сифими ҳажмдан, C_p эса босимдан боғлиқ эмас:

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

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

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

Агар C_V доимий катталик бўлса, идеал газнинг энергияси, энтальпияси ва моляр энтропиясини топиш осон

$$U = U_0 + \int_0^T C_V dT = U_0 + C_V T \quad (1.273)$$

$$U = U_0 + C_V T + RT = U_0 + C_p T \quad (1.274)$$

$$S(T, p) = S_0 + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT - \int_0^p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) dp = S_0 + C_p \ln T - R \ln p \quad (1.275)$$

$$S(T, V) = S_0 + C_V \ln T + R \ln V \quad (1.276)$$

Идеал газ учун $S(T, p)$ ва $S(T, V)$ функцияларнинг кизиқарли томони шундаки, уларнинг ҳар бири мустақил функцияларнинг ййгиндидан ташкил топган:

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

Реал газлар учун умумий ҳолда бундай эмас.

Идеал газнинг кимёвий потенциали

$$\begin{aligned} \mu &= G = H - TS = (U_0 + C_p T) - T(S_0 + C_p \ln T - R \ln p) = \\ &= U_0 + C_p T - TS_0 - TC_p \ln T + RT \ln p \equiv \mu_0(T) + RT \ln p \end{aligned} \quad (1.278)$$

бу ерда: $\mu_0(T)$ — ҳароратнинг функцияси, G, U, S ва C_p лар моляр катталиклар. Келгуси мулоҳазалар учун жуда ҳам муҳим бўлган алоҳида хусусият шундан иборатки, идеал газ кимёвий потенциалнинг босим ёки ҳажмдан боғлиқлиги μ нинг факатгина энтропия қисмидан боғлиқлигидадир:

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

Статистик термодинамика идеал газ учун абсолют энтропияни ҳисоблаш имкониятини беради. Бунда $S(0) \neq 0$, чунки Нернст теоремаси ва Планк постулати факат кристалл жисмларгагина тегишлидир:

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

$\mu^0(T, p_0)$ катталикнинг қиймати босимнинг ўлчов бирлигини танлашга боғлиқ, μ нинг қиймати эса боғлиқ эмас. Босимнинг ўлчов бирлиги атмосфера бўлганда, (I. 278) тенглама кенг қўлланилар эди, ушбу тенглама $p_0 = 1 \text{ атм}$ да (I. 280) тенглама билан мос келади. Босимнинг ўлчов бирлиги сифатида Паскалдан фойдаланилганлиги сабабли, (I. 280) тенглама бир вақтнинг ўзига стандарт ҳолатни танлашда аввалги шартни сақлаб қолиш ва босим бирлиги учун хоҳлаган стандартни қўллаш имкониятини бергани учун афзалроқдир. Идеал газ муаммоларини сифат жиҳатдан муҳокама қилганда, (I.278) тенгламадан фойдаланиш осонроқдир.

Газларнинг хоҳлаган мувозанат хоссаларини кимёвий потенциал орқали ифодалаш мумкин. Агар кимёвий потенциалнинг босим ва ҳароратга боғлиқлиги маълум бўлса, тоза газлар ва улар аралашмаларининг мувозанат хоссаларини ҳолат параметрлари орқали ифодалаш мумкин. Агар жараён ўзгармас ҳароратда олиб борилса,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \text{ тенгламадан}$$

$$dG = V dp \quad (I.281)$$

ва бир моль модда учун $G_i = \mu_i$ эканлигини ҳисобга олсак, (I.281) тенгламадан хоҳлаган агрегат ҳолатдаги модда учун адолатли бўлган муносабатни оламыз:

$$d\mu = V dp; \quad \mu = C + \int V dp \quad (I.282)$$

бу ерда: V – 1 моль тоза модданинг ҳажми; C – интеграллаш доимийси, у модданинг табиатига боғлиқ эмас, аммо ҳароратга боғлиқ. $p = \text{const}$ да $\int V dp = 0$ бўлгани учун $\mu = C$ бўлади. Лекин μ ҳароратга боғлиқ, демак C ҳам ҳароратга боғлиқ бўлади. (I.282) тенгламани ечиш учун ўзгармас ҳароратда ҳажм билан босим ўртасидаги боғлиқликни билиш керак.

Бир моль идеал газ учун Клапейрон-Менделеев тенгламасидан V нинг қийматини (I.282) тенгламага қўйсак, идеал газ учун кимёвий потенциал ифодасини оламыз: $d\mu = RT \ln p$ (I.283)

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

бу ерда μ^* – интеграллаш доимийси. Жадвалларда барча стандарт термодинамик катталиклар $T^{\circ}=298\text{ K}$ ва $p^{\circ}=1\text{ атм}$ да ҳисобланган. $p^{\circ}=1\text{ атм}$ ни (I.283) га қўйсақ $\mu^{\circ}=\mu^*$, яъни ушбу ўлчов бирлигида μ^* стандарт кимёвий потенциалдир.

СИ системасида $p^{\circ}=0,1013\text{ МПа}$ ва

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

$$(1.284) \text{ дан (I.285) ни айриб, } \mu-\mu^{\circ}=RT\ln\frac{p}{p^{\circ}} \quad (\text{I.286})$$

$$\text{ни оламиз. Унда } \bar{p}=\frac{p}{p^{\circ}} \text{ белгилашни киритсак, } \mu=\mu^{\circ}-RT\ln\bar{p} \quad (\text{I.287})$$

ифодаси келиб чиқади, бу ерда: μ° $p^{\circ}=0,1013\text{ МПа}$ бўлгандаги стандарт кимёвий потенциал, \bar{p} – нисбий босим (ўлчов бирлиги йўк). Агар босим атмосфераларда ифодаланса, унда $p^{\circ}=1\text{ атм}$ ва $\bar{p}=p$ (атм), яъни нисбий босим газнинг атмосфера бирлигидаги ҳақиқий босимига тенг бўлади. i -газнинг парциал босими $p_{i,1}$ дан $p_{i,2}$ гача ўзгармас ҳароратда ўзгарса, (I.284) ва (I.287) тенгламалардан

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

бу ерда: $\bar{p}=p/p_i^{\circ}$ – i -газнинг нисбий парциал босими. $p_i^{\circ}=0,1013\text{ МПа}$ i -газнинг стандарт босими; p_i – i -газнинг парциал босими (стандарт парциал босим ўлчовларида).

Идеал газлар аралашмаларининг умумий босими алоҳида газлар парциал босимларининг йиғиндисидан ташкил топади, яъни p босимдаги газлар аралашмасининг умумий ҳажми ушбу босимдаги алоҳида газлар ҳажмларининг йиғиндисига тенг. Клапейрон-Менделеев тенгламаси алоҳида идеал газ учун ҳам, идеал газлар аралашмаси учун ҳам тааллуқлидир. Аралашмадаги i -идеал газ ўзини тоза i -идеал газ каби тутади, десак бўлади, шу сабабли тенгламаларда умумий босим ўрнига парциал босимларни қўйиш мумкин.

Кўриб чиқилган термодинамик муносабатлар идеал газлар учунгина соддадир, реал системаларда улар ўзининг аниқлигини йўқотади. Шунинг учун реал системаларнинг термодинамикасини тузиш муҳим бўлиб, бунинг учун эса реал системаларнинг ҳолат тенгламаларини келтириб чиқариш керак. Аммо энг содда система

бўлган реал газ учун ҳам ҳозиргача ҳолат тенгламасининг аниқ кўринишини олишга муваффақ бўлинмади. Ҳолат тенгламасини келтириб чиқариш учун молекулалараро таъсир кучларини юқори аниқликда ҳисоблаш керак, ҳозирча бунинг имконияти йўқ. Шунинг учун реал системалар термодинамикасини тузишни бошқача ҳал қилишга тўғри келади.

Ван-дер-Ваальс газининг Гиббс энергиясини аниқлаш жуда ҳам катта ҳисоб-китобларни талаб қилади. Гельмгольц энергиясининг моляр қийматини F/n ҳисоблаш эса анча содда. Кўп вақт давомида Гельмгольц энергиясининг моляр қийматини кимёвий потенциал билан айний, деб ҳисобланган. 1 моль Ван-дер-Ваальс

$$\text{гази учун} \quad p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (I.289)$$

$$\text{Бундан} \quad \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b} \quad \text{ёки} \quad T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right) - p = \frac{a}{V^2} \quad (I.290)$$

Ван-дер-Ваальс газининг энергияси ҳажмга боғлиқ:

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

$$U(V) = \text{const} - \frac{2a}{V} \quad (I.291)$$

Реал газнинг C_V иссиқлик сифими ҳажмга боғлиқ эмас, аммо C_p босимга боғлиқ:

$$\frac{\partial C_V}{\partial V} = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right) = 0; \quad (I.292)$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right) \neq 0. \quad (I.293)$$

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{1 - (2a/RTV^3)(V-b)^2} \quad (I.294)$$

C_V ни қиймати доимий деб фараз қилиб Ван-дер-Ваальс газининг энергияси учун

$$U = U_0 + C_V T - \frac{2a}{V} \quad (I.295)$$

энтропияси учун

$$S(V, S) = S_0 + C_V \ln T + R \ln(V-b) \quad (I.296)$$

ифодаларни оламиз. Ван-дер-Ваальс газининг Гельмгольц энергиясининг моляр қиймати (кимёвий потенциалнинг қиймати)

$$F = U_0 - TS_0 + C_V T + TC_V \ln T - \frac{2a}{V} - RT \ln(V-b) = f_0(T) - RT \ln(V-b) e^{-2a/VRT} \quad (I.297)$$

Барча реал газлар каби Ван-дер-Ваальс гази учун кимёвий потенциалнинг босимга боғлиқлиги иккала ташкил этувчилар, яъни энтропия ва энтальпияларнинг ўзгаришига боғлиқ.

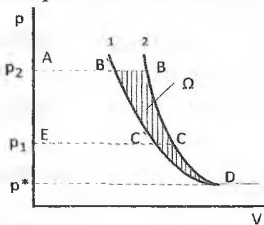
Ҳолат тенгламасининг кўриниши мураккаблашиб боргани сари газларнинг кимёвий потенциали учун аналитик ифодалар борган сари мураккабланиши ва ҳисоб-китобларни деярли амалга ошириб бўлмай қолади. Йигирма йилдан кўпроқ давом этган бундай муваффақиятсизликлардан сўнг, 1901 йил америкалик физик-кимёгар Г.Н.Льюис ушбу ҳолатдан чиқиш йўлини топди. У кимёвий потенциалнинг босимга боғлиқлигини аналитик эмас, балки график ёрдамида аниқлашни таклиф этди. Бу μ нинг кимёда қўлланилишини жуда олға сурди. Бундай ҳисоблар учун ушбу T ҳароратда $p(V)$ боғлиқлик изотермасини тажрибада аниқлаш кифоядир.

Максвеллнинг муносабатига биноан, $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,p} = \bar{v}$ (I.298)

деб ёзиш мумкин. $T = \text{const}$ да $d\mu = \bar{v} dp$. Тоza компонент учун $\bar{v} = V/n$ —

моляр ҳажм,
$$\Delta \mu = \int_{p_1}^{p_2} \bar{v} dp$$
 (I.299)

нинг қиймати μ нинг босимга боғлиқлигини аниқловчи расмда келтирилган Ω юза билан ифодаланади.



I.4-расм. Учувчанликни аниқлаш: 1—идеал газнинг изотермаси; 2—реал газнинг изотермаси.

Льюис бўйича ҳисоблаш усули янги функция — учувчанлик f (фугитивлик) ва учувчанлик коэффициенти γ ни киритиш билан боғлиқ. Бу тушунчаларнинг киритилиши $\Delta \mu$ ни график усулда баҳолашни μ кимёвий потенциалнинг аналитик ифодаси билан боғлаш учун зарур бўлиб қолган. Янги функцияларни киритишда тоza идеал газнинг кимёвий потенциалини ҳисоблашда қўлланилган ифодалардан фойдаланилади,

фақат бунда босим ўрнига f учувчанлик киритилади.

$$G = G(T) + RT \ln f \quad \text{ёки} \quad \mu = \mu^0(T) + RT \ln f \quad (I.300)$$

бу ерда: μ^0 – реал газнинг стандарт кимёвий потенциали; f – учувчанлик. Шундай қилиб, учувчанлик идеал газнинг кимёвий потенциали ифодасига босим ўрнига киритилиб, реал газнинг кимёвий потенциали қийматини оладиган катталиқ экан. Фугитивликнинг бирлиги босимники кабидир. Фугитивликнинг реал газнинг босимига нисбати газнинг фугитивлик коэффициенти ёки учувчанлик коэффициенти дейилади:

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

Фугитивлик коэффициенти ўлчов бирлиги бўлмаган катталиқдир. “Коэффициент” номи γ учун шартли, аслида γ ҳарорат ва босимдан боғлиқ бўлган функциядир. $p \rightarrow 0$ да $\gamma \rightarrow 1$, чунки бу ҳолда барча газлар ўзини идеал газ каби тутади. Реал системадан идеалга осонгина ўтиш мумкинлиги Льюис усулининг муҳим афзалликларидан биридир. Демак Льюис усули маъно жиҳатидан математик услуб бўлиб, унда газнинг p ва T ҳолат параметрлари билан изобар потенциал (кимёвий потенциал) орасида янги оралиқ f функция киритилади.

(1.300) айнийликдан изотермик жараён учун

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

Шундай қилиб, реал газлар иштирокидаги жараёнларда ΔG ёки $\Delta \mu$ ни ҳисоблаш қийинчиликлари реал газ учувчанлигининг босим ва ҳароратга боғлиқлигини излаб топишга ўтиб кетади. Бунда идеал газлар учун G (ёки μ) катталигига келтириб чиқарилган ва ундан келиб чиқадиган барча тенгламалар ташки кўринишини саклаб қолади, фақат уларда босимлар ўрнига учувчанликлар киради. (1.302) тенглама ва (1.301) шарт газнинг учувчанлигини ҳисоблашга асос бўлиб хизмат қилади.

(1.300) тенгламани $T = \text{const}$ да босим бўйича дифференциалласак:

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

ёки $\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$ эканлигини ҳисобга олсак:

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

(1.304) ни 1- ва 2- ҳолатлар чегараларида интегралласак,

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

Юқорида айтганимиздек, (1.305) тенглама ёрдамида учув-чапликни турли усулларда ҳисоблаш мумкин. Масалан, интеграл остидаги ифодага ҳолат тенгламаси (масалан, Ван-дер-Ваальс) бўйича босимнинг функцияси сифатида ифодаланган моляр ҳажми қўйиш мумкин. Энг аниқ усул эса, (1.305) тенглама интеграллини график ёрдамида аниқлашдан иборатдир.

“Кимёвий термодинамика” бобини ўзлаштирилганлик даражасини текшириш учун саволлар

1. Кимёвий термодинамиканинг асосий вазифалари нимадан иборат?
2. Термодинамиканинг қўлланилиш чегаралари қандай ?
3. Термодинамикада қандай математик аппарат қўлланилади ?
4. Иссиқлик билан ҳарорат тушунчалари орасида қандай фарқ бор ?
5. Ички энергия деганда нимани тушунасиз ?
6. Термодинамиканинг нолинчи қонунини тушунтиринг.
7. Термодинамиканинг биринчи қонуни нимани ўргатади? Унинг қандай таърифлари бор?
8. Система ҳолатининг чексиз кичик ўзгаришлари ва охириги ўзгариши учун термодинамика 1-қонунининг ифодаларини келтиринг.
9. Маълум ҳароратлар оралиғида реакция давомида иссиқлик сифимининг ўзгариши нолдан кичик. Ушбу оралиқда ҳарорат ортиши билан реакциянинг иссиқлик эффекти қандай ўзгаради? Жавобингизни формулалар билан изоҳланг.
10. Бир атомли ва икки атомли газлар адиабатик кенгаймоқда. Ушбу газлардан қайси бири учун кенгайиш иши каттароқ бўлади? (моляр сони бир хил; ҳарорат бир хил катталikka камайган).

Жавобни изохланг. Агар бир хил моллар сонидаги моддаларни 296K дан 300K гача ўзгармас босимда қиздирсак, газсимои моддалар – метан ёки ацетиленлардан қайси бирининг энтальпияси кўпроқ ошади?

11. Изоляцияланган системада водороднинг ёниш реакцияси натижасида суяқ сув ҳосил бўлсин. Системанинг ички энергияси ва энтальпияси қандай ўзгаради?

12. Агар 2 моль гелийни 1 м^3 ҳажмли ёпиқ идишда 1^0 га қиздирсак, ушбу жараённинг иши нимага тенг бўлади?

13. Термодинамиканинг 1-қонунига биноан иссиқлик жараёнининг функцияси. Гесс қонуни эса кимёвий реакциянинг иссиқлик эффекти жараённинг йўлига боғлиқ эмас, дейди. Ушбу қарама-каршилиқни тушунтиринг.

14. Берилган термодинамик системанинг энтальпияси ва ички энергияси қандай муносабатда эканлигини кўрсатувчи формулани ёзинг. Кимёвий реакция учун бу муносабат қандай бўлади?

15. Индивидуал модданинг ички энергияси ёки энтальпияси ҳароратдан қандай боғланган? Ушбу боғланишларнинг математик ифодасини ёзинг.

16. Идеал газ учун C_p ва C_v орасидаги боғланиш қандай?

17. Ҳолат тенгламалари деганда нимани тушунасиз?

18. Термик коэффициентларнинг маъноси нима?

19. Калорик коэффициентлар нимани тушунтиради?

20. Термик ва калорик коэффициентлар орасида қандай боғлиқлик бор?

21. Термодинамик системанинг энергетик баланси деганда нимани тушунасиз?

22. Идеал газ қайси жараёнларда максимал иш бажаради? Жараённинг иссиқлиги ва ички энергияси қандай ўзгаради?

23. Пуассон тенгламаларининг маъносини тушунтиринг.

24. Иссиқлик сиғими тушунчаси нима? У ҳароратга қандай боғланган?

25. Энтальпия тушунчаси нима? Иссиқлик билан энтальпия орасида қандай боғлиқлик мавжуд?

26. Гесс ва Кирхгофф қонувлари. Гесс қонунидан қандай ҳулосалар келиб чиқади ?

27. Каратеодори принципи нимадан иборат?

28. Карно циклини тушунтиринг. Фойдали иш коэффициенти.

29. Термодинамиканинг иккинчи қонуни ва унинг таърифлари.

30. Энтропия тушунчаси.

31. Қайтмас жараён энтропиясининг ўзгариши билан иссиқлик орасидаги математик муносабатни ёзинг.

32. Ўз-ўзидан боровчи жараёнларда: ички энергия ва ҳажм ўзгармас бўлганда, энтропия қандай ўзгаради? Босим ва ҳарорат ўзгармас бўлганда, Гиббс энергияси қандай ўзгаради?

33. Битта модданинг учта агрегат ҳолатлардаги моляр энтропиялари қандай муносабатда бўлади: газ, суюқ, қаттиқ. Қайси бири катта?

34. Берилган термодинамик системанинг Гиббс энергияси билан Гельмгольц энергияси орасида қандай муносабат бор? Унинг математик ифодасини ёзинг.

35. Қандай ҳолларда термодинамик функциялар термодинамик потенциалларнинг хоссаларига эга бўлади? Ўзгармас босим ва ҳароратда кимёвий реакциянинг максимал фойдали иши нима ҳисобига бажарилади?

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

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

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

39. Модда қайтар кристалланаётганда изоляцияланган системанинг энтропияси қандай ўзгаради?

40. Мувозанатдаги система 3 қисмдан иборат бўлиб, ҳар бири маълум энтропияга эга: S_1 , S_2 , S_3 . Системанинг умумий энтропиясини қандай ифодалаш мумкин?

41. Ҳарорат ва босим ўзгармас бўлганда системанинг мувозанатга интилиши ΔG нинг қиймати ва ишораси билан белгиланади. Шу билан бирга жараёнлар экзотермик ва эндотермик бўлиши мумкин, энтропия эса ортиши ёки камайиши мумкин. Шу нуқтаи назардан, ўз-ўзидан боровчи жараённинг тўлиқлигига (ўзгармас T ва p да) нима ёрдам беради?

42. Тўғри тузилган кристаллнинг энтропияси ҳарорат абсолют nolга яқинлашганда қандай қийматга интилади?

43. Реакция ёпиқ автоклавда ўзгармас ҳароратда бораётган бўлса, реакция йўналишининг мезони сифатида қандай термодинамик потенциални танлаш керак? Жараённинг ўз-ўзидан боришининг шарти қандай бўлади (ушбу потенциал орқали ифодаланганда)?

44. 1 моль суюқлик T ҳароратда мувозанат ҳолатида бугланса ва ҳосил бўлган буг идеал газ қонунларига бўйсунса, Гиббс ва Гельмгольц энергияларининг ўзгариши нимага тенг бўлади?

45. $273K$ даги суюқ бензолнинг ушбу ҳароратда қаттиқ ҳолатга ўтиш жараёни учун ΔG нинг қиймати қандай ишорага эга бўлади? Бензолнинг суюқланиш ҳарорати $278,5K$ га тенг. $273K$ да бензолнинг қандай ҳолати барқарорроқ бўлади?

46. Суюқлик маълум ҳарорат ва босимда бугга айланади. Ушбу жараён учун ΔG ва ΔF орасидаги муносабат қандай?

47. Термик мувозанат ҳақидаги қонунни изоҳланг.

48. Термодинамика биринчи қонунининг дифференциал ва интеграл кўринишларини ёзинг.

49. Иссиқлик теоремасини тушунтиринг.

50. Адиабатик деб, қандай жараёнга айтилади?

51. Характеристик функциялар деб қандай функцияларга айтилади?

52. Эркин энергиянинг маъносини тушунтиринг.

53. Боғланган деб қандай энергияга айтилади?

54. Изобар-изотерм потенциалнинг маъноси қандай?
55. Гиббс-Гельмгольд энергиясининг маъносини тушунтиринг.
56. Термодинамиканинг учинчи қонуни нима ҳақда?
57. Планк постулатини тушунтиринг.
58. Термодинамик потенциаллар деб, нимага айтилади?
59. Термодинамика иккинчи қонунининг статистик табиатини тушунтиринг.
60. Интенсив ва экстенсив параметрлар қандай параметрлар?
61. Қайтар ва қайтмас жараёнлар учун термодинамиканинг иккинчи қонунини ёзинг.
62. Термодинамика биринчи ва иккинчи қонунларининг умумий ифодасини ёзинг.
63. Жоуль қонунини тушунтиринг.
64. Кимёвий потенциал деганда нимани тушунасиз?
65. Термодинамик система нима?
66. Буғ ва газ ҳолатлари орасида қандай фарқ бор? Критик ҳарорат нима?
67. Модданинг энтропияси қачон нолга тенг бўлади?
68. Термодинамиканинг биринчи қонунини калорик коэффициентлар орқали ифодаланг.
69. Иссиқлик, ҳарорат, босим тушунчалари ҳақида сўзлаб беринг.
70. Термодинамик ҳарорат, ҳарорат шкаллари. Термометрлар.
71. Термодинамика биринчи қонунининг камчиликлари нимадан иборат?
72. Гиббс энергияси. Гельмгольд энергияси.
73. Термодинамик системалар ва уларнинг хиллари.
74. Ички энергия билан иссиқлик сиғими орасида қандай боғлиқлик бор?
75. Реакция иссиқлик эффектининг ички энергия ёки энтальпия билан боғлиқлиги.
76. Идеал газ ҳолат тенгламасининг дифференциал кўриниши қандай?
77. Моддаларнинг стандарт ҳосил бўлиш иссиқлиги тушунчасини ёритинг.

II БОБ. КИМЁВИЙ МУВОЗАНАТ

II.1. Кимёвий мувозанат белгилари, шартлари ва қонунлари

Ҳар қандай жараён системани шундай ҳолатга олиб келадикки, бунда шароитлар ўзгартирилмаса, системада ҳеч қандай кўзга кўринарли ўзгаришлар содир бўлмайди. Қайтар реакцияларда қарама-қарши икки жараённинг тезлиги бараварлашганда реакциявий аралашманинг таркиби узок вақт ўзгармай қоладиган барқарор ҳолат кимёвий мувозанат ҳолати дейилади. Қайтмас реакциянинг шароитини ўзгартириб, уни қайтар реакцияга айлантириш мумкин. Демак қайтар ва қайтмас реакциялар орасида принципиал фарқ йўқ. Барча реакцияларни кимёвий мувозанат ҳолатига келадиган қайтар жараёнлар, деб қабул қилсак, бундай системаларга қайтар жараёнлар термодинамикасини қўллай оламиз. Кимёвий реакцияларга термодинамикани тадбиқ қилиш реакциянинг механизми ҳақида ҳеч қандай маълумот бермайди, балки системанинг дастлабки ва охириги ҳолатлари ҳақида ва реакцияга киришувчи моддаларнинг кимёвий мувозанат ҳолатидаги миқдорлари ҳақида маълумотга эга бўламиз. Реакция борадиган муҳитнинг бир жинсли ёки кўп жинсли бўлишига қараб кимёвий мувозанатлар гомоген ёки гетероген мувозанатлар, деб аталади. Газларда ва чин эритмаларда бўладиган мувозанатлар гомоген мувозанатлардир. Гетероген мувозанат бир неча фазадан иборат системадаги реакция натижасида қарор топади.

Шундай қилиб, мувозанат статик ҳолат эмас, балки кўзга кўринарли ўзгаришлар кузатилмайдиган динамик ҳолатдир. Математик нуқтаи назардан, мувозанат шартини $V_1=V_2$ кўринишида ёзиш мумкин, бу ерда V_1 ва V_2 –қарама-қарши йўналган жараёнларнинг тезликлари. Бу эса бизга ўрганилаётган системаларда бораётган жараёнларнинг тезликлари ҳақидаги маълумотларга, яъни кинетика қонунларига асосланиб мувозанат қонунларини ўрнатиш имкониятини беради. Аммиакнинг синтези мисолида бунни кўриб чиқамиз.

Агар азот билан водородни аралаштириб, маълум ташқи шароитларни яратсак, қуйидаги жараён кетади: $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ (II.1)

Реакция маҳсулоти ҳосил бўлиши билан аралашмада тесқари жараён ҳам пайдо бўлади: $2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$ (II.2)

Аммиакнинг миқдори ортиши билан (II.2) реакциянинг тезлиги ортиб боради. Нихоят, аммиакнинг маълум (мувозанат) концентрациясида унинг ҳосил бўлиш ва парчаланиш реакциялари тенглашади ва кимёвий мувозанат ҳолатига эришилади.

Агар ташқи шароитлар ўзгартирилмаса, системада кўзга кўринарли ўзгаришлар кузатилмайди. Бунда реакция охиригача бормайди ва мувозанат ҳолатидаги аралашма NH_3 , N_2 ва H_2 ларни тутади. Бундай охиригача бормайдиган ва системани кимёвий мувозанат ҳолатига келтирадиган реакциялар қайтар дейилади:



Шуни яна бир бор таъкидлаймизки, назарий нуқтаи назардан барча реакциялар қайтардир. “Қайтмас” кимёвий реакцияларни эса, мувозанат чандан ўнга кучли силжиган жараён деб қараш лозим. Кимёвий реакциянинг қайтарлиги билан жараённинг термодинамик қайтарлигини чалкаштириш керак эмас:

— кимёвий реакциянинг қайтарлиги ҳақида сўз юритилганда, реакция фақат тўғри ва тескари йўналишларда бориши мумкинлиги тушинилади;

— термодинамик мувозанат эса, жараён бораётган системанинг чексиз мувозанат ҳолатларидан ўтиши кераклигини билдиради.

Шундай қилиб, қайтар кимёвий реакция термодинамик жиҳатдан қайтмас бўлиши мумкин (амалда кўпинча шундай бўлади ҳам).

Мувозанат ҳолатнинг белгилари қуйидагилар:

— вақт ўтиши билан системанинг ўзгармаслиги;
— мувозанат ҳолатга қандай йўл билан эришганликка боғлиқ бўлмаслик (термодинамикадан бевосита келиб чиқадиган асосий белги);

— мувозанатнинг ташқи шароитга боғлиқлиги (ҳар қандай чексиз кичик ўзгаришга мувозанатнинг ҳам чексиз кичик ўзгариши мос келади).

Кимёвий мувозанатнинг асосий миқдорий қонуни 1865 йили Н.Н.Бекетов томонидан ўрнатилган ва уни 1867 йилда гомоген системалар учун Гульдберг ва Вагелар ривожлантирган: ҳосил бўлган моддалар концентрациялари кўпайтмасининг бошланғич

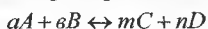
моддалар концентрацияларининг кўпайтмасига бўлиниши ўзгармас ҳароратда мувозанатдаги системада ўзгармас катталиқ бўлиб, мувозанат константаси дейилади (ушбу қонун “массалар таъсири қонуни” номи билан машҳурдир).

Ҳақиқий мувозанат ҳолатининг асосий қонунлари тажрибада ўрнатилган ва ундан кейингина термодинамик нуқтаи назардан асосланган. Мувозанат ҳолатининг ташқи шароитларга боғлиқ равишда ўзгариш қонуниятини 1884 йили Ле Шателье биринчи бор сифат жиҳатдан кўрсатиб берган ва уни Браун умумлаштирган:

– агар мувозанатдаги системанинг ташқи шароитлари ўзгартирилса, мувозанат ташқи таъсирнинг эффекти камайдиган томонга силжийди (Ле Шателье-Браун принципи).

II. 2. Мувозанат константалари

Реакциянинг тезлиги реакцияга киришадиган моддалар концентрацияларининг кўпайтмасига пропорционалдир. Қуйидаги



реакцияда тўғри реакциянинг тезлиги $V_1 = k_1 C_A^a \cdot C_B^b$ (II.4)

бу ерда: k_1 – тўғри реакциянинг тезлик константаси; $C_A = C_B = 1$ бўлганда, $V_1 = k_1$. Тезлик константасининг қиймати реакцияга киришувчи моддаларнинг табиатига, ҳароратга ва катализатор иштирок этишига боғлиқ, лекин моддаларнинг концентрациясига боғлиқ эмас.

Тесқари реакциянинг тезлиги $V_2 = k_2 C_C^m \cdot C_D^n$ (II.5)

бу ерда: k_2 – тесқари реакциянинг тезлик константаси. Кимёвий мувозанат ҳолатида $V_1 = V_2$ ёки $k_1 C_A^a \cdot C_B^b = k_2 C_C^m \cdot C_D^n$ (II.6)

ва $\frac{k_1}{k_2} = K_C$ деб белгиласак, $K_C = \frac{C_C^m \cdot C_D^n}{C_A^a \cdot C_B^b}$ (II.7)

қўринишидаги тегламани оламиз. Ушбу теглама массалар таъсири қонунининг миқдорий ифодаси бўлиб, K_C билан мувозанат константаси белгиланган, унинг қиймати реакцияга киришувчи моддаларнинг табиати ва ҳароратга боғлиқ, лекин аралашмадаги моддаларнинг концентрациясига боғлиқ эмас. Мувозанат константасини ҳисоблашда концентрациялардан фойдаланмай ўзаро таъсир этувчи газларнинг парциал босимларидан фойдаланилса:

$$K_p = \frac{P_c^m \cdot P_D^n}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (\text{II.8})$$

бўлади. K_c билан K_p орасидаги муносабатни идеал газлар учун $pV = nRT$ тенгламасидан фойдаланиб, топиш мумкин:

$$p = \frac{n}{V}RT; \quad \frac{n}{V} = C; \quad p = CRT.$$

Ҳар бир газ учун парциал босимни (II.8) тенгламага қўйсақ:

$$K_p = \frac{C_c^m (RT)^m \cdot C_D^n (RT)^n}{C_A^a (RT)^a \cdot C_B^b (RT)^b} = \frac{C_c^m \cdot C_D^n}{C_A^a \cdot C_B^b} \cdot (RT)^{(m+n)-(a+b)}$$

ёки
$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad (\text{II.9})$$

бу ерда: $\Delta n = (m+n) - (a+b)$. Агар реакция вақтида молекулаларнинг сони ўзгармаса, яъни $\Delta n = 0$ бўлса, $K_c = K_p$ (II.10)

Мувозанат константасини компонентларнинг мольлари сони ёки уларнинг мольяр қисмлари билан ҳам ифодалаш мумкин:

$$K_n = \frac{n_c^m \cdot n_D^n}{n_A^a \cdot n_B^b}; \quad K_N = \frac{N_c^m \cdot N_D^n}{N_A^a \cdot N_B^b} \quad (\text{II.11})$$

II. 3. Массалар таъсири қонунини мувозанатларни ҳисоблашга қўллаш

Мувозанат аралашманинг таркиби ёки мувозанат ҳолатидаги реакция маҳсулотининг унумини топиш амалиёт учун муҳимдир. Бундай ҳисоблар массалар таъсири қонуни асосида бажарилади. Гомоген газ системаларидаги кимсвий мувозанат қонуниятлари ҳосил бўлаётган ва реакцияга киришаётган моддаларнинг моллари сонининг муносабатига боғлиқ. Таъсирлашаётган моддаларнинг моллари сони ўзгармасдан бораётган реакциялар учун энг содда қонуниятлар тавсифлидир.

Мисол тариқасида ҳаводаги азотдан азот кислотаси олиш учун фойдаланиладиган $N_2 + O_2 \leftrightarrow 2NO$ реакцияси жараёнини кўриб чиқамиз. Массалар таъсири қонунига биноан, юқоридаги жараён учун

$$K_p = K_c = \frac{C_{NO}^2}{C_{N_2} C_{O_2}} = \frac{P_{NO}^2}{P_{N_2} P_{O_2}} \quad (\text{II.12})$$

Ушбу реакцияда мувозанат шароитига ташқи шароитларнинг таъсирини кўриб чиқамиз. Аралашма 1 *г/моль* N_2 ва 1 *г/моль* O_2 дан иборат бўлиб (эквимолекуляр аралашма), мувозанат ҳолатда x *г/моль* NO ҳосил бўлсин. Бу ҳолда, мувозанат аралашмада $(1-x/2)$ *г/моль* O_2 ва N_2 бўлади. Парциал босимлар мольлар миқдорига пропорционал ва уларнинг умумий сони $(1-x/2)+(1-x/2)+x=2$ бўлгани учун $p_{NO} = \frac{xP}{2}$; $p_{O_2} = p_{N_2} = (\frac{1-x/2}{2})P$, бу ерда P —аралашманинг умумий босими. Ушбу қийматларни (II.12) тенгламага қўйсак:

$$K_c = K_p = \frac{x^2}{(1-x/2)^2} \quad (\text{II.13})$$

Мазкур тенглама NO нинг унуми тапқи босимга боғлиқ эмаслигини кўрсатади. Газсимон моддаларнинг моллар сони ўзгармайдиган барча реакциялар учун, худди юқоридагидек, ташқи босим мувозанат ҳолатига таъсир қилмайди. Бу Ле Шателье принципини қўллашга доир бир хусусий мисолдир. (II.12) тенгламадан мувозанат ҳолатига бошқа шароитларнинг (ҳароратдан ташқари) таъсирини ҳам ўрнатиш мумкин. Агар N_2 нинг концентрациясини оширсак (II.12) тенгламанинг махражи ортади, аммо $K_p = const$, демак тенгламанинг сурати ҳам ортади, яъни NO нинг унуми ортиши керак. Бу ҳам Ле Шателье принципининг қўлланишига мисолдир. Бошланғич моддалардан бирининг қўшилиши доимо мувозанатни чапдан ўнгга силжитади, маҳсулотлардан бирининг концентрацияси ортса, мувозанат ўнгдан чапга силжийди. Ҳосил бўлаётган маҳсулотларнинг концентрациясини доимо камайтириб турсак (маҳсулотларни ажратиб олиш йўли билан), мувозанат чапдан ўнгга силжийди. Бундан тажрибада кенг фойдаланилади. Ҳосил бўлаётган маҳсулотни ажрата бориб, қайтар реакцияни дсярли охиригача олиб бориш мумкин.

Таъсирлашаётган моддаларнинг моллар сони ўзгариши билан борадиган гомоген газсимон реакциялар учун қонуниятлар бир оз

мураккаброк. Масалан, H_2SO_4 ни контакт усулида олишда ишлатиладиган реакцияда



газларнинг моллар сони биттага камайгани учун ташки босимнинг ортиши мувозанатни чапдан ўнгга силжитади.

Амалиёт учун жуда катта аҳамиятга эга бўлган гомоген қайтар газсимон реакцияда



аммиакнинг унуми умумий босимга тўғри пропорционал. Шу сабабли, NH_3 ни синтез қилиш жараёнини иложи борича, юқори босимда ўтказилади.

II. 4. Массалар таъсири қонунини гетероген қайтар реакцияларга қўллаш

Гетероген аралашма бир неча фазалардан иборатдир. Ҳар қандай қаттиқ фаза (суюқ ҳам) муайян буг босимига эга, яъни модда ҳар қандай учувчанликда ҳам газсимон ҳолатда бўлади. Қаттиқ (ёки суюқ) фазанинг буг босими ўзгармас ҳароратда ўзгармас катталикдир. Бу эса, гетероген системаларга массалар таъсири қонунини қўллаш имкониятини беради. Масалан, металлургия учун жуда муҳим гетероген реакцияни кўриб чиқайлик:



Газ фазада CO_2 , CO , $Fe_{(g)}$, $FeO_{(g)}$ лар бўлади. Уларнинг мувозанатдаги буг босимларини p_{CO_2} , p_{CO} , p_{Fe} , p_{FeO} деб белгиласак,

$$K_p = \frac{p_{CO_2} p_{Fe}}{p_{CO} p_{FeO}}, \text{ аммо } p_{Fe} \text{ ва } p_{FeO} = \text{const},$$

шунинг учун: $K_p = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$.

Демак, ўзгарувчан таркибли фазалар ҳосил қилмайдиган гетероген реакцияларга массалар таъсири қонунини қўллаш мумкин, бунда қаттиқ фазалар бугларининг концентрациялари тенгламага кирмайди (мувозанат константасининг қийматига таъсир қилса ҳам).

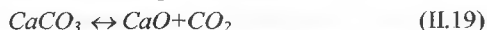
Металлургия учун муҳим бўлган $MnO + CO \leftrightarrow Mn + CO_2$ (II.17)

реакция учун ҳам мувозанат константаси $K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$ га тенг, аммо унинг қиймати (II. 14) реакцияниқидан фарқ қилади.

Гетероген реакциялар газсимон моддаларнинг моллари сони ўзгаришига ҳам боғлиқ. Юқоридаги гетероген реакцияларда газсимон моддалар мольларининг сони ўзгармас. Бундай ҳолда ташқи босим мувозанат ҳолатига таъсир қилмайди.

Газ генераторларида борадиган $C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$ (II. 18) жараёнда газсимон маҳсулотлар молларининг сони биттага ўзгаради, шунинг учун босим ортиши билан, мувозанат ўнгдан чапга силжийди: $K_p = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}$.

Карбонатларнинг диссоциланиш реакциясида

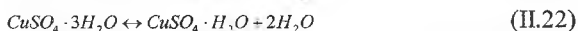
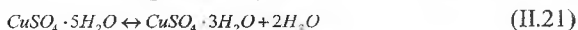


биттагина газсимон модда қатнашади, шунинг учун $K_p = P_{CO_2} = const$, яъни газсимон маҳсулотнинг мувозанат ҳолатидаги босими ўзгармасдир (диссоциланиш босими дейилади, у ҳароратга боғлиқ).

Айрим ҳолларда қаттиқ (ёки суюқ) модда диссоциланганда 2 та газсимон маҳсулот ҳосил бўлади: $NH_4Cl \leftrightarrow NH_3 + HCl$ (II. 20)

$K_p = P_{NH_3} \cdot P_{HCl}$, аммо $P_{NH_3} = P_{HCl} = \frac{P}{2}$ бўлгани учун $K_p = \frac{P^2}{4}$, бу ерда P — умумий босим.

Кристаллогидратларнинг босқичма-босқич диссоциланиши ҳам гетеро-ген қайтар жараёнларга тегишлидир. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ кристаллогидратининг сувсизланиш жараёнида қуйидаги реакциялар боради:



Ушбу реакцияларнинг ҳар бири ўзгармас ҳароратда сув буғининг маълум бир доимий парциал босими билан тавсифланади. Шу сабабдан, аста-секин сувсизлангандан сўнг, аралашмада $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ нинг жуда оз миқдори қолганда ҳам сув буғининг парциал босими ўзгармайди ва биринчи реакциянинг мувозанат шароитига мос келади. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ тўлиқ $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ га айланганда сув буғининг

парциал босими иккинчи реакциянинг мувозанат шароитига мос келувчи қийматгача сакраб ўзгаради. Ушбу босим ҳам $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ нинг $CuSO_4 \cdot H_2O$ гача тўлик айлангунча ўзгармас бўлиб қолади, шундан сўнг учинчи реакциянинг мувозанатига жавоб берувчи парциал босимгача яна сакраб ўзгаради.

II. 5. Кимёвий мувозанат термодинамикаси. Мувозанат қонунларини термодинамик асослаш

Кимёвий мувозанат шартларини термодинамик жиҳатдан ўрна-тиш учун реакциянинг максимал фойдали ишини ҳисоблаш керак ва у ногла тенг бўлган ҳолдаги параметрларнинг қийматларини топиш керак. 1883 йили бу масалани биринчи бўлиб Вант-Гофф ҳал қилди (айланма жараёнлар усулида). Термодинамик потенциалларни қўл-лаб, Вант-Гоффнинг усулини анча соддалаштириш мумкин. Юқори-да кўрсатилгандек, максимал фойдали иш:

$p = \text{const}$ ва $T = \text{const}$ да $W_{\text{фойдали}} = -\Delta G$; $\delta W_{\text{фойдали}} = -dG$ ва $dG = -SdT + VdP$ га тенг эди.

Ўзгарувчан таркибли таъсирлашаётган аралашма учун:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_1 \mu_i dn_i \quad (\text{II.24})$$

$(\frac{\partial G}{\partial n_i})_{p,T,n_j} = \mu_i$ эканлигини ҳисобга олсак, $p = \text{const}$ ва $T = \text{const}$ да (II.24)

дан

$$dG = \sum_1 \mu_i dn_i \quad (\text{II.25})$$

1 моль модда учун $dG = d\mu_i$ (II.26)

ва характеристик функция $(\frac{\partial G}{\partial p})_T = V$ эканлигидан

$$dG = Vdp = RT \frac{dp}{p} = RT d \ln p \quad (\text{II.27})$$

(II.27) ни интегралласак, $G = G_0 + RT \ln p$ (II.28)

$$\Delta G = G_2 - G_1 = RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (\text{II.29})$$

(II.26) ва (II.27) лардан таъсирлашаётган моддалар идеал газ қонунларига бўйсинса, $d\mu_i = RT d \ln p$ (II.30)

(II.30) ни интегралласак: $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i$ (II.31)

$$\Delta\mu_i = \mu_2 - \mu_1 = \sum v_i^j \mu_{B_i} - \sum v_i^k \mu_{A_i} = \Delta G_i \quad (II.32)$$

Куйидаги кимёвий реакцияни кўриб чиқамиз ($p = const$ ва

$$T = const \text{ да}): \quad v_1 A_1 + v_2 A_2 + \dots \rightarrow v^1 B_1 + v^2 B_2 + \dots$$

Реакция изобар потенциалнинг ўзгариши (II.32) тенгламага мувофиқ куйидагига тенг бўлади:

$\Delta G = (v^1 B_1 + v^2 B_2 + \dots) - (v_1 A_1 + v_2 A_2 + \dots) = \sum v^i \mu_{B_i} - \sum v_i \mu_{A_i}$ бу ерда μ_i - i -компонентнинг кимёвий потенциали. Шунинг учун

$$W = -\Delta G = \sum v_i \mu_{A_i} - \sum v^i \mu_{B_i} \quad (II.33)$$

Агар таъсирлашаётган моддалар идеал газ қонунларига бўйсинади деб, (II.31) тенгламадаги μ_i нинг қийматини (II.33) га қўйсак,

$$W = (v_1 \mu_{0A_1} + v_2 \mu_{0A_2} + \dots) - (v^1 \mu_{0B_1} + v^2 \mu_{0B_2} + \dots) + (v_1 RT \ln p_{A_1} + v_2 RT \ln p_{A_2} + \dots) - (v^1 RT \ln p_{B_1} + v^2 RT \ln p_{B_2} + \dots) \quad (II.34)$$

ёки

$$K = (v_1 \mu_{0A_1} + v_2 \mu_{0A_2} + \dots) - (v^1 \mu_{0B_1} + v^2 \mu_{0B_2} + \dots) = const \quad (II.35)$$

деб олесак ($T = const$ да), $W = K - RT \ln \frac{p_{B_1}^v \cdot p_{B_2}^v \dots}{p_{A_1}^v \cdot p_{A_2}^v \dots}$ (II.36)

K доимий катталикини ҳисоблашда мувозанат шароитида $W = 0$ эканлигини ҳисобга оламиз. Унда (II.36) тенгламанинг ўнг томони

ҳам нолга тенг бўлади ва $K = RT \ln \frac{p_{B_1}^v \cdot p_{B_2}^v \dots}{p_{A_1}^v \cdot p_{A_2}^v \dots} = const$ (II.37)

бўлиб қолади. (II.37) дан $T = const$ да:

$$K_p = \frac{p_{B_1}^v \cdot p_{B_2}^v \dots}{p_{A_1}^v \cdot p_{A_2}^v \dots} = const \quad (II.38)$$

бўлади, яъни массалар таъсири қонуни келиб чиқади. (II.37) ва (II.38) тенгламаларни ҳисобга олиб, (II.36) тенгламага K нинг қийматини қўйсак, $p = const$ ва $T = const$ да:

$$W_{p,T} = RT (\ln K_p - \Delta \ln p) \quad (II.39)$$

бу ерда:

$$\Delta \ln p = \ln \frac{P_{B_1}^{y_1} P_{B_2}^{y_2} \dots}{P_{A_1}^{x_1} P_{A_2}^{x_2} \dots} \quad (\text{II.40})$$

Худди шундай йўл билан $V = \text{const}$ ва $T = \text{const}$ да:

$$W_{V,T}^* = RT(\ln K_C - \Delta \ln C) \quad (\text{II.41})$$

ни келтириб чиқарамиз. (II. 37) дан $p=1$ да: $W_{p,T}^* = RT \ln K_p$ (II.42)

$W_{p,T}^* = -G_T^0$ ҳамда $W_{V,T}^* = -\Delta F_T^0$ бўлгани учун, стандарт шароитда ($p=1$):

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p \quad (\text{II.43})$$

$$\Delta F_T^0 = -RT \ln K_C \quad (\text{II.44})$$

(II.39, II.41) ва (II.43, II.44) тенгламалар Вант-Гофф томонидан биринчи бўлиб чиқарилган ва реакция изотермаси тенгламалари дейилади.

II.6. Кимёвий реакциянинг изобарик ва изохорик тенгламалари

Кимёвий реакциянинг изотермаси учун (II.39) тенгламани келтириб чиқардик. Таъсирлашаётган моддаларнинг концентрациялари ёки парциал босимлари 1 га тенг, яъни $\Delta \ln p = \Delta \ln C = 0$ бўлганда, реакциянинг максимал фойдали ишини кимёвий мойилликнинг ўлчови деб қабул қилдик (II.43, II.44). Гиббс-Гельмгольц тенгласига мувофиқ,

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad (\text{II.45})$$

(II.39) тенгламадан ҳарорат бўйича ҳосила оламиз

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = R \Delta \ln p - R \ln K_p - RT \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p \quad (\text{II.46})$$

$\Delta \ln p = \text{const}$ ва ҳароратта боғлиқ эмас, деб ҳисоблаймиз, чунки бошланғич (нумовозанат) парциал босимлар аниқ берилган ва шарт бўйича умумий босим доимийдир.

(II.39) ва (II.46) ни (II.45) га қўйсак $p = \text{const}$ да

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (\text{II.47})$$

ни оламиз. (II.47) тенглама кимёвий реакциянинг изобараси дейилади.

Гельмгольд энергияси учун:

$$\Delta F = -W_{v,T} = RT(\Delta \ln C - \ln K_C) \quad (\text{II.48})$$

$\Delta \ln C = 0$ да:

$$\Delta F = -W_{v,T} = -RT \ln K_C \quad (\text{II.49})$$

Гиббс-Гельмгольд тенгламасига мувофиқ,

$$\Delta F = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_v \quad (\text{II.50})$$

(II.48) ва (II.50) тенгламалардан $V = \text{const}$ да:

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (\text{II.51})$$

келиб чиқади. (II.51) тенглама кимёвий реакциянинг изохораси дейилади.

Юқорида газ аралашмалари учун кўриб чиқилган ҳақиқий мувоzanатнинг қонуниятлари идеал газлар учун келтириб чиқарилган, шунинг учун ушбу қонуниятларнинг барчаси реал газлар учун тахминийдир. Ҳарорат камайиши ва босим ортиб бориши билан реал системаларнинг идеал газ қонунларидан четланиши ортади ва кўриб чиқилган боғлиқликлардаги келишмовчиликлар ҳам кучаяди. Хусусан, K_p нинг қиймати $T = \text{const}$ да доимий бўлмай қолади ва умумий босимга боғлиқ бўлади. Замоनावий технологияларда юқори босимлар кўп ишлатилади, шу сабабли массалар таъсири қонунидан четланишларни ҳисобга олиш керак. Кўриб чиқилган термодинамик муносабатлар идеал газлар учунгина соддадир ва реал системаларда ўзининг аниқлигини йўқотади (ҳаттоки реал газларда ҳам). Шу сабабли реал системаларнинг термодинамикасини тузиш жуда муҳимдир, бунинг учун эса реал системаларнинг ҳолат тенгламаларини келтириб чиқариш зарур. Шундагина термодинамиканинг аппаратидан фойдаланиб, реал системаларнинг барча хоссаларини ифодалаш мумкин бўлар эди. Аммо энг содда система учун ҳам (реал газ учун) ҳозирги вақтда аниқ ҳолат тенгламасини чиқариб бўлмайди. Ҳолат тенгламасини чиқариш учун молекулалараро ўзаро таъсир кучларини катта аниқликда ҳисоблаш керак, уни ҳозирча аниқ ҳисоблаб бўлмапти. Шу сабабли, реал системаларнинг термодинамикасини тузиш масаласини бошқача ҳал қилишга тўғри келади. Ушбу масалани Льюис таклиф қилган йўл билан ҳал

килинмоқда. Льюис бушиг учун босим ўрнига учувчанлик (фугитивлик) f ва концентрация ўрнига активлик a тушунчаларини киритган.

Агар реакция реал газларнинг аралашмасида бораётган бўлса, (II.47) изобара тенгламасида K_p ни K_f ($p = const$) га алмаштириш керак:

$$\frac{d \ln K_f}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (\text{II.52})$$

бу ерда f – учувчанлик.

Агар реакция ноидеал эритмада бораётган бўлса, (II.51) изохора тенгламасида K_C ни K_a ($V = const$) ўзгартириш керак:

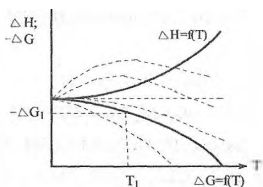
$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (\text{II.53})$$

бу ерда a – активлик.

II. 7. Термодинамиканинг учинчи қонуни

Буюк тажрибачи олимлар Бергто ва Томсон XIX асрда кимёвий реакциялар иссиқлик чиқариш йўналишида ўз-ўзидан боради, деган принципини баён этганлар. Умумий ҳолда принцип нотўғри, буни эндотермик реакцияларнинг мавжудлиги яққол кўрсатади. Ушбу принцип максимал иш принципи деб ҳам аталади. У паст ҳароратлар учун адолатлидир, чунки қуйи ҳароратларда асосан иссиқлик чиқиши билан борадиган жараёнлар кузатилади, яъни Бергто принципи ҳарорат қанчалик паст бўлса, шунчалик тўғри бўлади.

Бергто принципи термодинамик нуқтаи назардан реакциянинг ΔH^0 ва ΔG^0 лари манфий ва ўзаро тенг бўлганда оқланади: абсолют нолда $\Delta H^0 = \Delta G^0$ бўлади. ΔH^0 ва ΔG^0 ларнинг қийматлари ҳарорат абсолют нолга етишган сари бир-бирига асимптотик равишда яқинлашади, яъни $T = 0$ да умумий уринмага эга бўлади (II.1-расм).



II. 1-расм. Реакция энтальпияси ва Гиббс энергиясининг ҳароратга боғлиқлиги.

Юқоридаги фикрлар табиий ҳолда иссиқлик теоремасига ёки қонунига олиб келади. Ушбу қонун Нернст томонидан 1906 йили уринма ҳақидаги постулат кўринишида айtilган. Иссиқлик қонуни бўйича, $\Delta G = f(T)$ эгриларидан фақат уринмаси $T=0$ да горизонтал бўлгани реал эгридир, деган хулоса чиқади.

Нернстнинг иссиқлик қонунини термодинамиканинг учинчи қонуни деб ҳам аталади: конденсирланган системаларда содир бўладиган реакциялар учун абсолют нолга яқин ҳароратда ΔG нинг қиймати ΔH га яқинлашади ва $\Delta G = f(T)$ ва $\Delta H = f_1(T)$ эгрилари умумий горизонтал уринмага эга бўлади. Термодинамика учинчи қонунининг математик ифодаси қуйидагича:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right) = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right) = 0 \quad (\text{II.54})$$

Агар
$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S \quad (\text{II.55})$$

эканлигини назарда тутсак,
$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S \quad (\text{II.56})$$

эканлигидан ва Нернст қонунидан
$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0 \quad (\text{II.57})$$

хулоса келиб чиқади.

Маълумки, термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонунларининг дифференциал тенгламаларидан термодинамик функцияларнинг фақатгина қандай ўзгаришини ҳисоблаш мумкин, аммо уларнинг абсолют қийматларини ҳисоблаб бўлмайди. Термодинамик тенгламаларни интеграллаш натижасида пайдо бўладиган интеграллаш доимийсини термодинамиканинг иккита қонуни асосида аниқлаб бўлмайди. Шу сабабли термодинамика қонунларига қўшимча чегаравий шарт қўйиш зарурияти пайдо бўлган. Термодинамик тенгламаларни интеграллаш доимийсини ҳисоблаш йўлини

Нернст ўзининг юқорида айтилган иссиқлик теоремасида таклиф қилган.

Мувозанат константаларини бевосита аниқлаш учун мувозанатдаги аралашмаларни анализ қилиш керак, бу эса жуда катта меҳнат талаб қилади. Калориметрик тадқиқотларнинг натижаларидан фойдаланиб, мувозанат шароитларини назарий ҳисоблаш анча осонроқдир.

Реакциянинг изобарик тенгламасига биноан $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$ ёки

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{Q_p}{RT^2} \quad (\text{II.58})$$

(II.58) ни интегралласак: $\ln K_p = -\int \frac{Q_p}{RT^2} dT + C$ (II.59)

бу ерда: C – интеграллаш доимийси; $\Delta H = -Q_p$. Агар C маълум бўлганда, иссиқлик эффектнинг ҳароратга боғлиқлигидан мувозанат константасини аниқлаш мумкин бўлар эди. Ушбу шарт кимёвий реакциянинг мувозанат шартидир: $G = \min$, $W' = -\Delta G = 0$ ёки $\frac{\partial G}{\partial T} = 0$,

$\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = 0$. Максимал фойдали иш $W' = 0$ бўлган ҳарорат $W' = f(T)$ боғлиқликдан топилади. Максимал фойдали ишни иссиқлик эффектлари орқали Гиббс-Гельмгольц тенгламаси ёрдамида топиш мумкин:

$$W' - Q = T \frac{dW'}{dT} \quad \text{ёки} \quad \Delta G = \Delta H + \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad (\text{II.60})$$

бу ерда: $W' = -\Delta G$ – қайтар шароитларда ўтказилган кимёвий реакциянинг максимал фойдали иши, Q реал жараённинг иссиқлик эффекти ($Q_p = -\Delta H$).

$W' = f(T)$ ни топиш учун (II.60) ни интеграллаймиз. Бунинг учун (II.60) ни бошқача кўринишга келтириб оламиз:

$$-Q = T \frac{\delta W'}{\delta T} - W' \quad (\text{II.61})$$

ва (II.61) $\frac{dT}{T^2}$ га кўпайтирамиз: $-\frac{W' dT + T \delta W'}{T^2} = -\frac{Q dT}{T^2}$ (II.62)

$$\text{Аммо} \quad -\frac{W' dT + T \delta W'}{T^2} = d\left(\frac{W'}{T}\right) = -\frac{Q dT}{T^2} \quad (\text{II.63})$$

$$\text{Шунинг учун } \frac{W'}{T} = - \int \frac{Q}{T^2} dT + B \quad (\text{II.64})$$

$$\text{ёки } W' = -T \int \frac{Q}{T^2} dT + BT \quad (\text{II.65})$$

Юқорида таъкидлаганимиздек, (II.65) тенгламанинг BT ҳаддини топиш учун қўшимча чегаравий шартдан фойдаланиш керак. Тажрибавий натижалардан реакция иссиқлик эффектнинг ҳароратга боғлиқлик графигини $Q=f(T)$ тузиш мумкин. Максимал фойдали ишни тажрибада топиб, чексиз эгрилардан тўғриси танилаб олиш мумкин. Лекин қўп реакциялар термодинамик қайтар эмас, шунинг учун максимал фойдали ишни тажрибада аниқлай олмаймиз.

Конденсацияланган, яъни идеал кристаллардан тузилган ва ўзаро эритмалар ҳосил қилмайдиган системалар учун, Берглонинг максимал иш принципи фақат $T=0$ да эмас, балки ундан юқорида ҳароратларда ҳам ўзини оқлашига Нернст эътибор берди. Буни Гиббс-Гельмгольд тенгламаларидан тушунтирса бўлади. Берглонинг принципи $Q=W'$ бўлганда адолатли эканлиги кўриниб турипти. Гиббс-Гельмгольд (II.60) тенгламаларидан бу шарт икки ҳолда бажарилади: $\frac{dW'}{dT} = 0$ да ва $T=0$ да. Қўп кимёвий реакциялар паст ҳароратларда ўрганилганлиги сабабли (абсолют нолга яқин) Q ва W' нинг қийматлари деярли тенгдир. Берглонинг принципига асосланиб, Нернст абсолют ноль яқинида $Q = f(T)$ ва $W' = f(T)$ эгрилари бирлашиб кетади, деган тахминни қилди (юқорида келтирилган (II.54) тенгламадаги Гиббс энергияси ўрнига максимал фойдали ишни қўйдик):

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dW'}{dT} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{dQ}{dT} \quad (\text{II.66})$$

(II.66) тенглама фақат конденсацияланган системаларга адолатли бўлиб, (II.65) тенгламадаги интеграллаш доимийсини ҳисоблашга имконият беради.

$$\text{(II.60) тенгламадан } \frac{dW'}{dT} = \frac{W' - Q}{T} \quad (\text{II.67})$$

$T = 0$ да (II.67) тенглама ноаниқликка олиб келади, чунки $W' = Q$.

Бунда $\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dW^*}{dT} = \frac{0}{0}$ бўлиб қолади. Ушбу ноаникликни Лопиталь қоидасига биноан очиш мумкин:

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

$$(II.66) \text{ тенгламани ҳисобга олсак, } \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dW^*}{dT} \right) = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dQ}{dT} \right) = 0 \quad (II.68)$$

Шундай қилиб, $Q=f(T)$ ва $W^*=f(T)$ эгриларига ўтказилган уринмалар абсолют ноль яқинида умумий ва ҳарорат ўкига параллел боради. Бундан (II.65) тенгламадаги B ни осон топиш мумкин:

$$\text{Кирхгофф тенгласидан } Q = Q_0 - \int_0^T \Delta C dT \quad (II.69)$$

(II.65) тенгламага (II.69) даги Q нинг қийматини қўямиз, бунинг учун (II.65) ни қуйидаги кўринишда ёзиб оламиз:

$$\frac{W^*}{T} = - \int \frac{Q}{T^2} dT + B \quad (II.70)$$

$$\frac{W^*}{T} = - \int \frac{Q_0 - \int_0^T \Delta C dT}{T^2} dT + B \quad (II.71)$$

Доимий қийматга эга бўлган Q_0 ни интеграл остидан чиқарсак, (II.71) тенглама қуйидаги кўринишга келади:

$$\frac{W^*}{T} = \frac{Q_0}{T} + \int \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Delta C dT + B \quad (II.72)$$

ва $T=T_0$ да интеграллар остидаги ифода нолга айланиб кетганлиги учун:

$$\frac{W^*}{T_0} = \frac{Q_0}{T_0} + B \quad (II.73)$$

Гиббс-Гельмгольц тенгласини эътиборга олсак:

$$B = \frac{W^*_0 - Q_0}{T_0} = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dW^*}{dT} \right) = 0 \quad (II.74)$$

Шундай қилиб, Гиббс-Гельмгольц тенгласининг интеграллаш константаси B (идеал кристалл моддалар учун) нолга тенг. Демак, конденсацияланган ситемалар учун

$$W^* = Q_0 + T \int \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Delta C dT \quad (II.75)$$

Ушбу тенгламадан конденсацияланган системалардаги кимёвий реакцияларнинг максимал фойдали ишини топиш мумкин, демак, мувозанат шартларини ва константаларини ҳам аниқласа бўлади.

II. 8. Нернст гипотезасидан чиқадиган хулосалар. Планк постулати. Энтропиянинг абсолют қийматларини ҳисоблаш

Нернст гипотезасидан катор муҳим хулосалар чиқади, уларни тажрибада текшириш мумкин. Масалан, Нернст бўйича, идеал кристалл моддалар учун:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dQ}{dT} \right) = 0, \quad \text{аммо} \quad \frac{dQ}{dT} = -\Delta C \quad (\text{II.76})$$

яъни конденсацияланган системаларда кимёвий жараёнлар $T=0$ да иссиқлик сиғимининг ўзгаришсиз боради: $\Delta C=0$. Бунинг маъноси шуки, абсолют нолда иссиқлик сиғимлари аддитив катталиқдир ва ушбу шароитларда Нейман ва Коппнинг қондасига (молекуляр иссиқлик сиғими атом иссиқлик сиғимларининг йиғиндисига тенг) риоя қилинади. Нернст фақатгина $\Delta C=0$ эмас, балки C_V ва C_p лар ҳам конденсацияланган системаларда $T=0$ да нолга тенг бўлиши керак, деган фикрни таклиф қилди. Охирги таклиф тажрибада тасдиқланган ва иссиқлик сиғимининг квант назариясига ҳам зид эмас. Бу эса, Нернст гипотезасини квант назарияси ёрдамида асослаш мумкин эканлигини кўрсатади. $\lim_{T \rightarrow 0} C_V = \lim_{T \rightarrow 0} C_p = 0$ деган хулосадан Нернст абсолют ноль ҳароратга етишиш мумкин эмаслигини айтди (унга жуда яқин келиш мумкин).

Нернст гипотезасининг жуда ҳам муҳим хулосаси, юқорида таъкидлаганимиздек, $\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dW}{dT} \right) = 0$ эканлигидир. $\frac{dW}{dT} = \Delta S$ бўлгани учун $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$ бўлади, демак $T=0$ да конденсацияланган системалардаги барча жараёнлар энтропиянинг ўзгаришсиз боради.

Нернстнинг ушбу хулосаси 1912 йилда Планк томонидан ривожлантирилди. Планк бўйича, фақат ΔS эмас, балки ҳар қандай модданинг конденсацияланган ҳолатдаги энтропияси $T=0$ да нолга тенг. Планк ўзининг постулатини қўйидагича таърифлади: индиви-

дуал кристалли модданинг идеал каттиқ жисм кўринишидаги энтропияси абсолют нолда нолга тенгдир. Планк постулатининг математик кўриниши қўйидагича:

$$T = 0 \text{ да } S_0 = 0; \quad \lim_{T \rightarrow 0} |S| \rightarrow 0 \quad (\text{II.77})$$

Ушбу постулат моддаларнинг абсолют энтропияларини хоҳлаган ҳароратда ҳисоблашга имкон берди.

Нернстинг иссиқлик теоремасини, яъни термодинамиканинг учинчи қонунини Планк постулатининг маҳсули (ёки Планк постулатидан келиб чиқадиган ҳулоса) деб караш мумкин. Демак, Планк постулати Нернст теоремасига қараганда кенгроқ термодинамик умумлаштиришдир. Планкнинг ушбу тахмини (постулати) тажрибада тасдиқланади ва статистик нуқтаи назардан асосланади. Ҳақиқатдан, абсолют нолда идеал кристаллда панжараларнинг тугунларида заррачаларнинг жойлашиши биттагина тартибда бўлиши мумкин, демак, бундай ҳолатнинг термодинамик эҳтимоллиги 1 га тенг. Шунинг учун, Больцманга биноан, системанинг энтропияси нолга тенг. Планк постулати турли моддалар энтропияларининг абсолют қийматларини ҳисоблашга имконият беради.

$(\frac{\partial S}{\partial T})_p = \frac{C_p}{T}$ тенгламани интеграллаб, энтропиянинг ҳароратга боғлиқлиги учун

$$S = S_0 + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (\text{II.78})$$

ни оламиз, аммо, Планк бўйича кристалл моддалар учун $S_0=0$, шунинг учун уларнинг абсолют энтропиясининг қиймати

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (\text{II.79})$$

га тенг бўлади ва бундан юқорида айтилган $\lim_{T \rightarrow 0} C_p \rightarrow 0$ эканлиги келиб чиқади. Агар ушбу шарт бажарилмаса $T=0$ да (II.79) тенгламада интеграл остидаги ифода чексизга интилади. Планк постулати бўйича эса, $T \rightarrow 0$ да энтропия ҳам нолга интилиши шарт. Демак, $T=0$ да $C_p=0$ бўлар эди, бунинг бўлиши мумкин эмас, демак, ҳеч қандай жараёнлар ҳароратни абсолют нолгача пасайтира олмайди. Бу

абсолют нолга эриша олмаслик принципи бўлиб, ушбу принцип куйидаги билан боғлиқ: барча моддаларнинг иссиқлик сифимлари абсолют нолга яқинлашганда чексиз кичик бўлиб қолади, шунинг учун маълум сондаги операциялар ёрдамида ҳароратни абсолют нолгача камайтириб бўлмайди. Ҳозирги пайтда $0,00001\text{ K}$ атрофидаги ҳароратга эришилган.

Қаттиқ жисмларнинг иссиқлик сифимларини ҳароратга боғлиқлик маълумотларидан фойдаланиб (абсолют нолга яқин ҳароратгача), (II.79) тенгламадан энтропиянинг қийматини топиш мумкин. Кристалл жисмларнинг абсолют энтропияси қийматларини била туриб, бошқа агрегат ҳолатларда бўлган моддаларнинг энтропиясини ҳисоблаш қийин эмас. Масалан, буғнинг T ҳароратдаги энтропияси куйидаги йиғинди кўринишида ифодаланиши мумкин:

$$S_{\text{буғ}} = \int_0^{T_{\text{сувоқ.}}} \frac{C_{p,K}}{T} dT + \frac{Q}{T_{\text{сувоқ.}}} + \int_{T_{\text{сувоқ.}}}^{T_{\text{буғл.}}} \frac{C_{p,\text{сувоқ.}}}{T} dT + \frac{\lambda_{\text{буғл.}}}{T_{\text{буғл.}}} + \int_{T_{\text{буғл.}}}^T \frac{C_{p,\text{буғл.}}}{T} dT \quad (\text{II.80})$$

Биринчи қўшилувчи қаттиқ жисмнинг суюқланиш ҳароратидаги $T_{\text{сувоқ.}}$ энтропиясининг қийматини беради, иккинчиси – суюқланишдаги энтропиянинг ортишини (Q – яширин суюқланиш иссиқлиги деб аталар эди – ҳозир ушбу агама эскирган), учинчиси – суюқликни $T_{\text{сувоқ.}}$ дан $T_{\text{буғл.}}$ гача қиздирилганда энтропиянинг ортишини ($C_{p,\text{сувоқ.}}$ – суюқликнинг иссиқлик сифими), тўртинчиси – суюқликнинг буғга айланишидаги энтропиянинг ортиши ($\lambda_{\text{буғл.}}$ – яширин буғланиш иссиқлиги атамаси ҳам ҳозир қўлланилмайди), бешинчиси – буғни $T_{\text{буғл.}}$ дан берилган T гача қиздирилгандаги энтропиясининг ортиши ($C_{p,\text{буғл.}}$ – буғнинг иссиқлик сифими). Фазавий ўтишдаги энтропиянинг ортиши (суюқланиш ва қайнаш) термодинамика 2-қонунининг тенгламасидан ҳисобланади, чунки фазавий ўтиш ҳароратларида жараён термодинамик қайтар ўтади.

Ҳозирги вақтда (II. 80) тенгламадан турли моддалар энтропияларининг абсолют қийматлари *кал/(г-моль.град)* ларда (энтропия бирликларида) ҳисобланган.

Нернстнинг гипотезасидан $T = 0$ да

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = 0 \quad (\text{II.81})$$

эканлиги келиб чиқади.

Бошқа катталикларнинг (масалан, кенгайишнинг) ҳарорат коэффициентлари ҳам нол қийматларни қабул қилади. Нернст гипотезасининг барча хулосалари тажрибада тасдиқланганлиги сабабли, уни Нернстнинг иссиқлик қонуни дейишади. Ушбу қонун кимёвий реакцияларнинг мувозанат константаларини ҳисоблашда алоҳида аҳамиятга эгадир.

II. 9. Мувозанат константаларини ҳисоблаш усуллари

Вант-Гоффнинг кимёвий реакциянинг изобарик тенгламаси $\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H}{RT^2}$ ўзгармас умумий босимда мувозанат константасининг ҳароратга боғлиқлигини кўрсатади. Ушбу тенглама $K_p = e^{-\Delta G/RT}$ (ёки $\Delta G = -RT \ln K_p$) тенгламадан келиб чиққан бўлишига қарамадан, кимёвий термодинамиканинг асосий тенгламалари қаторига киритилган.

Мувозанат константасининг ҳароратга боғлиқлиги кўп ҳолларда жуда кучли ифодаланади. Бундай далиллар кимёвий таъсирлашувлар таъсирлашаётган моддаларнинг табиатигагина боғлиқ, деган аввалги тушунчаларни тубдан ўзгартириб юборди, бу эса кимёвий термодинамика ютуқларининг яққол ифодаси бўлди. Термодинамиканинг тенгламалари моддаларнинг маълум реакцияларга киришиш қобилияти уларнинг табиатидан ташқари жараёнларни олиб бориш шароитларига (ҳарорат ва босим) боғлиқлигини миқдорий жиҳатдан ифодалайди. Агар реакцияни олиб бориш шароитлари кўрсатилмаган бўлса, модданинг кимёвий хоссалари билан боғлиқ бўлган кимёвий реакцияга кириш қобилияти ҳақидаги тушунчалар ҳеч қандай маънога эга бўлмасдан қолади. Кимё учун жуда ҳам муҳим бўлган бундай хулоса термодинамикани назарий кимёнинг зарурий таркибий қисмига айлантирди.

Термодинамик маълумотлар асосида мувозанат константасини бир неча усулларда ҳисоблаш мумкин. Агар T ҳарорат ва ΔG° катталиги маълум бўлса, ҳисоблаш учун $\Delta G^{\circ}_T = -RT \ln K_p$ тенглама-нинг ўзи кифоядир. Аммо бундай маълумотлар айрим ҳароратлар учун бўлмаслиги мумкин. Бундай ҳолларда Вант-Гоффнинг изо-барик тенгласини интеграллаш йўлидан борилади. K_p каттали-гининг бирор ҳароратдаги қиймати маълум бўлиб, унинг бошқа бир ҳароратдаги қийматини аниқлаш керак бўлган ҳолларда Вант-Гофф тенгласини интеграллаш зарурдир. Бундай ҳисоблар учун бирор ҳароратда реакциянинг иссиқлик эффектини, реагентларнинг иссиқ-лик сифимларини ва уларнинг ҳароратга боғлиқлигини билиш керак. Бундай ҳисоб-китоблар жуда ҳам узун ва қўл вақтни талаб қилади. Улар Темкин М.И. ва Шварцман Л.А. лар томонидан таклиф қи-лингган махсус ёрдамчи жадвалларни қўллаш туфайли анча содда-лаштирилиши мумкин. Бу жадваллар ΔH°_{298} ва ΔS°_{298} катталиклар ва иссиқлик сифимларининг ҳароратга боғлиқлиги маълум бўлса, реак-ция эркин энергиясининг ўзгаришини ҳисоблаш имкониятини бера-ди. Вант-Гофф тенгласини интеграллаш амалий нуқтаи-назардан қулайдир. Аввал бу усулдан жуда кенг фойдаланилган. Аммо охириги вақтда мувозанат константаларининг аниқ ҳисобларини бошқа йўл билан олиб боришни афзалроқ кўришади.

Реагентларнинг иссиқлик сифимларини ифодалайдиган мурак-каб полиномлар ўрнига термодинамик функцияларнинг стандарт жадвалларидан кенг фойдаланилади. Бу ҳолларда мувозанат константаларини ҳисоблашда бошланғич $\Delta G^{\circ}_T = -RT \ln K_p$ тенглама-нинг ўзи кифоядир. Ҳисобларни ўтказиш учун зарур бўлган Гиббс-нинг стандарт энергияси $G^{\circ}_T = H^{\circ}_T - TS^{\circ}_T$ стандарт H°_T ёки S°_T ларга нисбатан ҳароратга кучлироқ боғлиқ. Бу эса оралик ҳароратлар учун ҳисобларни ўтказишда ноқулайликлар келтириб чиқаради. Шу сабабли ҳозирги вақтда маълумотномалардаги жадвалларда Гиббс энергияси ўрнига келтирилган Гиббс энергияси:

$$\Phi = \frac{G^{\circ}_T - H^{\circ}_0}{T} \quad (\text{П.82})$$

$$\Phi = -\frac{G_T^0 - H_{298}^0}{T} \quad (\text{II.83})$$

нинг (хароратларнинг 0 дан 298 K гача оралиғидаги тажрибавий маълумотлар бўлмаганда) қийматлари берилади.

II. 10. Мувозанат константасини Темкин ва Шварцман усулида ҳисоблаш

Кимёвий реакцияларнинг мувозанат константасини тақрибий ҳисоблаш учун Темкин ва Шварцман усулидан фойдаланса бўлади. Бу усулда энтропия S_{298}^0 ва энтальпия ΔH_{298}^0 ларнинг стандарт қийматларидан фойдаланиб, стандарт шароитдаги изобарик потенциалнинг юқори ҳароратлардаги ўзгариши куйидаги тенгламадан топилади:

$$\Delta G^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT + \int_{298}^T \Delta C_p dT = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (\text{II.84})$$

Бу тенгламанинг охириги аъзосини иссиқлик сифимининг ҳароратга қараб ўзгаришини $\Delta Cp = \varphi(T)$ кўрсатувчи тенгламадан фойдаланиб аниқлаймиз:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{\Delta c^*}{T^2} \quad (\text{II.85})$$

Бу тенгламани (II.84) тенгламага қўйиб, интеграллаганимиздан сўнг куйидаги тенгламани келтириб чиқарамиз:

$$\Delta G^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - (M_0 \Delta a + M_1 \Delta b + M_2 \Delta c + M_{-2} \Delta c^*)T \quad (\text{II.86})$$

M_0 , M_1 , M_2 , M_{-2} ларнинг қийматларини Темкин ва Шварцманлар аниқлашган ва бу қийматлар маълумотномада берилган. (II.86) тенгламада:

$$M_0 = \ln \frac{T}{298,2} - 1 + \frac{298,2}{T}; \quad (\text{II.87})$$

$$M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298,2^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298,2^n}{n} \quad (\text{II.88})$$

бу ерда $n=1, 2$ ва -2 га тенг.

Кимёвий реакциянинг мувозанат константасини $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p$ тенгламадан топамиз: $\ln K_p = -\frac{\Delta G_T^0}{RT}$ ёки юқоридаги тенгламаларни эътиборга олсак, қуйидаги ифодани оламиз:

$$\lg K_p = -\frac{G_T^0}{T} * \frac{1}{2,303 * R} = -\frac{\Delta G_T^0}{4,575T} = \frac{1}{4,575} * \left[\frac{\Delta H_{298}^0}{T} - \Delta S_{298}^0 - (\Delta a_0 M_0 + \Delta b_1 M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2}) \right] \quad (\text{II.89})$$

II. 11. Нернстинг иссиқлик теоремаси ва Планк постулати асосида мувозанат константасини ҳисоблаш

Мувозанат константасини ҳисоблаш учун энтропиянинг абсолют қийматлари S^0 ни Планк постулатидан аниқлаб, ΔS^0 топилади ва реакциянинг иссиқлик эффекти ΔH^0 Гесс қонунидан аниқланади:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad \text{ёки} \quad \lg K_p = \frac{G_p^0}{4,575T} + \frac{\Delta S^0}{4,575} \quad (\text{II.90})$$

Ҳозирги вақтда кимёвий мувозанатни ҳисоблашда термодинамик функцияларнинг стандарт жадвалларидан кенг фойдаланилади ($T=298,18 \text{ K}$, $p=1 \text{ атм}$; модданинг барқарор агрегат ҳолати). Мувозанат константасини Гиббс энергиясининг функциясида ($G_T^0 - H_0^0$)/ T фойдаланиб ҳисобланади:

$$\lg K_p = \frac{1}{4,575} \left[\left(\frac{G_T^0 - H_0^0}{T} \right) + \frac{\Delta H^0}{T} \right] \quad (\text{II.91})$$

(II.91) тенглама (II.90) дан келиб чиқади:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \left(\frac{-G^0 - H^0}{RT} \right) = \frac{1}{R} \left[\left(\frac{G^0 - H^0}{T} + \frac{\Delta H^0}{T} \right) \right] \quad (\text{II.92})$$

$$\lg K_p = -\frac{1}{2,303 * 1,98} \left[\left(\frac{G^0 - H^0}{T} \right) + \frac{\Delta H^0}{T} \right] = -\frac{1}{4,575} \left[\left(\frac{G^0 - H^0}{T} \right) + \frac{\Delta H^0}{T} \right] \quad (\text{II.93})$$

Маълумотномаларда $(G^0 - H^0)/T$ нинг қийматлари спектроскопик усулларда аниқланиб, жадвалларда берилган. Ушбу жадвалларда моддаларнинг стандарт ҳолатдаги ($298,16 \text{ K}$, $p=1 \text{ атм}$) термодинамик тавсифлари юқори аниқликда келтирилган. Модданинг

агрегат ҳолати ва унинг полиморф модификацияси кўрсатилган ташқи шароитларда барқарор бўлиши керак (масалан, сув – суюк, йод – кристалл, олтингурурт – ромбик). Эриган моддалар стандарт ҳолати учун концентрация $C=1$ моль/л бўлган ҳолат қабул қилинади. Стандарт ҳолатда газлар ва эритмалар идеал деб ҳисобланади.

Одатда стандарт жадвалларда стандарт ҳолатдаги оддий моддалардан 1 г-моль ушбу модданинг ҳосил бўлишидаги энтальпиянинг ортиши ΔH° ккал/моль ларда берилади. Масалан, жадвалда CO_2 (г) учун келтирилган $\Delta H^\circ = -94,05$ қиймат 1 г-моль газсимон CO_2 нинг энтальпияси бошланғич моддалар (1 г-моль углерод ва 1 г-моль кислород) энтальпияларининг йиғиндисидан 94,05 ккал га кам эканлигини кўрсатади. Стандарт ҳолатдаги оддий моддалар учун ΔH° нолга тенг эканлиги ўз-ўзидан кўриниб турипти (аммо стандарт бўлмаган ҳолатда $\Delta H^\circ \neq 0$). Ҳарорат $25^\circ C$ ва $p = const$ бўлганда модданинг элементлардан ҳосил бўлиш иссиқлик эффекти энтальпия билан $\Delta H = -Q_p$ муносабат орқали боғланган. ΔH° катталиклар термохимёвий маълумотлардан ҳисобланади.

Стандарт жадвалларда стандарт ҳолатдаги элементларда 1 г-моль ушбу модданинг ҳосил бўлишида изобар термодинамик потенциалнинг ортиши ΔG° ҳам ккал/моль ларда келтирилади. Элементлар учун стандарт ҳолатда $\Delta G^\circ = 0$. ΔG° нинг қийматлари турли усулларда ҳисобланади: статистик усулда; энтропиялар ва энтальпияларнинг ўзгаришидан; мувозанат константалари бўйича – тажрибавий маълумотлардан ва реакцияни термодинамик қайтар ўтказиш мумкин бўлса (масалан, гальваник элементларда) – тажриба асосида. Жадвалларнинг бошқа вариантыда бевосита ўлчаниши мумкин бўлган $H_T^\circ - H_0^\circ$ ва $G_T^\circ - G_0^\circ$ ларнинг қийматлари келтирилади (бу ерда H_0° ва G_0° лар $T=0$ даги модданинг энтальпияси ва изобар потенциали).

Стандарт жадвалларда стандарт ҳолатдаги моддалар энтропиясининг абсолют қийматлари S° ҳам келтирилади. Энтропияни ккал/(г-моль-град) ларда энтропия бирликларида (э.б.) ифодаланadi.

Барча моддалар учун S° катталиги мусбатдир, ΔS° эса мусбат ва манфий бўлиши мумкин. S° нинг қийматлари спектрал маълумот

мотлардан статистик ёки Планк постулати асосида ҳисобланади. Термодинамик функцияларнинг стандарт жадвалларидан фойдаланиб, қатор ҳисобларни катта аниқликда бажариш мумкин. Термодинамик катталикларнинг стандарт жадвалларидан фойдаланиб, хоҳлаган реакциянинг иссиқлик эффекти $\Delta H^\circ = -Q_p$ ёки изобар потенциалнинг ўзгариши ΔG° ни аниқлаш мумкин. Ушбу катталиклардан $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$ тенглама бўйича мувозанат константаларини ҳисоблашда фойдаланилади. ΔG° нинг қийматлари турли жараёнларнинг бориш ёки бора олмаслиги ҳақида сифат жиҳатдан хулосалар қилишга имконият беради. Агар ΔG° манфий қийматлар қабул қилса $\ln K_p > 1$ ва реакция катта унум билан боради (мувозанат чапдан ўнгга силжиган). Аксинча, ΔG° нинг мусбат қийматлари мувозанатнинг ўнгдан чапга кучли силжиганини кўрсатади ($\ln K_p < 1$) ва реакция бормади.

Реакция боришининг термодинамик имконияти (ΔG° нинг манфий қийматлари) реакция амалда албатта бориши шартлигини исботламади. Ҳақиқатдан ҳам, шу онда ΔG° нинг манфий қиймати каттарок бўлган қандайдир бошқа жараён бориши мумкин. Реакция кинетик қийинчиликлар туфайли (жараённинг фаолланиш энергияси катта) ҳам амалга ошмаслиги мумкин. $\Delta G^\circ \approx 0$ бўлганда реакция қайтар ва ташқи шароитларнинг ўзгариши K_p га катта таъсир қилади. ΔG° нинг қийматларини кимёвий бирикмалар барқарорлигини сифат жиҳатдан баҳолашда ҳам қўллаш мумкин. Бирикма ҳосил бўлишида изобар потенциал ΔG° қанчалик кескинроқ камайса, ушбу бирикма шунчалик мустаҳкамдир. ΔG° нинг катта мусбат қиймати, аксинча, ушбу модданинг осон парчаланишидан гувоҳлик қилади.

Стандарт жадваллардан Q_p ва K_p нинг қийматларини фақат стандарт шароитлар учун ҳисоблаш мумкин. Бошқа ҳароратлар ва босимлардаги Q_p ва K_p нинг қийматларини аниқлаш учун юқорида кўриб чиқилган термодинамик тенгламалардан фойдаланилади. Охириги вақтда стандарт жадваллар тузиш учун термодинамик функцияларни ҳисоблашда статистик усуллардан тобора кенгрок фойда-

ланилмоқда, чунки ушбу усуллар бевосита тажрибавий ўлчашларга нисбатан аниқроқ натижалар олиш имкониятини бермоқда.

“Кимёвий мувозанат” бобини ўзлаштирилганлик даражасини текшириш учун саволлар

1. Кимёвий мувозанатнинг қандай белгилари бўлади?
2. Кимёвий мувозанатнинг қандай қонунлари бор?
3. Тезлик константаси тушунчаси ҳақида сўзлаб беринг.
4. Мувозанат константасининг маъноси нима?
5. Турли мувозанат константалари орасида қандай боғлиқлик бор?
6. Кимёвий мувозанат термодинамик жиҳатдан қандай асосланади?
7. Кимёвий реакциянинг изобарик тенгламалари қандай?
8. Кимёвий реакциянинг изохорик тенгламаларини ёзинг.
9. Энтропиянинг абсолют қийматларини аниқлаш мумкинми?
10. Мувозанат константалари қандай ҳисобланади?
11. Темкин ва Шварцман усулини тушунтиринг.
12. Планк постулатидан мувозанат константасини ҳисоблаш мумкинми?
13. Нернстнинг иссиқлик теоремасидан мувозанат константаси қандай ҳисобланади?
14. Термодинамик функцияларнинг стандарт қийматларидан фойдаланиб, мувозанат константасини ҳисоблаш мумкинми?

III БОБ. СТАТИСТИК ТЕРМОДИНАМИКА

III. 1. Энтропия ва система ҳолатининг тартибсизлиги

Термодинамиканинг иккинчи қонуни системанинг қандайдир S хоссаси борлигини ва у иссиқлик алмашиниши ҳамда ушбу иссиқлик алмашинишидаги ҳарорат билан боғлиқлигини таъкидлайди:

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

ёки иссиқлик алмашиниши бўлмаган ҳолда изоляцияланган системалар учун

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

Маълумки, S хоссаси Клаузиус энтропия деб атади. Юқоридаги тенгламалар ҳам Клаузиус томонидан таклиф қилинган бўлиб, иккинчи қонунинг математик кўринишидир. Ушбу тенгламалар қайтар мувозанат жараёнлар учун энтропиянинг ортиши келтирилган иссиқликка тенглигини ва номувозанат жараёнлар учун ундан катталигини ифодалайди.

Шундай қилиб, энтропия бир тарафдан иссиқлик алмашиниши билан, иккинчи тарафдан эса қайтмаслик билан боғлиқ бўлган хосса. Мана шунда энтропиянинг дуалистик табиати кўринади, бу эса ушбу жуда муҳим термодинамик функциянинг физик маъносини тушинишни қийинлаштиради. Худди шу дуалистик табиат энтропияни тушинишга ҳам ёрдам беради, аммо Клаузиуснинг классик нуқтаи назаридан эмас, балки кейин ривожлантирилган молекуляр-статистик нуқтаи назардан.

Энтропиянинг дуалистик табиатини материянинг атом-молекуляр тузилиши ҳақидаги тасавурлардан фойдаланиб, системанинг ҳолатини уни ташкил қилган заррачаларнинг ҳаракати ёки ҳолатининг тартибсизлиги нуқтаи назаридан қараш орқали тушинса бўлади.

Идеал тартибланган молекуляр структурага тоза модда тўғри тузилган кристаллининг (масалан, қандайдир металлнинг) абсолют ноль ҳароратдаги намунаси мисол бўла олади. Маълумки, бундай кристаллда атомлар (ёки молекулалар) кристалл панжаранинг тугунларида жойлашади ва улар атрофида “нолинчи энергия”да бир хил тебранма ҳаракатлар қилади. Планк бўйича (термодинамиканинг

учинчи конуни) бундай кристаллнинг энтропияси нолга тенглигини муҳокама қилганмиз. Жисм иссиқлик ютиб қизиганда идсал тартиблилик бузилади. Муътадил қиздирилганда тартиблиликнинг бузилиши турли энергияларда тебранаётган заррачаларнинг қўпайишида ифодаланади. Аммо заррачаларнинг панжара тугунларидаги ўртача ҳолати ҳамон сақланиб қолади. Жисмнинг қиздирилиши билан боғлиқ бўлган тартиблиликнинг бузилиши ёки тартибсизликнинг ортиши унинг энтропияси ортишига олиб келади:

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

бу ерда C – иссиқлик сифими.

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

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

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

Шундай қилиб, система ютган иссиқлик, уни молекуляр ҳолати тартибсизлигининг қўпайиши ва энтропиянинг ортиши ўртасида узвий боғлиқлик борлиги хақида тасаввур пайдо бўлади. Юқорида келтирилган барча жараёнлар мувозанат шароитида ҳам ўтказилиши мумкин, шу сабабли улар учун (III.1) муносабат тенглик белгиси билан қўлланилиши мумкин.

Аммо (III.2) ифодага биноан система энтропиясининг ортиши номувозанат жараён боришида иссиқлик алмашилишсиз ҳам кузатилиши мумкин. Ҳар қандай номувозанат қайтмас жараёнда қандайдир тартибли энергия тури тартибсиз хаотик энергияга, молекулаларнинг иссиқлик ҳаракатига айланади (лекин ушбу тартибли энергия қайтар иш бажариб, энергиянинг бошқа тартибли қўрилишига ҳам ўтиши мумкин). Демак, қайтмас жараёнда моле-

куляр хаос, яъни система молекуляр ҳолатининг тартибсизлиги ортади.

Шундай қилиб, система молекуляр ҳолати тартибсизлигининг ортиши билан (ушбу тартибсизлик иссиқлик югилиши ёки тартибли энергиянинг иссиқликка айланиши билан боғлиқ бўлишдан қатъий назар) параллел равишда системанинг энтропияси ҳам ортади. Демак, энтропияга система молекуляр ҳолати тартибсизлигининг сифат жиҳатдан ўлчови деб қарашимиз мумкин. Шундай қилиб, молекуляр системанинг асосий термодинамик хоссаларидан бири бўлмиш энтропия системани ташкил қилган заррачаларнинг микроскопик тавсифлари билан боғлиқ экан.

III. 2. Макро- ва микроҳолатлар ҳамда термодинамик эҳтимоллик. Фазавий фазо тушунчаси

Статистик термодинамика ёрдамида турли моддаларнинг асосий термодинамик функцияларини (иссиқлик сиғими, U , S , G , F ва бошқалар) ҳисоблаш усуллари ишлаб чиқарилганлиги сабабли, кимёвий термодинамика учун статистик термодинамиканинг аҳамияти жуда каттадир. Аслида эса, статистик термодинамика умумий кимёвий термодинамиканинг бўлиmlарига кирмайди. У статистик физика (механика) қонуnларига асосланган бўлиб, статистик усуллар ёрдамида ривожланади.

Термодинамиканинг биринчи қонуни қўп заррачалардан иборат системаларга ҳам, кам заррачалардан иборат системаларга ҳам тадбиқ этилади. Иккинчи қонун эса, статистик табиатга эга бўлиб, фақат қўп заррачалардан иборат системаларгагина тадбиқ қилиниши мумкин. Термодинамиканинг иккинчи қонунида статистик табиат борлигини XIX асрнинг охирида Больцман ва Гиббслар айтган. Термодинамиканинг асосий параметрлари бўлган ҳарорат билан босим статистик табиатга эга. Масалан, аввал таъкидлаганимиздек, ҳарорат газ молекулалари илгариланма ҳаракатининг ўртача кинетик энергиясига боғлиқ. Ташқи шароитлар ўзгармас бўлганда ҳарорат доимий бўлиб қолади, бу эса молекулаларнинг тезликлар бўйича

стационар тақсимланганлиги билан боғлиқ, ammo бунда айрим молекулалар турли тезликларга эга бўлади. Худди шундай, молекулаларнинг идиш деворларига урилиш эффектларининг йиғиндисиз газнинг босимини беради.

Газнинг ҳажми ва зичлиги статистик хусусиятга эга бўлган катталиклар, яъни ҳарорат ва босимга боғлиқ. Энг асосий термодинамик функциялар — энгальпия, энтропия, Гиббс ва Гельмгольц энергиялари, ички энергия ва бошқалар ҳам статистик катталиклар, яъни ҳарорат, босим ва ҳажмлар билан узвий боғланган.

Термодинамиканинг иккинчи қонунига биноан, барча ўз-ўзидан боровчи қайтмас жараёнлар изоляцияланган системаларда энтропиянинг ортиши билан содир бўлади. Бунини Больцман яхши тушунтириб берган: термодинамиканинг иккинчи қонуни ҳар қандай изоляцияланган системанинг эҳтимоли кам ҳолатлардан эҳтимоли каттароқ ҳолатларга табиий ҳолда ўтишининг натижасини кўрсатади ва макросистемалар учун каттароқ аниқликка эга бўлган статистик қонундир. Катта сонли заррачалардан иборат системалар эҳтимоллик назарияси ёрдамида яхши ифодаланади.

Кам сонли заррачалардан иборат системаларга термодинамиканинг иккинчи қонунини қўллаб бўлмасликнинг сабаби, бундай системаларда иссиқлик ва иш тушунчалари орасидаги фарқ йўқолиб кетади. Шу билан бирга, термодинамиканинг иккинчи қонунига асосланиб, жараённинг маълум томонга йўналишини таъкидлаб бўлмай қолади ва йўналишлардан бирининг мутлақо мумкин эмаслиги ҳақидаги ҳулоса қарама-қарши йўналишларнинг нисбий эҳтимоллигини баҳолашга ўзгартирилади. Ниҳоят, молекулаларнинг сони жуда кам бўлган ҳолда жараённинг иккала йўналиши ҳам баробар имкониятга эга бўлиб қолади. Алоҳида молекулаларнинг механик ҳаракати қайтар бўлиб, маълум йўналишга эга эмас. Ушбу фикрларни қуйидаги тажрибада кўрсатиш мумкин.

Учта қутининг биринчисидан 1 дан 40 гача рақамлар ёзилган тахтачалар, иккинчисидан худди шундай рақамланган шарчалар солинган ва учинчи қути бўш бўлсин. Биринчи қутидан тасодифий равишда қандайдир тахтача олинади, унинг рақами ёзилади ва

тахтача қайтадан қутига солиб қўйилади. Сўнгра иккинчи қутидан худди шундай рақамли шар олинади ва уни учинчи қутига солинади. Биринчи қутидан тахталар бирин-кетин олиниб рақами ёзиб борилади ва бир вақтнинг ўзида иккинчи қутидан учинчисига ушбу рақамли шарчалар ўтказилади. Агар шарчалар аввал иккинчи қутидан учинчига ўтиб қолган бўлса, орқага қайтарилади. Бундай тажриба узоқ вақт давомида ўтказилса, иккинчи ва учинчи қутилардаги шарчаларнинг сони ўзаро яқинлашиб боради ва маълум вақтдан сўнг тенглашади.

Тажриба яна давом эттирилса, қутилардаги шарчалар сонининг айирмаси яна нолдан фарқли бўлиб қолади ва нолга яқин бўлган кичик қийматлар чегарасида ўзгариб туради. Ушбу фарқ ортининг имконияти ҳам сақланиб қолади, аммо катта фарқ учун бундай эҳтимоллик кескин камайиб кетади.

Юқоридаги тажриба берилган ҳажмда система молекулаларининг тенг тақсимланиш ҳолатидан четланиши албатта содир бўлишини ҳам кўрсатади. Эгаллаб турган ҳажмнинг алоҳида қисмларида молекулаларнинг тенг тақсимланиши вақт бўйича ўртача тарзда амалга ошади. Вақтнинг ҳар бир ониди, молекулаларнинг хаотик ҳаракати натижасида ҳажмнинг бир қисмларида концентрацияларнинг вақтинча ортиши, бошқа қисмларида эса, камайиши содир бўлади.

Маълум термодинамик параметрлар билан тавсифланувчи қузатилаётган макроскопик ҳолат молекулаларнинг турли тақсимланишида мавжуд бўлиши мумкин, яъни ушбу макроскопик ҳолат турли микроҳолатлар орқали амалга ошади. Демак, ҳар қандай системанинг ҳолатини икки хил ифодалаш мумкин:

- T, p, V ва бошқа тўғридан-тўғри ўлчанадиган катталарнинг қийматларини кўрсатган ҳолда модданинг макроҳолатини тавсифлаш;

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

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

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

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

Шарчалар билан ўтказилган юқоридаги тажрибада, шарчалар иккита қутида тенг тақсимланганидан сўнг, барча шарчаларнинг яна битта қутида тўпланишининг математик эҳтимоллиги $2^{-40} = 10^{-12}$ га тенг, яъни ушбу ҳодисани триллиондан бир марта кутиш мумкин. Худди шу ҳодисанинг термодинамик эҳтимоллиги 1 га тенг. Қутиларнинг бирида 19 та, иккинчисида 21 та шарча ёки ҳар бир қутида

20 тадан шарча бўлишининг термодинамик эҳтимоллиги $13,3 \cdot 10^{10}$ ва $14,0 \cdot 10^{10}$ га тенг. Шундай қилиб, “19–21” кўринишдаги тақсимланиш “20–20” тақсимланишга нисбатан $\frac{133}{140} = 0,95$ марта камроқ эҳтимолликка эга экан, яъни тенг тақсимланганлик ҳолати каби кўп кузатилади.

Жуда кўп сонли молекулалардан иборат моддий системалар учун ўтказилган худди шундай ҳисобларнинг кўрсатишича, ҳажмнинг катта қисмларида тенг тақсимланишдан ҳаттоки нисбатан кичик четланишлар ҳам жуда кичик эҳтимолликка эга экан. Масалан, 1 мм^3 ҳажмдаги газнинг зичлиги 1 см^3 ҳажмдаги ушбу газнинг ўртача зичлигидан $0,01\%$ га фарк қилишининг математик эҳтимоллиги 10^{-60} га тенг, яъни жуда ҳам кичикдир. Лекин $0,2 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3$ ҳажмда ўртача зичликдан 1% га четланиш ўрта ҳисобда ҳар 10^9 сек да кузатилади, яъни жуда тез такрорланади.

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

Демак аввалига тенг тақсимланган ҳолатда бўлган газ зичлигининг ўртача қийматдан ҳар қандай жуда кичик четланишлари ҳам ўз-ўзидан борувчи манфий жараёнлар бўлиб, уларни кузатилишининг имконияти бўлибгина қолмасдан, балки бундай жараёнлар ҳамма жойда амалга ошади. Катта системаларда ўртача қийматлардан сезиларли четланишларнинг эҳтимоллиги жуда ҳам кичик, аммо принципиал нуқтаи назардан улар ҳам имкониятга эга.

Шундай қилиб, ўз-ўзидан бормайдиган (манфий) жараёнлар умумий жараённинг бирдан-бир натижаси бўла олмайди, деб таъкидлаш унчалик аниқ бўлмай қолмоқда. Макроскопик система-

ларда манфий жараёнларнинг бориши мутлақо мумкин эмас, деган фикр ўрнига, бундай жараёнларни кузатилиш эҳтимоллиги жуда ҳам кичик бўлган ҳодиса, деб караш керак. Демак, термодинамиканинг иккинчи қонуни биринчи қонунга ўхшаб табиатнинг абсолют қонуни эмас, балки статистик қонундир. Иккинчи қонун кўп миқдордаги молекулалар учун юқори даражадаги аниқликка эга ва системанинг ўлчамлари қанчалик кичик бўлса, унинг қўлланиши шунчалик катта хатоликка олиб келади.

Макроҳолатга жавоб берувчи микроҳолатларнинг сонини топиш учун статистик термодинамикада фазавий фазо (Γ -фазо ёки Ω -фазо, ёки μ -фазо) тушунчаси киритилган. Микроскопик ҳолат системани ташкил қилувчи барча заррачалар учун вақтга боғлиқ бўлган барча умумлашган кучларнинг ушбу ондаги қийматлари билан тавсифланади. Масалан, эркинлик даражаси $n=3$ бўлган бир атомли молекуланинг ҳолати вақтга боғлиқ бўлган 6 та координатлар, яъни 3 та фазовий координатлар (x, y, z) ва 3 та импульс координатлари (p_x, p_y, p_z) билан белгиланади. Молекуланинг ушбу ондаги ҳолати 6 ўлчовли фазавий фазонинг нуқтасига мос келади. Фазавий фазони ёки Γ -фазони фазавий ячейкаларга бўлиб, ҳар бир ячейкадаги молекулаларнинг сони ҳисобланади; турли ячейкалардаги молекулаларнинг сони N_1, N_2, \dots, N_k ушбу макроҳолатга мос келади.

Агар системада ҳар бири m та атомлардан иборат N та молекула бўлса, у ҳолда молекулаларнинг фазодаги жойлашиши ядроларнинг $3Nm$ координатлари билан аниқланади. Классик механикада молекулаларнинг ҳаракати $3Nm$ тезлик ва импульсларнинг координатлари билан ифодланади. Динамик ўзгарувчиларнинг $6Nm$ мужассамлашган қийматлари вақтнинг ҳар бир онда система микроҳолатини аниқ белгилайди ва фаза деб аталади. Ушбу қийматларга мос келувчи $3Nm$ импульс ва $3Nm$ координата ўқ бўлиб хизмат қилувчи $6Nm$ ўлчамли фазони фазавий фазо ёки Γ -фазо дейилади.

Квант механикада худди шу системанинг ҳолати $3Nm$ квант сонлари ёрдамида ифодланади, улар барча молекулаларнинг $3Nm$

эркинлик даражасини аниқ тавсифлайди. Квант сонларининг фазосини одатда Ω -фазо орқали ифодаланади, у Γ -фазога нисбатан икки марта кам ўлчамларга эга, чунки заррачанинг импульси билан координатасини бир вақтнинг ўзида аниқ топиб бўлмайди (Гейзенбергнинг ноаниқлик муносабатларига асосан).

Квазиклассик яқинлашиш квант механикадаги мувофиқлик принципига жавоб беради. У классик Γ -фазо ва квант Ω -фазоларни ўзаро мослаштиради. Бу эса илгариланма ва айланма ҳаракатларни ифодалашда классик механикани қўллаш ва статистик катталикларни классик ва квант-механик ҳисоблаш натижаларини осон келштириш имкониятини беради.

Молекуляр тасвирни аниқлаш зарурияти туғилганда μ -фазо ҳам қўлланилади. μ -фазо деганда битта заррачанинг барча динамик ўзгарувчиларининг фазоси тушунилади. Демак, μ -фазо алоҳида молекуланинг фазосидир. Идеал газ молекулаларини кўраётганда Больцман статистикасидан, яъни классик статистик механикадан фойдаланилади:

–фазавий фазода молекулаларнинг барча жойлашишлари бир хил эҳтимолликка эга (эргодик гипотезаси);

–молекулаларнинг фазавий ячейкаларга тақсимланиши микроҳолатни ҳосил қилади;

–молекулаларнинг ячейка ичида бир жойдан иккинчисига ўтиши янги микроҳолатни ҳосил қилмайди;

–иккита молекуланинг иккита ячейкада жой алмашиши янги микроҳолатга мос келади.

Микроҳолатлар сонини аниқлашни 3 та бир хил молекулалардан иборат оддий система мисолида тушунтирамиз. Улар хаёлан 3 та ҳажм бўйича тенг ячейкаларга бўлинган идишда бўлсин. 3 та молекулаларнинг ҳар бири хоҳлаган онда 3 та ячейкаларнинг бирида бўлиши мумкин, чунки молекулаларнинг ҳаракати хаотик ва барча жойлашишлар тенг эҳтимолдир.

Молекулаларнинг ячейкаларга турлича тақсимланишининг термодинамик эҳтимоллигини, яъни ушбу макроҳолатга жавоб берувчи микроҳолатларнинг сонини аниқлаймиз. Агар барча молекулалар 1

та ячейкада жойлашган бўлса, у ҳолда термодинамик эҳтимоллик 1 га тенг ($W=1$), чунки ячейка ичидаги жой алмашинишлар ҳисобга олинмайди. Бундай макроҳолатлар 3 та: яъни 3 та молекула бир вақтнинг ўзида ёки биринчи, ёки иккинчи, ёки учинчи ячейкада бўлиши мумкин.

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

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

Молекулалар тенг тақсимланганда (ҳар бир ячейкада биттадан) эҳтимоллик $W=6$, чунки молекулалар учун 1, 2, 3-ячейкалар орасида 6 та турлича жойланишлар, яъни 6 та микроҳолатлар бўлиши мумкин.

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

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

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

бу ерда нолнинг факториали 1 га тенглигини эътибордан чиқармаслик керак.

Умумий ҳолда термодинамик эҳтимоллик юқорида келтирилган (III.5) тенглама билан ифодаланади.

N заррачаларнинг n та ячейкаларга тенг тақсимланганида максимал термодинамик эҳтимоллик $W_{\max} = \frac{N!}{\left[\left(\frac{N}{n}\right)!\right]^n}$ (III. 6)

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

Молекулаларнинг сони ортиши билан тенг тақсимланишнинг термодинамик эҳтимоллиги жуда ҳам тез ортиб кетади, шунинг

учун оддий газ (1 моль да $6,022 \cdot 10^{23}$ та заррача) берилган хажмни бир текисда тўлдиради. Газ мувозанат ҳолатида бўлади.

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

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

$$S = k \ln W \quad (\text{III.7})$$

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

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

III.3. Классик ва квант статистикаси тушунчалари

Агар система мувозанатда бўлса, унинг макроскопик ҳолати вақт ўтиши билан ўзгармайди. Аммо алоҳида заррачаларни тавсифловчи микроскопик ўзгарувчилар узлуксиз ўзгариши мумкин, лекин бунда макроҳолат ўзгаришсиз қолиши шарт. Шунинг учун, классик нуқтаи назардан, термодинамик системанинг макроскопик тавсифи билан уйғун бўлган ҳисобсиз кўп микроҳолатлар мавжуд бўлиши керак.

Больцман томонидан яратилган статистика молекулаларнинг статистикаси бўлиб, уни заррачалари ўзаро таъсирлашмайдиغان идеал газгагина қўллаш мумкин. Реал системаларда заррачаларнинг энергетик ҳолатлари бир-бирдан боғлиқ. Бундай боғлиқлик Гиббс

томонидан яратилган системаларнинг статистикасида катта аниқлик билан ҳисобга олинган.

Гиббс бўйича, энергияси ва заррачалар сони ўзгармас бўлган берк системани алоҳида системачаларнинг мажмуаси сифатида қаралиб, уларнинг ҳар бири мураккаб механик жисми ифодалади. Системанинг бундай ташкил қилувчи қисмлари турли ҳолатларда бўлиши ва уларнинг ўртасида энергия алмашинуви кузатилиши мумкин (бутун система энергияси доимий бўлган ҳолда). Бошқа статистикалар каби, системанинг эҳтимоли энг катта бўлган ҳолатига турли микроҳолатларнинг максимал сони орқали эришилади. Бундай ҳисоблар система термодинамик эҳтимолиги учун янги ифодага ва бир бутун система ҳолатларининг йиғиндиси тушунчасини киритишга олиб келади (бир бутун система ҳолатлари йиғиндисининг молекулалар ҳолатлари бўйича молекуляр йиғинди билан боғлиқлигини кейинроқ кўриб чиқамиз).

Гиббс статистикаси ҳам Больцман статистикаси каби қатор ҳолларда тажрибавий тасдиқланмайди. Қуйи ҳароратларда назария билан тажриба орасида сезиларли фарқ кузатилади, чунки бунда модда айний энергетик ҳолатда бўлади (фотон ва электрон газлари учун бундай фарқ юқори ҳароратларда ҳам сақланиб қолади). Мана шу сабабларга кўра, классик статистикани квант назарияси асосида қайта кўриб чиқиш зарурати туғилган. Статистикада квант тасаввурлари илк бор бир-биридан мустақил равишда Бозе ва Эйнштейнлар томонидан ривожлантирилган. Бозе-Эйнштейн статистикаси юқори ҳароратларда классик статистикага ўтади, лекин паст ҳароратларда Максвелл-Больцман статистикаси қонуниятларидан фарқ қилувчи натижаларга олиб келади (бунда газ айний энергетик ҳолатларда бўлиб, кичик энергияларга эга бўлган заррачалар кўпроқ бўлади). Бозе-Эйнштейн статистикаси қуйи ҳароратлардаги газлар учун қўлланилади. Бу статистика абсолют қора жисм нурланишининг қонуниларини келтириб чиқаришда ва йиғинди спин нолга тенг ёки жуфт бўлган барча заррачалар учун қўлланилган. Бозе-Эйнштейн статистикасини электрон газнинг хоссаларини ифодалаш учун қўллаш муваффақиятсиз бўлган. Бу ҳолда бошқа квант статистикасини, яъни Ферми (1926) ва Дирак (1927) лар томонидан яратилган статистикани қўллаш лозим. Ферми-Дирак статистикасида ҳам электронлар фарқланмайди, аммо Паули принципи

томонидан электронларнинг тақсимланишига қўйилган чекловлар, яъни фазавий фазонинг ячейкасида биттадан кўп электроннинг бўлиши мумкин эмаслиги ҳисобга олинади. Ферми-Дирак статистикаси электрон газининг паст иссиқлик сизимига эга эканлигини назарий тушунтириб берди. Маълумки, металл ионлардан иборат бўлган панжарадан тузилган бўлиб, уларнинг орасида озод электронлар бўлади. Классик назарияга биноан, ион асосли кристаллнинг иссиқлик сизими $3R = 6$ кал/моль га тенг бўлиши керак. Электрон газининг иссиқлик сизими эса, бир атомли газнинг иссиқлик сизими каби, 3 кал/моль га тенг бўлиши ва оқибатда металлнинг умумий иссиқлик сизими 9 кал/моль ни ташкил қилиши керак эди. Ҳақиқатда эса, у тахминан 6 кал/моль га тенг. Демак, электрон газининг иссиқлик сизими нолга яқин. Бундай натижа Ферми-Дирак статистикаси билан келишади. Ферми-Дирак статистикасига биноан электронларнинг тақсимланишида юқорида энергияга эга бўлган заррачалар кўпроқ бўлади ва шу билан классик тақсимланишдан фарқ қилади.

Классик нуқтаи назардан термодинамик системаларнинг статистик ҳолатини ўрганиш учун Гиббс ансамбллар усулини таклиф қилган. Гиббс бўйича ушбу макроҳолатга мос келувчи, яъни у билан уйғун бўлган микроҳолатларнинг етарли даражадаги катта қаторига ансамбль дейилади. Бошқача айтганда, термодинамик ёки макроскопик нуқтаи назардан бир хил тавсифларга эга бўлган, аммо турли микроҳолатлардаги маълум η сонли системаларнинг ҳаёлий мажмуасига ансамбль дейилади (бунда термодинамик катталикларнинг тўғри ўртача қиймати $\eta \rightarrow \infty$ да ҳосил бўлади). Демак ансамбли турли ривожланиш босқичларида, яъни турли микроҳолатларда бўлган жуда катта сонли (чексизликка интилувчи) бир хил термодинамик системалар каби тасаввур қилиш мумкин.

Олдинга қўйилган мақсадга қараб, термодинамик системанинг чекланганлигига мос келувчи, турли ансамбллар қўлланилади. Ансамблларнинг энг аҳамиятли турлари қуйидагилардан иборат.

Микроканоник ансамбль атроф муҳит билан модда ва энергия алмаша олмайдиган изоляцияланган системага мос келади. У ҳажм V , ички энергия U ва заррачалар сонининг N доимийлиги билан тавсифланади.

Каноник ансамбль V , N ва T қийматлари билан тавсифланувчи ёпиқ изотермик системага мос келади. Бундай система атроф муҳит

билан термик мувозанатда бўлади ва у билан энергия алмашади. Статистик термодинамиканинг мақсадлари учун каноник ансамбль энг қулай бўлиб чиқди. Юқорида айтилган иккала ансамбллар кичик каноник ансамбллар, деб аталади.

Катта каноник ансамбль V , T ва кимёвий потенциал μ билан тавсифланувчи очиқ изотермик системага мос келади. У атроф мухит билан ҳам иссиқлик, ҳам моддий мувозанатда бўлади ва энергия ва модда алмашиши мумкин. Ансамблдаги системанинг ўртача энергияси ва босимини ҳамда маълум қийматли энергия ва босимга эга бўлган системаларнинг сонини ҳисоблаш учун статистик механикага қуйидаги постулатлар киритилган.

Биринчи постулат ўртача қиймаглар ҳақида бўлиб, системаларнинг сони чексизга интилганда, энергия ёки босимнинг вақт бўйича ўртача қиймати ушбу катталикларнинг ансамбль бўйича ўртачасига тенг.

Иккинчи постулат тенг эҳтимолликлар ҳақида бўлиб, изоляцияланган системада заррачаларнинг маълум сонига, ҳажми ва энергиясига мос келган барча мумкин бўлган квант ҳолатлари бир хил эҳтимолликка эга.

Ш.4. Молекулаларнинг энергиялар бўйича тақсимланиши.

Больцман қонуни

Физикавий кимёнинг кўпгина қисмларида мувозанат ҳолатидаги молекуляр системада молекулаларнинг энергиялар бўйича тақсимланишини ифодалайдиган қонун ишлатилади. Кўпинча мувозанат ҳолатидан унчалик катта фарқ қилмайдиган номувозанат системаларда ҳам ушбу қонуннинг ишлатилиши фойдали бўлади. Масалан, кимёвий кинетика назариясида қатор ҳолларда охириги маҳсулотга нисбатан секинроқ ўзгарувчи қандайдир оралик маҳсулот (ёки ҳолат) ҳосил бўлиши ҳақидаги тасаввурдан фойдаланилади. Шу сабабли, бундай оралик маҳсулотнинг концентрацияси мувозанат ҳолатдагидан унчалик фарқ қилмайди ва термодинамик усулларда тахминий ҳисобланиши мумкин. Умуман, худди

шу йўл билан кинетика ва термодинамика ўртасида боғлиқлик пайдо бўлади. Шунинг учун алоҳида молекулаларнинг тавсифи асосида кўп сонли молекулалардан иборат бўлган системанинг термодинамик функцияларини ҳисоблашга йўл берувчи статистик термодинамика усуллари (спектроскопик, электронографик) фақат термодинамика соҳасидагина аҳамиятли эмас. Улар кимёвий кинетикада ҳам, авваламбор, реакция тезлигини статистик ҳисоблашда (абсолют тезликлар назарияси) катта аҳамиятга эга.

Ушбу усуллар асосида молекулаларнинг энергиялар бўйича тақсимланиш қонуни – Больцман қонуни ётади. Больцман қонунини келтириб чиқариш учун I моль идеал газ тутган изоляцияланган системани кўриб чиқамиз. Газнинг $N_1, N_2, N_3, \dots, N_i$ молекулалари $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots, \varepsilon_n$ энергияларга эга бўлсин. Алоҳида молекулаларнинг энергиялари фақат дискрет $\varepsilon = h\nu$ қийматларни қабул қилади, деб ҳисоблаймиз. Изоляцияланган системада молекулаларнинг умумий сони ва системанинг ички энергияси ўзгармас катталиқлардир:

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

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

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

Термодинамик эҳтимоллик тенгласидан W нинг қийматини $S = k \ln W$ тенгламага қўямиз $S = k \ln \left(\frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_n!} \right)$ ёки $S = k \ln N_A! - k \ln \sum N_i!$ ва Стирлинг тенгласини $\ln N! = N \ln N - N$ ҳисобга олиб, $N = N_A = \sum N_i$ да: $S = (k N_A \ln N_A - N_A) - (k \sum N_i \ln N_i - \sum N_i)$ ифодани ёзишимиз мумкин. Бу тенгламада $N_A = \sum N_i$ эканлигини ҳисобга олиб, қисқартиришларни амалга оширсак, қуйидаги

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

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

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

Максимумга мос келадиган энтропияни аниқлаш учун N_i ни ўзгарувчан катталиқ деб ҳисоблаб, (III.9) тенгламанинг дифференциалини нолга тенглаштирамиз: $dS = -k \sum (\ln N_i + 1) dN_i = 0$ (III.10)
 $\ln N_i$ ни катта сон деб олсак, (III.10) ни ўрнига

$$-\frac{1}{k} dS = \sum \ln N_i dN_i = 0 \quad (\text{III.11})$$

деб ёзишимиз мумкин.

Изоляцияланган система учун (III.8) тенгламаларга биноян (ϵ_i ларни ўзгармас катталиқ деб оламиз): $dN_A = \sum dN_i = 0$ (III.12)

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

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

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

бу ерда λ ва ν – ихтиёрий кўпайтувчилар. (III.14) тенглама фақат dN_i олдидаги коэффициентлар йиғиндининг ҳар бир қўшилувчиси учун нолга тенг бўлгандагина адолатлидир, чунки N_i заррачаларнинг сони ихтиёрий ўзгариши мумкин: $\ln N_i + \lambda + \nu \epsilon_i = 0$ (III.15)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ифодалар келиб чиқади. (III.20) тенглама Больцман тақсимотини ёки Больцманнинг молекулаларни энергиялар бўйича тақсимланишини ифодаловчи тенгламадир.

Мувозанатдаги 1 моль идеал газ системасининг ички энергиясини ва унинг энтропиясини ҳолатлар бўйича йиғинди орқали ифодалаймиз. (III.20) тенгламани ҳисобга олсак, (III.8) тенглама U учун қуйидаги кўринишни олади:

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

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

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

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

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

тенгламани оламиз.

v нинг термодинамик маъносини аниқлаш учун (III.22) ифодадан v бўйича ҳосила оламиз:

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

(III.23) ни соддалаштириш мақсадида (III.18) тенгламадан v бўйича

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

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

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

(III.25) ни (III.23) га қўйсак, статистик термодинамикадан dS/dv учун қуйидаги

$$\frac{dS}{dv} = kv \frac{dU}{dv} \quad (\text{III.26})$$

ифодани оламиз.

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

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

келиб чиқади.

(III.26) ва (III.27) тенгламаларнинг ўнг томонларини тенглаштирадик, v нинг қийматини топамиз: $kV = \frac{1}{T}$; $v = \frac{1}{kT}$ (III.28)

(III.28) тенгламадан $\frac{1}{v} = kT$ бўлади, яъни v қўпайтувчининг тескари қиймати абсолют ҳароратга пропорционал, бунда пропорционаллик коэффициентини Больцман доимийси ўйнайди $k = \frac{R}{N_A}$.

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

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

молекулаларнинг энергиялар бўйича тақсимланишини ифодаловчи Больцманнинг экспоненциал тенгламаси учун:

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

ички энергия учун: $U = \frac{N_A}{Q} \sum \varepsilon_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$ (III.31)

энтропия учун: $S = kN \ln Q + \frac{U}{T}$ (III.32)

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

қуйидаги кўринишга келтираемиз: $N_i = A e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$ (III.33)

бу ерда $A = N_A/Q = \text{const.}$ (III.33) дан: $T \rightarrow 0$ да $e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \rightarrow \infty$ ва $N_i = 0$. Бу абсолют нольга яқинда қўзғалган (1, 2, 3, ...) поғоналарда молекулалар йўқлигини кўрсатади, уларнинг ҳаммаси қўзғалмаган

полинчи поғонада бўлади. $T \rightarrow \infty$ да $e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \rightarrow 1$ ва $N_i = A = const$, яъни юқори ҳароратларда молекулаларнинг қўзғалган энергетик поғоналарга тақсимланиши бир текис бўлади: $N_1 = N_2 = \dots = N_i = const$. Кўриб чиқилган Больцманнинг тақсимланишини келтириб чиқаришнинг ячейкалар усули (Больцман усули) жуда ҳам аниқ эмас ва қатор эътирозларни келтириб чиқаради: ячейкалараро айний заррачаларнинг алмашилиши янги микроҳолатни келтириб чиқармайди; заррачаларни рақамлаб бўлмайди; Стирлинг тенгламасини қўллаш ҳам унчалик тўғри эмас, чунки баъзи ячейкаларда заррачаларнинг сони унчалик катта бўлмаслиги мумкин. Шунга қарамасдан, Больцман тақсимланиши идеал газнинг хоссаларини тўғри ифодалайди.

Бизнинг вазифаларимизга мос келувчи тақсимланиш қонунининг кўринишини олиш учун тажриба натижаларидан ҳамда квант назариясидан келиб чиқадиган молекулалар энергия сатҳларининг айрим қўшимча тавсифларини ҳисобга оламиз. Гап шундаки, маълум энергияли молекуланинг ҳолати бошқача белгилар ёки хоссалар билан тавсифланиши мумкин экан, масалан, магнит (Зееман эффекти) ёки электр (Штарк эффекти) майдонлари таъсирида бундай хоссалар намоён бўлади. Демак, молекула энергиясининг бир хил қийматига турли йўлларда эришиш мумкин, яъни квант механика тили билан айтсак, молекуланинг биттагина энергиясига бир неча хусусий g_i ҳолатлар жавоб бериши мумкин экан.

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

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

бу ерда: N – системадаги молекулаларнинг сони; N_i – маълум энергияга эга бўлган молекулаларнинг сони; N_0 – қуйи энергетик

поғонадаги молекулаларнинг сони; g_i – энергетик поғонанинг статистик массаси ёки унинг a рғиоғи эҳтимоллиги.

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

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

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

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

$$N_i = \frac{N}{Q} g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \quad (\text{III.36})$$

ёки

$$N_i = A g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \quad (\text{III.37})$$

Больцман қонуни куйидагича таърифланади: мувозанатдаги молекуляр система учун ϵ_i энергияга эга бўлган молекулаларнинг сони Больцман кўпайтирувчиси $e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}$ га пропорционалдир. Больц-

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

$$\text{Агар (III.36) тенгламани куйидаги} \quad \frac{Q}{N_A} = \frac{g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{N_i} \quad (\text{III.38})$$

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

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

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

Биринчи ҳол учун системанинг ҳолатлар бўйича йиғиндиси

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

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

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

кўринишида ёзиш мумкин, бу ерда g_i нинг маъноси худди аввалгидек, бир хил энергияли фарқланувчи поғоналарнинг сони. Шундай қилиб, юқоридаги ифода N та фарқланувчи таъсирлашмаётган заррачалардан иборат Максвелл-Больцман системасининг ҳолатлар бўйича йиғиндисиدير.

Иккинчи ҳолда Бозе-Эйнштейн ва Ферми-Дирак туридаги газлар кўриб чиқилади. Ушбу газларнинг ҳолати, турли ҳолатларда бўлиши мумкин бўлган заррачаларнинг сонини кўрсатиш билангина белгиланади. Бунда Максвелл-Больцман статистикасидан фарқли у ёки бу ҳолатда хусусан қандай заррачалар борлиги фарқсиздир. Бошқача айтганда, заррачалар фарқсиз деб ҳисобланади, бунда системанинг айний ҳолатлари мавжуд бўлиши мумкинлиги ҳақида

гапирилади. Аммо ушбу айнийликнинг маъноси аввал айтиб ўтилган айнийликдан фарк қилади ва бутун системага таълуқли бўлади. Ушбу турдаги айнийлик паст ҳароратлар ва юқори босимларда намоён бўлади ва заррачаларнинг массаси қанчалик кичик бўлса, шунчалик осон кузатилади. N та бир хил молекулалардан иборат идеал газнинг ҳолатлар бўйича йиғиндиси учун қуйидаги

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

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

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

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

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

Ш. 5. Термодинамик функцияларнинг ҳолатлар бўйича йиғиндига боғлиқлиги

1 моль идеал газ учун термодинамик функцияларнинг ҳолатлар бўйича молекуляр йиғинди орқали ифодаларини оламиз ва уларни системанинг ҳолатлар бўйича йиғиндиси ифодалари билан солиштирамиз.

Гельмгольдц энергиясининг $F=U-TS$ тенгламасига $S = kN \ln Q + U/T$ қийматни қўйсак: $F = -RT \ln Q$ (Ш.43) бу ерда $R = kN_A$.

Характеристик функцияларнинг тенгламаларига (Ш.43) дан F нинг қийматини қўйиб, қуйидагини оламиз:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = R \ln Q + RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \quad (\text{Ш.44})$$

(III.43) ва (III.44) тенгламалардан ички энергия учун

$$U = F + TS = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \quad (\text{III.45})$$

ифодасини келтириб чиқарамиз. (III.45) дан C_V нинг Q орқали ифодасини оламиз:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 2RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + RT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_V \quad (\text{III.46})$$

(III.46) дан босим учун: $P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T$ (III.47)

(III.43) ва (III.47) тенгламалардан энтальпия учун:

$$H = U + pV = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V} \right)_T \quad (\text{III.48})$$

(III.48) дан C_P учун ифодани олиш мумкин, чунки $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$.

(III.43) ва (III.47) тенгламалардан Гиббс энергияси учун куйидаги ифодани оламиз: $G = F + pV = -RT \ln Q + RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V} \right)_T$ (III.49)

1 моль идеал газ учун $pV = RT$ ва $\ln e = 1$ эканлигини ҳисобга олсак, (III.49) дан: $G = F + RT = -RT \ln Q^*$ (III.50)

бу ерда $Q^* = \frac{Q}{e}$. (III.49) ва (III.50) тенгламаларнинг солиштирсак,

идеал газ учун $\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V} \right)_T = 1$ (III.51)

ифодани чиқарамиз.

Агар термодинамик функцияларни системанинг ҳолатлар бўйича йиғиндиси (ҳолатлар бўйича катта йиғинди) орқали ифодаласак куйидаги тенгламаларни оламиз.

1 моль идеал газнинг ички энергияси учун

$$U - U_0 = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_i}{\partial T} \right)_V = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \quad (\text{III.52})$$

тенглама келиб чиқади. Бу ҳолда ички энергиянинг абсолют киймати эмас, балки абсолют нолда нолинчи поғона энергиясидан қанчалик ортгани ҳисобланади. Ички энергиянинг ўзгаришларини ҳисоблаш учун ҳолатлар бўйича катта йиғиндидан ёки молекуляр йиғиндидан фойдаланиш бир хил натижаларга олиб келиши (III. 52) тенгламадан кўриниб турибди.

1 моль идеал газнинг энгальпияси учун

$$H - H_0 = U - U_0 + pV = U - U_0 + RT = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_p \quad (\text{III.53})$$

чунки абсолют ноль ҳароратда $H_0 = U_0$ бўлади.

Энтропиянинг ҳолатлар бўйича катта йиғинди билан боғлиқлиги

$$S = k \ln Q_i + kT \left(\frac{\partial \ln Q_i}{\partial T} \right)_V \quad (\text{III.54})$$

тенглама орқали ифодаланади. Агар (III.54) ва (III.44) тенгламаларни солиштирсак, улар логарифм олдидаги кўпайтирувчилар билангина эмас, балки логарифм остидаги функция билан ҳам фарқлигини кўрамиз. Энтропия учун (III.44) ва (III.54) тенгламалар, ички энергия ва энгальпия учун келтирилган (III.52) ва (III.53) тенгламалардан фарқли ўлароқ, термодинамик функциянинг абсолют қийматини беришини алоҳида таъкидламоқ зарур.

Гельмгольц энергияси учун $F = U - TS$ ифодага (III.52) дан ички энергиянинг ва (III.54) дан энтропиянинг қийматларини қўйсақ, қуйидаги

$$F - U_0 = -kT \ln Q_i = -RT \ln \frac{Q_e}{N_A} \quad (\text{III.55})$$

тенгламани оламиз, бу ерда $\ln e = 1$ эканлигини ҳисобга олиш керак.

Гиббс энергияси учун $G = F + pV = U - TS + pV$ ёки 1 моль идеал газ учун юқоридаги (III.55) тенгламадан фойдаланиб,

$$G - H_0 = F - U_0 + RT = -kT \ln Z + RT = -RT \ln \frac{Q}{N_A} \quad (\text{III.56})$$

ифодани келтириб чиқарамиз.

R газ доимийсини тутган (III.54, III.55, III.56) тенгламаларда ҳисоблар 1 моль газ учун олиб борилганлигига ва абсолют ноль ҳароратда термодинамик потенциалларнинг қийматлари ўзаро тенглигига, яъни $U_0 = H_0 = F_0 = G_0$ эканлигига яна бир бор эътибор бериш керак.

III. 6. Идеал газнинг ҳолатлар бўйича йиғиндиси

Молекуланинг тўлик энергияси ε_i илгариланма $\varepsilon_{ил}$, айланма $\varepsilon_{ай}$, тебранма $\varepsilon_{теб}$ ва электрон $\varepsilon_{эл}$ ҳаракатларнинг энергияларига тенг:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{ил} + \varepsilon_{ай} + \varepsilon_{теб} + \varepsilon_{эл} \quad (III.57)$$

Ядро энергияси ҳам киритилиши керак эди, аммо кимёвий реакцияларда ядроларнинг энергияси ўзгармаслиги сабабли, уни ҳисобга олмаймиз.

Ҳар бир энергетик поғонага (ҳолатга) молекуланинг ушбу ҳаракат тури учун маълум айнийлик мос келади. Молекуланинг i -поғонасининг энергиясининг айнийлик даражаси

$$g_i = g_{ай} g_{теб} g_{эл} \quad (III.58)$$

га тенг, бу ерда $g_{ай}$, $g_{теб}$, $g_{эл}$ – молекуланинг айланма, тебранма ва электрон ҳаракатлари энергетик поғоналарининг айнийлик даражалари. Молекулаларнинг илгариланма ҳаракати энергияси поғоналарининг айнийлик даражаси 1 га тенг.

Ҳолатлар бўйича йиғиндидаги ҳар бир ҳолатнинг эҳтимоллиги эҳтимолликларнинг кўпайтмаси сифатида аниқланади:

$$g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} = e^{-\frac{\varepsilon_{ил}}{kT}} g_{ай} e^{-\frac{\varepsilon_{ай}}{kT}} g_{теб} e^{-\frac{\varepsilon_{теб}}{kT}} g_{эл} e^{-\frac{\varepsilon_{эл}}{kT}} \quad (III.59)$$

Ҳолатлар бўйича йиғиндини олиш учун (III.59) ифодани $\varepsilon_{ил}$, $\varepsilon_{ай}$, $\varepsilon_{теб}$, $\varepsilon_{эл}$ ларнинг барча қийматлари бўйича қўшиш керак:

$$Q = \sum_{ил} \sum_{ай} \sum_{теб} \sum_{эл} e^{-\frac{\varepsilon_{ил}}{kT}} g_{ай} e^{-\frac{\varepsilon_{ай}}{kT}} g_{теб} e^{-\frac{\varepsilon_{теб}}{kT}} g_{эл} e^{-\frac{\varepsilon_{эл}}{kT}} \quad (III.60)$$

Аммо, кўпайтмаларнинг йиғиндиси йиғиндиларнинг кўпайтмасига тенгдир, шу сабабли, $Q = Q_{ил} Q_{ай} Q_{теб} Q_{эл}$ (III.61)

$$\text{бу ерда: } Q_{ил} = \sum e^{-\frac{\varepsilon_{ил}}{kT}}; \quad Q_{ай} = \sum g_{ай} e^{-\frac{\varepsilon_{ай}}{kT}} \quad (III.62)$$

$$Q_{теб} = \sum g_{теб} e^{-\frac{\varepsilon_{теб}}{kT}}; \quad Q_{эл} = \sum g_{эл} e^{-\frac{\varepsilon_{эл}}{kT}} \quad (III.63)$$

$Q_{ил}$, $Q_{ай}$, $Q_{теб}$ ва $Q_{эл}$ – молекулаларнинг илгариланма, айланма, тебранма ва электрон ҳаракатлари билан боғлиқ бўлган ҳолатлар

бўйича йиғиндилар. 3 та охириги ҳаракатлар “молекуланинг ички ҳаракатлари” деган умумий ном билан аталади.

Статистик термодинамика усулида термодинамик функцияни ҳисоблаш учун унинг турли ҳаракат турларига мансуб бўлган қисмларини топиш керак. (III.61) тенгламадан

$$\ln Q = \ln Q_{ул} + \ln Q_{ай} + \ln Q_{меб} + \ln Q_{эл} \quad (III.64)$$

ва
$$\frac{\partial \ln Q}{\partial T} = \frac{\partial \ln Q_{ул}}{\partial T} + \frac{\partial \ln Q_{ай}}{\partial T} + \frac{\partial \ln Q_{меб}}{\partial T} + \frac{\partial \ln Q_{эл}}{\partial T} \quad (III.65)$$

$\ln Q$ нинг қийматини (III.64) тенгламадан бирор бир термодинамик функциянинг, масалан, Гельмгольц энергиясининг $F=U-TS = -RT \ln Q$ тенгламасига қўйсак, қуйидагини оламиз:

$$F = F_{ул} + F_{ай} + F_{меб} + F_{эл} \quad (III.66)$$

бу ерда:
$$F_{ул} = -RT \ln Q_{ул}; \quad F_{ай} = -RT \ln Q_{ай};$$

$$F_{меб} = -RT \ln Q_{меб}; \quad F_{эл} = -RT \ln Q_{эл} \quad (III.67)$$

Бошқа термодинамик функциялар учун ҳам шунга ўхшаш натижалар олинади.

Бир атомли идеал газ учун фақатгина илгариланма ва электрон ҳаракатлари ҳосдир. Электрон ҳаракат билан боғлиқ бўлган ҳолатлар бўйича йиғиндини илгариланма ҳаракат билан боғлиқ бўлган ҳолатлар бўйича йиғиндига киритиш қабул қилинган:

$$Q_{ул, эл} = Q_{ул} Q_{эл} \quad (III.68)$$

Икки ва кўп атомли газларда илгариланма ҳаракатдан ташқари айланма ва тебранма ҳаракатлар, юқори қўзғалишда эса, электрон ўтишлар ҳам кузатилади.

Юқорида айтиб ўтилган ҳаракатлардан ташқари, айрим ҳолларда қўшимча эффектларни ҳам ҳисобга олишга тўғри келади, масалан, молекуланинг ички айланиши, изотопия эффекти ва бошқалар. Айрим мураккаб молекулаларда бир гуруҳ атомларнинг бошқа гуруҳларга нисбатан айланишини ҳам эътиборга олиш керак. Ички айланиш, энергетик тўсикларни енгиш билан боғлиқ бўлмаган ҳолда, озод бўлиши мумкин ва энергетик тўсиклар билан боғлиқ бўлса, тормозланган бўлади. Озод ички айланиш қўшимча айланиш эркинлик даражалари ёрдамида ҳисобланади. Тормозланган ички айланишни ҳисоблаш мураккаброқ. Модданинг изотоп таркиби энтропияни, Гиббс ва Гельмгольц энергияларини ҳисоблашга таъсир

қилади, чунки изотопларни аралаштирганда аралашин энтропиясини ҳисобга олиш керак.

III. 7. Кимёвий реакциялар мувозанат константасини ҳолатлар бўйича йиғинди орқали ифодалаш

Стандарт босимда ($p = 0,1013 \text{ МПа}$) ва $T = 0$ да иккита газ орасида бораётган гипотетик реакцияни кўриб чиқамиз. Ички энергиянинг ўзгаришини ΔU_0^0 ва энтальпиянинг ўзгаришини ΔH_0^0 деб белгилаймиз. 1 моль идеал газнинг энтальпияси $H = U + pV = U + RT$ тенглама орқали ифодаланади. Абсолют ноль ҳароратда

$$U_0^0 = H_0^0 \quad \text{ва} \quad \Delta U_0^0 = \Delta H_0^0 \quad (\text{III.69})$$

$$\text{Қуйидаги айниятнинг} \quad \Delta G^0 \equiv G^0 - \Delta H_0^0 + \Delta H_0^0 \quad (\text{III.70})$$

$$\text{икки тарафини } T \text{ га бўлсак,} \quad \frac{\Delta G^0}{T} = \Delta \left(\frac{G^0 - H_0^0}{T} \right) + \frac{\Delta H_0^0}{T} \quad (\text{III.71})$$

ифодани оламиз.

Кимёвий реакциянинг стандарт Гиббс энергияси ΔG^0 билан стандарт мувозанат константаси орасидаги боғлиқлик $\Delta G_T^0 = -RT \ln K^0$

$$\text{тенглама орқали ифодаланади, ундан} \quad \ln K^0 = -\frac{1}{R} \cdot \frac{\Delta G^0}{T} \quad (\text{III.72})$$

(III.71) тенгламадан (III.72) тенгламага $\Delta G^0/T$ нинг қийматини қўйсак, мувозанат константаси учун

$$\ln K^0 = -\frac{1}{R} \left[\Delta \left(\frac{G^0 - H_0^0}{T} \right) + \frac{\Delta H_0^0}{T} \right] \quad (\text{III.73})$$

ифодани оламиз.

Маълумки, термодинамик мувозанат константаси K_p стандарт мувозанат константаси K^0 билан $K_p = K^0 (p^0)^{\Delta \nu}$ муносабат орқали боғланган. K_p ни ҳисоблаш учун (III.73) тенгламадаги K^0 нинг қийматларини билиш керак, K^0 нинг қийматлари эса, реакцияда қатнашаётган барча моддалар учун Гиббснинг келтирилган энергияси $(G^0 - H_0^0)/T$ нинг турли ҳароратлардаги ҳамда абсолют ноль

хароратдаги реакциянинг иссиқлик эффекти ΔH_0^0 нинг қийматлари орқали ҳисобланади.

Берилган газ учун Гиббснинг келтирилган стандарт энергияси молекулаларнинг илгариланма (электрон ҳаракат билан биргалликда), айланма ва тебранма ҳаракатларининг йиғиндисига тенг:

$$\frac{G^0 - H_0^0}{T} = \frac{G_{\text{ил}}^0 - H_{0,\text{ил}}^0}{T} + \frac{G_{\text{ай}}^0}{T} + \frac{G_{\text{теб}}^0 - H_{0,\text{теб}}^0}{T} = -R \ln Q_{\text{ил}} \cdot Q_{\text{эл}} \cdot Q_{\text{ай}} \cdot Q_{\text{теб}} \quad (\text{III.74})$$

Кўрилатган реакция энтальпиясининг ўзгариши ΔH_0^0 бир неча усулларда ҳисобланиши мумкин: реакция учун K_p нинг тажрибада топилган қиймати ва $(G^0 - H_0^0)/T$ нинг берилган ҳароратда барча компонентлар учун маълум бўлган қийматлари бўйича T ҳароратда реакциянинг ΔH_T^0 ўзгариши ва барча компонентларнинг $H_T^0 - H_0^0$ қийматлари бўйича: $\Delta H_0^0 = \Delta H_T^0 - \Delta(H_T^0 - H_0^0)$, бу ерда ΔH_T^0 ни $298 \text{ } ^\circ\text{K}$ даги стандарт ҳосил бўлиш иссиқликлари бўйича аниқланади. $H_T^0 - H_0^0$ нинг қиймати илгариланма, айланма ва тебранма энтальпияларнинг йиғиндисига тарзида ҳисобланади.

Мувозанат константаларини статистик термодинамика ёрдамида ҳисоблаш классик термодинамика ёрдамида ҳисоблангандан аниқроқ бўлади. Бундай натижанинг сабаби турли ҳароратлардаги келтирилган Гиббс энергиясини спектрал усулларда юқори аниқликда топилиши мумкинлигидир.

“ Статистик термодинамика “ бобини ўзлаштирилганлик даражасини текшириш учун саволлар

1. Макроҳолат ва микроҳолат тушунчаси.
2. Статистик термодинамиканинг постулатини келтириб чиқаринг.
3. Термодинамик эҳтимоллик тушунчаси.
4. Больцман тақсимооти.
5. Ҳолатлар бўйича йиғинди тушунчаси.
6. Больцман тенгламасидаги экспонентанинг муҳим хоссалари қанака?

7. Термодинамик катталикларни ҳолатлар бўйича йиғинди орқали ифодаласа бўладими?

8. Энтропия ва система ҳолатининг тартибсизлиги орасидаги боғлиқлик қандай?

9. Идеал газнинг ҳолатлар бўйича йиғиндисини ифодаланг.

10. Таъсирлашаётган системани идеал деб қараганда, K_p ва K_c мувозанат константаларига қандай омиллар таъсир қилади?

11. K_p мувозанат константасига ҳарорат қандай таъсир қилади? Бундай таъсирнинг ўлчови бўлиб нима хизмат қилади? Мос тенгламани ёзинг.

12. Агар барча моддалар идеал газ ҳолатида бўлганда системанинг умумий босимини оширсак, $CH_4 + 2H_2S = CS_2 + 4H_2$ реакция тенгламаси бўйича водороднинг мувозанат унуми қандай ўзгаради?

13. Барча моддаларни идеал газсимон ҳолатда деб, $H_2 + Br_2 = 2HBr$ реакцияси учун изотерма тенгламасини ёзинг.

14. p ва $T = const$ да кимёвий реакциянинг стандарт мойиллигининг ўлчови бўлиб нима хизмат қилади?

15. Идеал газсимон ҳолатда бораётган кимёвий реакциянинг K_c ва K_p мувозанат константалари таъсирлашаётган моддаларнинг концентрациясига қандай боғланган?

16. Қандай реакциялар учун K_p мувозанат константаси ушбу ҳароратда системадаги мувозанат босимга тенг?

17. Кимёвий реакция учун K_p ва K_c қийматлар орасидаги математик муносабатни ёзинг.

18. Ўзгармас p ва T ларда кимёвий реакция давомида энтальпия ўзгаришининг ишораси бўйича реакциянинг бориш имконияти ҳақида фикр юритиш мумкинми?

IV. БОБ. НОМУВОЗАНАТ ЖАРАЁНЛАР ТЕРМОДИНАМИКАСИ

IV.1. Номувозанат жараёнларнинг таснифланиши

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

Классик термодинамика номувозанат жараёнлар учун фақат йўналишни кўрсатади ва мувозанат ҳолати қачон қарор топади, система қандай тезлик билан мувозанат ҳолатга қайтади, деган саволларга ҳеч қандай жавоб бера олмайди. Аввал кўриб чиқилган термодинамиканинг қонунларидан келиб чиққан муносабатларни фақат мувозанат ҳолатидаги, яъни қайтар жараёнларга қўллаш мумкин, чунки уларнинг ҳаммаси тенгликлар билан ифодаланган. Классик термодинамикани номувозанат жараёнларга қўлласак, тенгсизликлар билан ифодаланган муносабатларни оламиз, шу сабабли, уни бундай жараёнларни ҳисоблашга қўллаб бўлмайди. Бундай имкониятни номувозанат, яъни қайтмас жараёнларнинг термодинамикаси беради.

Қайтар жараёнлар илмий абстракция бўлиб, амалда кузатиладиган барча реал жараёнлар номувозанат, яъни қайтмасдир. Шу сабабли номувозанат жараёнларнинг термодинамикасини яратиш зарурияти пайдо бўлган. Қайтмас жараёнларнинг термодинамикаси томонидан киритилган янгилик термодинамик системанинг ҳаракат тенгламаларидадир. Номувозанат жараёнлар маълум тезликда боради. Бундай реал жараёнларнинг тезликларини ифодалаш мақсадида термодинамика усулларини кенгайтириш мумкин эмасмикан, деган фикр туғилди. Бу эса, шиддат билан ривожланаётган термодинамиканинг янги йўналиши – номувозанат жараёнлар термодинамикасининг вазифаси бўлиб қолади. Номувозанат жараёнларнинг

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

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

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

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

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

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

Мураккаброқ стационар номувозанат жараёнларда модданинг оқими бошқа катталиқнинг, масалан, ҳароратнинг градиентини келтириб чиқариши мумкин. Унда системада икки ёки ундан кўпроқ оқимлар кузатилади. Бундай ҳолларда номувозанат жараёнлар термодинамикасининг вазифаси системадаги асосий оқим ҳосил қилаётган градиентларнинг табиатини аниқлашдан ва системадаги барча оқимларнинг стационар катталигини ҳисоблашдан иборат бўлади. Бундай жараёнларга диффузион термоэффект (Дюфур эффекти), термодиффузия ҳодисаси (Соре эффекти), термоэлектрик ҳодисалар (Зеебек ва Пельте эффектлари), диффузион потенциал ва

концентрацион қутбланишларнинг ҳосил бўлишини мисол қилиб келтиришимиз мумкин. Ушбу ҳодисаларнинг моҳиятини ва номувозанат термодинамика ёрдамида бундай ҳодисаларни ифодалашни куйида кўриб чиқамиз.

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

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

IV.2. Компенсацияланмаган иссиқлик тушунчаси

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

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

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

компенсацияланмаган иссиқлигини кимёвий мойиллик билан боғлаган.

(IV.1) тенглама асосида иккинчи қонунни янада умумийроқ кўринишда ёзишимиз мумкин:

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

Мувозанат жараёнлар учун $dS = \delta Q/T$ бўлгани учун $\delta Q' = 0$, номувозанат жараёнлар учун эса, $\delta Q' > 0$ (IV.3) яъни $\delta Q'$ доимо мусбат ва системанинг ичида номувозанат жараёнлар натижасида пайдо бўлади ва системани қайтмас ўзгаришларга олиб келади.

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

$$d_e S = \frac{\delta Q}{T} \quad (IV.5)$$

$$d_i S = \frac{\delta Q'}{T} \quad (IV.6)$$

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

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

Шундай қилиб, компенсацияланмаган иссиқлик

$$\delta Q' = T d_i S \quad (IV.7)$$

га тенг. Номувозанат жараёнлар маълум бир тезликда боради, шунинг учун уларни кўриб чиқишда вақт киритилади. Бу эса, аслида кимёвий кинетиканинг вазифасидир. Агар dt вақт мобайнида $d_i S$ энтропия ҳосил бўлса, у ҳолда энтропиянинг ҳосил бўлиш тезлиги

$$\sigma = \frac{d_i S}{dt} \geq 0 \quad (IV.8)$$

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

Изоляцияланган системалар учун (U ва $V=const$) энтропиянинг тўлиқ ўзгариши $dS_{U,V} = d_i S \geq 0$ (IV.9) ички ўзгаришга тенглигини таъкидламоқ лозимдир.

IV.3. Оқим ва умумлашган кучлар. Энтропиянинг ҳосил бўлиш тезлиги

Қайтмас жараёнларнинг термодинамикаси, юқорида таъкидлаганимиздек, релятивистик термодинамикадан ҳам ёшроқ фан, лекин ҳозирдаёқ амалий аҳамиятга эга бўлмоқда. Қайтмас чизиқли жараёнлар термодинамикаси классик термодинамика билан чизиқли қонунларнинг умумлашувидир. Классик термодинамикада изоляцияланган системанинг мувизанат ҳолатини излаб топиш $dS=0$ бўлган ҳолатни топишдан иборатдир. Аммо классик термодинамика қачон мувизанат ҳолат қарор топади, система қандай тезлик билан мувизанат ҳолатга қайтапти, деган саволларга ҳеч қандай жавоб бера олмайди. Қайтмас жараёнларнинг термодинамикаси томонидан киритилган янгилик термодинамик системанинг ҳаракат тенглаларидадир. Қайтар жараён – илмий абстракция, амалда барча жараёнлар қайтмас бўлади.

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

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

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

Ҳақат битга хоссанинг градиенти таъсирида боровчи оддий стационар жараёнларда оқимнинг миқдори унга мос умумлашган кучга тўғри пропорционалдир: $I_i = L_{ii} X_i$ (IV.10)

Оқимни ҳаракатлантирувчи кучлар интенсивлик факторлари (T, P, μ) бўлиб $I_i = L_{ii} (-grad T)$ ёки $I_i = L_{ii} (-grad \mu)$ (IV 11)

яъни иссиқлик оқими учун $X_i = -grad T$, компонентнинг оқими учун $X_i = -grad \mu$

Агар системада турли тезликдаги оқим мавжуд бўлса, бундай системага мувозанат тушунчасини кўллаб бўлмайди. Агар оқим доимий тезликка эга бўлса, бундай системанинг ҳолати стационар бўлади ва номувозанат жараёнларнинг термодинамикаси уларни ифодалай олади. Номувозанат чизикли жараёнлар термодинамикаси классик термодинамика билан чизикли қонунларнинг умумлашувидир. Стационар оқимлар учун бир қанча феноменологик (чизикли) қонунлар ўрнатилган, улар номувозанат чизикли термодинамика қонунларини ифодалайди. Масалан, модданинг оқими учун Фикнинг диффузия қонунлари, электр оқими учун Ом ва иссиқлик оқими учун Фурье қонунлари мавжуд. Термодинамикага шундай фаразлар киритилиши лозимки, улардан юқорида кўрсатилган феноменологик қонунлар келиб чиқсин. Номувозанат жараёнлар термодинамикасини тузишнинг бир неча эквивалент усуллари бор, улардан энг умумийси Онзагер томонидан ишлаб чиқилган.

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

$$I_i = L_{ii}X_i + L_{ik}X_k \quad (IV.12)$$

$$I_k = L_{ki}X_i + L_{kk}X_k \quad (IV.13)$$

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

Оқимлар жараёнида системанинг энтропияси ортади. Оқимлар ва умумлашган кучлар шундай танланиши мумкинки, унда энтропиянинг вақт бирлигида ортиши $\frac{dS}{dt} = \sum I_i X_i$ (IV.14) тенглама билан ифодаланади. Агар (IV.14) тенгламага рюя қилинса, (IV.12) ва (IV.13) тенгламаларнинг L феноменологик коэффициентлари жуда ҳам муҳим муносабатни қаноатлантиради. Бу муносабат

Онзагернинг ўзаролик муносабатидир (1931) ёки кинетик коэффициентларнинг симметриклик принципи, деб аталади:

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

(IV.15) га кўра, I_i оқимга I_k оқимнинг X_k умумлашган кучи таъсир қилса, I_k оқимга I_i оқимнинг X_i умумлашган кучи таъсир қилади ва иккала ҳолда ҳам пропорционаллик коэффициентлари бир хилдир. Онзагернинг ўзаролик муносабати чизиқли соҳада номувозанат жараёнлардаги боғланишларни ўрганишнинг асоси бўлди. Номувозанат термодинамиканинг кейинги ривожланиши ва унинг асосланиши Пригожин, Глансдорф, Казимир, Паттерсон, Флори ва бошқа олимларнинг номлари билан боғлиқдир. Масалан, Пригожиннинг ишларида номувозанат жараёнлар термодинамикасининг усуллари оқимлар ва уларни келтириб чиқарувчи кучлар орасидаги боғланиш чизиқли бўлмаган соҳага тадбиқ қилинган. Ушбу ишлари учун Илья Пригожин 1977 йили Нобель мукофотини олган.

IV.4. Номувозанат жараёнлар термодинамикасининг постулатлари

Агар системани мувозанатдан чиқариб, ўз холига қўйилса, у мувозанат ҳолатига келади. Ушбу жараён релаксация ва унга кетган вақт релаксация вақти дейилади. Система қанчалик катта бўлса, релаксация вақти шунчалик узок бўлади. Аммо системанинг шундай макроскопик алоҳида қисмлари бўладими, улар бутун системага қараганда олдинроқ мувозанатга эришади. Бунда локал мувозанатлар ҳақида гапириш мумкин ва улар термодинамик катталиклар билан тавсифланади. Лекин, локал мувозанатлар ҳақида гапирганда, қуйидагиларни назарда тутиш керак:

—системанинг кичик бир қисмини олган бўлсак ҳам, улардаги заррачаларнинг сони кўпдир;

—мувозанат ҳолатидан четланиш жуда кичик бўлиши шарт.

Локал мувозанат ҳақидаги тахмин қайтмас жараёнлар термодинамикасининг I-постулати ролини ўйнайди.

Номувозанат жараёнлар термодинамикасини ишлаб чиқишда микроскопик қайтарлик принципи ишлатилган. Ушбу принцип

бўйича мувозанат ҳолатида тўғри ва тескари жараёнларнинг тезликлари хоҳлаган йўлда ўзаро тенгдир ва мувозанат макрожараёнда эмас, балки ҳар бир микрожараёнда кузатилади. Микроскопик қайтарлик принципи номувозанат жараёнлар термодинамикасининг иккинчи постулатидир.

Ниҳоят, кинетик коэффицентларнинг симметриклик принципи ёки Онзагернинг ўзаролик принципи номувозанат жараёнлар термодинамикасининг учинчи постулатидир. Ушбу постулат оқим билан ҳароратлантирувчи куч ўртасида чизикли муносабат борлигини кўрсатади. Онзагернинг ўзаролик муносабати чизикли соҳада номувозанат жараёнлардаги боғланишларни ўрганишнинг асосини ташкил қилади.

IV.5. Онзагернинг ўзаролик муносабати

$$\text{Энтропиянинг ҳосил бўлиш тезлиги} \quad \sigma = \frac{dS'}{dt} \quad (\text{IV.16})$$

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

Энергиянинг минимал диссипациясининг маъносини аниқлаш учун Онзагер иккита функция киритди:

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

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

φ, Φ ва σ лар оқим ва умумлашган кучларнинг функцияси

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

ва қайтмасликнинг локал ўлчови ҳисобланади.

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

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

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

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

–ҳаракат термодинамик тенгламаларининг чизикли бўлиши;

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

–ўзаролик муносабати.

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

Мураккаб жараёнлар учун Онзагер $L_{ik} = L_{ki}$ (IV.23) эканлигини кўрсатди. Ушбу тенглама Онзагернинг машҳур ўзаролик муносабатидир.

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

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

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

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

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

–гомоген системалардаги кимёвий реакциялар тезликлари скаляр катталиклардир.

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

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

–системада локал мувозанатлар ўрнатилиши;

–“йўқотилган ишнинг” иссиқликка тўлиқ ўтиши;

—оқим ва кучларни боғловчи чизикли кинетик қонунларнинг бажарилиши;

—Онзагернинг ўзаролик муносабатини ишлатиш мумкинлиги.

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

IV. 6. Компенсацияланмаган иссиқликнинг термодинамик функцияларнинг ўзгариши билан боғлиқлиги

Термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонунлари ва $ds = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta Q'}{T}$ тенгнамаларидан $\delta Q = dU + pdv = Tds - \delta Q'$ (IV.25)

(IV.25) тенгламадан ички энергия $dU = Tds - pdV - \delta Q'$ (IV.26)

ва V ва $S = const$ да $dU_{S,V} = -\delta Q' \leq 0$ (IV.27)

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

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

$$dH = Tds + Vdp - \delta Q' \quad (IV.28)$$

$$dH_{S,p} = -\delta Q' \leq 0 \quad (IV.29),$$

яъни компенсацияланмаган иссиқлик S ва $p = const$ да энтальпиянинг камайишига тенг.

Гиббс ва Гельмгольц энергиялари учун

$$dG_{T,p} = -\delta Q' \leq 0 \quad (IV.30)$$

$$dF_{T,v} = -\delta Q' \leq 0 \quad (IV.31)$$

(IV.30) ва (IV.31) тенгнамалар кимёвий реакцияда компонентларнинг мойиллигини баҳолашга имкон беради:

$$-W_{max} \leq \Delta G; \quad -W_{max} \leq \Delta F; \quad (IV.32)$$

Максимал иш эса, кимёвий мойилликнинг ўлчовидир.

IV. 7. Кимёвий ўзгарувчи, кимёвий мойиллик ва термодинамиканинг биринчи қонуни

1922 йилда Де Донде кимёвий мойиллик (A) ни Клаузиуснинг компенсацияланмаган иссиқлиги орқали қуйидагича ифодалади:

$$\delta Q' = A d\xi \geq 0 \quad (IV.33)$$

бу ерда: $d\xi = dn_i/v_i$ га тенг; ξ – кимёвий ўзгарувчи бўлиб, унинг ўзгариши $d\xi$ реакциянинг «тўлик» боришини кўрсатади; dn_i – реакция давомида модда моллар сонининг ўзгариши; v_i – стехиометрик коэффициент. Агар $\Delta\xi = 1$ бўлса, “реакция битта югуриш қилди” дейилади. (IV.33) муносабат Де Донде тенгсизлиги дейилади. Ушбу муносабат кимёвий мойилликнинг классик таърифидан унчалик фарқ қилмайди. Масалан, $dG_{T,P} = -\delta Q' \leq 0$ ва $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P} = \mu$, лардан:

$$A = W = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = -\sum v_i \mu_i \quad (IV.34)$$

Классик термодинамикада (Вант-Гофф, Гельмгольц) кимёвий мойилликнинг ўлчови сифатида максимал фойдали ишни ($T, P = const$) қабул қилинган, бу эса $\Delta\xi = 1$ га, яъни реакциянинг 1 та “югуришига” мос келади. Ушбу иш $-\Delta G_{T,P}$ га тенг. Де Донде бўйича мойиллик классик мойилликдан худди ҳақиқий тезлик ўртача тезликдан фарқ қилгани каби фарқланади: Де Донде бўйича мойиллик классикга қараганда аниқроқдир.

IV. 8. Очик системалар учун термодинамиканинг биринчи қонуни

Ташқи муҳит билан энергия ва модда алмашилиши мумкин бўлган очик системаларни кўриб чиқамиз.

Термодинамиканинг биринчи қонуни ёпиқ система учун $dU = \delta Q - p dV$ бўлса, очик системалар учун $dU = d\Phi - p dV$ (IV.35)

бўлади. $d\Phi$ – энергия оқими (энтальпия оқими). Очиқ система учун $p dV$ реал ишга мос келмаслиги мумкин, чунки системанинг ҳажми конвекция ҳисобига ҳам ўзгариши мумкин.

Энтальпиянинг тўлиқ ўзгариши учун (IV.35) ни ўрнига

$$dH = d\Phi + V dp \quad (\text{IV.36})$$

деб ёзишимиз мумкин. $H=f(T, p, n_i)$ деб, dH нинг тўлиқ дифференциалини ёзамиз ва термодинамиканинг биринчи қонуни қуйидаги кўринишни олади:

$$d\Phi = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p, n_i} dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T, n_i} - V\right] dp - \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j} dn_i \quad (\text{IV.37})$$

(IV.37) тенгламанинг ўнг тарафидаги охириги ҳад система энтальпиясининг моддалар миқдорининг ўзгариши билан боғлиқлигини кўрсатади. i -модда учун парциал моляр энтальпия

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j} = h_i \quad (\text{IV.38})$$

белгисини киритамиз ва dn_i ни 2 қисмга бўламиз: $d_{in} n_i$ ва $d_e n_i$. Энергиянинг тўлиқ оқими $d\Phi$ ни термо оқим ва конвекцион-диффузион ($\kappa. \delta.$) оқимга бўламиз:

$$d\Phi_{\text{термо}} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p, n_i} dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T, n_i} - V\right] dp + \sum_i h_i d_{in} n_i \quad (\text{IV.39})$$

ва

$$d\Phi_{\kappa. \delta.} = \sum_i h_i d_e n_i \quad (\text{IV.40})$$

(IV.40) муносабат модда билан ташқаридан келтирилган энтальпияни ифодалайди.

Номувозанат жараёнлар термодинамикаси бобини ўзлаштирилганлик даражасини текшириш учун саволлар

1. Номувозанат жараёнлар қандай синфларга бўлинади?
2. Компенсацияланмаган иссиқлик деганда нимани тушунаси?
3. Номувозанат жараёнлар термодинамикаси қандай постулатларга асосланган?
4. Энтропиянинг ҳосил бўлиш тезлиги тушунчасининг маъноси қандай?
5. Оқим деганда нимани тушунаси?

6. Умумлашган кучларнинг маъноси қандай?
7. Онзагернинг ўзаролик муносабатини тушунтиринг.
8. Компенсацияланмаган иссиқлик термодинамик функциялар билан қандай боғланган?
9. Кимёвий ўзгарувчи деганда нимани тушунасиз?
10. Номувозанат термодинамикада кимёвий мойиллик нима?
11. Очиқ системалар учун термодинамиканинг биринчи қонунини ёзинг.
12. Кинетик коэффициентларнинг симметриклик принципини тушунтиринг.
13. Оқимнинг ҳаракатлантирувчи кучи нима?
14. Оқим билан умумлашган куч орасида қандай боғлиқлик бор?
15. Онзагер назариясининг асосий тушунчалари қандай?
16. Локал мувозанатлар деганда нимани тушунасиз?
17. Энергия оқими, термо ва конвекцион-диффузион оқимлар тушунчаларини изоҳлаб беринг.
18. Энергия диссипацияси, диссипатив потенциал ва оқим функцияси тушунчалари.
19. Микроскопик қайтарлик принципини изоҳлаб беринг.
20. Қайтмасликнинг локал ўлчовлари қандай?
21. Чорраҳавий ҳодисалар ва мураккаб жараёнлар учун Онзагернинг ўзаролик муносабати.
22. Кимёвий мойиллик билан компенсацияланмаган иссиқлик орасида қандай боғлиқлик бор?

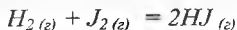
V БОБ. ФАЗАВИЙ МУВОЗАНАТ

V.I. Асосий тушунчалар ва таърифлар

Таркиби, кимёвий ва физикавий хоссалари бир хил бўлган ва бошқа қисмлардан сирт билан чегараланган системанинг гомоген қисми фаза дейилади. Бир неча фазалардан иборат система гетероген дейилади. Суюқ ва қаттиқ фазалар конденсирланган фазалар деб аталади. Бир неча фазалардан иборат системадаги мувозанат гетероген ёки фазавий мувозанат дейилади.

Системадан ажратиб олиниши мумкин бўлган ва ундан ташқарида мавжуд бўла оладиган модда системанинг компоненти ёки ташкил қилувчи моддаси дейилади. Масалан, натрий хлориднинг сувдаги эритмасида H_2O ва $NaCl$ системани ташкил қилувчи моддалари бўлиб, Na^+ ва Cl^- ионларининг ҳар бири бир-биридан ажралган ҳолда узоқ вақт мавжуд бўла олмагани сабабли, компонент бўла олмайди.

Системадаги ҳар қайси фазанинг кимёвий таркибини ифодалаш учун старли бўлган модда хилларининг энг кичик сони системанинг компонентлари сони дейилади. Агар фазалар мувозанатда турган вақтда кимёвий реакция содир бўлмаса, системанинг компонентлари сони шу системанинг таркибий қисмлари сонига тенг бўлади. Масалан, ўзаро кимёвий таъсирлашув бўлмаётган водород, гелий ва аргонлардан ташкил топган газлар аралашмасида системани ташкил қилувчи моддаларнинг сони мустақил компонентлар сонига, яъни учга тенг. Кимёвий реакция бораётган системаларда компонентлар сони системанинг таркибий қисмлари сонига тенг бўлмайди. Мувозанат ҳолатидаги кимёвий системанинг компонентлари сонини топиш учун системадаги таркибий қисмлар сонидан айни шароитда шу системада бораётган кимёвий реакциялар сонини айириб ташлаш керак. Масалан, HJ , H_2 ва J_2 лардан иборат газларнинг гомоген бир фазали системасида қуйидаги



реакция кетиши мумкин. Учта модданинг концентрациялари орасида K_p мувозанат константаси билан белгиланувчи муносабат қарор топади:

$$K_p = \frac{[J_2]}{[H_2][J_2]}$$

Шунинг учун системани ташкил қилувчи моддалардан иккитасининг концентрациясини билган ҳолда, учинчи модданинг концентрациясини аниқлаш мумкин. Демак, мустақил компонентларнинг сони иккига тенг; бунда ташкил қилувчи моддаларнинг сони учта, концентрацияларни ўзаро боғлаб турувчи тенгламалар сони бирга тенг бўлади. Агар мувозанат ҳолатидаги H_2 ва J_2 ларнинг концентрациялари бир хил бўлса, газ фазасидаги иккита ташкил қилувчи моддаларнинг концентрацияларини ўзаро боғловчи яна бир шарт қўшилади ва мустақил компонентларнинг сони биттагача камаяди. Ҳақиқатдан, система фақат HJ дан хосил бўлган бўлса ва унинг бошланғич концентрацияси маълум бўлса, унда мувозанат қарор топганда H_2 ва J_2 ларнинг концентрациялари доимо тенг бўлади. Уччала ташкил қилувчи моддаларнинг мувозанат концентрациялари эса юқорида кўрсатилган тенгламалар ёрдамида ҳисобланиши мумкин. Худди шундай мулоҳазалар юритиб қуйидаги гетероген реакциялар учун



гетероген мувозанат константасини билган ҳолда уччала ташкил қилувчи моддаларнинг концентрацияларини ўзаро боғлаш мумкин, бунда мустақил компонентлар сони иккига тенглашади. Агар $NH_3_{(g)}$ ва $HCl_{(g)}$ ларнинг концентрациялари ўзаро тенг бўлса, мустақил компонентларнинг сони биттагача камаяди. Иккинчи гетероген системада эса мустақил компонентларнинг сони иккитадан кам бўлиши мумкин эмас, чунки $CaO_{(s)}$ ва $CO_2_{(g)}$ лар турли фаза-лардадир.

Системанинг шароитларини ўзгартириш билан мувозанат бузилади, бунда янги мувозанат ҳолати қарор топганда компонентлар сони ҳам ўзгариши мумкин. Масалан, паст ҳароратда ва катализатор иштирок этмаганда H_2O , O_2 ва H_2 лардан иборат системада ўзаро кимёвий таъсирлар кузатилмайдиган система уч компонентлидир. Юқори ҳароратларда эса ($500-700^\circ C$) ушбу системада $2H_2 + O_2 \leftrightarrow$

$2H_2O$ кимёвий реакция кузатилади ва шу сабабли система янги мувозанат ҳолатида икки компонентли бўлиб қолади.

Босим, ҳарорат ва системадаги компонентларнинг концентрацияси системанинг параметрлари дейилади. Системадаги фазаларнинг сонига ва хилига ҳалал бермай туриб, маълум чегарада ихтиёрый равишда ўзгартириш мумкин бўлган мустақил параметрлар сони системанинг эркинлик даражалари сони дейилади. Системанинг эркинлик даражалари сони унинг вариантлиги дейилади ва системалар эркинлик даражалари сонига қараб нонвариант ёки инвариант ($F=0$), моновариант ($F=1$), бивариант ($F=2$), учвариант ($F=3$) каби синфларга ажратилади. Системалар фазалар сонига ёки компонентлар сонига қараб синфланганда ҳам бир, икки ва уч фазали ёки компонентли синфлар назарда тутилади. Бир компонентли системаларда фазалар битта модданинг турли агрегат ҳолатларидан иборат бўлади. Бундай системага сув, муз ва буғ фазалари ўзаро мувозанатда бўлган бир компонентли системани мисол қилишимиз мумкин. Турли модификациядаги кристалларнинг ҳар бири ҳам алоҳида фаза ҳисобланади. Масалан, юқори босимларда сув музнинг олти хил турли модификацияларини ҳосил қилади, олтингургурт ромбик ва моноклиник кўринишларда кристалланади, кўрғошиннинг оқ ва қўнғир рангдаги модификациялари мавжуд, фосфор оқ ва бинафша модификацияларга эга.

Система ҳолатининг ва ундаги фазавий мувозанатларнинг ташқи шароитларга ёки унинг таркибига боғлиқлигини ифодаловчи боғланиш ҳолат диаграммаси ёки фазавий диаграмма дейилади. Бир компонентли системаларнинг ҳолат диаграммалари ташқи шароитлардан (ҳарорат, босим) боғлиқ равишда ифодаланса, икки ва уч компонентли системалардаги фазавий мувозанатлар ҳарорат-таркиб диаграммалари орқали ифодаланadi.

V.2. Фазавий мувозанатнинг асосий қонуни

Моддаларнинг бир фазадан иккинчисига ўзаро ўтиши ҳамда кимёвий реакциялар ҳам кузатилиши мумкин бўлган гетероген системалар фазавий мувозанатнинг асосий қонуни орқали ифо-

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

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

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

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

га тенг бўлади.

Ушбу тенгламалар системасига кирувчи мустақил ўзгарувчилар ҳарорат, босим ва компонентларнинг концентрацияларидир. Ҳар бир фазада k та компонент мавжуд, аммо ҳарорат ва босимнинг хоҳлаган қийматларини бериб биз истисносиз барча компонентларнинг концентрацияларини хоҳлаганча танлай оламиз, компонентлардан бирининг концентрацияси аниқ бир қийматни қабул қилиши керак. Ўзаро таъсирлашмайдиган бир неча газларнинг ара-

лапмасини кўриб чиқамиз. Берилган ҳарорат ва берилган умумий босимда, битта газдан ташқари, барча газларнинг концентрацияларини ҳоҳлаганча танлаб олиш мумкин. Охириги газнинг концентрацияси умумий босим билан қолган барча парциал босимлар йиғиндисини орасидаги айирмага тенг бўлган парциал босимга аниқ мос келиши шарт.

Сувоқ системаларда ҳам худди шундай битта компонентдан ташқари барча компонентларнинг концентрацияларини ҳоҳлаганча танлаш мумкин, охириги компонентнинг концентрацияси эса аниқ қийматга эга бўлади.

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

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

га тенг бўлади.

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

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

У ҳолда ҳар бир мустақил ўзгарувчи қандайдир қатъий бир қийматни қабул қилади ва бутун система ҳарорат, босим ва компонентлар концентрацияларининг барча фазалардаги бирдан-бир мумкин бўлган қийматларида мавжуд бўла олади.

Агар тенгламалар сони мустақил ўзгарувчилар сонидан кичик бўлса, уларнинг фарқи F ушбу тенгламалар ёки фазалар сонига ҳоҳлаган қийматларни бериш мумкин бўлган ўзгарувчиларнинг сонини кўрсатади, чунки тенгламалар сонини фазалар сони белгилайди:

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

(V.5) тенглама ўзгартиришлардан сўнг қуйидаги

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

кўринишни олади. 1876 йилда Гиббс томонидан тақлиф килинган ушбу тенглама фазалар коидасини ифодалайди.

Агар системанинг мавжудлик шароитлари босим ва ҳароратлардан ташкари яна қандайдир ўзгарувчан интенсивлик факторлари билан белгиланса, масалан электр потенциали билан, у ҳолда мустақил ўзгарувчилар сони кўпаяди. Агар, аксинча, системанинг ҳолат параметрларидан айримлари доимий қилиб ушлаб турилса, унда мустақил ўзгарувчилар сони камаяди. Шунинг учун умумий ҳолда ташқи факторларнинг сонини n билан белгилаб, Гиббснинг фазалар коидасини қуйидаги

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

тенглама билан ифодаланлади.

V.3. Клапейрон-Клаузиус тенгламаси

Тоза модданинг иккита фазаси мувозанатда бўлса, ушбу T ва p да уларнинг кимёвий потенциаллари бир хил бўлади. Агар ўзгармас p да T ни ўзгартирилса ёки ўзгармас T да p ни ўзгартирилса фазалардан бири йўқолади. Лекин, бир вақтнинг ўзида T ни ҳам p ни ҳам шундай ўзгартирсакки, бунда иккала фазанинг кимёвий потенциаллари бир хил бўлиб қолса, системада аввалгидек иккита фаза сақланиб қолади. Бундай dp/dT боғланиш учун тенгламани Клапейрон келтириб чиқарган. Клаузиус эса, Клапейроннинг тенгламасини буғланиш ва сублиматланиш учун соддалаштириш йўлини кўрсатди, бунда у буғ идеал газ қонунига бўйсунди, деб тахмин қилди ва суюқликнинг моляр ҳажми $V_{\text{суюқ}}$ буғникидан $V_{\text{буғ}}$ жуда кичик бўлганлиги сабабли уни ҳисобга олмаси бўлади, деган фикрдан келиб чиқди.

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

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

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

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

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

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

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

ифодани оламиз. Бу тенглама Клапейрон тенгламаси дейилади ва фазалар орасидаги мувозанагтни ифодаловчи тенгламанинг аниқ кўринишини ифодалайди. Суюқликнинг моляр ҳажми буғникидан жуда кичик эканлигини ($V_{суюқ} \ll V_{буғ}$) ҳисобга олиб, (V.10) тенгламадаги $\Delta V = V_{буғ} - V_{суюқ}$ ўрнига $\Delta V \approx V_{буғ}$ деб олсак ва $V_{буғ}$ ўрнига идеал газ ҳолат тенгламасидаги RT/p ни қўйсақ, қуйидагиларни келтириб чиқарамиз:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

(V.16) тенгламадаги натурал логарифмни ўнли логарифм кўри-нишига ўтказасак:

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

бу ерда C ва C' интеграллаш доимийси.

(V.17) ни қуйидаги кўринишда ёзсак бўлади:

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

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

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

Ҳароратнинг кенг оралиғида чизикли боғланишдан четла-нишлар кузатилади, чунки айрим тахминлар (тенгламани чиқара-ётганда қилинган) ўз кучини йўқотади. $\lg p = f(1/T)$ чизикли боғланишдаги бурчакнинг тангенси $\operatorname{tg} \alpha = \Delta H_{\text{бувл}}/2,303R$ га ва ордината ўқи билан кесишган нуқта C' га тенг бўлади. Бундан бугланиш иссиқлиги учун $\Delta H_{\text{бувл}} = \operatorname{tg} \alpha \cdot 2,303R$ тенгламани оламиз.

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

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

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

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

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

Клапейрон-Клаузиус тенграмасини конденсирланган система-лардаги фазавий ўтишларга ҳам қўллаш мумкин. Суюқланиш жараёни учун (V.10) тенграмани қуйидаги кўринишда ёзиб оламиз:

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

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

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

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

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

тенграмани ёзишимиз мумкин. Ушбу тенгламадан суюқланиш иссиқлиги аниқланади.

V.4. Бир компонентли системалар учун фазалар қоидаси

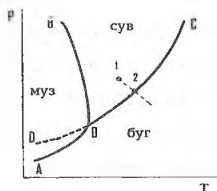
Гиббснинг фазалар қоидаси тенграмасини бир компонентли системаларга қўлласак,

$$F=3-\Phi \quad (V.26)$$

тенгламани оламиз, чунки (V.6) тенгламада $k=1$ бўлгани учун (V.26) тенглама келиб чиқади. Агар системада 1 та фаза бўлса, $F=2$ бўлади ва системани ифодалаш учун 2 та мустақил параметрларни аниқлаш керак. Агар системада 2 та фаза бўлса (масалан, сув билан буғ мувозанат ҳолатда), у ҳолда T ёки p ни аниқлаш керак, чунки ушбу ҳарорат учун фақат биргина мувозанат босими тўғри келади. Агар мувозанатда 3 та фаза бўлса, $F=0$ бўлади, яъни 1 компонентли системада 3 та фаза ҳарорат ва босимнинг фақат биргина муносабатида биргаликда мавжуд бўлиши мумкин.

Сувнинг ҳолат диаграммаси. (V.26) тенгламага биноан 1 компонентли системада мувозанат ҳолатидаги фазаларнинг сони 3 тадан кўп бўлиши мумкин эмас: бир компонентли системаларда фазалар битта модданинг турли агрегат ҳолатларидан иборат бўлади. Агар модда турли модификациядаги кристалларни бера олса, юқорида айтганимиздек, уларнинг ҳар бири алоҳида фаза ҳисобланади. Ҳар бир модификация T ва p ларнинг маълум интервалидагина барқарордир. (V.26) тенгламага биноан фақат 1, 2 ва 3 фазали системаларгина мавжуд бўлиши мумкин.

Система ҳолатининг ва ундаги фазавий мувозанатларнинг ташқи шароитларга ёки унинг таркибига боғлиқлигини ифодаловчи боғланиш ҳолат диаграммаси ёки фазавий диаграмма дейилади. V.1-расмда ўртача босимлардаги сувнинг ҳолат диаграммаси келтирилган (1 МПа гача). 3 та эгри ҳолат диаграммасини буғ, суюқлик ва музга тўғри келувчи майдонларга бўлиб турипти. Эгрилар 2 та фаза орасидаги мувозанатга жавоб беради. OC эгриси сувнинг тўйинган буғ босимининг ҳароратга боғлиқлигини тавсифлайди ва буғланиш эгриси дейилади; OB эгриси сувнинг музлаш ҳароратининг ташқи босимга боғлиқлигини кўрсатади ва суюқланиш эгриси дейилади; OA эгриси сублиматланиш эгриси дейилади. O нуқта буғ, муз ва сувларнинг бир вақтда ўзаро мувозанатда бўлиш шароитларини ифодалайди.



В.1-расм. Ўртача босимлардаги сувнинг ҳолат диаграммаси.

Бу ҳарорат ёки босимни ихтиёрий ўзгартириш имкониятини кўрсатади. Бунда иккинчи ўзгарувчи биринчига мос равишда Клапейрон-Клаузиус тенгламасига биноан ўзгариши керак. *OC* эгриси буғланиш жараёни учун Клапейрон-Клаузиуснинг (V.13) тенгламаси билан ифодаланади.

OB эгриси эса суюқланиш жараёни учун (V.25) тенглама билан ифодаланади.

OA эгриси музнинг сублиматланиш жараёнини ифодалайди ва (V.13) тенглама билан ифодаланиши мумкин.

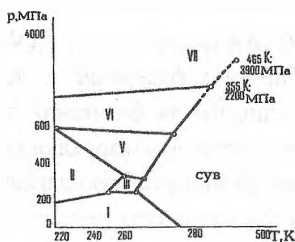
OD эгриси ўта совитилган сувнинг устидаги тўйинган буғ босимидир. Бундай ҳолат барқарор эмас, чунки ўта совитилган сув доимо каттароқ буғ босимига эга, яъни каттароқ кимёвий потенциалга эга (худди шу ҳароратдаги музга нисбатан). Ўта совитилган сув буғ билан метастабил мувозанатда бўлади. Бундай сувга бир неча муз кристалларини киритсак, унинг тезлик билан музлаши содир бўлади.

O нуктада 3 та фаза мувозанатда бўлади ва $F=3-3=0$, яъни система инвариантдир: $p=6,1 \text{ гПа}$ ва $T=273,1576 \text{ К}$ ($0,0076 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Атмосфера босимида (1013 гПа) муз учламчи нуктага нисбатан пастроқ ҳароратда эрийди. Бу *OB* чизигининг чапга оғганлиги ва музнинг солиштирма массаси сувниқидан кичиклиги билан тушунтирилади. Шунинг учун (V.25) тенгламага мувофик 1013 гПа да музнинг суюқланиш ҳарорати $6,1 \text{ гПа}$ даги учламчи нуктадагидан пастдир. Бунда система 2 фазали (сув ва муз), чунки $6,1 \text{ гПа}$ дан юқорироқ босимда буғсимон фаза мавжуд бўла олмайди.

1-нуктада фазалар сони битта бўлиб, эркинлик даражалари сони $F=3-1=2$ бўлади. Бунинг маъноси шуки, маълум чегараларда фазалар сони ва турини ўзгартирмасдан туриб, мустақил равишда p ва T ни ўзгартириш мумкин. 2-нуктада $F=1$.

Агар системага учламчи нуктада иссиқлик берсак, у музни эритишга сарфланади, аммо ҳарорат ҳам, буғ босими ҳам системада 3 та фаза мавжудлигида ўзгармайди, чунки $F=0$. Барча муз суюқланганда суюқ ва буғ фазалари мувозанатда қолади, система моновариантли $F=1$ бўлиб қолади ва иситишни давом этсак, жараён ОС буғланиш эгриси бўйича кетади. Учламчи нуктада системани совитиш муз ҳосил бўлишига олиб келади ва барча сув музга айланмагунча ҳарорат ва буғ босими ўзгармас бўлиб туради; совитишни давом эттирсак, системада 2 та фаза (муз ва буғ) қолганда, система моновариантли бўлади ва буғнинг конденсацияланиш жараёни ОА эгрисига мувофиқ боради.

Юқори босимларда сувнинг ҳолат диаграммаси бутунлай бошқача бўлади (V.2-расм). Биринчидан, буғ фазаси умуман бўлмайдди, иккинчидан, музнинг 6 та модификацияси I–VII пайдо бўлади. Аввал музнинг яна бир IV модификацияси борлиги тахмин қилинган эди, аммо бу тасдиқланмади. Муз I энг кичик зичликка эга, унинг зичлиги сувникидан кичик, бу Клапейрон-Клаузиуснинг (V.25) тенгламасидан ҳам келиб чиқади, чунки муз I – сув мувозанат



V.2-расм. Сувнинг юқори босимлардаги (4000 МПа) ҳолат диаграммаси.

эгриси чапга оғган, яъни босим ортиши билан унинг суюқланиш ҳарорати пасаяди. Оддий муз жуда ғовак кристалл структурага эга, аммо юқори босимларда у зичроқ кристалл модификацияларга ўтади. Муз II фақатгина қаттиқ фазалар билан (I, III, V) мувозанатда бўлади, қолган модификациялар қаттиқ фазалар билан ҳам, сув билан ҳам мувозанатда бўлиши мумкин.

Музнинг III–VII модификацияларининг зичлиги сувникидан каттароқдир, шунинг учун уларнинг суюқланиш эгрилари (V.13) тенгламага биноан ўнгга оғандир. Муз VI нинг зичлиги 273 K да муз I никидан 1,5 марта катта.

V.5. Иккинчи тур фазавий ўтишлар. Эренфест тенгламалари

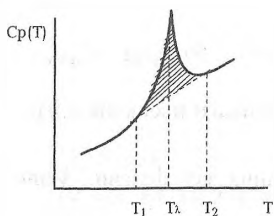
Фазалараро чегаранинг бўлиши бир фазадан иккинчисига ўтишда барча экстенсив параметрлар қийматларининг сакрашига сабаб бўлади. Оптик хоссаларнинг ўзгариши, биринчи навбатда, фазалар зичлигининг ўзгариши билан боғлиқдир. Бу, фазалар чегарасини кўришиб турадиган қилади. Бундай биринчи тур фазавий ўтишларда $\Delta G_{\phi, \bar{y}}=0$; $\Delta S_{\phi, \bar{y}} \neq 0$; $\Delta V_{\phi, \bar{y}} \neq 0$; $\Delta x_{i, \phi, \bar{y}} \neq 0$.

Ўз навбатида, фазавий ўтиш иссиқлигининг нолдан фарк қилиши ($Q_{\phi, \bar{y}} = T \Delta S_{\phi, \bar{y}}$) ҳар бир конденсирланган фазалар учун $(dp/dT)_{\phi, \bar{y}}$ хосиласининг сакраб ўзгаришига олиб келади. Бу эса суюқликни ўта совутиш имкониятини ва метастабил ҳолатдаги моддаларни олиш имкониятини беради. Бундай ўтишлар биринчи тур фазавий ўтишлардир.

Кўп вақт биринчи тур фазавий ўтишларгина мумкин, деб ҳисобланар эди. Аммо, кейинчалик экстенсив катталикларнинг қийматлари узлуксиз равишда ўзгарувчи иккинчи тур фазавий ўтишлар ҳам аниқланди:

$$\Delta G_{\phi, \bar{y}}=0; \quad \Delta S_{\phi, \bar{y}}=0; \quad \Delta V_{\phi, \bar{y}}=0; \quad \Delta x_{i, \phi, \bar{y}}=0 \quad (V.27)$$

Система шунга қарамасдан маълум бир аниқ физикавий ҳолатдан бошқасига ўтади. Системанинг тузилишидаги ва физикавий ҳолатидаги ўзгаришлар шунчалик каттаки, турли фазалар ҳақида сўз юритса бўлади. Иккинчи тур фазавий ўтишларга қуйидагиларни мисол қилиш мумкин: модданинг ўта ўтказувчанлик хоссасига эга бўлиб қолиши; ферромагнит хоссаларнинг ўзгариши; суюқ гелийнинг ўта оқувчан ҳолатга ўтиши; қотишмалардаги тартибланиш жараёнлари (ўта структураларнинг ҳосил бўлиши); сегнетоэлектриклардаги ўтишлар (кристалларда). Кўпгина ҳолларда иккинчи тур фазавий ўтишларда иссиқлик сифимининг ҳароратга боғлиқлиги (V.3 -расм) грек ҳарфи λ кўринишини олади. Иккинчи тур фазавий ўтишга T_λ нинг аниқ қиймати тўғри келади (V.3-расм).



И.3-расм. 2-тур фазавий ўтиш соҳасида иссиқлик сифимининг хароратга боғлиқлиги.

Шундай қилиб, иккинчи тур фазавий ўтишда энтропия ва ҳажмнинг узлуксиз ўзгаришида

термик кенгайиш $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$, изо-

термик сиқилиш $\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ коэф-

фициентлари, иссиқлик сифими

$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ каби катталиқлар сакраб

ўзгаради: $\Delta\alpha_{ф.ў.} \neq 0$; $\Delta\beta_{ф.ў.} \neq 0$; $\Delta C_p \neq 0$.

Шуниси жуда қизиқки, ушбу катталиқларнинг ҳаммаси биринчи тур фазавий ўтишларда сакраб ўзгарувчи катталиқларнинг биринчи тартибли ҳосилаларидир.

Гиббс энергиясидан фойдалансак, барча ўтишлар учун $\Delta G = 0$. Аммо, биринчи тур ўтишлар учун Гиббс энергиясининг биринчи тартибли ҳосилалари сакраб ўзгаради: $\Delta V = \Delta \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \neq 0$; $\Delta S = -\Delta \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \neq 0$

Иккинчи тур ўтишлар учун

$$\Delta\alpha_V = \frac{1}{V} \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \right) \neq 0 \quad (\text{V.28}) \quad \Delta\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right) \neq 0 \quad (\text{V.29})$$

чунки $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$; $-\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$; $\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$; $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -V\Delta\beta$ ва

$$\Delta C_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right) \neq 0 \quad (\text{V.30})$$

чунки $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$; $-\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = -\frac{C_p}{T}$ бўлади. Бунда $\Delta \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = 0$; $\Delta \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = 0$; $\Delta G = 0$, яъни сўз Гиббс энергиясининг иккинчи тартибли ҳосилаларининг сакраши ҳақида кетяпти, бунда Гиббс энергияси ва унинг T ва p бўйича биринчи тартибли ҳосилалари ўзгармас бўлади.

Иккинчи тур фазавий ўтишларнинг таърифига бипоан $\Delta H_{ф.ў.} = 0$; $\Delta S_{ф.ў.} = 0$. Шунга қарамадан охириги йилларда иккинчи тур ўтишлар учун иссиқлик тушунчаси адабиётларда пайдо бўлди (И.3 -

расмдаги штрихланган соҳа): $\Delta H_p^0 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{p, \text{атомал}} dT$, бу ерда $\Delta C_{p, \text{атомал}}$ — тажрибавий эгри билан пунктир чизиги орасидаги иссиқлик сиғимларининг фарқи.

Худди шундай шартли равишда иккинчи тур фазавий ўтишнинг энтропияси ҳам аниқланади: $\Delta S_{ii}^0 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_{p, \text{атомал}}}{T} dT$

Фазавий ўтишлар термодинамикасида фазаларнинг мувозанат шартларини ифодаловчи $p(T)$ боғланиши эгрисини аниқланиши талаб қилинади. Иккинчи тур фазавий ўтишлар учун тажрибада ΔC_p , $\Delta \alpha$, $\Delta \beta$ қийматларни аниқлаш мумкин. Ушбу маълумотлар фазаларнинг мавжудлик соҳаларини қандай қилиб ифодалайди? Бир компонентли системаларда биринчи тур ўтишлар учун бундай маълумотни Клапейрон-Клаузиус тенгламаси беради

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{ф.ў.}} = \frac{\Delta S_{\text{ф.ў.}}}{\Delta V_{\text{ф.ў.}}} \quad (\text{V.31})$$

Ушбу тенглама (V.10) тенгламадаги $\Delta H_{\text{ф.ў.}}$ ўрнига термодинамиканинг 2-қонунига мувофиқ, $T\Delta S_{\text{ф.ў.}}$ ифодасини қўйиш билан келтириб чиқарилган.

Иккинчи тур ўтишларда ушбу тенглама ноаниқликка айланади. Ушбу ноаниқликни Лопиталь қоидаси бўйича ечиш мумкин.

Биринчи бўлиб бундай ҳисобни 1933 йилда Эренфест ўтказган. Клапейрон-Клаузиус (V.31) тенгламасидаги сурат ва махражни ҳарорат бўйича дифференциалласак, Эренфестнинг биринчи тенгламасини оламиз:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{ф.ў.}} = \frac{\Delta C_p}{T\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} = \frac{1}{TV} \frac{\Delta C_p}{\Delta \alpha} \quad (\text{V.32})$$

бу ерда: $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}$, $\alpha \equiv \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$.

(V.31) тенгламани босим бўйича дифференциалласак:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\phi, \beta, \mu} = -\frac{\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = -\frac{\Delta\alpha}{\Delta\beta} \quad (\text{V.33})$$

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

(V.32) ва (V.33) тенгламаларни кўпайтириб, Эренфестнинг иккинчи тенгламасини оламиз: $\Delta C_p = -T\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\phi, \beta}^2 \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ (V.34)

Ушбу тенгламалар қўйилган масаланинг ечимидир, чунки иккита фазанинг мувозанат шартларини ифодалайди ва $p(T)$ эгрининг дифференциал тенгламаси топилади. Ушбу ҳолда (V.32) ва (V.34) тенгламалар бир фазадан иккинчисига ўтаётганда ўзгараётган термодинамик ҳоссалар ёрдамида иккинчи тур $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\phi, \beta}$ ўтишнинг қиймати белгиланади:

$$(\Delta C_p) \neq 0; \quad \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right) \neq 0; \quad \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) \neq 0.$$

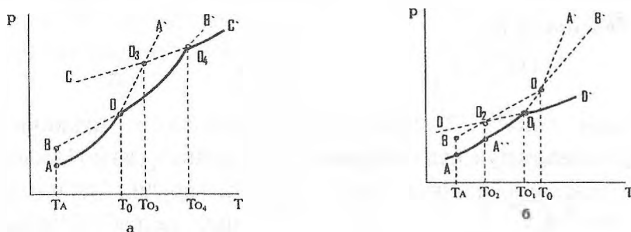
Шундай қилиб, Эренфестнинг тенгламалари иккинчи тур фазавий ўтишлар учун худди биринчи тур ўтишлардаги Клапейрон-Клаузиус тенгламаларининг вазифасини бажаради. Иккинчи тур фазавий ўтишларнинг ўзига хослиги S нинг сакраб ўзгармаслигидадир, бу эса dp/dT да ҳам сакраш бўлмаслигига олиб келади. Шунинг оқибатида $p(T)$ эгрлари ҳар бир фаза учун битта узлуксиз λ кўринишидаги чизиқни ҳосил қилади. Шунинг учун иккинчи тур фазавий ўтишларда метастабил ҳолатлар бўлмайди (биринчи турдаги ўтишларда эса, суюқликни ўта совитиш натижасида метастабил ҳолат пайдо бўлишини кўрган эдик).

V.6. Полиморф ўтишларнинг таснифланиши. Моно- ва энантиотроп фазавий ўтишлар

Кўпгина моддаларнинг кристаллари бир неча хил аллотропик модификацияда бўлади. Масалан, олтингугурт ромбик ва моноклиник шаклларда, қалай эса оқ тусли кристалл ҳолатида ва кулранг тусли аморф ҳолатда бўлади.

Моддаларнинг бир кристалл модификациядан бошқа модификацияга ўтиши (T ва p ўзгариши натижасида) полиморф ўзгариш ёки полиморфизм деб аталади. Агар кристалл панжаранинг тури ва атомлар сони сақланган ҳолда бир компонентнинг заррачалари (атом ёки ионлари) бошқа компонентнинг кристалл панжара тугунларидаги заррачаларнинг ўрнини олиб қаттиқ эритма ҳосил қилса, кристалл панжарадаги бундай ўзгариш (кристалл панжаранинг ҳажми ва зичлиги ўзгаради) изоморф ўзгариш ёки изоморфизм дейилади (қаттиқ эритмалар қуйида батафсил муҳокама қилинади).

Бирор кристалл модда ташки шароит ўзгариши билан бир кристалл кўринишдан иккинчисига ўтса ва шароит тикланиши билан аввалги кўринишга қайтса, бундай полиморф ўзгариш энантиотроп фазавий ўтиш дейилади.

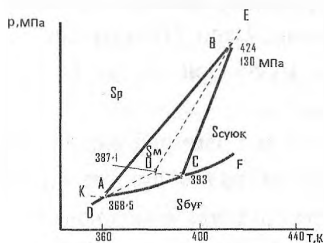


В.4-расм. Энантиотроп (а) ва монотроп (б) фазавий ўтишлари бўлган бир компонентли системанинг ҳолат диаграммаси.

Энантиотроп ўтишда (В.4-расм, а) иккала полиморф модификацияларнинг ўзаро ўтиш ҳарорати (O нуқта) уларнинг суюқланиш ҳароратларидан (O_3 ва O_4 нуқталар) пастрокда жойланган бўлади. Суюқлик — буғ мувозанати эгриси (CC') α - ва β - модификацияларнинг буғ билан мувозанатини ифодаловчи AA' ва BB' эгриларининг кесишган O нуқтасидан юқорида жойлашган. A ва O нуқталарга мос келувчи ҳароратлар интервалида α -модификация барқарорроқ, чунки AO оралиғидаги буғ босими BO оралиғидан пастрок. O ва O_4 нуқталари оралиғидаги ҳароратлар интервалида β -модификация барқарорроқдир, унга BB' эгриси мос келади. O_4 ва C' нуқталари оралиғида суюқ фаза барқарор бўлади (CC' эгриси).

AOO_4C' эгрисидан юқорида жойлашган соҳалар беқарор метастабил мувозанат ҳолатларига тўғри келади (BO , OA' , CO_4 , O_4B' ораликлар). Ҳароратни T_0 дан юқорирокка оширганда β -модификация барқарорроқ бўлади ва α -модификация β га ўтади. Ҳарорат T_0 дан камайтирилганда тескари жараён кетади.

Энантиотроп ўтишга мисол қилиб ромбик олтингургуртнинг моноклиникга ўтишини ва тескари жараёни олишимиз мумкин. Агар ромбик олтингургуртни S_p 368,5 K дан юқори ҳароратгача киздирсак, у моноклиник S_m олтингургуртга айланади. 368,5 K да иккала кўриниш мувозанатда бўлади. Олтингургурт 4 та фазада бўлиши мумкин: буғ, суюқ ва 2 та кристалл (*V.5-расм*). Диаграммада 4 та соҳа мавжуд: S_p , S_m , S_c , $S_{буғ}$, улар олтингургуртнинг



V.5-расм. Олтингургуртнинг ҳолат диаграммаси.

4та фазасининг барқарор мавжуд бўлишига жавоб беради. Диаграммада 4 та учламчи нуқталар бор. *A* нуқтада 368,5 K да $S_p \leftrightarrow S_m$ га ўтади. *A* нуқта 3 та фазанинг ин-вариант мувозанатига тўғри келади: S_p ва S_m (2 та қаттиқ фаза) ва 1 та газсимон фаза ва ўтиш нуқтаси дейилади. *C* нуқтада 393K да S_m суюкланади, бу ерда

суюқ, S_m ва буғ фазаларининг инвариант мувозанати қарор топади. *B* нуқтада $S_{суюқ}$ фаза билан яна 2та кристалл модификациялар мувозанатда бўлади. *O* нуқтада ўта киздирилган S_p (OB эгриси), ўта совитилган $S_{суюқ}$ (OC эгриси) ва буғ (OA эгриси) биргаликда мавжуд бўлади (OA эгрисидаги буғнинг босими моноклиник олтингургурт билан мувозанатдаги (AC эгриси) буғниқидан юқори бўлади). Бунда буғ S_m билан мувозанатдаги буғга нисбатан ўта тўйинган бўлади. *O* нуқтада 3 та беқарор фазалар метастабил системани ҳосил қилади.

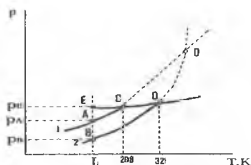
AB эгриси $S_p \leftrightarrow S_m$ ўтишларнинг ҳарорати босим ўзгариши билан қандай боғланганлигини кўрсагади. CB эгриси S_m нинг босим ўзгариши билан суюқланиш ҳароратининг ўзгаришини тавсифлайди: босим ортиши билан S_m нинг суюқланиш ҳарорати ортади,

шунинг учун CB эгриси ўнга қараб оғандир. Клапейрон-Клаузиус тенгламасидан келиб чиқишича, суюкланиш жараёни учун ΔV мушбатдир, яъни суюқ олтингугуртнинг солиштирма ҳажми S_m нинг солиштирма ҳажмидан каттадир. DA , AC , CF эгрилари $S_p \leftrightarrow S_{буз}$, $S_m \leftrightarrow S_{буз}$ ва $S_{суюқ} \leftrightarrow S_{буз}$ мувозанатларни тавсифлайди.

AO , OC , OB эгрилари метастабил мувозанатларга тегишли. Босим 130 мПа дан юқори бўлса, S_p қиздирилганда $S_{суюқ}$ га ўтади (S_m ни четлаб). S_m фақат ABC соҳасидагина барқарор.

Бир метастабил модификациянинг иккинчисига ўз-ўзидан ўтиши мумкин бўлган, лекин тесқари ўз-ўзидан боровчи жараёни амалга ошириб бўлмайдиган полиморф ўзгариш монотроп ўзгариш дейилади. Бунда полиморф ўзгаришларнинг ўзаро ўтиш нуқтаси O ушбу модификацияларнинг суюкланиш нуқталари O_1 ва O_2 дан юқорида жойлашган бўлади (*V.4-расм, б*).

Суюқлик-буғ DD' мувозанат эгриси 2 та полиморф модификацияларнинг буғ билан мувозанат эгрилари AA' ва BB' нинг кесишган O нуқтасидан пастда жойлашган. AO_1 эгри соҳасида α -модификация барқарор, чунки $T_A-T_{O_1}$ ҳароратлар интервалида β -модификациянинг (BB' эгриси) ва суюқликнинг (DD' эгриси) буғ босими α -модификацияникидан (AA') юқоридир. O_1D' эгриси соҳасида суюқ ҳолат барқарордир. B ва O_2 нуқталар орасида β -модификация барча ҳароратларда беқарордир, чунки унинг BO_2 соҳадаги буғ босими α -модификацияникига (AA'' соҳаси) нисбатан юқоридир (бир хил ҳароратларда). Шунинг учун метастабил β -модификация барқарор α -модификацияга айланади. Тесқари жараён мумкин эмас, чунки иккала модификациянинг мувозанат ҳарорати T_0 дан паст ҳароратда, яъни O_1 нуқтада барқарор α -модификациянинг суюқланиши содир бўлади.

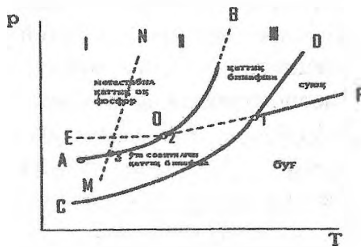


В.6-расм. Бензофеноннинг
монокроп
айланишларининг
диаграммаси.

Монокроп айланишга мисол қилиб бензофенон ($C_6H_5)_2CO$ нинг ҳолат диаграммасининг келтириш мумкин. Бензофеноннинг 298 K да суюқланувчи α -модификацияси доимо метастабил ва ўз-ўзидан β -модификацияга ўтиши мумкин (321 K да суюқланувчи). Тескари жараён мумкин эмас. AC эгриси α -модификация билан буғ орасидаги мувозанатни тавсифлайди;

BD эгриси β -модификация билан буғ орасидаги мувозанатни тавсифлайди. Иккала модификация атмосфера босимида мос равишда C ва D нуқталарида суюқланади. α -модификациянинг буғ босими уни кристаллари мавжуд бўлишининг барча соҳасида β -модификациянинг буғ босимидан юқори. Шунинг учун, ўз-ўзидан ўтиш фақат α дан β га йўналишида бўлади. Фазавий ўтишларда аввал барқарорлиги камроқ модификация ҳосил бўлади, яъни жараён босқичма-босқич боради (Оствалднинг босқичлар қонунлари). Суюқ бензофенонни T_1 гача ўта совитилганда (E нуқта, буғ босими p_E), аввалига метастабил α -фазанинг кристаллари ажра-лади (A нуқта, буғ босими p_A), сўнгра яна совитилганда β -фазанинг кристалларига ўтади (B нуқта, буғ босими p_B).

Монокроп айланишга мисол қилиб фосфорнинг ҳолат диаграммасини ҳам келтириш мумкин (В.7-расм). Расмдаги AB эгри бекарор фосфор I модификацияси суюқланиш ҳароратининг босимга боғлиқлигини, CD эгри қаттиқ бинафша фосфорнинг суюқ ва буғ фазалар билан мувозанатини, EF эгри бинафша фосфорнинг ўта совитилган ҳолатини ва ниҳоят, MN эгри оқ фосфор I нинг оқ фосфор II метастабил ҳолатига ўтиш ҳароратининг босимга боғлиқлигини ифода қилади. Барча ҳароратларда оқ фосфорнинг буғ босими бинафша фосфорникидан юқори эканлиги расмдан кўриниб турибди, яъни оқ фосфорнинг кимёвий потенциали бинафшаникидан доимо юқори. Оқ фосфор метастабил ҳолатда мавжуд бўла оладиган фазадир (AB эгريدан юқори соҳа).



V.7-расм. Фосфорнинг ҳолат диаграммаси:

I ва II соҳаларда қаттиқ оқ фосфорларнинг иккита метастабил ҳолатлари, III соҳада эса қаттиқ бинафша фосфор мавжуд.

бил қаттиқ оқ фосфорнинг MN эгриси билан ажралган I ва II модификацияларни ҳамда CD эгри билан ажратилган III соҳадаги қаттиқ бинафша фосфорни), чунки ўта совитилган суюқликда фосфорнинг кимёвий потенциали қаттиқ фазалардаги фосфорларнинг кимёвий потенциалларидан катта. Бу ҳолда термодинамик нуқтаи назардан иккала ўтиш ҳам рухсат этилган, бу эса жараёни хоҳлаган йўлдан олиб бориш имкониятини беради.

V.7. Физик-кимёвий анализ

Кимёвий анализ усуллари ҳамма вақт ҳам мураккаб моддаларнинг таркибини аниқлашга яроқли бўлавермайди, чунки айрим ҳолларда моддани тоза ҳолда ажратиш бўлмайди. Бу ҳолларда физик-кимёвий анализ усулларидан фойдаланилади. Физик-кимёвий анализ усули системанинг таркиби узлуксиз ўзгартирилганда унинг физикавий хоссалари (суюқланиш ҳарорати, буғ босими, электр ўтказувчанлиги, диэлектрик константаси) қай тарзда ўзгаришини текширишдан иборат. Натижалар ҳолат диаграммалари кўринишида ифодаланади.

Оқ фосфорни ўта совитилган (EF эгри) суюқ бинафша фосфордан олиш мумкин (2-нуқта), ammo оқ фосфорнинг бинафшага ўтиши монокристалл жараёндир. Ҳарорат доимий бўлган ҳолда бинафша фосфордан тўғридан-тўғри оқ фосфорга ўтиш бўлмайди, бунинг учун бинафша фосфорни ўта совитилган ҳолатда (EF эгри) ўтказиб олиш керак. Ўта совитилган суюқ метастабил ҳолатдан фосфорнинг иккала модификациясини ҳам олиш мумкин (EF эгридан метаста-

“Таркиб-хосса” диаграммасида учрайдиган максимум ёки минимум чизиқнинг синиши ёки унинг букилиши системанинг компонентлари орасидаги ўзаро таъсирни акс эттиради. Масалан, Курнаков таълимотига кўра, текшириляётган системанинг компонентлари ўзаро кимёвий бирикма ҳосил қилса, унинг “таркиб-хосса” диаграммасида сингуляр (чўққисимон) ёки дистектик (ёйсимон) нуқталар ҳосил бўлади.

Физик-кимёвий анализ узлуксизлик ва мувофиқлик қоидаларига асосланади. Курнаковнинг кўрсатишича, узлуксизлик ва мувофиқлик принциплари асосида ҳолат диаграммаларининг геометрик анализи ўтказилади.

Узлуксизлик принципи қуйидагича таърифланади: система ҳолатини белгилаб берувчи параметрларнинг узлуксизлик ўзгаришида уни алоҳида фазаларининг хоссалари ҳам, бутун системанинг хоссалари ҳам узлуксиз ўзгаради, аммо янги фазалар ҳосил бўлмайди ва мавжудлари йўқолмайди. Масалан, суюқ ва қаттиқ эритмалар таркибининг узлуксиз ўзгаришига эритма хоссаларининг узлуксиз ўзгаришлари мос келади (зичлиги, электр ўтказувчанлиги, буг босими ва бошқалар). “Таркиб-хосса” диаграммасидаги ўзгаришлар сакрашлар билан содир бўлса, яъни сингуляр нуқталар ҳосил бўлса, бунда индивидуал кимёвий бирикма ҳосил бўлиши мумкин. Бундай кимёвий модданинг ҳосил бўлганлигини бир неча усулларда исботлаш лозим.

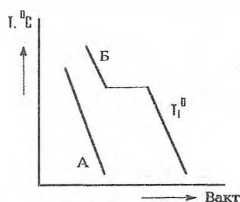
Мувофиқлик принципи бўйича системада мувозанат ҳолатида бўлган фазаларнинг тўпламига ҳолат диаграммасида маълум геометрик тасвир мос келади.

V.8. Термик анализ

Физик-кимёвий анализнинг энг қўп тарқалган кўринишларидан бири термик анализдир. У қаттиқ ва суюқ фазалар орасидаги мувозанат ҳароратини аниқлашга асосланган.

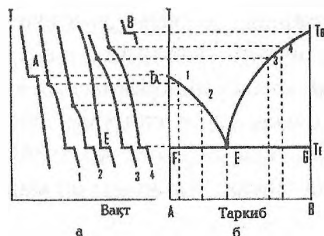
Шаффоф бўлмаган ва юқори ҳароратларда суюқладанидиган моддалардан иборат системаларни текширишда “*ҳарорат-вақт*”

диаграммаларидан фойдаланилади. Ушбу диаграммаларни совиш эгрлари ёки совиш диаграммалари деб ҳам номланган. Бирор система аввал қиздирилиб, сўнгра совитилганда системада иссиқлик чиқиши билан борувчи ҳеч қандай жараён содир бўлмаса, системанинг ҳарорати бир текис пасайиб боради (V.8-рasm, A).



V.8-рasm. Сoвиш диаграммаси.

Агар модданинг совиш вақтида термик ўзгаришлар содир бўлса, система маълум вақт давомида совишдан тўхтайдди (V.8-рasm, B): системада фазавий ўзгариш жараёни содир бўлганлиги сабабли, ундан иссиқлик чиқади, бу эса ўз навбатида совиш тезлигини секинлаштиради. Бу ҳолда “ҳарорат-вақт” диаграммасида синик чизик ҳосил бўлади (V.8-рasm, B).



V.9-рasm. Термик анализ ёрдамида ҳолат диаграммасини тузиш.

Сoвиш диаграммасидан (V.9-рasm, a) фойдаланиб, ҳолат диаграммаси (V.9-рasm, б) тузилади. Икки компонентли система ҳолат диаграммаларининг асосий турлари: эвтектикага эга бўлган диаграммалар, конгруэнт (барқарор кимёвий бирикма ҳосил қилувчи) ва инконгруэнт (беқарор кимёвий бирикма ҳосил қилувчи) равишда суюқланувчи кимёвий бирикмали диаграммалар, каттик ва суюқ фазаларда чекли ва чекланмаган эрувчанликка эга бўлган диаграммалар.

Икки компонентли суюқ системадан кристаллар ажралиб чиққан вақтда мураккаб ходисалар рўй беради ва “ҳарорат-вақт” диаграммаси анча мураккаб кўринишга эга бўлади (V.9-рasm). Термик анализда термометрлардан фойдаланилади.

Агар модданинг совиш вақтида термик ўзгаришлар содир бўлса, система маълум вақт давомида совишдан тўхтайдди (V.8-рasm, B): системада фазавий ўзгариш жараёни содир бўлганлиги сабабли, ундан иссиқлик чиқади, бу эса ўз навбатида совиш тезлигини секинлаштиради. Бу ҳолда “ҳарорат-вақт” диаграммасида синик чизик ҳосил бўлади (V.8-рasm, B).

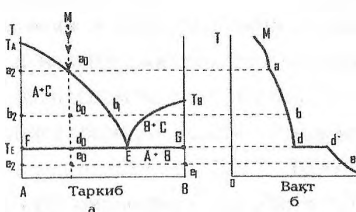
Икки компонентли суюқ системадан кристаллар ажралиб чиққан вақтда мураккаб ходисалар рўй беради ва “ҳарорат-вақт” диаграммаси анча мураккаб кўринишга эга бўлади (V.9-рasm). Термик анализда термометрлардан фойдаланилади.

Гиббснинг фазалар мувозанати қонунидан 2 компонентли конденсацияланган фаза системалар учун ўзгармас босимда $F = k - \Phi + 1$ тенгламадан $k = 2$ бўлганда эркинлик даражаси $F = 3 - \Phi$ бўлади. Мувозанат ҳолатидаги фазалар сони $\Phi = 3$ дан катта бўлиши ($F = 0$), эркинлик даражалари сони $F = 2$ дан кўп бўлиши мумкин эмас ($\Phi = 1$).

V.9. Компонентлари қаттиқ ҳолатда бир-бирида эримайдиган, лекин суюқ ҳолатда бир-бирида чексиз эрийдиган ва эвтектикага эга бўлган системалар

Икки компонентли конденсацияланган системалар A ва B компонентлар ўзаро кимёвий бирикма ҳосил қилмаган ҳолда эвтектикага эга бўлган ҳолат диаграммаларини беради. Бундай диаграммалар суюқланма ва эритма учун бир хилдир.

V.10-расмда A ва B компонентларнинг суюқланиш ҳароратлари T_A ва T_B нукталар билан белгиланган. $T_A E$ эгриси суюқланманинг таркибини билдиради ва ундаги ҳар бир нукта суюқланмани A модданинг кристаллари билан мувозанатини тавсифлайди, яъни A модданинг суюқланмада ушбу ҳароратдаги эрувчанлигини кўрсатади. $T_B E$ эгриси B модданинг кристаллари билан маълум ҳароратда мувозанатда турган суюқланманинг таркибини кўрсатади: $T_B E$ эгрининг ҳар бир нуктаси B модданинг суюқламадаги эрувчанлигини кўрсатади. $T_A E$ ва $T_B E$ эгрилар ликвидус чизиқлари дейилади.



V.10-расм. Эвтектикали системанинг ҳолат диаграммаси.

$T_A E$ ва $T_B E$ эгриларнинг кесишган E нуктаси суюқланмани A ва B моддаларнинг кристаллари билан бир вақтнинг ўзида мувозанатда турган таркибини кўрсатади. E нукта эвтектик нукта дейилади, суюқланма E нуктада эвтектик суюқланма. T_E ҳарорат эса,

эвтектик ҳарорат дейилади. Қаттиқ эвтектика 2 та қаттиқ фаза (A ва B моддаларнинг кристалларидан) иборат бўлади.

FG тўғри чизигидаги ҳар бир нукта суюқланмадан ва A ва B кристаллари бўлган 2 та қаттиқ фазадан иборат бўлган системанинг таркибини кўрсатади. FG чизиги эвтектик тўғри чизик ёки солидус чизиги дейилади. Ушбу чизикдан пастда суюқ фаза бўлмайди.

Ликвидус ва солидус чизиклари билан диаграмма 4 қисмга бўлинади. Ликвидусдан юқоридаги қисмда битта фаза (суюқланма) бўлади. Қолган 3 та юзаларда: суюқланма + A кристаллар; суюқланма + B кристаллар; $AFGB$ юзада A ва B кристалларнинг аралашмаси бўлади.

M фигуратив нукта билан белгиланган суюқланманинг совитиш жараёнини кўрамиз. Диаграммада системанинг ҳарорати ва таркибини тавсифловчи ҳар қандай нукта фигуратив нукта дейилади.

M нуктада система бивариант: $\Phi = 1$; $F = 3 - 1 = 2$, яъни фазалар сонини ўзгартирмасдан (маълум чегараларда) ҳарорат ва суюқланманинг таркибини ихтиёрий равишда ўзгартiriш мумкин.

Ҳароратни a_0 нуктагача пасайтирсак, A модданинг биринчи кристаллари ажрала бошлайди. Бунда $\Phi = 2$ ва $F = 3 - 2 = 1$, яъни моновариантгли системага эга бўламиз: фақат ҳароратни ихтиёрий ўзгартiriшимиз мумкин, таркиб эса T_{AE} эгри билан белгиланади.

Системани совитишни давом эттирсак суюқланмадан A кристаллари ажралиб чиқиши давом этади. Натижада суюқланма B компонент билан бойийди. e_0 фигуратив нуктада система 2 фазали, моновариантглигича қолади. Суюқланманинг таркибини аниқлаш учун e_0 нуктада e_2e_1 горизонтал чизик ўтказамиз. e_2e_1 чизиги коннода чизиги дейилади. e_2 ва e_1 нукталардан мувозанатдаги фазаларнинг ҳарорати ва таркиби аниқланади: e_2 нукта A кристалларини, e_1 нукта суюқланма таркибини кўрсатади.

Совитиш эгриси ad оралиғида Ma га нисбатан ётиқроқдир. Бунинг сабаби A модданинг кристалланишида иссиқликнинг ажралиб чиқишидир, натижада совитиш жараёни секинлашади. Совитиш давом

оттирилса, ҳарорат T_E эвтектик ҳароратгача пасаяди ва система d_0 фигуратив нуқтага етади. E нуқтада суёқланманинг таркиби эвтектик бўлади ва қаттиқ эвтектика (A ва B кристалларининг аралашмаси) ажралиб чиқади.

d_0 нуқтада (B кристаллари ҳам ажралиб чиқкандан сўнг) мувозанатда 3 та фаза бўлади: 1 та суёқ, 2 та қаттиқ, $\Phi = 3$ ва эркинлик даражаси $F = 3 - 3 = 0$, яъни d_0 нуқтада нонвариант, уч фазали 2 компонентли система бўлади. $F = 0$ эканлиги ушбу 3 та фазалар маълум шартлар бажарилгандагина мувозанатда бўлиши мумкинлигини кўрсатади: ҳарорат эвтектик T_E бўлиши керак, суёқланма эса эвтектик таркибга (E нуқта) эга бўлиши шарт. Ҳароратни ҳам, суёқланманинг таркибини ҳам ихтиёрий ўзгартириб бўлмайди (фазалар сонини ўзгартириб юбормасдан).

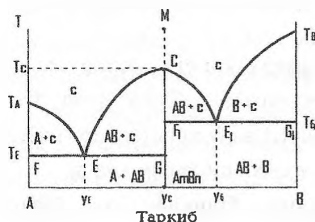
d_0 фигуратив нуқтасида T_E ҳароратда кристалланиш жараёни суёқланманинг тўлиқ совиши билан тугайди. Суёқ фаза йўқолгандан сўнг системада 2 та қаттиқ фаза (A ва B кристаллари) қолади ($F = 1$). e_0 нуқтада 2 та қаттиқ фазанинг совиши давом этади.

Суёқланмани совитиш жараёнининг бошидан уни йўқолиб кетишигача суёқ фаза таркибининг ўзгаришини кўрсатувчи $M_{0\phi_1E}$ чизик кристалланиш йўли дейилади.

V.10. Конгруэнт ва инконгруэнт суёқланувчи кимёвий бирикмалар тугган системалар

Агар A ва B компонентлар парчаланмасдан (конгруэнт равишда) суқланадиган барқарор кимёвий бирикма A_mB_n ҳосил қилса (*V.11-расм*), система ҳолат диаграммасининг ликвидус чизикларида кескин максимум пайдо бўлади. Бунда кристалл фазанинг таркиби суёқ фазанинг таркиби билан мос келади. C нуқтанинг икки тарифида E ва E_1 эвтектик нуқталар жойлашган. *V.11-расмда* белгиланган C нуқта ёйсимон шаклда бўлганлиги сабабли дистектик (грекчадан “кийин суёқланадиган”) нуқтага мос келади, агар

максимум кескин шаклга эга бўлганда, C нукта Курнаков таълимоти бўйича сингуляр нукта дейилади. Агар системанинг таркиби тоза A компонент билан AB кимёвий бирикма орасида жойлашган бўлса, T_E эвтектик ҳароратда y_E таркибли суюқланма A ва AB кристаллари билан биргаликда мавжуд бўлади. Агар системанинг таркиби AB кимёвий бирикма билан B компонент орасида бўлса, E_1 эвтектикага тўғри келадиган T_{E_1} ҳарорат y_{E_1} таркибли суюқланма AB ва B кристаллари билан биргаликда мавжуд бўлади. Шундай қилиб, кўриб чиқилган диаграмма эвтектикага эга бўлган 2 та ҳолат диаграммаларидан ($A-AB$ ва $AB-B$) иборатдир.



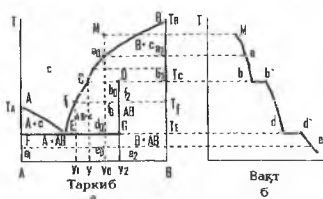
V.11-расм. Конгруэнт суюқланувчи кимёвий бирикмали системанинг ҳолат диаграммаси.

нинг сони $F = 1 - 2 + 1 = 0$, яъни система 1 компонентли, 2 фазали, инвариант (нонвариант) ва ўзгармас ҳароратда кристалланади.

Ўзгармас таркибли қаттиқ кимёвий бирикма – бу 1 та фаза, 1 та кристалл панжара, унда компонентларнинг заррачалари тўғри кетма-кетликда жойлашган ва кристалл панжаранинг ҳамма жойида компонентлар орасидаги муносабат бир хилдир.

A ва B компонентлари AB кимёвий бирикма ҳосил қила оладиган, аммо суюқланиши инконгруэнт (яъни парчаланиш билан) равишда борувчи икки компонентли системанинг ҳолат диаграммаси V. 12-расмда келтирилган.

Конгруэнт суюқланувчи AB кимёвий бирикмага жавоб берувчи M фигуратив нуктадаги суюқланманинг совиш жараёнини кўриб чиқамиз (V.11-расм). Ушбу таркибда мустақил параметрларнинг сони 1 га тенг, чунки система битта AB кимёвий бирикмадан ташкил топиши мумкин. T_C ҳароратда AB нинг қрис таллари ажралиб чиқади ($\Phi=2$) ва эркинлик даражаларининг сони $F = 1 - 2 + 1 = 0$, яъни система 1 компонентли, 2 фазали, инвариант (нонвариант) ва ўзгармас ҳароратда кристалланади.



В.12-расм. Инконгруэнт суюқланувчи кимёвий бирикмали системанинг ҳолат диаграммаси.

Инконгруэнт суюқланувчи AB кимёвий бирикма T_C ҳароратдан пастдагина барқарордир. Шунинг учун ҳарорат озгина оширилганда ҳам ушбу қаттиқ бирикма парчаланadi ва 2 та фаза ҳосил қилади: B компонентнинг кристаллари ва y таркибли суюқланма (C нуқта).

M нуқтага мос келувчи суюқланмани совитсак, CB ликвидус

чизигида жойлашган a_0 нуқтада B компонентнинг кристаллари ажрала бошлайди. a_0 билан b_0 нуқталари орасидаги ҳароратлар интервалида система 2 фазали ва моновариантлидир: $F = 2 - 2 + 1 = 1$. b_0 нуқтада T_C ҳароратда AB бирикманинг кристалланиши бошланади ва давом этади, унинг таркиби y_2 (D нуқта) га мос келади. Бунда мувозанатда 3 та фаза бўлади: суюқланма, AB кристаллари ва B кристаллари. Эркинлик даражалари сони $F = 2 - 3 + 1 = 0$ бўлади, бу эса T_C ҳароратнинг, y (C нуқта) эритма таркибининг ва y_2 (D нуқта) кимёвий бирикма таркибининг доимийлигини кўрсатади.

Суюқланманинг таркиби ўзгармаслиги учун AB нинг кристалланиши билан бир вақтда аввал кристалланган B нинг кристаллари эриши керак, бунда суюқланмадаги B компонентнинг миқдори ўзгармас қилиб ушлаб турилади.

C нуқта перитектик (ўтар) нуқта, T_C – перитектик ҳарорат ва суюқланма – перитектик суюқланма дейилади. Перитектик нуқтада ҳам, эвтектик нуқта каби, суюқланма ва 2 та қаттиқ фаза мувозанатда бўлади. Аммо, совитилганда уч фазали системадаги жараёнлар тубдан фарқланади. Эвтектик нуқтада бирданига 2 та қаттиқ фаза ажралади, перитектик нуқтада эса 1 та қаттиқ фаза ажралади, иккинчиси эса, суюқланади. Совитиш эгрисида перитектик ҳароратда ev горизонтал чизик кузатилади.

b_0 нуқтада совитсак, жараён аввал ажралган барча B кристалларининг эриши билан тугайди. Суюқланма ва AB кристалларидан

иборат 2 фазали система қолади. Эркинлик даражаси $F = 2-2+1 = 1$. Совитилганда 2 фазали системанинг ҳарорати пасаяди ва суюқланмадан AB нинг кристаллари ажралади. Бунда ҳар бир ҳароратга суюқланманинг маълум таркиби мос келади (CE эгриси). Суюқланманинг янада совитилиши (f_0, d_0, e_0 фигуратив нукталар) оддий $A-AB$ эвтектикали системанинг ҳолат диаграммаси билан ифодаланади.

V.11. Елка қондаси

Суюқланиш (ҳолат) диаграммасидан фойдаланиб нафақат мувозанатдаги фазаларнинг сони ва уларнинг таркибини, балки турли фазалар массалари орасидаги муносабатни ҳам аниқлаш мумкин. Бунда елка қондасидан фойдаланилади. Уни қуйидаги мисолда тушунтирамиз.

V.12-расмдаги f_0 фигуратив нуктага B компонентнинг y_0 , масса % ни тутган система мос келади. Бу система 2 та фазадан иборат: AB кристаллари (f_2 нукта) ва суюқланма (f_1 нукта). Уларда B компонентнинг миқдори y_2 ва y_1 масса % ни ташкил қилади. Умумий материал балансни қуйидагича кўрсатиш мумкин:

$$m_0 = m_1 + m_2 \quad (V.38)$$

бу ерда: m_0 – бутун системанинг массаси; m_2 ва m_1 – AB кристалларнинг ва суюқланманинг массалари.

B компонентнинг материал балансини қуйидаги тенглама орқали ифодалаш мумкин

$$\frac{m_0 y_0}{100} = m_1 \frac{y_1}{100} + m_2 \frac{y_2}{100} \quad (V.39)$$

(V.38) ва (V.39) тенгламалардан m_0 ни йўқотиб, қуйидаги муносабатни оламиз:

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{y_0 - y_1}{y_2 - y_0} \quad (V.40)$$

Ушбу муносабат елка қондаси дейилади.

$y_0 - y_1 = f_0 f_1$ ва $y_2 - y_0 = f_0 f_2$ бўлгани учун, елка қондасини қуйидагича ёзишимиз мумкин:

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{f_0 f_1}{f_0 f_2} \quad (V.41)$$

бундан

$$m_2 (f_0 f_2) = m_1 (f_0 f_1) \quad (V.42)$$

Елка қоидаси номи (V.41) тенгламанинг механикада елка учун чиқарилган тенглама билан ўхшашлиги сабабли берилган: бунда fif_2 кесмани f_0 суянчиқлик елка, фазаларнинг m_1 ва m_2 массаларини елканинг учларидаги юк, десак бўлади.

(V.38) ва (V.41) тенгламаларни биргаликда ечиб, m_1 ва m_2 номаълумларни топиш мумкин (агар m_0, y_1 ва y_2 лар берилган бўлса).

V.12. Компонентлари ўзаро чексиз ва чекли эрийдиган қаттиқ эритмали системалар

Икки ёки ундан кўпроқ компонентлардан иборат таркиби ўзгарувчан бир жинсли системаларни қаттиқ эритмалар дейилади. Қаттиқ эритмалар 2 хил бўлади: киритиб жойлаштирилган ва ўрин олиш натижасида ҳосил бўлган қаттиқ эритмалар.

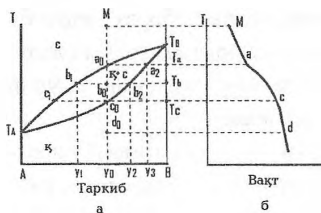
Киритилган қаттиқ эритмаларда бир компонентнинг заррачалари (атом, молекула, ион) иккинчи компонент кристалл панжарасининг тугунлари орасида жойлашади. Бундай эритмалар, масалан, металлмасларни (бор, углерод, водород, азот) металлларда эритиб олинади.

Ўрин олиш қаттиқ эритмаларида бир компонентнинг заррачалари бошқа компонентнинг кристалл панжара тугунларидаги заррачаларининг ўрнини олади. Ўрин олиш қаттиқ эритмаларида панжара тури ва атомлар сони сақланади, лекин унинг ҳажми ва зичлиги ўзгаради. Кристалл панжарадаги бундай ўзгариш изоморф ўзгариш ёки изоморфизм ҳодисаси дейилади.

Қаттиқ эритма ҳосил бўлиши учун қатор шартлар бажарилиши керак. Масалан, ион кристалл панжарали бирикмалар учун компонентларнинг кимёвий тузилиши бир хил бўлиши, ионлар зарядларининг ишоралари тенг бўлиши, ион радиусларининг иложи борича яқинлиги, симметриянинг ва кристалл ячейка ўлчамларининг ўхшашлиги талаб қилинади. Иккита изоморф компонентнинг заррачалари кристалл панжара тугунларида бир-бирини бутунлай хаотик равишда алмаштиради.

Қаттиқ эритмалар кимёвий бирикмалардан (K_2SO_4 ва Rb_2SO_4 ; $KMnO_4$ ва $KClO_4$) ва оддий моддалардан (Ca ва Au ; Ag ва Pt) ҳосил бўлиши мумкин. Бертоллидлар қаттиқ эритмаларга киради, уларнинг кристалл тузилиши бошланғич компонентларникидан фарқ қилади.

Қаттиқ эритмалар ҳосил қиладиган системалар. Суюқ ва қаттиқ ҳолатларда A ва B компонентлар чексиз эрувчанликка эга бўлган ҳолат диаграммаси *V.13-расм*да келтирилган. $T_A c_0 T_B$ солидус чизиғидан пастда қаттиқ эритмаларнинг мавжуд бўлиш соҳаси жойлашган;



V.13-расм. Қаттиқ ҳолатда компонентлари чексиз эрийдиган системанинг ҳолат диаграммаси.

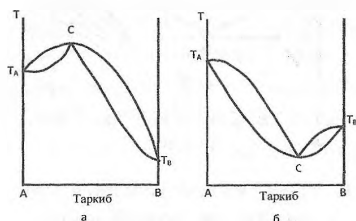
ланади ва 2 фазали система ҳосил бўлади: y_0 тақрибли суюқланма y_2 таркибли қаттиқ эритма билан мувозанатда бўлади. T_a ва T_c ҳароратлар интервалида эркинлик даражалар сони 1 га тенг ($F = 2 - 2 + 1 = 1$) ва ҳар бир ҳароратга суюқ ва қаттиқ эритмаларнинг маълум таркиблари мос келади. Масалан, a_0 фигуратив нуктадаги y_0 таркибли система 2 та фазадан таркиб топган: y_1 таркибли суюқ эритма (ϵ_1 нукта) ва y_2 таркибли қаттиқ эритма (ϵ_2 нукта).

Елка қоидасига биноан a_0 фигуратив нукта учун $\frac{m_1}{m_2} = \frac{y_2 - y_0}{y_0 - y_1}$, $m_1 + m_2 = m_0$, бу ерда: m_0 – суюқланма массаси; m_1 ва m_2 – суюқланма ва қаттиқ эритмаларнинг массалари. Суюқланманинг тўла қотиши T_c ҳароратда содир бўлади; бунда қаттиқ эритманинг y_0 таркиби (C_0 нукта) a_0 бошланғич суюқланманинг y_0 таркибига мос келади.

$T_A a_0 T_B$ ликвидус чизиғидан юқорида суюқ эритмалар соҳаси жойлашган. Салидус ва ликвидус чизиқлари орасида суюқ ва қаттиқ эритмаларнинг биргаликда мавжуд бўлиш соҳаси жойлашган. M фигуратив нукта билан белгиланган қотишманинг совишини кўриб чиқамиз.

T_a ҳароратда a_0 нуктада қаттиқ эритманинг кристалланиши бош-

Диаграммада мувозанатда бўлган 3 та фаза йўқлиги сабабли ва эркинлик даражаси нолга тенг бўлмагани учун совиш эгрисида горизонтал чизиклар йўқ. Кристалланиш йўли $Ma_0v_1c_1$ чизик билан ифодаланади. Қаттиқ ҳолатда чексиз эрувчанликка эга бўлган бошқа тур ҳолат диаграммалари *V.14(a,b)-расмларда* келтирилган.



V.14-расм. Қаттиқ ҳолатда чексиз эрувчанликка эга бўлган, экстремал нуқтали системаларнинг ҳолат диаграммаси:

a-максимумга эга; *б*-минимумга эга.

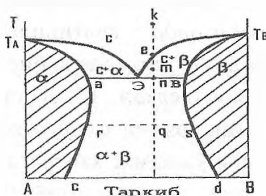
бирига мос келади. *С* нуқтадаги қаттиқ эритма худди тоза модда каби ўзгармас ҳароратда суюқланади, унинг кимёвий таркиби доимо бир хил бўлади, лекин у кимёвий бирикма эмас, балки қаттиқ эритмадир.

Чекли эрувчанликка эга бўлган қаттиқ эритмали системалар. Чекли эрувчан ҳолат диаграммалари икки турли бўлади. 1-турдаги ҳолат диаграммаларига 2 та қаттиқ эритма

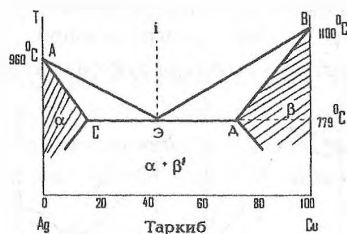
тутган системалар киради. 1-турга мансуб системаларда қаттиқ эритмалар барча ҳароратларда барқарор бўлади (*V.15-расм*). Бунда *A* ва *B* компонентлар системада тоза ҳолда эмас, балки қаттиқ эритмалар ҳолида ажралиб чиқади. Бундай системаларда фақат маълум таркибли қаттиқ эритмалар ҳосил бўлади. *a* ва *в* нуқталар орасида *A* нинг *B* даги қаттиқ эритмаси билан *B* нинг *A* даги қаттиқ эритмаси аралаш ҳолда бўлади.

Агар *k* таркибли суюқ қотишмани совита борсак, *e* нуқтага келгунча система биргина фазадан, яъни суюқ қотишмадан иборат бўлади. *m* нуқтада ва ҳаттоки *n* нуқтада ҳам (тула қотиб бўлмаган) система 2 фазали бўлади: Э таркибли суюқ эвтектик қотишма ва *в* таркибли қаттиқ эритма. Совитиш яна давом эттирилса, эвтектик қотишма котади ва *a* таркибли ва *в* таркибли қаттиқ эритмалар аралашмаси ҳосил бўлади. Бу жараён вақтида фазалар сони 3 та бўлади: Э таркибли суюқ қотишма; *a* таркибли қаттиқ эритма (α -

кристаллари); *v* таркибли қаттиқ эритма (β -кристаллари). Кристалланиш батамом тугагандан кейин система 2 фазали бўлиб қолади: α -кристаллари ва β -кристаллари.



V.15-расм. Қаттиқ ҳолатда маълум чегарала эрийдиган система: *C* – суюқ қотишма; α – *B* нинг *A* даги қаттиқ эритмаси; β – *A* нинг *B* даги эритмаси; $\alpha + \beta$ – иккала қаттиқ эритма аралашмаси.



V.16-расм. Қаттиқ ҳолатда чекли эрувчанликка эга бўлган системанинг ҳолат диаграммаси (1-тур).

Масалан, *q* нуқтадаги система *r* таркибли қаттиқ эритма билан *S* таркибли қаттиқ эритма аралашмасидан иборат. Фазаларнинг миқдорлари орасидаги нисбат *qs* ва *qr* масофалар орасидаги нисбатга тенгдир (елка қондаси). V.16-расмда кумуш-мис системанинг ҳолат диаграммаси 1-тур диаграммасининг мисоли сифатида келтирилган. Ушбу диаграммада *AЭ* ва *ВЭ* – ликвидус чизиқлари, *АС* ва *ВД* – солидус чизиқлари ва *Э* – эвтектик нуқта. Ликвидусдан юқорида мис ва кумуш қотишмаси суюқ ҳолатда бўлади. α ва β лар билан белгиланган соҳаларда қаттиқ эритмалар бўлади. *АСЭ* ва *ВДЭ* соҳаларида суюқ фаза билан қаттиқ фазалар мувозанатда бўлади.

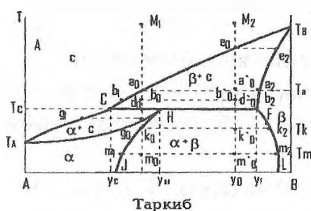
Нихоят, *СЭД* чизигининг пастиди кумушнинг мисдаги қаттиқ эритмаси билан миснинг кумушдаги қаттиқ эритмасидан иборат аралашма бўлади.

Агар таркиби эвтектик қотишмага тўғри келадиган суюқ қотишма (*i*) совитилса, ҳарорат 779°C да система қога бошлайди, натижада миснинг кумушдаги *C* таркибли қаттиқ эритмаси ва кумушнинг мисдаги *D* таркибли қаттиқ эритмаси ҳосил бўлади.

Бундай диаграммалар, умумий ҳолда, компонентларнинг бири-бирида эрувчанлиги ўзгариши билан куйидагича ўзгаради:

–қаттиқ компонентларнинг бир-бирида эрувчанлиги ортиб борса, *V.15-расмдаги* эвтектик чизик (*ae*) қисқаради. Эрувчанлик ортаверса, бориб-бориб *a* нукта билан *e* нукта бирлашади. Унда *V.15-расмдаги* диаграмма *V.14б-расмдаги* диаграммага айланади. *V.14а,б-расмларда* тасвирланган системаларнинг компонентлари суюқ ҳолатда ҳам, қаттиқ ҳолатда ҳам бир-бирида чексиз эрийди. Диаграмманинг *C* нуктаси билан ифодаланган қаттиқ эритма юқорида таъкидлаганимиздек, худди тоза модда каби, ўзгармас ҳароратда суюқланади, унинг кимёвий таркиби ҳам доимо бир хил бўлади, лекин у кимёвий бирикма эмас, балки қаттиқ эритмадир;

–қаттиқ эритма компонентларининг бир-бирида эрувчанлиги камайиб борса, *V.15-расмдаги* эвтектик чизик (*ae*) узаяди; эрувчанлик камайверса, *T_{дас}* ва *T_{вед}* чизиклари ордината чизиклари билан бирлашиб кетади. Ваҳоланки, шундай экан, у вақтда *I* та эвтектикали оддий диаграмма ҳосил бўлади. Аммо ушбу диаграммада солидусдан пастда қаттиқ эритмаларнинг аралашмаси ($\alpha+\beta$) бўлади, оддий диаграммада эса, компонентлар қаттиқ ҳолатда бир-бирида эримасдан, алоҳида-алоҳида кристалланади.



V.17-расм. Қаттиқ ҳолатда чекли суюқланувчи системанинг ҳолат диаграммаси (2-тур).

2-турга мансуб системаларда эса, қаттиқ эритмалардан бири маълум бир ҳароратгача барқарордир (*V.17-расм*). Бу диаграммада *CF* – перитектик чизик ва *T_c* – перитектик ҳарорат. *a₀* нуктада β қаттиқ эритма ажрала бошлайди (*a₂* нукта). Совитиш давом эттирилганда қаттиқ эритманинг таркиби *a₂F* бўйича, суюқ қотишманинг таркиби эса,

a₀C эгри бўйича ўзгаради. *T_c* ҳароратда ва ундан куйида α қаттиқ эритма барқарор бўлади (*H* нукта). Шунинг учун, *T_c* ҳароратгача совитилганда α қаттиқ эритманинг кристаллари ажрала бошлайди. Система 3 фазали бўлади ва *F = 0*: *T_c* ҳарорат ва 3 та фазаларнинг таркиби (*C, H, F* нукталар) ўзгармас бўлиб туриши керак.

С нуктадаги таркибни (γ_c) доимий килиб ушлаб туриш учун, α каттик эритманинг кристалланиши давомида аввал ажралиб чиққан β каттик эритманинг кристаллари суюқланиб кетиши керак. Жараён β кристалларнинг йўқолиши билан тугайди ($\Phi = 2; F = 1$).

V.13. Суюқ фазада чекли эрувчан системалар. Мураккаб ҳолат диаграммалари

Ҳамма суюқликлар турли даражада ўзаро эрийди. Бирок эрувчанлик шу даражада фаркланадики, унга қараб системаларни бир нечта гуруҳга бўлиш мумкин:

1. Бир-бирида деярли эримайдиган суюқликлар: бензол–сув, симоб–сув.

2. Чекланган миқдорда ўзаро эрувчи суюқликлар: анилин–сув, метил спирти–гексан, сув–эфир–қаҳрабо кислотаси нитрили, бензол–бромформ–чумоли кислота, сув–ацетон–ксилол.

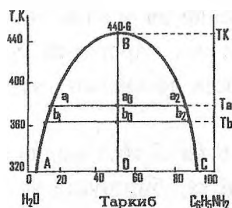
3. Бир-бирида чексиз эрувчи суюқликлар: метил спирти–сув, бензол–хлороформ, бензол–хлороформ–углерод тўрт хлорид, 420°C дан юқорида Bi-Cd-Zn .

Термик анализда кўрилган каттик қотишмаларнинг ҳаммаси суюқ фазада ўзаро чексиз эрийди. Суюқликлар эса, суюқ фазада ҳам чекли эрувчанликка эга бўлиши мумкин. Қуйидаги диаграммалар бунга мисол бўла олади.

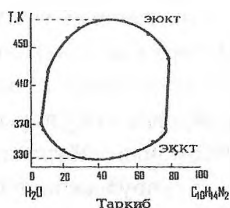
Сув–анилин системасини кўриб чиқамиз. *V.18-расм*да сув–анилин системасининг ҳолат диаграммаси келтирилган. Ушбу расмдаги AB эгриси сув қаватининг таркибини T га боғлиқлигини, BC эгриси эса анилин қаватининг T га боғлиқлигини кўрсатади. a_1 a_2 ва $\beta_1\beta_2$ – коннода чизиқлари бўлиб, мувозанатдаги қаватларнинг фугуратив нуқталарини бирлаштиради.

B нуктада иккала қаватнинг таркиби бир хил бўлади ($440,6\text{K}$), ундан юқори ҳароратда суюқликлар чексиз эрийди: T_c – эришнинг юқори критик ҳарорати (ЭЮКХ) дейилади. Демак, ҳарорат ортиши билан эрувчанлик ортиб боради. ABC эгрисидан юқорида фақат суюқ соҳа мавжуд бўлади. ABC эгрининг ичида фазаларнинг

қаватланиши кузатилади, яъни сув анилин билан ўзаро аралашмайди.



В.18-расм. Сув-анилин



В.19-расм. Сув-никотин

системасининг ҳолат диаграммаси. системасининг ҳолат диаграммаси.

a_0 нуктада система 2 та қаватга ажралади: a_1 ва a_2 таркибли аралашмалар ҳосил бўлади ва фазалар сони $\Phi = 2$, эркинлик даражаси $F = k - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$ га тенг бўлади.

Агар суюқликларнинг ўзаро эриши паст ҳароратларда ҳам чекланган бўлса ва эришнинг ушбу ҳарорати минимумдан ўтса, куйи критик ҳарорат (ЭҚКХ) дейилади:

Сув-никотин системаси (В.19-расм) чекли эрувчанликка эга бўлиб, ҳароратларнинг 330–450 K оралиғидан ташқаридагина уларнинг ўзаро эриши кузатилади.

Эришнинг юқори критик ҳароратида фазаларнинг ўзаро эриш жараёни иссиқлик ютилиши билан боради. Эришнинг куйи критик ҳароратида эса, ўзаро эриш жараёни экзотермик жараёндр.

V.14. Уч компонентли системалар

Уч компонентли системанинг таркибини ифодалаш учун тенг томонли учбурчакдан фойдаланилади. Учбурчакнинг учларига тоза компонентларнинг таркиби, томонларига 2 компонентли системаларнинг таркиби қўйилади. Учбурчакнинг ичидаги ҳар бир нукта уч компонентли системанинг таркибини кўрсатади.

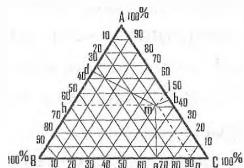
Уч компонентли системада ўзгарувчан катталиқлар сифатида p , T ва 2 та концентрация бўлади. Одатда 3 компонентли конденсирланган системаларнинг тадқиқоти ўзгармас босимда олиб борилади. 3 та ўзгарувчидан боғлиқ бўлган системанинг хоссаларини фа-

зовий диаграмма орқали ифодалаш мумкин, бундай диаграмма 3 томонли тўғри бурчакли призма кўринишида бўлади. Призманинг асосини тенг томонли учбурчак ташкил қилади ва у учламчи системанинг таркибини кўрсатади, баландлиги эса ҳароратни белгилайди. Уч компонентли системани текисликда ифодалаш учун босим ҳам, ҳарорат ҳам ўзгармаслиги шарт.

Тенг томонли учбурчакнинг учлари *A*, *B* ва *C* тоза моддаларга мос келади. Учбурчакнинг ичида жойлашган ҳар бир нукта уч компонентли системаларнинг таркибини ифодалайди. Нукта қанчалик учбурчакнинг учига яқин бўлса, шу компонентнинг фоизи шунчалик кўп бўлади.

Тенг томонли учбурчак воситасида уч компонентли системанинг таркибини ифодалаш учун 2 усулдан фойдаланилади: Гиббс ва Розебум усуллари.

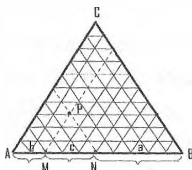
Гиббс усулига кўра (*V.20-расм*), уч компонентли системанинг учбурчак ичидаги бирор нуктага тўғри келадиган таркибини аниқлаш учун, ўша нуктадан учбурчакнинг уччала томонига перпендикуляр туширилади. Бу кесмаларнинг йиғиндиси тенг томонли учбурчакнинг баландлигига тенг, уни 100 % деб қабул қиламиз. Учбурчак ичидаги *m* нукта учбурчакнинг *A* учидан узоқда бўлгани учун бу нуктадаги аралашмада *A* компонентнинг миқдори кам бўлади, яъни *A* цинг миқдори унинг қаршисидаги томондан бошланган перпендикулярнинг узунлиги билан белгиланади. Масалан, *m* нуктадаги аралашманинг таркибида 40% *A* бор. Худди шундай усулда *B* ва *C* компонентларнинг таркиби ҳам топилади: 10% *B* ва 50% *C*.



V.20-расм. Уч компонентли система таркибини Гиббс усулида тасвирлаш.

Розебум усулида системанинг таркибини аниқлаш учун *m* нуктадан учбурчакнинг 2 томонига параллел чизиклар ўтказилади (*V.21-расм*). Учбурчакнинг *AB* томонидаги кесмаларнинг йиғиндиси тенг томонли учбурчакнинг томонига тенг.

P нуктадан учбурчакнинг 2 томонига ўтказилган параллел чизиқлар AB томонни 3 га бўлади ва бу AM , MN , ва NB кесмалар A , B ва C компонентларнинг миқдорини беради.



И.21-расм. Уч компонентли система таркибини Розебум усулида тасвирлаш.

Тенг томонли учбурчакнинг томонини 100% деб қабул қилсак, у ҳолда P нукта учун $A = 50\%$, $B = 20\%$ эканлигини ҳамда C компонентнинг миқдори 30% га тенглигини аниқлаш мумкин.

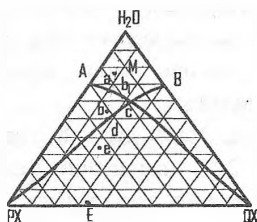
Уч компонентли системаларнинг ҳолат диаграммаларини тузишда босимни ўзгармас деб қабул қилсак, системанинг эркинлик даражаси $F = 3 - \Phi + 1 = 4 - \Phi$ тенглама билан ифодаланади. Ҳарорат ҳам ўзгармас бўлганда эркинлик даражаси $F = 3 - \Phi$ ифода орқали аниқланади.

Сув билан иккита туз (бир хил ионли) системасидаги фазавий мувозанатни кўриб чиқамиз. Агар иккала тузда катион ва анионлар турлича бўлса, у ҳолда система 4 компонентли бўлиб қолади.

И.22-расмда сув-бир хил ионли 2 туз системаси изотермик проекциясининг ҳолат диаграммаси ифодаланган. Тузлар сув билан гидратлар ёки қўш туз, комплекс бирикма ёки каттик эритмалар ҳосил қилмайди. Розебум учбурчагининг учлари H_2O , PX ва QX тоза компонентларига мос келади. A нукта сувнинг тўйинган эритмасида PX нинг концентрациясини, B нукта эса, QX тузининг сувнинг тўйинган эритмасидаги концентрациясини кўрсатади. AC эгриси PX тузининг QX нинг турли таркибли эритмаларидаги эрувчанлигини тавсифлайди, BC эгриси эса, QX тузининг PX нинг сувли эритмасидаги эрувчанлигини кўрсатади. C нуктада эритма иккала туз билан тўйинган (эвтоника) бўлади. H_2O чўққи билан ACB орасидаги

майдонда жойлашган ҳар бир нукта тузларнинг тўйинган эритмаларига жавоб беради. $АСРХ$ майдонидаги хоҳлаган нукта 2 та тузнинг эритмаси ва PX қаттиқ туздан иборат 2 фаза системани ифодалайди.

$СВQX$ майдонидаги хоҳлаган нукта 2 та тузнинг эритмаси ва QX қаттиқ туздан иборат системани билдиради. $PXCQX$ майдони 3 фаза системаларга мос келади: иккала туз билан тўйинган C таркибли эритма ҳамда PX ва QX кристаллари.



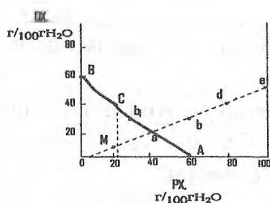
И.22-расм. Бир хил ионли 2 та тузнинг сувда эрувчанлиги диаграммаси: Розебум учбурчагига изотермик проекция.

d нуктада эритма иккала тузга нисбатан тўйинган бўлиб қолади: ушбу эритманинг таркиби C нукта билан ифодаланади. Сувни буғлатишни давом эттирсак, иккинчи QX тузнинг кристалланиши бошланади. Эритманинг таркиби ўзгармас бўлиб қолади (C нукта), чунки 3 та фаза бўлганда изотермик проекцияда эркинлик даражалари сони нолга тенг бўлади ($\Phi = 3; F = k - \Phi = 3 - 3 = 0$). e нуктада система C таркибли эритма ва PX ва QX кристалларининг аралашмасидан иборат бўлади. Сув тўлик чиқарилганда E нуктада PX ва QX курук тузларнинг аралашмаси ҳосил бўлади. Ушбу тузларнинг масса миқдорларининг муносабати QXE ва PXE кесмаларнинг муносабатига тенг бўлади.

Агар M фигуратив нуктага мос келувчи тўйинмаган эритма олиб, секин-аста сувни буғлатсак, сувнинг камайиб бориши билан системадаги тузларнинг миқдорий нисбати ўзгармайди. Шунинг учун буғлатиш жараёнида системанинг таркибига жавоб берувчи фигуратив нукталар (H_2O) E чизиғида ётади. a нуктада PX тузнинг кристаллари ажрала бошлайди. b фигуратив нуктага мос келувчи эритманинг таркибини топиш учун PX чўққидан ва b нуктадан AC эгрисидаги b_1 нуктагача кесишгунча коннода ўтказамиз.

d нуктада эритма иккала тузга нисбатан тўйинган бўлиб қолади: ушбу эритманинг таркиби C нукта билан ифодаланади. Сувни буғлатишни давом эттирсак, иккинчи QX тузнинг кристалланиши бошланади. Эритманинг таркиби ўзгармас бўлиб қолади (C нукта), чунки 3 та фаза бўлганда изотермик проекцияда эркинлик даражалари сони нолга тенг бўлади ($\Phi = 3; F = k - \Phi = 3 - 3 = 0$). e нуктада система C таркибли эритма ва PX ва QX кристалларининг аралашмасидан иборат бўлади. Сув тўлик чиқарилганда E нуктада PX ва QX курук тузларнинг аралашмаси ҳосил бўлади. Ушбу тузларнинг масса миқдорларининг муносабати QXE ва PXE кесмаларнинг муносабатига тенг бўлади.

Бир хил ионли ва эвтоникага эга бўлган икки туз эритмасининг ҳолат диаграммасини тўғри бурчакли координаталар системасида ҳам ифодалаш мумкин (*У.23-расм*). Координата ўқлари бўйича компонентларнинг нисбий миқдорлари қўйилади. Бундай ифодалашда PX ва QX тоза компонентларга жавоб берувчи нуқталар чексизликда бўлади. S нуқтада эритма иккала туз билан тўйинган.



У.23-расм. Бир хил ионли иккита тузнинг сувдаги эрувчанлик диаграммаси:

тўғри бурчакли координаталар системасидаги изотермик проекция.

M нуқта билан ифодаланган 2 тузнинг тўйинмаган эритмасидан ўзгармас ҳароратда сувнинг буғланишини кўриб чиқамиз. Фигуратив нуқта OMe тўғри чизиғи бўйича силжиб боради, чунки иккала тузнинг системадаги массаларининг нисбати ўзгармаяпти. a нуқтада PX тузнинг кристалланиши бошланади; b нуқтада PX кристаллари билан v_1 таркибли эритма мувозанатда бўлади; d нуқтада иккинчи QX тузнинг кристалланиши бошланади ($\Phi = 3$) ва эритманинг таркиби S нуқта билан тавсифланади. Буғлатиш давом эттирилса иккала туз кристалларининг ажралиб чиқиши давом этади. Эритманинг таркиби ўзгармайди, чунки эркинлик даражаларининг сони нолга тенг ($F = k - \Phi = 3 - 3 = 0$). Агар тузлар сув билан гидратлар ёки қўш тузлар, комплекс бирикмалар ёки қаттиқ эритмалар ҳосил қилса, икки тузнинг сувдаги эритмаларининг ҳолат диаграммалари анча мураккаб кўринишда бўлади.

“Фазавий мувозанатлар” бобини ўзлаштирилганлик даражасини текшириш учун саволлар

1. Фаза, компонент, компонентлар сони, эркинлик даражаси, муस्ताқил параметрлар тушунчалари.

2. Фазалар қоидасини ёзинг ва уни турли системаларга тадбик қилинг.
3. Клапейрон-Клаузиус тенгламасини тушунтиринг.
4. Суюқликнинг тўйинган буғи деб нимага айтилади?
5. Мувозанат ҳолатида суюқ ва қаттиқ фазаларни тутган бир компонентли системанинг термодинамик эркинлик даражалари сони нечага тенг?
6. Бир компонентли системанинг ҳолат диаграммасидаги учламчи нуқта нима?
7. $26,6 \cdot 10^3 \text{ Па}$ босим остида циклогексан ва этилацетат бир хил ҳароратда қайнайди. Нима учун нормал босимда циклогексаннынг қайнаш ҳарорати этилацетатникидан $3,6^\circ \text{C}$ юқори?
8. Фазавий мувозанатнинг умумий термодинамик шарти қандай?
9. Қаттиқ жисм устидаги тўйинган буғ босими ҳароратга қандай боғланган?
10. Берилган ҳароратда суюқликнинг буғланиш иссиқлигини график ёрдамида ҳисоблаш керак. Графикни тузинг ва ҳисоблаш формуласини ёзинг.
11. Бир компонентли системанинг учламчи нуқтасида термодинамик эркинлик даражаларининг сони нечага тенг?
12. Танқи босим ўзгартирилганда суюқликнинг қайнаш ҳарорати ўзгаради. Буғланиш иссиқлигининг қайнаш ҳароратига боғлиқлигини қайси тенглама билан ифодалаш мумкин ва нима учун?
13. Сувнинг оддий ва юқори босимлардаги ҳолат диаграммалари.
14. Биринчи ва иккинчи тур фазавий ўтишларни тушунтиринг.
15. Эренфест тенгламаларини тушунтиринг.
16. Олтингугурт ва фосфорнинг ҳолат диаграммалари.
17. Физик-кимёвий анализ ва термик анализ тушунчалари.
18. Соғиш диаграммасини тушунтиринг.
19. Монотроп ва энантиотроп фазавий ўтишлар қандай бўлади?
20. Коннода чизиги, кристалланиш йўли тушунчалари.

21. Икки компонентли системаларнинг ҳолат диаграммаси.
22. Суюқ ҳолатда чексиз эрийдиган ва қаттиқ эритма ҳосил қилмайдиган икки компонентли системанинг ҳолат диаграммаси.
23. Инконгруэнт суюқланувчи кимёвий бирикма туган икки компонентли системаларнинг ҳолат диаграммаси.
24. Эвтектик, перитектик, сингуляр ва дистектик нуқталар.
25. Ликвидус ва солидус чизиқларининг маъноси қандай?
26. Қаттиқ ва суюқ ҳолатларда чексиз эрийдиган икки компонентли системалар.
27. Перитектик нуқта билан эвтектик нуқта орасида қандай фарқлар бор?
28. Уч компонентли системалар. Розебум ва Гиббс усуллари.
29. Эркинлик даражаси ва системанинг вариантлиги тушунчалари.
30. Қаттиқ эритмалар. Чекли ва чексиз эрувчанликка эга бўлган қаттиқ эритмали системалар.
31. Бир компонентли системаларда гетероген мувозанатларни ифодаловчи тенгламани келтириб чиқаринг.
32. Клапейрон-Клаузиус тенгламасининг аниқ, тақрибий ва интеграл кўриinishларини ёзинг.
33. Конгруэнт равишда суюқланувчи кимёвий бирикма туган икки компонентли системаларнинг ҳолат диаграммасини тушунтиринг.
34. Икки компонентли системаларда учрайдиган ҳолат диаграммаларининг турларини кўрсатинг.
35. Полиморф ўтишларни тушунтиринг.
36. Елка қоидасини тушунтиринг.
37. Эвтектик нуқтали ва эвтектик нуқтага эга бўлмаган икки компонентли системаларнинг ҳолат диаграммалари.

VI БОБ. ЭРИТМАЛАР ТЕРМОДИНАМИКАСИ

VI.1. Умумий тушунчалар

Эритмалар физикавий кимё фани томонидан ўрганиладиган энг асосий системалардан бири ҳисобланади. Бу системалар ҳаётда ва техникада жуда катта аҳамиятга эга, шу сабабли ҳам, физикавий кимё фан сифатида эритмалар назарияларини яратиш натижасида вужудга келган. Шунга қарамаздан, эритмаларнинг назарияси ҳозирги кунгача ҳам мукамал эмас. Бунинг сабаби, биринчи қарашда оддий кўринган ушбу системаларнинг жуда ҳам мураккаблиги билан боғлиқ.

Деярли ҳар бир технологик жараёнларда эритмалар қўлланилади. Инсонлар истеъмол қиладиган озиқ-овқат маҳсулотларининг кўпи ҳам сувли эритмалардир. Ҳайвон ва ўсимликлардаги асосий биокимёвий жараёнлар ҳамда кимёвий реакцияларнинг асосий қисми ҳам эритмаларда боради. Сувнинг ҳаётдаги беқиёс аҳамияти мана шулар билан белгиланади.

Физик-кимёвий нуктаи назардан эритма деганда нима тушунилади? Эритма камда иккита моддadan (компонентдан) иборат бўлади, демак эритма бир неча моддаларнинг аралашмасидир. Лекин ҳар қандай аралашма ҳам эритма бўла олмайди. Табиатда учрайдиган барча аралашмаларни иккига бўлиш мумкин: гетероген ва гомоген. Гетероген аралашмаларга суспензия ва эмульсияларни мисол қилиш мумкин. Бундай кўп фазали системалар турли қисмларда турлича физик-кимёвий хоссаларга эга бўлади. Гетероген, механик аралашмаларнинг компонентлари оддий усулларда (масалан, филтрлаш орқали) бир-биридан ажратилиши мумкин. Гомоген аралашмалар бир жинсли бўлиб, уларнинг ҳамма қисмлари бир хил физик-кимёвий хоссаларга эга бўлади. Уларнинг компонентлари орасида чегара сирт бўлмайди ва шу сабабли, гомоген аралашмаларни оддий механик усулларда бир-биридан ажратиб бўлмайди. Эритмаларнинг бир жинслилиги ундаги компонентларнинг алоҳида молекулаларгача ёки молекулаларнинг (айрим ҳолларда ионлар ёки атомларнинг) кичик ассоциатларигача

бўлинганлиги билан боғлиқ. Мана шунинг учун ҳам чин эритмаларни молекуляр-дисперс системалар ҳам деб аташади. Эритмалар ўзининг таркиби маълум чегарада узлуксиз ўзгариши мумкинлиги билан кимёвий бирикмалардан фарқ қилади. Эриш жараёни моддаларнинг оддий аралашини жараёнидан мураккаброк жараёндир, бунда эритувчи билан эриётган модда ўртасида ўзаро таъсирлар бўлади. Бундай таъсирлар кимёвий таъсирлардан ўз хусусиятлари билан фарқ қилади ва бир оз кучсизроқ бўлади. Лекин баъзи ҳолларда эриш жараёнидаги ўзаро таъсирлар натижасида худди кимёвий реакциялардаги каби иссиқлик эффектлари кузатилади. Демак, эритма механик аралашма билан кимёвий бирикма ўртасидаги ҳолатни эгаллайди ва уни қуйидигача таърифлаш мумкин: чин эритма – таркиби маълум чегарада узлуксиз ўзгаририлиши мумкин бўлган бир жинсли молекуляр-дисперс система.

Молекуляр-кинетик нуқтаи назарга биноан чин эритмалардан гетероген аралашмаларга ўтиш узлуксиз бўлади. Аралашмаларнинг бу икки тури ўртасидаги соҳани ($1-1000$ нм) коллоид эритмалар эгаллайди. Коллоид эритмалар ўзига хос бўлиб, механик аралашмалар ва чин эритмалардан тубдан фарқ қилувчи хусусиятларга эга бўлади. Охириги йилларда фаннинг шиддатли равишда ривожланиши натижасида коллоид эритмалар билан чин эритмалар орасидаги соҳани, яъни заррачалари $1-100$ нм радиусга эга бўлган системаларни, алоҳида синфга ажратилди. Ушбу соҳага тегишли системаларни ўрганувчи янги фан “Нанокимё” вужудга келди ва “нанотехнология”, “наноматериаллар” каби атамалар пайдо бўлди.

Эритмаларга берилган таърифдан уларнинг турли-туман бўлиши мумкинлиги кўриниб турибди. Ҳақиқатдан ҳам, эритмалар газ, суюқ ва каттик агрегат ҳолатларида мавжуд бўлиши мумкин. Суюқ агрегат ҳолатидаги, айниқса сувдаги эритмалар жуда катта амалий аҳамиятга эга. Шунинг учун ҳам, баъзи олимлар суюқ агрегат ҳолатида бўлган гомоген аралашмаларни чин эритмалар деб назарда тутишни таклиф қилмоқдалар. Каттик ҳолатда ҳам бир жинсли бўлган аралашмалар (аралаш кристаллар, айрим қотишмалар,

минераллар) мавжуд бўлиб, минералогия ва металлургияда уларнинг аҳамияти катта.

Физикавий кимё курсининг ушбу бўлимида биз суюқликлардаги, асосан сувдаги эритмаларни ўрганамиз. Суюқликларда каттик жисмлардаги каби яқин тартиб кузатилади. Бундан ташқари, конденсирланган системалар газсимон ҳолат учун келтириб чиқарилган қонунларга бўйсинмай қолади. Кристаллсимон каттик жисмларда узоқ тартиб ҳам кузатилади. Суюқликларда эса, заррачаларнинг ҳаракатчанлиги нисбатан юқори бўлганлиги сабабли тартибли ҳолат “агрегат” ёки “кластер” лар ҳосил бўлиш чегараларида кузатилади. Ушбу тартибли ҳолатлар барқарор бўлмайди, улардаги боғлар донмо бузилади ва янгидан пайдо бўлади. Бунда қўшни кластерлар ўртасида заррачалар алмашиши кузатилади. Шундай қилиб, суюқликлар лабил, яъни ҳаракатдаги мувозанатнинг мавжуд бўлиши билан тавсифланади. Ҳарорат пасайиши билан бундай агрегатларнинг барқарорлиги ортади ва кристалланиш ҳарорати яқинида суюқликлар квазикристалли тузилишга эга бўлиб қоладилар. Суюқликлар билан қаттиқ жисмлар ўртасидаги ўхшашлик энергетик нуқтаи назардан ҳам тасдиқланади. Масалан, мис кристаллининг сублиматланиш иссиқлиги 334 кЖ/моль бўлса, унинг суюқланиш иссиқлиги $12,9 \text{ кЖ/моль}$ га тенг, яъни атомларни тўлиқ ажратиш учун кетган иссиқлик кристалл панжарани бузиш учун кетган иссиқликдан 25 марта кўпроқдир. Демак, миснинг суюқланишида боғлар тўлиқ узилмайди ва бунинг учун энергиянинг 4 фоизи етарли бўлар экан. Бу эса суюқ ва каттик ҳолатлар хоссаларининг ўзаро яқинлигини ва уларнинг газ хоссаларидан кескин фарқ қилишни кўрсатади. Лекин суюқ ва каттик ҳолатлар ўртасидаги фарқлар ҳам катта. Суюқликларнинг физик-кимёвий хоссалари изотроп бўлса, кристалл ҳолат учун анизотропия ходисаси тавсифли. Суюқлик ва қаттиқ жисмлар ўзининг деформацияланиши ва оқувчанлиги билан ҳам фарқланади. Шишасимон ҳолатга юқори қовушқоқликка эга бўлган ўта совутилган суюқ ҳолат деб қараш мумкин, чунки, ушбу ҳолатга изотроплик ҳамда яқин тартиб тавсифлидир. Термодинамик нуқтаи назардан, шишасимон

ҳолат метастабил (беқарор) бўлади. Структуравий нуктаи назардан, суюқликлар қаттиқ жисм билан газлар ўртасидаги оралик ҳолатни эгаллайдилар, шу сабабли суюқликларнинг, айниқса суюқ эритмаларнинг структурасини ва хоссаларини назарий кўриб чиқиш жуда ҳам мураккаб масаладир.

Эритма ҳосил бўлишига олиб келадиган жараёни эриш жараёни дейилади. Ушбу жараённинг табиати, эритмаларнинг табиати каби, ҳозирги кунгача етарли даражада аниқланмаган. Эриш жараёнининг ва эритмаларнинг табиати ҳақида иккита қарама-қарши фикр мавжуд. Физик нуктаи назардан эриш тоза физикавий жараён бўлиб, бунда қаттиқ жисмларнинг кристалл панжараси бузилади. Эритмаларга кимёвий таъсирлашмаётган бир неча моддаларнинг молекуляр аралашмаси каби қаралади. Д.И.Менделеевнинг классик ишларида бунга қарама-қарши фикрлар билдирилган. Уларга кўра эриш кимёвий жараён бўлиб, сольватланиш (ёки гидратланиш) деб аталган. Д.И.Менделеевнинг фикрича, эритмалар компонентларнинг кучсиз бирикмалари бўлиб, улар қисман диссоциланган ҳолатда бўлади ва кимёвий бирикмалардан таркибининг ўзгарувчанлиги билан фарқ қилади. Ҳозирги вақтда физикавий ва кимёвий назариялар аста-секин ўзаро яқинлашмоқда. Ҳозирча, кимёвий назария микдорий хулосаларга эришишга имконият бермаяпти. Замоनावий назарияда эритмалардаги молекулалар орасида физикавий ва кимёвий кучларнинг таъсири ҳисобга олинади.

Суюқ аралашмаларда эритувчи ва эриган модда фарқланади. Эритувчи деб микдор жиҳатдан кўп бўлган суюқ компонентга айтилади. Эритмада камроқ микдорда мавжуд бўлган бошқа компонентлар эриган моддалар дейилади. Эритилаётган моддалар қаттиқ, суюқ ва газсимон бўлиши мумкин. Эритувчи ва эриган модда молекулалари орасидаги ўзаро таъсир сольватланиш (эритувчи сув бўлган хусусий ҳол гидратланиш) дейилади. Ионни ўраб турган эритувчи молекулаларининг тўплами сольват қават дейилади, натижада, эритувчи молекулалари мустақил ҳаракатлана олмай қолади ва ион билан биргаликда ҳаракатланади. Ионнинг узокроқдаги эритувчи молекулаларига таъсири натижасида икки-

ламчи сольват қават ҳосил бўлади, у эритувчининг бутун структурасига ва эритманинг макроскопик хоссаларига таъсир қилади.

VI.2. Парциал моляр катталиклар. Кимёвий потенциал. Гиббс-Дюгем тенгламаси

Эрималарнинг мувозанатдаги хоссаларини уларнинг таркиби ва компонентларнинг хоссаларига боғлиқлигини ўрнатиш учун парциал моляр катталиклардан фойдаланилади.

Эритманинг қандайдир экстенсив термодинамик хоссасини (эритманинг миқдорига боғлиқ бўлган) кўриб чиқамиз:
 $G_{ум}, F_{ум}, H_{ум}, S_{ум}, V_{ум}, C_{р,ум}, \dots$

Эритувчи ва эриган моддадан иборат 2 компонентли эритма учун унинг $X_{ум}$ экстенсив хоссаси эритувчининг n_1 моллар сонидан, эриган модданинг n_2 моллар сонидан, босим P ва ҳароратдан T боғлиқ: $X_{ум} = f(P, T, n_1, n_2)$.

Эритманинг экстенсив хоссаси $X_{ум}$ ҳолат функцияси эканлигини назарда тутиб, ушбу ифодадан $P = const$ ва $T = const$ бўлганида тўлиқ дифференциал оламиз:

$$dX_{ум} = \left(\frac{\partial X_{ум}}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial X_{ум}}{\partial n_2} \right)_{P, T, n_1} dn_2, \quad (VI.1)$$

(VI.1) тенгламадаги кавс ичидаги ифодани қуйидагича белгилаб оламиз:

$$\bar{X}_i = \left(\frac{\partial X_{ум}}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} \quad (VI.2)$$

Унда (VI.1) тенглама соддарок кўринишни олади:

$$dX_{ум} = \bar{X}_1 dn_1 + \bar{X}_2 dn_2, \quad (VI.3)$$

бу ерда \bar{X}_i — парциал моляр катталиқ ёки эритмадаги i -компонентнинг хоссасидир.

Эритма i -компонентининг парциал моляр катталиги деб, P, T ва бошқа компонентларнинг моллар сони n_j ўзгармас бўлганда, эритмага i -компонентнинг чексиз кичик миқдори қўшилганда эритма хоссасининг чексиз кичик ўзгаришига айтилади.

Ёки бошқача таърифласак ҳам бўлади: эритма i -компонентнинг парциал моляр катталиги деб, эритманинг катта миқдорига, P ва T ўзгармас бўлган ҳолда, i -компонентнинг I мولى кўшилгандаги ушбу экстенсив хоссанинг ўзгаришига айтилади.

Эритманинг катта миқдори олинishiга сабаб, i -компонентдан I моль кўшганда эритманинг таркиби ўзгармаслигидир. Тоza модда учун парциал моляр катталик уни I молининг экстенсив хоссасига тенг:

$$\bar{X}_i = X_i \quad (VI.4)$$

Эритманинг термодинамик хоссаларига (G_{ym} , H_{ym} , S_{ym} , ...) i -компонентнинг парциал моляр катталиги мос келади: \bar{G}_i – Гиббснинг парциал моляр энергияси; \bar{H}_i – парциал моляр энгальпия; \bar{S}_i – парциал моляр энтропия; \bar{V}_i – парциал моляр ҳажм.

Парциал моляр катталиклар ичида энг аҳамиятлиси Гиббснинг парциал моляр энергияси \bar{G}_i бўлиб, у кимёвий потенциалга айнийдир:

$$\mu_i = \bar{G}_i \quad \text{ёки} \quad \left(\frac{\partial G_{ym}}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} = \mu_i \quad (VI.5)$$

Демак, парциал моляр катталикларда доимо p ва T доимий деб олинishi керак. Кимёвий потенциалда эса, турли функцияларнинг хусусий ҳосилалари турлича ўзгармас катталикларда олинади: масалан, F учун V ва $T = const$; H учун p ва $S = const$.

Мувозанатнинг бошқа мезонларига ҳам (F , U , H , S), эритмадаги модданинг миқдори ўзгариши билан, юкоридаги мулохазаларни юритишимиз мумкин. Бунда функциядан компонентнинг моллар сони бўйича олинган хусусий ҳосиласи ҳам ушбу компонентнинг кимёвий потенциали дейилади:

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

Парциал моляр катталиклар орасида худди оддий термодинамик катталиклар орасидаги каби муносабатларнинг сақланиб қолиши катта амалий аҳамиятга эгадир.

Масалан, $G=H-TS$ тенгламадаги Гиббс энергиясидан, p , T , ва n_j лар ўзгармас бўлганда, n_i бўйича ҳосила олсак,

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

тенглама келиб чиқади.

(VI.1) ва (VI.5) тенгламаларни ҳисобга олсак, (VI.6) ўрнига қуйидагича ёзишимиз мумкин:

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

бу ерда: μ_i — i -компонентнинг кимёвий потенциал; \bar{H}_i — i -компонентнинг парциал моляр энтальпияси; \bar{S}_i — i -компонентнинг парциал моляр энтропияси.

Шундай қилиб, парциал моляр катталиклар ёрдамида эритмаларга кимёвий термодинамиканинг барча математик аппаратини қўллаш мумкин. Бу эса, эритмаларнинг хоҳлаган мувозанат ҳоссаларини термодинамик тенгламалар ёрдамида ифодалашга имкон беради: компонентнинг эритма устидаги буғ босими, эритма музлаш ҳароратининг пасайиши ва кайнаш ҳароратининг ортиши, моддаларнинг эрувчанлиги, осмотик босим, модданинг ўзаро аралашмайдиغان эритувчиларда тақсимланиши ва ҳоказо.

Эритма компонентлари парциал моляр катталикларининг орасидаги муносабатларни чиқариш учун (VI.3) тенгламани эритма таркиби ўзгармас бўлган ҳол учун интеграллаймиз. Эритма таркибининг ўзгармаслиги учун эритмага иккала компонентдан кичик улушларда ва маълум нисбатларда қўшиб борилади. Бунда парциал моляр катталиклар ўзгармасдан қолади:

$$X_{ym} = \bar{X}_1 n_1 + \bar{X}_2 n_2 \quad (\text{VI.8})$$

(VI.8) тенгламада интеграллаш доимийси нолга тенг, чунки $n_1 = 0$ ва $n_2 = 0$ бўлганда, $X_{ym} = 0$ бўлади.

Энди (VI.8) тенгламани n_1 , n_2 , \bar{X}_1 , \bar{X}_2 лар ўзгарувчан катталиклар деб, дифференциаллаймиз:

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

(VI.1) ва (VI.9) тенгламаларни солиштирсак,

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

эканлиги келиб чиқади.

(VI.8) ва (VI.10) тенгламаларнинг иккала тарафини $(n_1 + n_2)$ га бўламиз ва $x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$ ва $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ (x_1 ва x_2 — эритувчи ва эриган моддаларнинг моляр қисмлари) эканлигини ҳисобга олиб:

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

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

тенгламаларни келтириб чиқарамиз, бу ерда $X = X_{\text{мол}} / (n_1 + n_2)$ 1 моль эритманинг хоссаси.

i та компонентлардан иборат эритма учун йиғинди барча компонентлар учун олинади:

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

(VI.11), (VI.12) ва (VI.13) муносабатлар Гиббс-Дюгем тенгламалари дейлади ва термодинамиканинг фундаментал тенгламалари қаторига киради. Уларнинг ёрдамида идеал эритмалар қонунларини асослаб бериш мумкин (Рауль ва Генри).

(VI.12) тенгламадан бир компонентнинг парциал моляр катталигини билган ҳолда, 2-компонентникини ҳисоблаш мумкин:

$$d\bar{X}_2 = -\frac{x_1}{x_2} d\bar{X}_1; \quad \bar{X}_2 = \bar{X}_2^0 - \int_{x_1^0}^{x_1} \frac{x_1}{x_2} d\bar{X}_1 \quad (\text{VI.14})$$

Парциал моляр катталик сифатида кимёвий потенциал μ_i (y , ўз навбатида, Гиббснинг парциал моляр энергиясига айний эди: VI.5 тенгламага қаранг) олинган Гиббс-Дюгем тенгламаси айниқса катта аҳамият қозонади:

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad (\text{VI.15})$$

(VI.15) тенглама (VI.12) нинг ўзидир, чунки бу ерда $d\mu_i = d\bar{X}_i$.

x_1^0 ва x_2^0 хоссаларнинг йиғиндисидан, уларнинг эритмадаги миқдорига пропорционал равишда, 1 моль эритманинг хоссаси ташкил топса, у аддитив $X_{\text{ад}}$ дейлади: $X_{\text{ад}} = x_1 X_1^0 + x_2 X_2^0$ (VI.16)

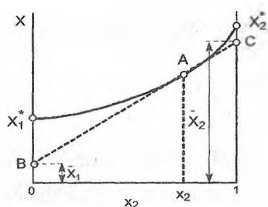
бу ерда: $X_1^0 - 1$ моль эритувчининг хоссаси; $X_2^0 - 1$ моль эриган модданинг хоссаси. $x_1 = 1 - x_2$ ни (VI.16) га кўйсақ,

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

(VI.17) тенгламадан кўриниб турибдики, X_{ad} нинг x_2 дан боғлиқлиги тўғри чизикли, чунки X_1^0 ва $(X_2^0 - X_1^0)$ ўзгармас катталиклардир. (VI.11) тенгламада X нинг x_2 га боғлиқлиги тўғри чизикли эмас, чунки \bar{X}_1 ва \bar{X}_2 коэффициентлар таркибга қараб ўзгаради. Шунинг учун, умумий ҳолда эритманинг хоссаси аддитив катталик эмас.

(VI.11) ва (VI.16) тенгламалардан

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



VI.1-расм. Парциал моляр катталикларни кесмалар усулида аниқлаш:

А таркибли (x_2) эритма учун компонентларнинг $\Delta \bar{X}_1$ ва $\Delta \bar{X}_2$ парциал моляр катталиклари: В ва С нукталарда X_1^0 ва X_2^0 —тоза ҳолдаги компонентларнинг экстенсив хоссалари.

бу ерда: ΔX —эритма хоссасининг ўзгариши (аддитивликдан четланиши) дейилади; $\Delta \bar{X}_1$ —эритувчи парциал моляр хоссасининг ўзгариши; $\Delta \bar{X}_2$ —эриган модда парциал моляр хоссасининг ўзгариши. Парциал моляр катталикларни график ёрдамида аниқлаш мумкин. Парциал моляр катталикларни кесмалар усулида аниқлаш учун $X = f(x_2)$ боғлиқлик тузилади. Сўнгра бирор берилган А таркибда эгрига уринма ўтказилади. Ушбу уринманинг ордината ўқлари билан

кешишган В ва С нукталари ($x_1 = 1$ ва $x_2 = 1$ да) \bar{X}_1 ва \bar{X}_2 парциал моляр катталикларнинг қийматларини беради.

VI.3. Эритмаларнинг термодинамик нуқтаи назардан таснифланиши

Эритмалар термодинамикаси бўлимида бир жинсли (гомоген) системалардаги чин физик-кимёвий мувозанат қонунлари кўриб

чикилади. Бундай системаларнинг хоҳлаган нуктаси бир хил физик-кимёвий хоссаларга эга бўлади. Эритмалар термодинамик назариясининг асосий масаласи – мувозанат хоссаларини эритманинг таркибига ва унинг компонентлари хоссаларига боғлиқлигини ўрганишдан иборатдир. Ушбу назария умумий ҳолда эритмаларнинг молекуляр структурасига ва компонентлар орасидаги молекуляр таъсирларнинг табиатига боғлиқ эмас.

Термодинамик нуктаи назардан эритмалар идсал, чексиз суюлтирилган ва ноидеал (ёки реал) эритмаларга таснифланади.

Идеал эритмалар. Бир хил агрегат ҳолатда олинган компонентларни ҳар қандай нисбатда аралаштириш натижасида иссиқлик эффекти кузатилмаса ва ҳажм ўзгармаса, энтропиянинг ўзгариши эса идеал газларни аралаштиригандаги энтропиянинг ўзгаришига тенг бўлса, бундай эритмалар идеал дейилади:

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

Идеал эритмаларнинг термодинамик хоссалари парциал моляр катталиклар орқали ифодаланади. *1 моль* эритма учун:

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

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

$$\Delta S_{ид} = x_1 \bar{\Delta S}_{ид1} + x_2 \bar{\Delta S}_{ид2} \quad (VI.22)$$

1 моль идеал эритма ҳосил бўлишидаги энтропиянинг ўзгариши

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

(VI.19-VI.23) тенгламалардан:

$$\bar{\Delta H}_1 = 0; \bar{\Delta V}_1 = 0; \bar{\Delta S}_{ид1} = -R \ln x_1 \quad (VI.24)$$

$$\bar{\Delta H}_2 = 0; \bar{\Delta V}_2 = 0; \bar{\Delta S}_{ид2} = -R \ln x_2 \quad (VI.25)$$

Идеал эритмада ҳар хил молекулаларнинг ўзаро таъсир энергияси бир хил молекулаларнинг ўзаро таъсир энергиясига ва ҳамма молекулаларнинг ҳажми бир-бирига тенг бўлади. Шундай қилиб, идеал эритмаларда ўзаро таъсир мавжуддир (идеал газларда ўзаро таъсир йўқ, деб олинган эди).

Эритманинг физикавий хоссалари унинг термодинамик хоссаларига боғлиқ. Эритмадаги барча молекулаларнинг таъсирлашиш энергиялари бир хил бўлгани учун уларнинг фазодаги тақсим-

ланиши бир текис бўлади, шунинг учун идеал эритма компонентларини аралаштиригдаги энтропия ўзгариши идеал газларнинг аралашин энтропиясидан фарқ қилмайди. Бунинг натижасида суюқ компонентлардан идеал эритма ҳосил бўлишининг иссиқлик эффекти нолга тенг бўлади. Идеал эритма ҳосил бўлишида унинг ҳажми ўзгармайди, чунки барча компонентлар молекулаларининг ҳажми бир хилдир.

Идеал эритмаларнинг хоссаларига яқин бўлган эритмалар ҳақиқатан ҳам мавжуд. Улар табиати яқин бўлган моддалардан ҳосил бўлади: изотопларнинг аралашмаси, изомерларнинг аралашмаси, органик бирикмалар гомологик қаторидаги қўшни гомологларнинг аралашмалари ва бошқалар.

Идеал эритмалар компонентининг кимёвий потенциали билан унинг таркиби орасидаги оддий муносабатни чиқарамиз. Эритма ҳосил бўлишида компонент кимёвий потенциалининг ўзгариши учун

$$\Delta\mu = \Delta H_1 - T\Delta S_1 \quad (\text{VI.26})$$

деб ёзишимиз мумкин.

Идеал эритма учун (VI.22) ва (VI.23) тенгламаларга мувофиқ (VI.24) тенгламадан $d\mu_1 = RTd \ln x_1 = RT \frac{dx_1}{x_1}$; $\mu_1 = \mu_1^* + RT \ln x_1$; (VI.27)

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

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

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

бу ерда μ_1^* ва μ_2^* — тоза эритувчи ва тоза эритилган моддаларнинг кимёвий потенциаллари.

Агар компонент суюқ модда бўлса, унинг дифференциал эриш иссиқлиги идеал эритмада нолга тенг. Агар компонент қаттиқ модда бўлса, унинг эриш иссиқлиги модданинг суюқланиш иссиқлигига тенг бўлади, чунки Гесс қонуни бўйича қаттиқ модданинг эритмада эришини 2 та жараён орқали ифодалаш мумкин: қаттиқ жисмнинг

суюқланиши ва унинг идеал эритмада эриши. Газсимон модданинг идеал эритмада эриш иссиқлиги конденсацияланиш иссиқлигига ёки буғланиш иссиқлигининг манфий қийматига тенг бўлади.

Чексиз суюлтирилган эритмалар. Эриган модданинг концентрацияси чексиз кам бўлса, бундай эритма чексиз суюлтирилган дейилади. Ҳар қандай чексиз суюлтирилган эритмада эритувчи идеал эритмалар қонунларига бўйсунди, эриган модда эса бўйсунмайди. Шу сабабли идеал эритмаларга тааллуқли бўлган барча тенгламаларни чексиз суюлтирилган эритмаларда эритувчи учун қўллашимиз мумкин.

Реал эритмалар. Идеал ва чексиз суюлтирилган эритмаларнинг термодинамик қонуниятларига бўйсунмаган барча эритмаларни реал (ноидеал) эритмалар дейилади. Реал эритмаларнинг мувозанат хоссаларини Льюис таклиф қилган активлик усулида аниқланади (ушбу усул ҳақида кейинроқ тўхтаб ўтамиз). Реал эритмалар ичида атермал ва регуляр эритмалар алоҳида ажратилади. Ҳосил бўлиш иссиқлиги нолга тенг бўлган реал эритмалар атермал эритмалар дейилади, яъни:

$$\Delta H_{\text{аралашиви}} = 0; \Delta V_{\text{аралашиви}} = 0; \Delta S_{\text{аралашиви}} \neq \Delta S_{\text{ид.}}$$

Бу идеал эритмаларга хосдир, шунинг учун бундай эритмаларга энергетик хоссалари нуктаи назаридан идеал эритмалардек қараш мумкин. Аммо улар молекулаларининг ўлчамлари катта фарқ қилувчи компонентлардан иборат ва шу сабабли, молекуляр ҳажмлари билан кучли фарқланади. Ушбу синфга баъзи полимерларнинг мономерлардаги (гидратланган) эритмалари мансубдир. Бундай полимердаги битта звенонинг мономер билан таъсирлашиш энергияси иккита мономер молекулаларининг таъсирлашиш энергияларига яқиндир. Шунинг учун $\Delta H_{\text{аралашиви}} = 0$. Аммо энтропия идеалликдан сезиларли даражада фарқ қилиши мумкин: $\Delta S_{\text{аралашиви}} \neq \Delta S_{\text{ид.}}$ Атермал эритмаларнинг мисолида фақат энергетик ўзгаришларнинг кузатишмаслиги эритма идеал бўлиши учун етарли шарт эмаслиги кўриниб турибди. Бундай системаларга мисол тарикасида табиий каучук–бензол, полистирол–*n*-пропилацетат, полиизобутилен–бензол системаларини келтиришимиз мумкин.

Агар ноидеаллик асосан аралашиниш иссиқлиги билан боғлиқ бўлса, бундай эритма регуляр дейилади: $\Delta H_{\text{аралашиниш}} \neq 0$; $\Delta V_{\text{аралашиниш}} = 0$; $\Delta S_{\text{аралашиниш}} = \Delta S_{\text{ид}}$. Регуляр эритмалар синфи унчалик кенг эмас, деган фикр бор эди, бу хулоса умумий тушунчалардан ҳам келиб чиқади: молекуларнинг ўзаро таъсирлашиниш энергиясининг ўзгариши уларнинг фазодаги тақсимланишини ўзгартирмаслиги мумкин эмас, бу эса энтропиянинг идеалликдан четланишига олиб келади. Шунинг учун регуляр эритмаларнинг бўлиши мумкин эмас, деб ўйланган. Аммо тажрибалар сезиларли $\Delta H \neq 0$ қийматларда ва юқори ҳароратларда $\Delta S_{\text{ид}} \approx \Delta S_{\text{реал}}$ эканлигини кўрсатмоқда. Гильдебранд эритманинг ҳосил бўлишида $\Delta H \neq 0$ ва $\Delta S = \Delta S_{\text{ид}}$ бўлган ҳол, яъни энтропия худди идеал эритмаларникидек бўлган ҳолни регуляр эритма деб атаган. Ушбу назарияда, эритмаларнинг бошқа назариялари каби, аралашиниш ҳажмининг ўзгариши эътиборга олинмайди: $\Delta V_{\text{аралашиниш}} = \Delta V_{\text{ид}}$.

VI. 4. Активлик ва активлик коэффициентлари

Ноидеал эритмаларда идеал эритмалар қонунларидан четланиш активлик ёрдамида аниқланади (Льюис усули).

Идеал эритмадаги i -компонент кимёвий потенциалнинг ушбу компонентнинг эритмадаги x_i моляр қисмига боғлиқлиги

$$d\mu_i = RTd \ln x_i \quad (\text{VI.31})$$

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i \quad (\text{VI.32})$$

$$\mu_{i,2} = \mu_{i,1} + RT \ln \frac{x_{i,2}}{x_{i,1}} \quad (\text{VI.33})$$

бу ерда μ_i^* — i -компонентнинг ($x_i = 1$) кимёвий потенциали, $\mu_{i,1}$ — $\mu_{i,2}$ ҳарорат, босим ва модда табиатидан боғлиқ; $\mu_{i,1}$ — $\mu_{i,2}$ нинг 1 ва 2-ҳолатлардаги қийматлари.

Ноидеал эритмада i -компонентнинг кимёвий потенциални ҳисоблаш учун (VI.31)–(VI.33) тенгламаларда концентрация (моляр қисм) ўрнига i -компонентнинг активлиги қўйилади:

$$d\mu_i = RTd \ln a_i \quad (\text{VI.34})$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (\text{VI.35})$$

$$\mu_{i,2} = \mu_{i,1} + RT \ln \frac{a_{i,1}}{a_{i,2}} \quad (\text{VI.36})$$

бу ерда μ_i^0 – стандарт кимёвий потенциал. Стандарт ҳолатда активлик 1 га тенг деб қабул қилинади: $a_i^0 = 1$.

Эритма i -компонентининг активлиги деб, идеал эритмадаги компонент кимёвий потенциалининг ифодасига қўйиб, ноидеал эритмадаги i -компонент кимёвий потенциалининг ҳақиқий кийматини олишга имкон берувчи катталиқка айтилади.

Активлик коэффициенти эритмадаги компонент активлигини унинг концентрациясига нисбатидир:

$$a_x = \gamma_x x; \quad a_m = \gamma_m m; \quad a_c = \gamma_c C,$$

бу ерда: x, m, C – эриган модданинг моляр қисмлардаги, моляр ёки моляр концентрациялари; a_x, a_m, a_c – активликлар; $\gamma_x, \gamma_m, \gamma_c$ – активлик коэффициентлари.

Активлик ва активлик коэффициентларини ҳисоблаш учун стандарт ҳолат танланади, унда a ва γ лар 1 га тенг деб қабул қилинади. Иккита чексиз эрувчи суюқликларнинг эритмалари учун стандарт ҳолат сифатида тоза эритувчи танланади:

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

VI.5. Учувчанлик ва учувчанлик коэффициенти. Дюгем-Маргулис тенгламаси

Кимёвий потенциални (реал газнинг) икки усудда ҳисоблаш мумкин: ҳолат тенгламалари орқали ва Льюис усулида.

Льюис усулида тоза идеал газнинг кимёвий потенциалини ҳисоблаш учун худди аввалги ифодалар қўлланилади, лекин босим ўрнига бошқа ўзгарувчи – фугитивлик (учувчанлик) қўйилади:

$$d\mu = RT d \ln f; \quad \mu = \mu^* + RT \ln f \quad (\text{VI.37})$$

бу ерда μ^* – интеграллаш доимийси. Шундай қилиб, учувчанлик деб, идеал газ учун кимёвий потенциалнинг ифодасига қўйиб, реал

газ учун кимёвий потенциалнинг қийматини аниқлайдиган катталиқка айтилади:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln f \quad (\text{VI.38})$$

бу ерда: μ^0 – реал газнинг кимёвий потенциали;

$\bar{f} = f/f^0$ – реал газнинг нисбий фугитивлиги;

$f^0 = p^0$ – стандарт босимга тенг деб ҳисобланувчи реал газнинг стандарт фугитивлиги.

СИ системасида $f^0 = p^0 = 0,1013$ МПа; f – ушбу ўлчов бирлигида ифодаланган реал газнинг фугитивлиги. Агар босим ва фугитивлик атмосфераларда ифодаланса, $f^0 = p^0 = 1$ атм ва $\bar{f} = f$ (атм), яъни нисбий фугитивликнинг қиймати унинг абсолют қийматига тенг бўлади.

Реал газ фугитивлигининг f_1 дан f_2 гача ўзгаришида кимёвий потенциалнинг ўзгариши

$$\mu_2 - \mu_1 = \Delta\mu = RT \ln(f_2/f_1) = RT \ln(\bar{f}_2/\bar{f}_1) \quad (\text{VI.39})$$

Фугитивликнинг реал газнинг босимига нисбати фугитивлик коэффициенти дейилади:

$$\gamma = \frac{f}{p} \quad (\text{VI.40})$$

Фугитивлик босимнинг ўлчовига эга. Фугитивлик коэффициентининг ўлчов бирлиги йўқ.

Реал газ аралашмалари учун парциал босим ўрнига парциал фугитивлик тушунчаси киритилади f_i .

Компонентнинг парциал учувчанлиги унинг кимёвий потенциали билан боғлиқ: мувозанатдаги фазаларда кимёвий потенциалларнинг тенглигидан компонентларнинг учувчанлиги тенглиги ҳам келиб чиқади. Қуйидаги

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln f_i \quad (\text{VI.41})$$

тенгламани дифференциаллаб, олинган натижани Гиббс-Дюгемнинг $\sum n_i d\mu_i = 0$ тенгламасига қўйсақ, p ва $T = \text{const}$ да компонентларнинг парциал учувчанликларининг эритма таркибига боғлиқлигини топамиз:

$$\sum n_i d\mu_i = RT \sum n_i d \ln f_i = 0 \quad (\text{VI.42})$$

бундан бинар эритма учун

$$n_1 d \ln f_1 + n_2 d \ln f_2 = 0 \quad (\text{VI.43})$$

ёки

$$d \ln f_1 = -\frac{n_2}{n_1} d \ln f_2 = -\frac{x_2}{x_1} d \ln f_2 \quad (\text{VI.44})$$

Ўз-ўзидан кўриниб турибдики, агар газларнинг бинар эритмаси ёки бинар эритма устидаги тўйинган буғ идеал бўлса, унда $f_1 = p_1$ ва

$$f_2 = p_2 \text{ бўлади ва} \quad d \ln p_1 = -\frac{x_2}{x_1} d \ln p_2 \quad (\text{VI.45})$$

(VI.44) ва (VI.45) тенгламалар Гиббс-Дюгем тенгламаларининг вариантларидан бўлиб, эритмаларнинг термодинамик назариясида катта аҳамиятга эга.

(VI.45) тенгламани кўпинча Дюгем-Маргулис тенгламаси дейилади.

Шуни таъкидламоқ лозимки, парциал босим ўрнига фугитивликни юқори босимларда қўллашга тўғри келади, шундагина идеал газлардан четланишлар сезиларли бўлади. Турли газлар учун ушбу четланишлар турли босимларда кузатилади, лекин одатда 5–10 МПа (50–100 атм) атрофида бўлади. Кичик босимларда (0,5–1,0 МПа) парциал фугитивлик парциал босимга деярли тенг бўлади.

(VI.34) ва (VI.35) тенгламаларга мувофиқ эритма компонентларининг кимёвий потенциали уларнинг активликлари билан қуйидагича боғланган:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln a_1; \quad d\mu_1 = RT d \ln a_1; \quad \mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2; \\ d\mu_2 = RT d \ln a_2, \text{ бу ерда: } \mu_1^0 \text{ ва } \mu_2^0 \text{ — стандарт кимёвий потенциаллар.}$$

Эритма компонентларининг кимёвий потенциалини ҳисоблаганда, компонентларнинг ўзаро эрувчанлигига қараб, стандарт ҳолатлар танланади:

— чексиз эрувчан компонентлар учун тоза компонентлар олинади: $a_1 = 1$; $a_2 = 1$ ва юкоридаги тенгламалардан $\mu_1 = \mu_1^{0I}$; $\mu_2 = \mu_2^{0II}$, индекс (I) биринчи стандарт ҳолат деганидир;

— ўзаро чекли эрийдиган эритмаларда эритувчи учун I-стандарт ҳолат олинади (тоза эритувчи); эриган модда учун, ушбу модданинг концентрацияси 1 га тенг бўлган гипотетик эритма

олинади (чексиз суюлтирилган эритма), бу 2-стандарт ҳолат дейилади: $a_2 = c = 1$; $\mu_2 = \mu_2^{0II}$.

Қуйида ушбу усуллар ҳақида батафсил маълумот берилган.

VI.6. Эритма компонентларининг активлиги ва активлик коэффициентларини аниқлаш

Учувчан эриган модданинг активлигини унинг парциал буги босими орқали аниқлаш. Иккинчи компонентнинг активлиги унинг парциал буг босими орқали ҳисобланади:

$a_2^I = \frac{p_2}{p_2^*}$; $\gamma_2^I = \frac{a_2^I}{x_2}$, бу ерда: p_2 ва p_2^* – эриган модданинг эритма устидаги ва тоза суяқ модда устидаги буг босими; γ_2^I – активлик коэффициенти. I индекси танланган стандарт ҳолатнинг номерини билдиради.

Эриган модданинг активлигини эритувчининг буг босими орқали аниқлаш. Ушбу усулда Гиббс-Дюгем тенгламасидан фойдаланилади: Гиббс-Дюгем $x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$ тенгламасига $d\mu_1 = RT d \ln a_1$ ва $d\mu_2 = RT d \ln a_2$ тенгламаларини қўйсақ,

$$d \ln a_2 = -\frac{x_1}{x_2} d \ln a_1 \quad (\text{VI.46})$$

ҳосил бўлади. (VI.46) ни интегралласак,

$$\ln a_2 = \ln a_2^I + \int_{a_1^I}^{x_1} \frac{x_1}{x_2} d(-\ln a_1) \quad (\text{VI.47})$$

(VI.47) интеграл график усулида аниқланади.

VI.7. Компонентнинг эритма устидаги тўйинган буг босими.

VI.7.1. Рауль ва Генри қонунлари

Эритмаларнинг тўйинган буг босимига оид микдорий қонуният топиш йўлида Раульга қадар қилинган ҳаракатлар муваффақиятсиз бўлиб чиқди, чунки бу мақсад учун электролитлар эритмаси олинар ва диссоциация туфайли манзара қоронгилашиб кетар эди. Рауль эса бу мақсад учун органик моддаларнинг эритмаларини олди. Рауль

эритмаларнинг тўйинган буғ босимини ўлчаш учун Торричелли найларидан фойдаланди. Бу найга аввал тоза эритувчи киритиб, унинг тўйинган буғ босими (p_1^0) ни, сўнгра маълум концентрацияли эритма киритиб, унинг тўйинган буғ босими (p_1) ни ўлчади.

Раульнинг суюлтирилган эритмалар билан қилган тажрибаларида p_1 ҳамма вақт p_1^0 дан кичик бўлди.

1887 йилда Рауль қуйидаги қонунни таърифлади:

—ноэлектролит моддаларнинг суюлтирилган эритмаларида эритувчи буғ босимининг абсолют пасайиши (ўзгармас ҳароратда) маълум миқдордаги эритувчида эриган модданинг мольлари сонига пропорционал бўлиб, унинг табиатига боғлиқ эмас. ($p_1^0 - p_1$) айирма эритмада эритувчи буғ босими пасайишининг абсолют миқдорини кўрсатади.

Рауль қонуни қуйидагича ҳам таърифланади:

—эритувчи буғ босимининг нисбий пасайиши эриган модданинг моляр қисмига тенг

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = x_2 \quad (\text{VI.48})$$

Рауль қонуни юқорида ёзилган шаклда учувчан бўлмаган (ёки айти ҳароратда буғ босими тоза эритувчининг буғ босимига қараганда жуда кичик бўлган) моддаларнинг суюлтирилган эритмаларигагина татбиқ этилиши мумкин, чунки, эритма концентрацияси кичик бўлгандагина Рауль қонуни тажрибага мувофиқ келади.

(VI.48) формуладан Рауль қонунининг бошқа кўринишини чиқариш мумкин:

$p_1^0 - p_1 = p_1^0 x_2$; $p_1 = p_1^0 - p_1^0 x_2$; $p_1 = p_1^0(1 - x_2)$ ва $1 - x_2 = x_1$ бўлгани учун:

$$p_1 = p_1^0 x_1 \quad (\text{VI.49})$$

бу ерда x_1 эритувчининг моляр қисми.

(VI.49) тенглама қуйидагича таърифланади:

—эритувчининг эритма устидаги парциал буғ босими эритувчи моляр қисми билан тоза эритувчи буғ босими орасидаги қўлайтмага тенг.

Идеал эритмалар. (VI.49) тенгламани қуйидагича келтириб чиқариш мумкин:

$$d\mu_i = RTd \ln p_i \quad (\text{VI.50})$$

тенгламага компонентларнинг кимёвий потенциаллари ифодаларини қўйсақ, (идеал эритма учун):

$$d\mu_1 = RTd \ln x_1; \quad d\mu_2 = RTd \ln x_2 \quad (\text{VI.51})$$

қуйидагини оламиз:

$$d \ln p_i = d \ln x_i \quad (\text{VI.52})$$

(VI.52) тенгламани p_i^0 дан p_i гача $x_i = 1$ дан x_i гача интегралласак:

$$\ln \frac{p_i}{p_i^0} = \ln x_i \quad (\text{VI.53})$$

Бундан: $p_1 = p_1^0 x_1; \quad p_2 = p_2^0 x_2 \quad (\text{VI.54})$

бу ерда: p_i^0 – суюқ эритувчи устидаги буг босими; p_2^0 – суюқ, тоза эриган модда устидаги буг босими. Кўриниб турибдики, (VI.54) ва (VI.49) тенгламалар айнийдир. Улар Рауль қонуни ёки Рауль тенгламалари дейилади.

Чексиз суюлтирилган эритмалар. Чексиз суюлтирилган эритмада Рауль тенгласини эритувчига қўлласа бўлади. Ушбу тенгламадан учмайдиган эриган модданинг M_2 молекуляр массасини аниқлаш мумкин, бунинг учун эритувчининг суюлтирилган эритма устидаги буг босими маълум бўлиши керак.

(VI.54) даги $p_1 = p_1^0 x_1$ тенгламани қуйидагича ўзгартирамиз:

$$p_1 / p_1^0 = x_1; \quad (1 - p_1) / p_1^0 = 1 - x_1 \quad (\text{VI.55})$$

Бундан: $\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = 1 - x_1$ ёки $\frac{\Delta p_1}{p_1^0} = x_2 \quad (\text{VI.56})$

келиб чиқади, бу ерда $\frac{\Delta p_1}{p_1^0}$ – эритувчининг эритма устидаги буг

босимининг нисбий пасайиши; у эриган модданинг моляр қисмига тенг эди. $n_1 = \frac{g_1}{M_1}$ ва $n_2 = \frac{g_2}{M_2}$ эканлигини ва $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1}$ (эритма чексиз суюлтирилган бўлгани учун $n_2 \rightarrow 0$) ҳисобга олиб, (VI.56) дап эриган модданинг молекуляр массасини аниқлайдиган ифодани келтириб чиқарамиз:

$$M_2 = M_1 \frac{g_2}{g_1} \cdot \frac{1}{(\Delta p_1 / p_1^0)} \quad (\text{VI.57})$$

бу ерда M_1 – эритувчининг молекуляр массаси; g_1 – эритувчининг массаси; g_2 – эриган модданинг массаси. Чексиз суюлтирилган эритмада эриган модда учун Рауль қонунини қўллаш мумкин эмас.

Чексиз султирилган эритма деб, эриган модданинг концентрацияси чексиз кичик бўлган эритмага айтилади: хоҳлаган ноидеал чексиз суюлтирилган эритмада эритувчи идеал эритмалар қонунларига бўйсунди, эриган модда эса бўйсунмайди. Шунинг учун чексиз султирилган эритмаларда, идеал эритмалар учун адолатли бўлган барча тенгламаларни, эритувчи учун қўллаш мумкин. Аммо кимёвий потенциал учун Гиббс-Дюгем тенгламасидан $x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$ эриган модданинг чексиз суюлтирилган эритма устидаги парциал буғ босимининг эритмани таркибига боғлиқлигини келтириб чиқарса бўлади. Гиббс-Дюгем тенгламасига $d\mu_1 = RT d \ln x_1$ ва $d \ln p_1 = \frac{d\mu_1}{RT}$; $d \ln p_2 = \frac{d\mu_2}{RT}$ тенгламаларидан $d\mu_1$ ва $d\mu_2$ ларнинг қийматларини қўйсақ: $x_1 RT d \ln x_1 + x_2 RT d \ln p_2 = 0$ ва

$$d \ln p_2 = -\frac{x_1}{x_2} d \ln x_1 \quad (\text{VI.58})$$

тенгламани оламыз.

$$x_1 = 1 - x_2 \quad \text{ва} \quad dx_1 = -dx_2 \quad \text{эканлигини ҳисобга олиб,} \quad (\text{VI.58})$$

тенгламанинг ўнг томонини ўзгартирамиз:

$$-\frac{x_1}{x_2} d \ln x_1 = -\frac{x_1}{x_2} \frac{dx_1}{x_1} = \frac{dx_1}{x_2} = -\frac{d(1-x_2)}{x_2} = \frac{dx_2}{x_2} = d \ln x_2 \quad \text{ва қуйидаги}$$

$$d \ln p_2 = d \ln x_2 \quad (\text{VI.59})$$

тенгламани оламыз. (VI.59) ни интегралласак,

$$\ln p_2 = \ln x_2 + \ln K_2 \quad (\text{VI.60})$$

келиб чиқади, бу ерда $\ln K_2$ – интеграллаш доимийси. (VI.60) дан:

$$p_2 = K_2 x_2 \quad (\text{VI.61})$$

(VI.61) ифодани Генри қонуни дейилади.

Генри қонунига биноан эриган модданинг чексиз суюлтирилган эритма устидаги парциал буғ босими шу эритмада эриган модданинг моляр қисмига пропорционалдир. Генрининг доимийси

K_2 тажриба натижаларини экстраполяция қилиш асосида аниқланади:

$$K_2 = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \left| \frac{p_2}{x_2} \right| \quad (\text{VI.62})$$

Юқорида кўрганимиздек, Генри қонуни $p_2 = K_2 x_2$ чексиз суюлтирилган эритмаларда эриган модда учун (камрок концентрацияли компонент учун) қўлланилади. Идеал эритмаларда эса, $K_2 = p_2^0$ (Генри коэффициент тоза эриган модданинг тўйинган буг босимига тенг) бўлгани учун, Генри қонуни Рауль қонунига $p_2 = p_2^0 x_2$ ўтади.

Демак идеал эритмаларда кичик тўйинган буг босимларида ($f_2 = p_2$, яъни, учувчанлик билан буг босими тенг бўлганда):

$$K_2 = p_2^0; \quad p_2 = p_2^0 x_2 \quad (\text{VI.63})$$

(VI.54) ва (VI.63) тенгламалар идеал эритмаларнинг парциал босимларининг кичик босимлардаги хоссаларини ифодалайди (катта тўйинган буг босимларида Рауль тенгламасининг аниқлиги йўқолади, чунки бугнинг идеал газ қонунларидан четланиши ортиб кетади). Бундай ҳолларда газларнинг термодинамик хоссаларини босим билан эмас, балки учувчанлик f_i^0 билан ифодалаш керак ва Рауль қонуни (VI.54) қуйидаги кўринишга ўтади: $f_1 = f_1^0 x_1 = f_1^0 (1 - x_2)$.

(VI.54) ва (VI.63) тенгламалар $f_2 = K x_2$; $f_2 = f_2^0 x_2$ ($x_2 = 1$ да $K = f_2^0 = f_2$) билан биргаликда Рауль-Генрининг бирлашган қонуни дейилади (ноидеал эритмаларда $K \neq f_2^0$).

VI.7.2. Газларнинг эрувчанлиги

Генрининг (VI.61) тенгламаси газларнинг суюқликларда эрувчанлигини ўрганишда катта аҳамиятга эга. Агар эриган модда газ бўлса, (VI.61) тенгламадаги x_2 катталиқ p_2 босимдаги газнинг суюқликда эришини кўрсатади. Генри тенгламасидан чексиз суюлтирилган эритмаларда газларнинг эрувчанлиги уларнинг эритма устидаги парциал босимга пропорционаллиги келиб чиқади:

$$x_2 = \frac{p_2}{K_2} = \frac{1}{K_2} \cdot p_2 \quad (\text{VI.64})$$

бу ерда: x_2 – эриган газнинг моляр қисми; $1/K_2$ – ҳароратга боғлиқ доимий; p_2 – газнинг эритма устидаги босими.

Амалда эриган газнинг миқдорини моляр қисмларда эмас, балки ҳажм бирлигида ифодалаш қабул қилинган. Агар газнинг ҳажми тажриба ҳароратида ўлчанса, Генри қонуни

$$V_T = K_{эрт.} \cdot p_2 \quad (VI.65)$$

қўринишни олади, бу ерда $K_{эрт.}$ – эрувчанлик коэффициентини. Демак, эрувчанлик коэффициентини – бу берилган ҳароратда ва эритувчининг бирлик ҳажмида, газнинг 1 МПа га тенг бўлган парциал босимида эриган газнинг ҳажмидир.

Агар газнинг ҳажми 273 К да ўлчанса, Генри тенгламаси куйидагича ўзгаради:

$$V_0 = K_{эм.} \cdot p_2 \quad (VI.66)$$

бу ерда $K_{эм.}$ – газнинг ютилиш коэффициентини. Ютилиш коэффициентини – бу эритувчининг бирлик ҳажмида, газнинг 1 МПа га тенг бўлган босимида ва 273 К да эриган газнинг ҳажмидир.

(VI.65) ва (VI.66) тенгламалардаги коэффициентлар орасида оддий муносабатлар мавжуд. Агар (VI.65) ни (VI.66) га бўлсак ва p_2 ларни бир хил десак ($p_2 = \text{const}$), бу муносабатни топамиз:

$$K_{эрт.} / K_{эм.} = V_T / V_0 \quad (VI.67)$$

Газ идеал газларнинг қонунларига бўйсунади, деб ҳисоблаб (хусусан, Гей-Люссак қонунига: $V_T / V_0 = T / 273$), қидирган муносабатни оламиз:

$$K_{эрт.} / K_{эм.} = \frac{T}{273} \quad (VI.68).$$

Ноидеал эритмалар. Ноидеал эритмалар учун $d \ln p_1 = \frac{d\mu_1}{RT}$;

$d \ln p_2 = \frac{d\mu_2}{RT}$ формулалардаги кимёвий потенциалнинг ифодасини

$d\mu_1 = RT d \ln a_1$ ва $d\mu_2 = RT d \ln a_2$ тенгламалардан қўямиз:

$$d \ln p_1 = d \ln a_1 \quad (VI.69)$$

(VI.69) ни интегралласак,

$$\ln p_1 = \ln a_1 + \ln K_1 \quad (VI.70)$$

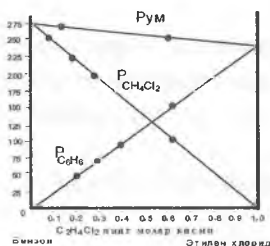
бу ерда $\ln K_1$ – интеграллаш доимийси.

Эритувчи ва эриган модда учун

$$p_1 = K_1 a_1; \quad p_2 = K_2 a_2 \quad (\text{VI.71})$$

Агар иккала компонент ўзаро эрувчи суюқликлар бўлса, стандарт ҳолат учун тоза компонент олинади:

$$p_1 = p_1^0 a_1; \quad p_2 = p_2^0 a_2 \quad (\text{VI.72})$$



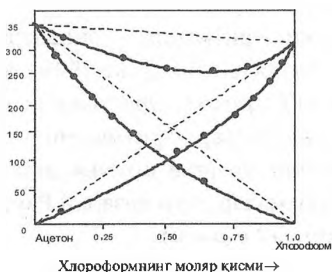
VI.2-расм. Бензол—этиленхлорид системасининг буг босимлари диаграммаси.

симлари назарий йўл билан (Рауль ва Генри тенгламаларидан) ҳисоблаб чиқарилган босимларга қараганда кичик. Ацетон ва хлороформ молекулалари орасида кимёвий таъсир бўлганлиги сабабли, ушбу система Рауль қонунига бўйсунмайди ва манфий четланишлар кузатилади. Ацетон—углерод сульфид системаси Рауль қонунидан мусбат четланади.

Рауль қонунидан четланишларга кимёвий факторлар (ассоциланиш, диссоциланиш, сольватланиш, водород боғлари, кимёвий боғ ҳосил бўлиши) ҳам, физикавий факторлар (молекулаларнинг ҳажмлари орасидаги фарқ, молекулалараро таъсирлар) ҳам сабаб бўлади. Агар турли молекулалар бир хил молекулаларга нисбатан кучсизроқ ўзаро тортилса, у ҳолда молекулаларнинг суюқ фазадан газ фазага ўтиши осонлашади (тоза суюқликларга нисбатан) ва мусбат четланиш кузатилади. Турли молекулаларнинг ўзаро тортилиши кучайса (сольватланиш, водород ва кимёвий боғлар), молекулаларнинг газ фазага ўтиши қийинлашади ва Рауль қонунидан манфий четланишлар кузатилади.

Идеал эритмаларда тажриба асосида топилган парциал ва умумий буг босимлари назарий йўл билан, яъни Рауль қонунига мувофиқ ҳисоблаб чиқарилган парциал ва умумий босимларга тенг бўлади (VI.2-расм).

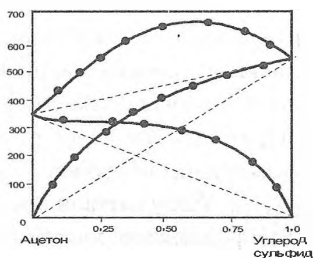
Ноидеал эритмаларда (VI.3-расм) тажрибада топилган парциал ва умумий буг босимлари



VI.3-расм. Ацетон-хлороформ системасининг буг босими диаграммаси.

Манфий четланувчи эритмалар ҳосил бўлганда иссиқлик ажралиб чиқади. Бундай эритмаларда бугланиш кийинлашади ва буг босими диаграммасида минимум ҳосил бўлади.

Иссиқликнинг ютилиши билан ҳосил бўладиган эритмалар Рауль қонунидан мусбат четланувчи системалардир. Бу ҳолда бугланиш жараёни осонлашади, яъни буг босими идеал эритманикидан ортиқ бўлади.



VI.4-расм. Ацетон-углерод сульфид системасининг буг босими диаграммаси.

VI.8. Суюлтирилган эритмалар қайнаш ҳароратининг ортиши ва музлаш ҳароратининг пасайиши.

Эбулиоскопия ва криоскопия

Эбулиоскопия. Учмайдиган модда эритилганда у эритувчи-нинг буг босимини камайтириб, шу билан бирга унинг қайнаш ҳароратини оширади. Суюқликнинг тўйинган буг босими ташқи $p_{\text{ташқи}}$ босимга тенглашганда, у қайнайди. Суюқликнинг қайнаш ҳароратини топиш учун унинг тўйинган бугининг ҳароратга боғлиқлик графигини тузиш ва ундан $p = p_{\text{ташқи}}$ бўлган T_0 ҳароратни топиш етарлидир. Шу T_0 нукта $p_{\text{ташқи}}$ босимда суюқликнинг қайнаш ҳароратига мос келади (VI.5-расм).

Эритма устидаги тўйинган буг босимининг ҳароратга боғлиқлик эгриси тоза эритувчиникидан пастроқда ўтганлиги сабабли, эритманинг қайнаш ҳарорати эритувчиникидан доимо катта бўлади

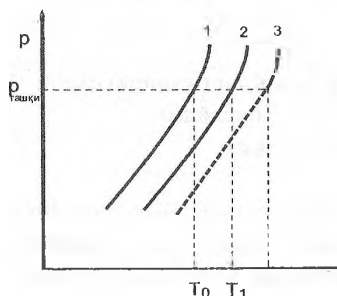
$T_1 > T_0$). Қайнаш ҳароратларининг фарқи, эритманинг концентрацияси қанчалик катта бўлса, шунчалик катталашади, чунки тўйинган буғ босими шунчалик пастдан ўтади (VI.5-расм). Эритманинг ва эритувчининг қайнаш ҳароратлари орасидаги фарқ эритманинг тавсифий хоссасидир ва қайнаш ҳароратининг ортиши номини олган: $\Delta T_{\text{қай.}} = T_1 - T_0$. Ушбу катталиқни идеал эритмалар учун назарий Рауль қонунидан фойдаланиб ҳисоблаш мумкин (VI.6-расм).

$$\frac{p_0 - p}{\Delta T_{\text{қай.}}} = \text{tg} \alpha \quad (\text{VI.73})$$

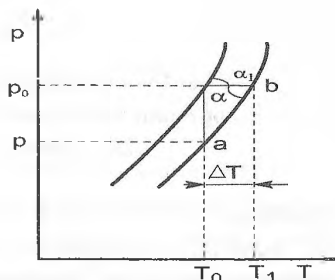
Аммо тоза эритувчи устидаги буғ босими эгриси учун

$$\text{tg} \alpha_1 = \frac{dp_0}{dT} \quad (\text{VI.74})$$

Ҳисобларда *ав* эгрисининг кесмасини тўғри чизик деб олаемиз, чунки $\Delta T_{\text{қ.}}$ нинг қиймати нисбатан кичик. Эритувчининг T_0 қайнаш ҳароратидаги dp_0/dT нинг қийматини Клапейрон-Клаузиус тенгламасидан топиш мумкин. Бунда тўйинган буғ идеал газ қонунларига бўйсунди деб ҳисоблаймиз:



VI.5-расм. Эритувчининг ва учмайдиган моддалар эритмаларининг қайнаш ҳароратини графикдан ҳисоблаш.



VI.6-расм. Эритмаларнинг қайнаш ҳарорати ортишини ҳисоблаш.

$$\frac{1}{p_0} \cdot \frac{dp_0}{dT} = \frac{\lambda_6}{RT_0^2} \quad (\text{VI.75})$$

бу ерда λ_6 – эритувчининг солиштирма буғланиш иссиқлиги.

$\frac{dp_0}{dT}$ нинг қийматини (VI.73) га қўйсақ,

$$\frac{p_0 - P}{\Delta T_{\text{ait}}} = \frac{p_0 \lambda_6}{RT_0^2} \quad \text{ёки} \quad \Delta T_{\text{ait}} = \frac{RT_0^2}{\lambda_6} \left(\frac{p_0 - P}{p_0} \right) \quad (\text{VI.76})$$

Ниҳоят, Рауль қонунидан $\frac{p_0 - P}{p_0} = x_2$ фойдалансақ,

$$\Delta T_{\text{ait}} = \frac{RT_0^2}{\lambda_6} \cdot x_2 \quad (\text{VI.77})$$

яъни, идеал эритма қайнаш ҳароратининг ортиши эриган модданинг моляр қисмига тўғри пропорционал (бу тажрибада тасдиқланади). (VI.77) тенгламани суюлтирилган эритмалар учун қулайроқ кўри-нишда ёзишимиз мумкин. Суюлтирилган эритмалар учун

$$x_2 = \frac{M_1}{1000} \cdot m \quad (\text{VI.78})$$

(VI.78) дан (VI.77) га x_2 нинг қийматини қўйсақ,

$$\Delta T_{\text{ait}} = \frac{RT_0^2}{1000\lambda_6} \cdot m \cdot M_1 \quad (\text{VI.79})$$

ёки

$$\Delta T_{\text{ait}} = \frac{RT_0^2}{1000L_6} \cdot m \quad (\text{VI.80})$$

бу ерда: $L_6 = \lambda / M_1$ – эритувчининг моляр буғланиш иссиқлиги;

$\frac{RT_0^2}{1000L_6} = K_3$ эбулиоскопик доимий дейилади.

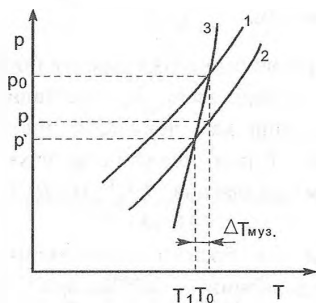
Эбулиоскопик доимий факат эритувчининг хоссаларига боғлиқ ва эриган модданинг хоссаларига боғлиқ эмас. K_3 катталикни қайнаш ҳароратининг молекуляр ортиши ҳам дейилади, чунки у $m=1$ да $\Delta T_{\text{қай}}$ га тенгдир: $\Delta T_{\text{қай}} = K_3$. Турли эритувчилар учун K_3 эбулиоскопик доимийнинг қийматлари қуйидагича: $0,52^{\circ}$ (H_2O); $1,20^{\circ}$ (C_2H_5OH); $2,60^{\circ}$ (C_6H_6); $5,00^{\circ}$ (CCl_4).

Криоскопия. Эритма устидаги буғ босими пасайганлигини ҳисобга олсақ, учмайдиган моддаларнинг эритмалари тоза эритувчига нисбатан пастроқ ҳароратда музлаши кераклигини кўрсатиш мумкин. Масалан, денгиз сувлари нолдан паст ҳароратда музлайди. Суюкликнинг музлаш ҳарорати (ёки каттик жисмнинг суюқланиши) деб шундай ҳароратга айтиладики, ушбу ҳароратда суюклик ва ундан кристалланиш натижасида ҳосил бўлган каттик

модда мувозанатда бўлади, яъни, улар бир хил учувчанликка (ёки бир хил тўйинган буг босимига) эга бўладилар.

Музлаш ҳароратини графикдан топиш учун (VI.7-расм) суюқ эритувчи (1) ва қаттиқ фаза (3) учун тўйинган буг босимининг ҳароратга боғлиқлик эгриларини чизиш керак. 3-эгри 1-эгрига нисбатан каттарок оғиш бурчагига эга. Бу Клапейрон-Клаузиус тенгламасидан келиб чиқади: $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2}$.

Сублиматланиш (3) (қаттиқ→буг) учун $\frac{dp}{dT}$ буғланиш (1) га нисбатан катта, чунки сублиматланиш иссиқлиги $\lambda_{\text{суб}}$. буғланиш иссиқлиги λ_g дан кристалл панжаранинг бузилиши учун талаб қилинган иссиқлик миқдорига (эски адабиётларда “яширин суюқланиш иссиқлиги” дейилади) катта. 1 ва 3- эгриларнинг кесишиш нуқтаси суюқ ва қаттиқ фазалар мувозанатда бўлган T_0 ҳароратни белгилайди. Бу ҳарорат эритувчининг музлаш ҳароратидир. Эритманинг музлаш ҳароратини аниқлаш учун, худди юқоридагига ўхшаб, эритма устидаги эритувчининг буг босими эгриси (2)



VI.7-расм. Эритмалар музлаш ҳароратининг пасайишини аниқлаш: 1—суюқ эритувчи; 2—эритма; 3—қаттиқ эритувчи.

билан қаттиқ фазанинг эгриси (3) кесишган нуқтаси топилади. Бу мумкин, чунки эритма музлаганда қаттиқ фаза кўринишида тоза эритувчи ажралади (шўр кўллардаги муз тоза ҳолдаги сувдир). 2-эгри 1-эгريدан пастроқдан ўтганлиги сабабли, эритманинг музлаш ҳарорати T_1 тоза эритувчининг музлаш ҳарорати T_0 дан доимо паст бўлади. Ушбу ҳароратларнинг T_0-T_1 фарқи эритмани тавсифловчи хосса бўлиб, уни

эритма музлаш ҳароратининг пасайиши $\Delta T_{\text{муз}}$ дейилади. Музлаш ҳароратининг пасайиши, худди қайнаш ҳароратининг ортиши каби, эритманинг концентрацияси ортиши билан ортади. $\Delta T_{\text{муз}}$ билан эритма концентрацияси орасидаги боғлиқликни Клапейрон-Клаузиус тенгласидан фойдаланиб топамиз.

Клапейрон-Клаузиус тенгласини қаттиқ жисм-буғ ва эритма-буғ мувозанатлари учун ёзамиз: $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\lambda_{\text{эвб}}}{RT^2}$ ва $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\lambda_{\text{г}}}{RT^2}$, бу ерда $\lambda_{\text{эвб}}$ ва $\lambda_{\text{г}}$ —сублиматланиш ва буғланиш иссиқликлари.

$\lambda_{\text{эвб}}$ ва $\lambda_{\text{г}} = \text{const}$ деб, юқоридаги тенгламаларни T_1 дан T_0 гача интеграллаймиз: $\ln \frac{p_0}{p_1} = \frac{\lambda_{\text{эвб}}}{RT_0 T_1} (T_0 - T_1)$ ва $\ln \frac{p}{p'} = \frac{\lambda_{\text{г}}}{RT_0 T_1} (T_0 - T_1)$

Биринчи тенгламадан иккинчисини айирсак,

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{(\lambda_{\text{эвб}} - \lambda_{\text{г}})}{RT_0 T_1} \cdot \Delta T_{\text{муз}} \quad (\text{VI.81})$$

$(\lambda_{\text{эвб}} - \lambda_{\text{г}}) = Q$ — эритувчининг молекуляр суюқланиш иссиқлиги, шунингдек, $T_1 \approx T_0$ (чунки $\Delta T_{\text{муз}}$ кичик) эканлигини эътиборга олиб, қуйидаги тақрибий тенгламани ёзишимиз мумкин:

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{Q}{RT_0 T_1} \cdot \Delta T_{\text{муз}} \quad (\text{VI.82})$$

Рауль қонунига биноан $\ln \frac{p_0}{p} = \ln x_1 = \ln(1 - x_2)$. Суюлтирилган эритмаларда x_2 жуда кичик бўлгани учун, $\ln(1 - x_2)$ ни қаторга ажратиб ва қаторнинг 1-ҳади билан чегараланиб, $\ln \frac{p}{p_0} = x_2$ ни оламиз. $\ln \frac{p}{p_0}$ нинг қийматини (VI.82) тенгламага қўямиз:

$$\Delta T_{\text{муз}} = \frac{RT_0^2}{Q} \cdot x_2 \quad (\text{VI.83})$$

яъни музлаш ҳароратининг пасайиши эриган модданинг моляр қисмига пропорционалдир.

Худди юқоридагидек, суюлтирилган эритмалар учун x_2 нинг ўрнига $x_2 = \frac{M_1}{1000} \cdot m$; $\Delta T_{\text{муз}} = \frac{RT_0^2}{Q} \cdot \frac{M_1}{1000} \cdot m$ ни киритсак,

$$\Delta T_{\text{мюз.}} = \frac{RT_0^2}{1000q} \cdot m \quad (\text{VI.84})$$

бу ерда $q = \frac{Q}{M} - I$ з қаттиқ фазанинг суюқланиш иссиқлиги,

$$\frac{RT_0^2}{1000q} = K_{\text{мюз.}} \quad (\text{VI.85})$$

музлаш ҳароратининг молекуляр пасайиши дейилади. У $m=1$ да $\Delta T_{\text{мюз.}}$ га тенг: $K_{\text{мюз.}} = \Delta T_{\text{мюз.}}$. Ушбу константа фақат эритувчининг хоссаларига боғлиқ бўлиб, турли эритилган моддалар учун бир хилдир. $K_{\text{мюз.}}$ H_2O учун: $1,86^{\circ}$, камфора учун: $48,20^{\circ}$.

Эритмаларнинг музлаш ҳароратини ўлчашлар биринчи бор М.Ломоносов томонидан 1748 йилда ўтказилган ва эритмалар пастроқ ҳароратда музлашини аниқлаган. $\Delta T_{\text{мюз.}}$ нинг концентрацияга боғлиқлигини миқдоран Благден кўрсатган. Аммо (VI.84) тенгламани Вант-Гофф келтириб чиқарган.

Эритмаларнинг музлаш ҳароратини ўлчашга асосланиб, уларнинг хоссаларини ўрганиш усулини Бекман ишлаб чиққан. Ушбу усул криоскопия деб номланган. Криоскопия эритма хоссаларни ўрганишнинг жуда ҳам аниқ усулларидан бири бўлиб, аниқлик $0,000001^{\circ}$ гача етказилган.

Юқорида келтириб чиқарилган тенгламалардан эриган модданинг молекуляр массасини аниқлашда фойдаланиш мумкин, чунки буғ босимининг нисбий пасайиши, қайнаш ҳароратининг ортиши ва музлаш ҳароратининг пасайиши эриган модданинг табиатига боғлиқ эмас ва фақат 1000 з эритувчидаги унинг моллар сони билан белгиланади. Юқоридаги тенгламаларни куйидаги кўринишда ёзиб оламиз:

$$\frac{\Delta p}{p^0} = Km; \quad \Delta T_{\kappa} = K_{\text{э}}m; \quad \Delta T_{\text{мюз.}} = K_{\text{мюз.}}m.$$

Агар a з эриган модда ва ν з эритувчи тутган эритма тайёрласак, $m = \frac{1000a}{\epsilon M}$ ни оламиз. m нинг қийматини юқоридаги

тенгламаларга қўйсақ, $\frac{\Delta p}{p^0} = K \frac{1000a}{\epsilon M}$; $\Delta T_{\kappa} = K_{\text{э}} \frac{1000a}{\epsilon M}$; $\Delta T_{\text{мюз.}} = K_{\text{мюз.}} \frac{1000a}{\epsilon M}$,

бундан $M = K \frac{1000a}{g \cdot \frac{\Delta p}{P_0}} = K_0 \frac{1000a}{g \Delta T_0} = K_{\text{мод}} \frac{1000a}{g \Delta T_{\text{мод}}}$ модданинг молекуляр массаси-

ни ҳисоблаш мумкин.

Шредер тенгламаси. Клапейрон-Клаузиуснинг буғланиш ва сублиматланиш жараёнларининг тенгламаларидан ҳамда суюқланиш жараёни учун (VI.81) тенгламадан фойдаланиб, қаттиқ моддаларнинг суюқликларда эришини ифодаловчи Шредер тенгламасини келтириб чиқаришимиз мумкин. Бунда қуйидаги мулоҳазалардан келиб чиқилади. Тўйинган эритмада модданинг эриган қисми билан эримай қолган қисми мувозанат ҳолатида туради ва эриган модданинг кимёвий потенциали иккала фазада ҳам бир хил бўлади. Демак, эриган модданинг эритма устидаги парциал буғ босими унинг кристалл устидаги тўйинган буғ босими, яъни сублиматланиш босимига тенг бўлади: $P_2 = P_2^S$. Модданинг суюқланиш иссиқлиги юқорида айтилгандек, сублиматланиш ва буғланиш иссиқликларининг фаркига тенг бўлганлиги сабабли, Рауль қонунига кўра, $P_2 = P_2^0 x_2$ ва $x_2 = \frac{P_2}{P_2^0}$ ёки $x_2 = \frac{P_2^S}{P_2^0}$ эканлигини ҳисобга олиб, (VI.81) тенгламадан Шредер тенгламасининг дифференциал кўринишини қуйидагича ифодалашимиз мумкин:

$$d \ln x_2 / dT = Q_{\text{суюқл}} / RT^2.$$

Ушбу тенглама қаттиқ модданинг идеал эритмада эрувчанлигини ҳароратга боғлиқлигини кўрсатади. Қаттиқ модданинг суюқланиш иссиқлиги билан кристалланиш иссиқлиги ушбу модданинг суюқланиш ҳароратида ўзаро тенг $\lambda_{\text{суюқл}} = \lambda_{\text{крист}}$ деб ҳисоблаб, Шредер тенгламасини x_2 дан 1 гача ва T_1 дан T_0 гача интегралласак, қаттиқ модданинг идеал эритма ҳосил бўлишидаги эрувчанлигини кўрсатувчи тенгламанинг интеграл кўринишини келтириб чиқарамиз: $\lg x_2 = \frac{Q_{\text{суюқл}}(T_1 - T_0)}{4,575T_1 \cdot T_0}$.

VI.9. Диффузия ва осмос. Осмотик босим қонуни

Диффузия. Аралашма концентрациясининг ташқи таъсирларсиз ўз-ўзидан тенглашиш жараёни диффузия дейилади. Термодинамик нуқтаи назардан, диффузия қайтмас жараён бўлиб, система энтропиясининг ортиши билан боради. Молекуляр-кинетик нуқтаи назардан диффузия молекулаларнинг хаотик иссиқлик ҳаракати натижаси бўлиб, заррачаларни геометрик фазода тенг тақсимланишга олиб келади.

Жараёни микродорий тавсифлаш учун диффузия тезлиги (диффузион оқим) тушунчаси киритилган. Диффузион оқим деб, диффузия йўналишига перпендикуляр бўлган майдон бирлигидан вақт бирлиги ичида диффузияланувчи модданинг микдорига айтилади:

$$\frac{1}{S} \cdot \left(\frac{dm}{dt} \right) \quad (\text{VI.86})$$

бу ерда $m - t$ вақт ичида S сиртдан ўтган модданинг массаси. Диффузия тезлиги диффузияланувчи модданинг табиати, диффузия ўтаётган муҳит ва ҳароратга боғлиқ. Фик диффузиянинг куйидаги асосий қонунини ўрнатган: $T = \text{const}$ да диффузия тезлиги диффузияланувчи модда кимёвий потенциалнинг градиентига тўғри пропорционал. Идеал системалар учун кимёвий потенциал градиенти концентрация градиентига пропорционал бўлгани учун, Фик қонуни куйидагича ёзилиши мумкин:

$$\frac{1}{S} \left(\frac{dm}{dt} \right) = -D \text{grad}C = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_x \quad (\text{VI.87})$$

бу ерда: $\text{grad}C = \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_x$ – бирлик узунлик учун концентрациянинг ўзгариши (энг содда ҳолдаги диффузия); D – диффузия коэффициенти деб аталувчи доимий катталиқ.

Фикнинг 1-қонуни фақат стационар жараёнлар учун қўлланиши мумкин бўлгани сабабли, ундан D ни аниқлаб бўлмайди: концентрациянинг градиенти фазода ва вақтда ўзгаради. Шу сабабли, бу мақсадларга Фикнинг 2-қонунидан фойдаланилади:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_x = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)_x \quad (\text{VI.88})$$

Фикнинг 2-конуни кўрсатишича, концентрациянинг ўзгариш тезлиги концентрация градиентининг масофа бўйича ўзгаришига тўғри пропорционал. Ушбу (VI.88) тенгламадан D ни ҳисоблаш мумкин. (VI.88) тенгламани умумий ҳолда интеграллаб бўлмайди. Фақат хусусий ҳолларда интеграллаш мумкин:

$$\frac{C_2}{C_1} = e^{-\frac{x_2-x_1}{4Dt}} \quad (\text{VI.89})$$

бу ерда C_2 ва $C_1 - t$ вақтда диффузия бошланувчи нуқтадан x_2 ва x_1 масофалардаги аралашманинг концентрациялари.

Диффузия коэффицентини ҳисоблаш учун, одатда, (VI.89) тенглама ишлатилади. Диффузия коэффицентини диффузияланувчи молекулаларнинг ўлчамларига боғлиқ; молекуляр масса қанчалик катта бўлса, диффузия тезлиги шунчалик кичик ва демак, D ҳам кичик бўлади. Ҳарорат ортиши билан молекулаларнинг ҳаракатланиш тезлиги ортади, демак, D ҳам ортади, лекин ҳарорат ортиши билан диффузия кимёвий жараёнларга нисбатан анча секин ортади.

Гетероген системаларда борадиган кимёвий реакцияларнинг кинетикасида диффузия жуда катта аҳамиятга эга. Диффузия табиатнинг энг умумий ходисаларидан биридир. Концентрацияларнинг тенглашишига олиб келувчи ҳар қандай жараён ўз-ўзидан борувчи бўлади. Бунини тажрибада кўрсатиш мумкин: шиша қалпоқнинг тагига концентрациялари турлича бўлган 2 та бир хил эритмаларни қўямиз. Қўп вақт ўтгандан сўнг уларнинг концентрациялари тенглаша бошлайди, бу ходиса сувнинг суюлтирилган эритмадан бугланиб, концентрацияси юқорироқ бўлган эритманинг сиртида конденсацияланиши ҳисобига боради (чунки концентрацияси кам бўлган эритма устидаги буг босими кўпроқ бўлади). Концентрацияларнинг аста-секин тенглашишига олиб келувчи бундай жараён изотермик ҳайдаш дейилади.

Осмос. Бирор модданинг C_1 концентрацияли эритмаси идиши билан худди шу модданинг концентрацияси кичикроқ C_2 бўлган идиш ичига туширилган дейлик. Агар ички идишнинг деворлари ғовак бўлиб, эритма компонентларининг молекулалари ғоваклардан ўта олса эди, унда системада оддий диффузия жараёни борар эди.

Ички идишнинг деворлари ярим ўтказгич материалдан ясалган бўлиб, ундан эритувчининг молекулалари бемалол ўта олсин, эриган модданинг молекулалари эса бутунлай ўта олмасин. Бу ҳолда оддий диффузия мумкин эмас: эриган модданинг молекулалари идиш деворидан ўта олмайди. Аммо эритма концентрацияларининг тенглашиш жараёни бу ерда бориши мумкин: ташқи идишдаги эритувчининг молекулалари ички идишга ўтади ва концентрациялар тенглашади. Эритувчи суюлтирилган эритмадан концентранган эритмага ўтади, жараён концентрацияларнинг тенглашиши йўналишида боради. Ярим ўтказгич тўсиқ (парда) орқали бундай бир тарафлама диффузия жараёни осмос дейилади. Ярим ўтказгич материаллар табиатда кўп тарқалган, барча ўсимлик ва ҳайвонларнинг мембраналари бунга мисол бўлади. Ҳар бир хужайра (ўсимлик ва ҳайвонларнинг) ярим ўтказгич қобуғ билан қопланган. Ярим ўтказгич мембраналарни тайёрлаш ҳам мумкин, масалан, целлофан, турли юқори молекуляр бирикмалар, минерал коллоид чўкмалар.

Ярим ўтказувчанликнинг механизми ҳозиргача тўлиқ аниқланмаган. Ярим ўтказгич материаллар ўзини молекуляр элақлар каби тутуди, деган тахминлар ҳам нотўғри бўлиб чиқди, чунки айрим ҳолларда ярим ўтказгич мембраналардан каттарок молекулалар ўтиб, кичикроқлари ушланиб қолади. Бундан ташқари, бундай тўсиқларнинг капиллярлари молекулаларнинг диаметридан анча катта бўлади. Ярим ўтказгичлик хоссаси сиртдаги ҳодисаларга (адсорбцияга) боғлиқ бўлиши мумкин. Аммо ушбу масала ҳам охиригача ўрганилмаган. Идеал ярим ўтказгич тўсиқлар табиатда йўқлигини эслатаб қўйиш керак (худди идеал газлар каби). Реал ярим ўтказгич тўсиқлар эритувчи молекулаларини деярли эркин ўтказди, эриган модданинг молекулаларини эса деярли ушлаб қолади.

Осмос табиатда жуда катта аҳамиятга эга. Хужайралардаги барча модда алмашинишлар — озуқа моддаларнинг хужайраларга бориши, алмашиниш маҳсулотларининг улардан чиқиб кетиши — осмотик табиатга эгадир. Шу сабабли осмос ҳодисасини биринчи

бор физикавий кимё соҳаси олимлари эмас, балки ботаник Пффефер ўрганган.

Осмоснинг табиатдаги ролини кўрсатиш учун дарахтнинг танасига сув ва минерал тузларнинг кириб бориш механизмини кўриб чиқамиз. Ўсимликларнинг илдиз системаси хужайралари тупроқда бўлади ва тупроқ суюқлиги билан таъсирлашиб туради. Тупроқ суюқлигида тузларнинг миқдори илдиз системаси хужайралари шарбатидан камроқ бўлади, яъни тупроқ намининг осмотик босими камроқ бўлади. Бундай эритмалар гипотоник дейилади. Осмос ҳисобига сув гипотоник эритмадан ўсимликларнинг биринчи хужайраларига сўрилади ва хужайра шарбатини суюлтиради, натижада хужайранинг шарбати ҳам гипотоник бўлиб қолади (бошка хужайраларга нисбатан), шу сабабли сув юқоридаги хужайраларга ўта бошлайди. Шундай қилиб, сув хужайрадан-хужайрага ўтади ва дарахт танаси бўйича ўнлаб метрларга кўтарилиши мумкин. Шўрланган тупроқларда ўсимликларнинг ёмон илдиз отишини осмос ёрдамида осон тушунтириш мумкин. Денгиз ёки шўр қўллар яқинидаги шўрланган тупроқлар юқори намликка эга ва ўсимликларнинг ҳаёти учун зарур бўлган минерал тузлар ҳам етарли даражада. Аммо агар тупроқ суюқлигининг осмотик босими хужайра шарбатининг осмотик босимидан юқори бўлса, бу суюқликка ўсимликлар эриша олмайдилар. Бу ҳолда осмос тесқари йўналишда боради: сув хужайра шарбатидан тупроқ суюқлигига ўтади. Тупроқ суюқлигининг хужайрага ўтиши эндоосмос дейилади, хужайра шарбатидан суюқликнинг тупроққа ўтиши экзоосмос дейилади. Экзоосмос туфайли шўр тупроқларда ўсимликлар қуриydi, чунки тупроқ улардан намликни “сўриб” олади. Эндоосмос –гипотоник эритмаларда содир бўлади (гипотоник эритмаларда осмотик босим хужайра шарбатидан кам бўлади); экзоосмос –гипертоник эритмаларда содир бўлади, улардаги осмотик босим хужайра шарбатиникидан юқори бўлади. Тирик ўсимлик ва ҳайвонлар тўқималарининг эластиклигини (тургор деб аталади) ҳам осмос билан тушунтирса бўлади. Агар ўсимлик тўқимаси гипотоник эритмада бўлса, хужайраларга бораётган сув улардаги босимни оширади ва

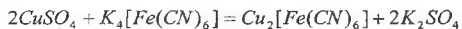
хужайранинг ярим ўтказгич қобуғини унинг целлюлозадан ташкил тошган ташқи зич қобуғигача сиқади.

Осмос хайвонлар ҳаётида ҳам катта аҳамиятга эга. Биологик механизмлар барча тўқималардаги суюқликларнинг осмотик босимини доимий ушлаб туради. Тўқималардаги осмотик босимнинг ҳар қандай бузилишлари турли касалликларнинг келиб чиқишига сабаб бўлади (масалан, осморегуляция бузилганлиги сабабли, оёқларнинг шишиб кетиши). Осмотик хоссаларнинг вақтинчалик тузилишлари тўқималарда турли физиологик туйғуларни келтириб чиқаради: масалан, чанқоқлик – шўр овқат егандан кейин пайдо бўлади. Бунда хужайра шарбатида тузларнинг миқдори ортиб кетади. Организм тўқима эритмаларининг осмотик босимини камайтириш учун сув талаб қилади, бу эса чанқоқлик кўринишида намоён бўлади. Маълумки, каттик иссиқ бўлган шароитларда саёҳатчиларга шўрттак ичимликлар берилади. Ушбу парадокс жуда осон тушунтирилади. Кучли иссиқларда тер билан барча организмдан кўп миқдорда тузлар чиқиб кетади. Терда тузнинг миқдори хужайра шарбатидагидан кўпроқ бўлгани сабабли, осморегуляция бузилади ва тўқималардаги осмотик босим нормадан пастлашиб кетади. Аммо организм осмотик босимнинг ҳар қандай четлашишига бир хил реакция билан жавоб беради – чанқоқлик билан. Одам сув ичади, аммо чанқоқлик янада кучаяди. Чанқоқликдан қутулиш учун тўқималардаги осмотик босимни ошириш керак, яъни уларга сув эмас, балки қўшимча тузларни киритиш керак.

Тўқималарнинг осмотик хоссаларини тиббиётда дориларни қон томир ичига юборилаётганда ҳам эътиборга олиш лозим. Кириштирилган эритманинг осмотик босими қон плазмасининг босими билан бир хил бўлиши, яъни у билан изотоник бўлиши керак. Масалан, одамларнинг қон томири ичига кўп миқдорда киритилиши мумкин бўлган физиологик эритма – бу $NaCl$ нинг изотоник эритмасидир. Осмотик босими $0,9\% NaCl$ никидан катта бўлган эритмалар – гипертоник эритма, кичик бўлса – гипотоник эритма дейилади.

Осмотик босим қонунлари. Осмотик босим – осмосни тўхтатиш учун эритмага берилиши керак бўлган қўшимча босимдир.

Энг содда осмометр сопол стакан ($CuSO_4$ нинг сувдаги эритмаси билан) ва ташқи идишдан ($K_4[Fe(CN)_6]$ иборат эритма) ташкил топган ва унда куйидаги реакция боради:



Стакан деворларидаги ғовакларда $Cu_2[Fe(CN)_6]$ тузи чуқиб, натижада, жуда яхши ярим ўтказгич парда ҳосил бўлади. Мембрана орқали сув молекулалари бемалол ҳаракат қилади ва стакандаги эритмани (масалан, шакар эритмасини) суюлтиради (эндоосмос). Стаканда суюкликнинг ҳажми ортиб кетади ва осмометр найида гидростатик босим ҳосил бўлади. Вақт ўтиши билан динамик мувозанат қарор топади. Гидростатик босим орқали осмотик босимни аниқлаш мумкин.

Шундай қилиб, гидростатик босим осмотик босимга тенглашганда осмос ҳодисаси тўхтади, демак осмотик босим – осмосни тўхтатиш учун эритмага берилиши керак бўлган қўшимча босим экан. Агар эритмага босимни сунъий равишда оширсак, экзоосмос кетади ва сув ячейкадан чиқа бошлади.

Осмотик босимни тахминий аниқлаш учун биологик усуллари ҳам қўллаш мумкин (Гюго де Фриз). Агар қаттиқ целлюлоза қобуғи, ярим ўтказгич протоплазма, хужайра шарбагидан иборат ўсимлик хужайрасини гипотоник эритмага солсак эндоосмос натижасида протоплазма ташқи қобуғга сикилган бўлади. Ташқи суюкликнинг осмотик босимини ошира борсак, у гипертоник бўлиб қолади ва экзоосмос кузатилади, натижада хужайра протоплазмаси бужмаяди ва ташқи қобуғдан четлашади. Микроскоп тагида борадиган бу ҳодисали плазмолиз дейилади. Осмотик босимни микроскопсиз, визуал ҳам кузатиш мумкин. Бунинг учун ҳайвонларнинг хужайраларини – қизил кон заррачаларини кўрамыз. Улар мустаҳкам ташқи қобуғга эга эмас, шунинг учун гипотоник эритмада уларнинг қобуғи, сув унинг ичига киргани туфайли, ҳосил бўлган босимга чидай олмасдан йиртилади ва суюклик қизил рангга бўялади (гемолиз дейилади).

Де-Фриз ўзининг тадқиқотларига асосланиб, куйидаги хулосага келган: бир хил ҳароратда турли моддаларнинг бир хил моляр концентрацияда олинган эритмаларининг осмотик босими бир хил бўлади ёки эквимолекуляр эритмалар ўзаро изотоник бўлади.

Пфефер ва Де-Фризининг текширишларига асосланиб, 1886 йилда Вант-Гофф эритмаларнинг физикавий назариясини яратди, осмотик босимнинг концентрация ва ҳароратга боғлиқлик қонуниятларини топди.

Осмотик босимни ҳисоблаш учун идеал газнинг ҳолат тенгламасини ишлатамиз $pV = nRT$, бу ерда $c = \frac{n}{V}$ эканлигини ҳисобга олсак:

$$p = CRT \quad \text{ёки} \quad \pi = CRT \quad (\text{VI.90})$$

бу ерда: π – осмотик босим; C – моляр концентрация. Ушбу тенглама фақат ноэлектродитларнинг чексиз суюлтирилган эритмалари учун тўғри натижа беради. Реал эритмаларнинг осмотик босими ушбу тенглама ёрдамида ҳисоблангандан юқоридир.

Эритмаларнинг осмотик босими уларнинг барча хоссалари билан бевосита боғланган: тўйинган буғ босими, қайнаш ва музлаш ҳароратлари. Шунинг учун, осмотик босимни эритувчининг эритма устидаги буғ босими қийматлари бўйича ҳисоблаш мумкин (эритманинг қайнаш ва музлаш ҳароратлари бўйича). Ушбу катталикларни аниқлаш осонроқ ва аниқроқ бўлгани сабабли, осмотик босимни бевосита аниқламасдан, $\Delta T_{\text{муз}}$, $\Delta T_{\text{қ}}$ ёки Δp ларнинг қийматлари орқали ҳисобланади.

Вант-Гофф қонуни термодинамик йўл билан чиқарилиши мумкин: эритувчининг идеал эритмадаги кимёвий потенциални

$$\mu_1 = \mu_0 + RT \ln x_1 = G_1 + RT \ln x_1 \quad (\text{VI.91})$$

$\ln x_1 < 0$ бўлгани учун, $\mu_1 < G_1$ ва шунинг учун, эритувчи ярим ўтказгич пардадан эритмага ўтади (жараён кимёвий потенциалнинг камайиши билан боради).

Осмотик мувозанат ўрнатиш учун эритмадаги эритувчининг кимёвий потенциални $\Delta\mu$ га ошириб, G_1 га тенглаштириш керак:

$$G_1 + RT \ln x_1 + \Delta\mu = G_1 \quad (\text{VI.92})$$

бундан

$$\Delta\mu = -RT \ln x_1 \quad (\text{VI.93})$$

$\Delta\mu$ нинг қийматини топиш мумкин, $\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial p}\right)_T = \bar{V}_1$ эканлигини ҳисобга олиб (\bar{V}_1 — эритувчининг эритмадаги парциал моляр ҳажми), уни доимий деб ҳисоблаб (p га боғлиқ эмас):

$$\Delta\mu = \int_0^p \bar{V}_1 dp = \bar{V}_1 p \quad (\text{VI.94})$$

(VI.94) даги $\Delta\mu$ нинг қийматини (VI.93) га қўямиз:

$$p = -\frac{RT}{\bar{V}_1} \ln x_1 = -\frac{RT}{\bar{V}_1} \ln(1 - x_2) \quad (\text{VI.95})$$

бу ерда x_2 — эриган модданинг моляр қисми. Агар $x_2 \ll 1$ бўлса (суюлтирилган эритма), унда $\ln(1 - x_2) \approx -x_2$ ва

$$p = \frac{RT}{\bar{V}_1} \cdot x_2 \quad (\text{VI.96})$$

Чексиз суюлтирилган эритмаларда $\frac{x_2}{\bar{V}_1} = C$ бўлгани учун юқорида келтирилган

$$p = CRT \quad (\text{VI.97})$$

Вант-Гофф тенгламаси келиб чикди. Шундай қилиб, Вант-Гофф тенгламаси чексиз суюлтирилган эритмаларга адолатли. (VI.95) тенглама аниқроқдир, у осмотик босимни идеал эритмаларнинг бошқа хоссалари билан боғлаб туради. Масалан, Рауль конунидан $x_1 = \frac{p}{p_0}$ эканлигини ҳисобга олсак,

$$p = -\frac{RT}{\bar{V}_1} \ln \frac{p}{p_0} = \frac{RT}{\bar{V}_1} \ln \frac{p_0}{p} \quad (\text{VI.98})$$

Осмотик босимни тажрибада осон аниқланиши мумкин бўлган катталиклар билан боғлаш мумкин ($\Delta T_{\text{осм}} = \frac{RT_0^2}{\lambda} \cdot x_2$ ва $\Delta T_{\text{осм}} = \frac{RT_0^2}{Q} \cdot x_2$ лардан фойдаланиб):

$$\pi = \frac{LT}{\bar{V}_1 T_0^2} \cdot \Delta T_{\text{осм}} = \frac{qT}{\bar{V}_1 T_0^2} \cdot \Delta T_{\text{осм}} \quad (\text{VI.99})$$

(VI.98) ва (VI.99) тенгламалардан фойдаланиб, эбулиоскопик ва криоскопик ўлчашлар ёрдамида эритманинг осмотик босимини топиш мумкин.

Электролит эритмаларда осмотик коэффициент i реал эритмаларнинг идеалликдан четланишини кўрсатади: $i = \frac{\pi_{\text{чексиз суюлг.}}}{\pi_{\text{назарий}}}$.

VI.10. Таксимланиш коэффициенти. Экстракция

Иккита тоза суюкликларнинг аралашмасида, агар улар бири-бирида эримаса ёки чекли эрувчанликка эга бўлса, иккита қават ҳосил бўлади, бутунлай ўзаро эримайдиган аралашмада қаватларда тоза компонентлар бўлади: чекли эрувчанликка эга бўлган аралашмаларда эса, турли таркибли эритмалар бўлади. Агар бундай аралашмага учинчи модда қўшилса (иккала компонентда эрийдиган), мувозанат қарор топгандан сўнг, учинчи модда иккала қаватда таксимланади ва турли концентрацияли эритмалар ҳосил қилади.

Икки фаза орасида таксимланган модданинг мувозанат шартининг фазалардаги кимёвий потенциалларининг тенглиги бўлади: $\mu_3^I = \mu_3^{II}$. 3-модданинг биринчи ва иккинчи фазалардаги идеал эритмалари учун қуйидагини ёзиш мумкин:

$$\mu_3^{II} + RT \ln x_3^I = \mu_3^{II} + RT \ln x_3^{II} \quad (\text{VI.100})$$

бу ерда x_3^I ва x_3^{II} – учинчи модданинг фазалардаги моляр қисмлари. Ўзгартиришлар киритиб, $T = \text{const}$ да

$$\ln x_3^I / x_3^{II} = \frac{\mu_3^{II} - \mu_3^{II}}{RT} = f(T) = \text{const} \quad (\text{VI.101})$$

демак,

$$\frac{x_3^I}{x_3^{II}} = K_{\text{max}} = f_1(T) \quad (\text{VI.102})$$

га тенг бўлади ва K_{max} ҳароратга боғлиқ бўлади.

Учинчи компонентнинг эритмалари ноидеал бўлса, моляр қисмлар активликлар билан ўзгартирилади:

$$\frac{a_3}{a_3''} = K_{max}$$

(VI.103)

$a_1 = \gamma_1 C_1$ бўлгани учун $K_{max} = \frac{\gamma_3' C_3'}{\gamma_3'' C_3''}$ ёки $K' = \frac{C_3'}{C_3''}$; $K'' = \frac{\gamma_3'}{\gamma_3''}$, бу ерда: γ_3' ва γ_3'' — эриган модданинг 1- ва 2-эритувчилардаги активлик коэффициентлари; C_3' ва C_3'' — эриган модданинг 1- ва 2-эритувчилардаги концентрациялари.

Эритмани суюлтирганда активлик коэффициентлари 1 га яқинлашади, уларнинг нисбатлари эса тахминан ўзгармас бўлиб қолади. Шунинг учун суюлтирилган эритмада тақсимланишнинг формал коэффициентлари K' концентрацияга деярли боғлиқ эмас. Бундай эритмалар учун K ва K' нинг қийматлари деярли тенг.

Идеал эритмалар конунларидан барча четланишларни активлик коэффициентлари билан ҳисобга олинади. Шу сабабли, 2 та эритувчида тақсимланаётган компонентнинг активликлари аниқ бўлса, (VI.103) тенгламани диссоциланиш ёки ассоциланиш жараёнлари учун қўлласа бўлади.

Экстракция жараёни иккита аралашмайдиган эритувчиларда модданинг тақсимланишига асосланган. Эриган моддани эритувчи билан деярли аралашмайдиган бошқа эритувчи ёрдамида (экстрагент) эритмадан ажратиб олиш экстракция дейилади. Экстракция мураккаб табиий ва техникавий эритмалардан ташкилий қисмларни ажратиб олишда кенг қўлланилади. Эриган моддани тўлиқ экстракция қилиб олиш учун экстракция жараёни бир неча марта ўтказилади. Моддани экстрагентнинг кичик миқдорлари билан бир неча марта экстракция қилиш умумий миқдори худди шундай бўлган экстрагент билан 1 марта экстракция қилишдан анча самаралирок бўлади.

Кимёвий технологияда кўп марталик экстракцияни қарама-қарши оқим жараёни билан алмаштирилади. Масалан, экстракция қилинаётган эритма вертикал колоннада пастдан юқорига қўтарилсин, экстрагент эса, катта зичликдаги майда томчилар кўринишида эритма қаватидан юқоридан пастга қараб ўтсин. Экстрагент ва экстракция қилинаётган эритманинг ҳар бир қаватида муво-

занатга якин бўлган ҳолат қарор топади. Бунда колоннанинг юқори қисмида экстрагентнинг янги томчилари экстракция қилинаётган эритмадан модданинг охири қолдиқларини ажратиб олади. Колоннанинг қуйи қисмида экстрагентнинг томчилари эритманинг янги миқдорлари билан тўқнашади ва экстракцияланаётган модданинг экстрагентдаги миқдори максимал қийматга етади.

VI.11. Учувчан суюқ аралашмалар термодинамикаси. Гиббс-Коновалов қонунлари. Азеотроп аралашмалар

Юқорида таъкидлаганимиздек, Рауль тенгламалари идеал эритмалар учун келтириб чиқарилган ва тўғри натижаларни беради. Чексиз суюлтирилган эритмаларда Рауль тенгламаларини фақат эритувчига қўлласа бўлади, эриган моддага эса, қўллаб бўлмайди. Чунки чексиз суюлтирилган эритмаларда фақат эритувчининг парциал буғ босими идеал эритмалар қонунларига бўйсинади. Эриган модданинг чексиз суюлтирилган эритма устидаги парциал буғ босими Генри қонуни билан ифодаланади. Идеал эритмаларда Генри коэффициентни эриган модданинг тўйинган буғ босимига тенг бўлиб қолади ва Генри қонуни Рауль қонунига ўтади: $p_2 = p_2^0 \cdot x_2$. Рауль қонуни эриган модданинг буғ босими тоза эритувчиникидан жуда кичик бўлган, яъни учувчан бўлмаган моддаларнинг суюлтирилган эритмаларигагина тадбиқ этилиши мумкин, шундагина Рауль қонуни тажрибага мувофиқ келади. Катта тўйинган буғ босимларида ва газларнинг аралашмаларида Рауль тенгламасининг аниқлиги йўқолади, чунки буғнинг идеал газ қонунларидан четланиши ошиб кетади. Бундай ҳолларда босим ўрнига учувчанлик қўлланилади. Аммо Гиббс-Дюгем ва Дюгем-Маргулис тенгламаларидан эриган модданинг чексиз суюлтирилган эритма устидаги парциал буғ босимини эритманинг таркибига боғлиқлигини келтириб чиқариш мумкин.

Учувчан моддалар аралашмалари (эритмалари) буғ босимининг қонуниятларини Гиббс-Коновалов қонунлари ифодалайди. Ушбу ҳароратда юқори буғ босимига эга бўлган суюқликка учувчан суюқ

модда дейилади. Иккала компоненти учувчан суюқликлардан иборат бўлган эритмаларни учувчан суюқ аралашмалар дейилади (нефть ва тошқўмирни қайта ишлаш маҳсулотлари бунга мисол бўлади). Учувчан аралашмалар икки хил бўлади: умумий буғ босимининг эритма таркибидан боғланишида экстремал нуқталар бўлмаган ва экстремал нуқталарга эга бўлган боғланишли аралашмалар. Гиббс-Коновалов қонунилари суюқлик билан буғнинг таркиби орасидаги муносабатларни ўрнатганлиги сабабли, уларнинг аҳамияти жуда катта. Масалан, ректификация жараёнлари суюқлик-буғ мувозанати ўрнатилганда суюқликнинг ва буғнинг таркиблари тенг эмаслигига асосланган. Ушбу ҳодисаларни ифодалашда Гиббс-Дюгем ва Дюгем-Маргулис тенгламалари аҳамиятли, чунки учувчан аралашмалар, асосан, ноидеал (реал) эритмалардир. Аммо, авваламбор, иккала фазаларнинг мувозанат таркибини кўриб чиқиш фойдалидир. Ўзининг буғи билан контактда бўлган идеал суюқ эритмалар учун ҳам таркиблар турлича бўлиши мумкин экан.

Рауль қонунига биноан $p_i = x_i p_i^0$, бу ерда x_i эритманинг таркибини ифодалайди. Буғнинг таркибини y_i билан белгилайлик. Ҳолат тенгламасини $V_p = n_i RT$ $V = const$ да Дальтон қонуни кўринишида ёзишимиз мумкин:

$$\frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{p_i}{\sum p_i} = y_i \quad (\text{VI.104})$$

Дальтон қонуни буғнинг таркиби y_i ни парциал p_i ва умумий босим $p_\Sigma = \sum p_i$ лар орқали ифодалайди:

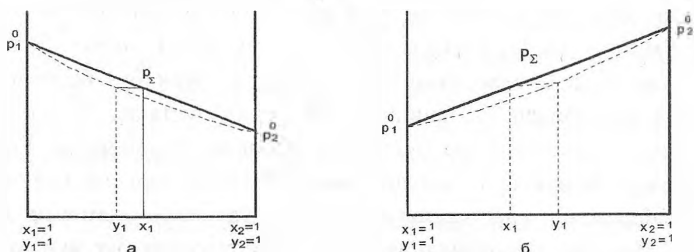
$$y_i = \frac{p_i}{\sum p_i} \quad (\text{VI.105})$$

Рауль қонуни p_i ни i -компонентнинг эритмадаги моляр қисми x_i билан боғлаб туради. Бу биз қидираётган x_i ва y_i орасидаги муносабатни беради:

$$y_i = \frac{p_i}{\sum p_i} = \frac{p_i^0 x_i}{p_\Sigma} \quad \text{ёки} \quad \frac{y_i}{x_i} = \frac{p_i^0}{p_\Sigma} \quad (\text{VI.106})$$

(VI.106) тенгламадан идеал эритмаларда газ фазаси доимо учувчанлиги юқорирак компонент билан бойиганлиги келиб чиқади. Бу VI.8-расмда кўрсатилган: а). $p_1^0 > p_\Sigma; y_1 > x_1$, $p_2^0 < p_\Sigma; y_2 < x_2$

$$б). p_1^0 < p_{\Sigma}; y_1 < x_1 \quad p_2^0 > p_{\Sigma}; y_2 > x_2$$

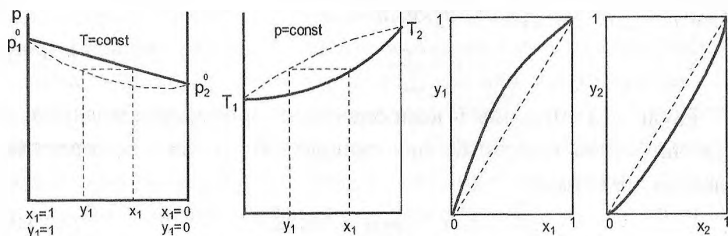


VI.8-расм. Сууюкликнинг (узлуксиз чизиклар) ва бугнинг (пунктир) таркиблари

(2 компонентли идеал сууюк эритмалар учун).

Бугнинг юқорирок босими қайнаш ҳароратининг пастрок эканлигини билдиради. Шунинг учун эритмалар назариясида ҳам, ректификация жараёнларини ифодалашда ҳам таркибни эритманинг қайнаш ҳароратидан боғлиқлик графиги кенг ишлатилади, бунда умумий босим p_{Σ} ташки босимга тенглашади: нормал қайнаш ҳарорати учун 1 атм .

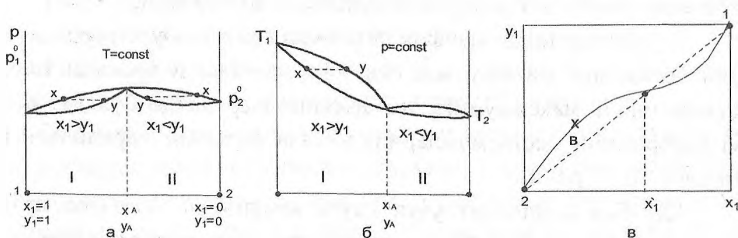
Бинар идеал эритмаларнинг хоссаларини ифодалаш учун қўлланиладиган диаграммаларнинг тўплами VI.9-расмда мисол тариқасида келтирилган.



VI.9-расм. Идеал бинар эритмалар учун умумий босим ($T=\text{const}$), қайнаш ҳарорати ($p=\text{const}$) ва сууюклик ва бугнинг таркиблари (схема): охириги 2 та графикдаги диагональ (пунктир) газ ва сууюк фазаларининг таркиблари тенглигига мос келади.

Идеал суюқ эритмалар ичида газ ва суюқ фазалари таркибларининг тенглиги фақат иккала компонент буг босимлари бир хил $p_1^0 = p_2^0$ бўлган аралашмаларда кузатилади. Газ фазаси доимо учувчароқ компонент билан бойинган бўлиши жуда ҳам табиий ҳолдек кўринади, аммо бу табиат қонуни эмасдир. Реал системалар жуда ҳам турли-туман хоссаларга эга ва тажриба натижаларига кўра, газ фазаси учувчанлиги камроқ компонент билан ҳам бойинган бўлиши мумкин экан.

Ноидеал эритмаларда парциал босим идеал эритмаларникига нисбатан катта ёки кичик бўлиши мумкин, аммо у тоза компонентникидан доимо кичикдир. Шу сабабли, парциал босимлар таркиб функцияси сифатида экстремумларга эга эмас, умумий босим эса минимум ва максимумлардан ўтиши мумкин. Рауль қонунидан иккала компонент бўйича мусбат четланишларда ($\gamma_1 > 1$ ва $\gamma_2 > 1$) умумий босим максимумдан ўтиши $p_2 = p_1 + p_2$ ва p_1^0 ёки p_2^0 лардан ошиб кетиши мумкин. Бундай ҳолат азеотропиянинг ҳосил бўлишига олиб келади: эритманинг маълум таркибда суюқлик ва буг бир хил таркибга эга бўлиб қолади, яъни суюқлик компонентларга ажралмасдан ҳайдалади. Ушбу ҳодиса 1810 йилда Дальтон томонидан H_2O-HNO_3 системаси мисолида очилган. Дальтон фикрича, босимнинг максимуми H_2O-HNO_3 бирикманинг ҳосил бўлишига жавоб беради, чунки умумий босимнинг максимумига мос нуқтада суюқлик ва буғнинг таркиблари бир хил бўлади (VI.10-расм).



VI.10-расм. Рауль қонунидан мусбат четланишлар ва маълум таркибда азеотроп аралашманинг ҳосил бўлиши: а-буг босими; б-қайнаш ҳарорати; в-суюқлик ва буг таркиблари.

1859 йилда x_A нинг қиймати умумий босимга боғлиқлиги топишган, 1911 йилда эса, ушбу синфга тегишли ҳодисаларни ифода-далаш учун “азеотропия” атамаси киритилган. Азеотроп ёки доимий ҳароратда қайнайдиган $x=x_A$ таркибли аралашмалар, худди индивидуал моддалар каби, таркиби ўзгармасдан ҳайдалади. Аммо қайнаш ҳароратининг минимумига мос келувчи (ушбу босимда) азеотроп аралашманинг таркиби, турли босимларда турличадир. Азеотроп аралашмаларни ҳайдаш орқали ажратишнинг усулларидан бири худди шунга асосланган. Ажратишнинг бошқа усулларидан бири махсус танлаб олинган учинчи компонентни қўшишдан иборат бўлиб, унинг иштирокида азеотроп умуман ҳосил бўлмайди ёки 2-компонент билан 3-компонент орасида ҳосил бўлади ва 1-компонент соф ҳолда ажратиб олинади.

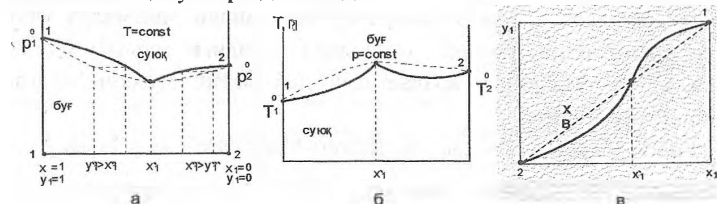
Азеотроп аралашмалар учун “учувчанлиги каттароқ компонент” деган тушунчанинг маъноси бўлмайди. II соҳада (*VI.10-расм*), яъни $x_1 < x_A$ да буг 1-компонент билан бойиган, $x_1 > x_A$ да эса бугда 2-компонент кўпроқдир. *VI.10 (в)-расмда* 1-компонентнинг иккала фазадаги моляр қисмлари орасидаги муносабат кўрсатилган. *VI.10, (а)* ва *VI.10, (в)-расмлардаги* диаграммаларни солиштиришда тоза компонентга мос келувчи 1- ва 2-нуқталар диаграммаларнинг қарама-қарши томонларида жойлашганлигини эътиборга олиш керакдир. *VI.10, (в)-расмдаги* диагональ (пунктир) суюқлик ва буг таркибларининг тенглигига мос келади, бунга эса фақат $x = x_A$ бўлганда босимнинг экстремум нуқтасида эришилади.

Рауль қонунидан манфий четланишларда ушбу ҳароратда умумий босимнинг минимумига ёки ўзгармас ташки босимда қайнаш ҳароратининг максимумига эга аралашмалар пайдо бўлади. Босим ва ҳароратнинг экстремумларида иккала фазанинг таркиблари бир хилдир (*VI.11-расм*).

Ҳар бир компонент учун Рауль қонунидан четланишлар бир типда бўлмаса, мураккаброқ ҳолат диаграммалари кузатилади.

Ўзаро чегарали эрувчи суюқликлар учун ҳам ҳолат диаграммалари мураккаброқ бўлади.

Шундай қилиб, ноидеал суюқ эритмаларнинг реал ҳолат диаграммалари жуда хилма-хилдир. Бундай хилма-хил тажрибавий натижалардан эритмалар термодинамикасининг усуллари айрим умумий қонуниятларни келтириб чиқаришга эришган: Коновалов қонунлари ва Вревский қоидалари. Аввало, ушбу қонунлар эмпирик қонуниятлар сифатида топилган, аммо кейинчалик уларни Гиббс-Дюгем тенгламалари ёрдамида термодинамик нуқтаи назардан асослаб боришга муваффақ бўлинди. Ҳозирги вақтда уларни Гиббс-Коновалов қонунлари дейишади.



11.11-расм. Рауль қонунидан катта манфий четланишларга ва $T_{\text{қайн}}$ максимумига эга бўлган системалар: а-буғ босими; б-қайнаш ҳарорати; в-суюқлик ва буғ таркиблари.

Гиббс-Коноваловнинг 1-қонуни: тўйинган буғ, системага қўшилганда, унинг умумий босимини оширувчи, компонент билан бойиған бўлади ёки аралашмадаги компонентлардан қайси бири аралашмага қўшилганда аралашманинг буғ босими кўтарилса ёки қайнаш ҳарорати пасайса, буғда ўша компонент кўп бўлади.

Гиббс-Коноваловнинг 2-қонуни: умумий босимнинг экстремум нуқталарида суюқлик ва буғнинг таркиблари бир хилдир.

Гиббс-Коноваловнинг 3-қонуни: $T = const$ ва $p = const$ да суюқ ва газ фазаларининг таркиблари мос равишда ўзгаради.

Ушбу қоидаларнинг бажарилишини юқорида келтирилган диаграммалардан кузатиш мумкин. Масалан, 1-қонундан фақат идеал суюқ эритмалар учун газ фазанинг учувчанроқ компонент билан бойишигина эмас, балки азеотроп ҳосил қилиши мумкин бўлган эритмалар таркиби ўзгаришининг барча қонуниятлари ҳам келиб чиқади. Масалан, умумий босимида максимум бўлган аралаш-

чиқади. Масалан, умумий босимида максимум бўлган аралашмаларда (VI.10-расм) $x_1 < x_A$ да буғ учувчанлиги камроқ бўлган 1-компонент билан бойиган, у қўшилганда умумий босим ортади. Худди шундай, VI.11-расмда $x_1 < x_1$ да буғ учувчанлиги камроқ 2-компонент билан бойиган. Бундай қонуниятни эмпирик йўл билан ўрнатиш жуда ҳам мушкул бўлар эди. Бу қонуният эритмаларнинг умумий хоссаси бўлиб чиқди. Гиббс-Коноваловнинг 1-қонуни компонентларнинг критик ҳароратидан узоқроқ соҳада барча эритмалар учун бажарилади. 2- ва 3- қонунлар ҳар қандай эритмалар учун термодинамиканинг умумий қонунлари эканлиги маълум бўлди. Буғни идеал газларнинг аралашмаси деб қараш мумкин бўлган ҳолни кўриб чиқамиз.

Гиббс-Дюгем $x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$, Дюгем-Маргулис $x_1 d \ln p_1 + x_2 d \ln p_2 = 0$, Дальтон $\frac{p_1}{p_2} = \frac{y_1}{y_2}$ тенгламаларидан $x_1 \frac{dp_1}{p_1} + x_2 \frac{dp_2}{p_2} = 0$ тенгламани ва ундан

$$dp_1 = -\frac{x_2}{x_1} \cdot \frac{p_1}{p_2} \cdot dp_2 \quad (\text{VI.107})$$

тенгламани келтириб чиқарган эдик.

(VI.107) тенгламанинг иккала тарафини dx_2 бўламиз ва p_1/p_2 ўрнига унинг y_1/y_2 кийматини қўямиз:

$$\frac{dp_1}{dx_2} = -\frac{x_2}{x_1} \frac{y_1}{y_2} \frac{dp_2}{dx_2} \quad (\text{VI.108})$$

Бу ерда y_1, y_2 эритма билан мувазанатдаги 1-ва 2-компонентларнинг буғдаги моляр қисмлари.

Учувчан суюқ аралашма устидаги умумий буғ босими компонентлар парциал босимларининг йиғиндисига тенг:

$$p_\Sigma = p_1 + p_2 \quad (\text{VI.109})$$

(VI.109) тенгламанинг икки тарафидан x_2 бўйича ҳосила оламиз:

$$\frac{dp}{dx_2} = \frac{dp_1}{dx_2} + \frac{dp_2}{dx_2} \quad (\text{VI.110})$$

(VI.108) ифодани (VI.110) га қўйсақ,

$$\frac{dp}{dx_2} = \frac{dp_2}{dx_2} \left(1 - \frac{x_2}{x_1} \cdot \frac{y_1}{y_2}\right) \quad (\text{VI.111})$$

бу ерда: $\alpha = \frac{x_2 \cdot y_1}{x_1 \cdot y_2}$ га тенг.

α нинг қиймати эритманинг таркибига боғлиқ. Эритманинг таркиби у билан мувозанатдаги буғнинг таркибидан қанчалик кўп фарқ қилса, α шунчалик 1 дан фарқ қилади ва учувчан аралашмани хайдаш ёрдамида компонентларга ажратиб олиш шунчалик осон бўлади.

Агар $\alpha = 1$ бўлса, компонентларни хайдаш йўли билан азеотроп аралашмани ажратиб бўлмайди, чунки $x_2 = y_2$ ва $x_1 = y_1$ ёки $x_2 y_1 = x_1 y_2$.

(VI.111) тенглама чексиз аралашувчи бинар учувчан суюқ аралашмаларнинг асосий тенгламасидир.

Учувчан аралашма устидаги умумий буғ босими учун ва компонентнинг буғдаги ва эритмадаги нисбий миқдори учун қонуниятларни келтириб чиқарамиз. Компонентнинг эритмадаги миқдори ортиши билан буғнинг парциал босими доимо ортади:

$$\begin{aligned} p_1 &= p_1^* x_1; & p_2 &= p_2^* x_2 \\ p_1 &= p_1^0 a_1; & p_1 &= p_1^0 a_2 \end{aligned}$$

Ушбу тенгламалардан:

$$\frac{dp_2}{dx_2} > 0 \quad \text{ва} \quad \frac{dp_1}{dx_1} > 0 \quad (\text{VI.112})$$

Аммо эритма устидаги буғ босими p_Σ эритма таркиби ўзгариши билан ортиши ҳам, камайиши ҳам мумкин. Агар умумий буғ босими p_Σ 2-компонентнинг эритмадаги моляр қисми x_2 ортиши билан ортса ($\frac{dp_\Sigma}{dx_2} > 0$), (VI.111) тенгламага мувофиқ:

$$1 - \frac{x_2 y_1}{x_1 y_2} > 0 \quad \text{ва} \quad \frac{y_2}{y_1} > \frac{x_2}{x_1} \quad (\text{VI.113})$$

Бундан:

$$y_2 > x_2 \quad \text{ва} \quad y_1 < x_1 \quad (\text{VI.114})$$

Аксинча, 2-компонентнинг эритмадаги моляр қисми x_2 ортиши билан умумий буғ босими p_Σ камайса, (VI.111) тенгламага мувофиқ: $y_2 < x_2$ ва $y_1 < x_1$. Ушбу тенгсизликлар Гиббс-Коноваловнинг 1-қонунини ифодалайди.

Биринчи хил учувчан аралашмалар учун VI.12, а-расм, 1, 1', 1'' эгрилар эритмада 2-компонентнинг миқдори ортиши бугнинг умумий босимини оширади, чунки dp_z/dx_2 ҳосила (2 ва 2' эгрилар) мусбат бўлади. Бунда 2-компонентнинг бугдаги миқдори эритмадагидан кўп бўлади.

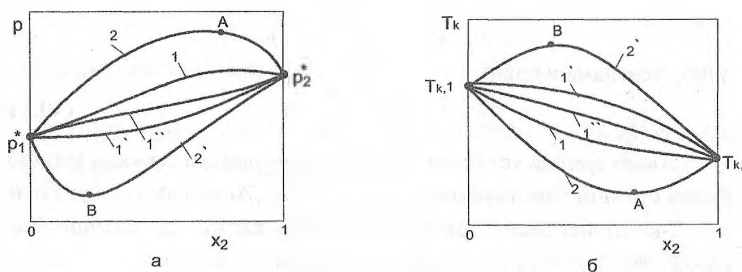
Иккинчи хил учувчан аралашмалар учун (VI.12, а-расм, 2, 2' эгрилар) p_1^*A ва p_2^*B эгриларда dp_z/dx_2 ҳосила мусбат ва 2-компонентнинг бугдаги миқдори эритмадагидан кўп бўлади. p_2^*A ва p_1^*B эгриларда dp_z/dx_2 манфий ва 2-компонентнинг бугдаги миқдори эритмадагидан кам бўлади.

$$A \text{ ва } B \text{ экстремал нуқталарда} \quad \frac{dp_z}{dx_2} = 0 \quad (\text{VI.115})$$

(VI.115) тенгламани (VI.111) тенгламага қўйиб,

$$1 - \frac{x_2}{x_1} \frac{y_1}{y_2} = 0 \quad \text{ва} \quad \frac{y_2}{y_1} = \frac{x_2}{x_1} \quad (\text{VI.116})$$

ни оламиз.



VI.12-расм. Умумий буг босими (а) ва қайнаш ҳароратининг (б) эритма таркибига боғлиқлиги.

Бундан экстремумлар учун $y_2 = x_2$ ва $y_1 = x_1$ (VI.117) суёқ ва буг фазалар таркибларининг тенглиги келиб чиқади. (VI.117) муносабатлар Гиббс-Коноваловнинг 2-қонунини ифодалайди.

Экстремум нуқталарига тўғри келадиган аралашмалар, юқорида таъкидлаганимиздек, азсотроп ёки ажралмасдан қайнайидиган, ёки ўзгармас ҳароратда қайнайидиган аралашмалар дейилади.

Гиббс-Коноваловнинг 3-қонуни муҳокама қилганда, мавжуд фазаларнинг ҳар бирини термодинамик барқарорлиги шартларини эътиборга олиш зарур: $\left[\frac{\partial \mu_i(c)}{\partial x_i} \right]_{T, p, \text{таркиби}} > 0$; $\left[\frac{\partial \mu_i(p_{\text{пар}})}{\partial y_i} \right]_{T, p, \text{таркиби}} > 0$

Юқоридаги шартлардан мувозанатда турган системалар учун Гиббс-Коновалов 3-қонунининг бажарилиши келиб чиқади:

$$\left(\frac{\partial x_i}{\partial y_i} \right)_{T, p_2} > 0, \quad \left(\frac{\partial y_i}{\partial x_i} \right)_{T, p_2} > 0$$

Учувчан аралашма билан мувозанатда бўлган бугнинг таркибига ҳарорат таъсирининг асосий қонуниятлари Вревский қонунлари билан ифодаланади.

Вревскийнинг 1-қонуни: ўзгармас таркибли эритманинг ҳарорати оширилганда унинг буги парциал моляр буғланиш иссиқлиги катта бўлган компонент билан бойийди.

Вревскийнинг 2-қонуни: агар бинар система умумий босимнинг максимуми билан тавсифланса, у ҳолда ҳарорат кўтарилганда азеотроп аралашмада парциал моляр буғланиш иссиқлиги катта бўлган компонентнинг концентрацияси ортади. Агар система умумий босимнинг минимуми билан тавсифланса (қайнаш ҳароратининг максимуми), у ҳолда, ҳарорат кўтарилганда, азеотроп аралашмада парциал моляр буғланиш иссиқлиги кичик бўлган компонентнинг концентрацияси ортади.

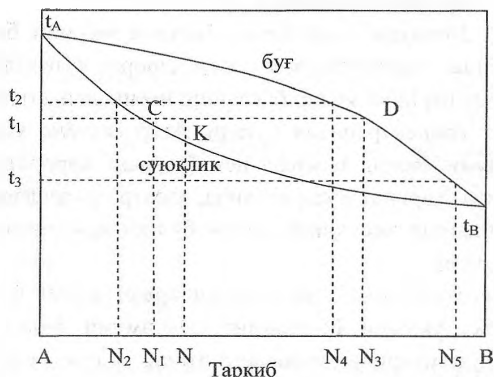
Вревскийнинг 3-қонуни 1- ва 2-қонунлардан келиб чиқади: агар бинар система умумий босимнинг максимуми билан тавсифланса, ҳарорат ўзгартирилиши билан бугнинг ва суюқ азеотроп аралашманинг таркиблари битта йўналишда ўзгаради. Агар бинар система умумий босимнинг минимуми билан тавсифланса, ҳарорат ўзгартирилиши билан, бугнинг ва азеотроп аралашманинг таркиблари қарама-қарши йўналишларда ўзгаради.

Эритмалар термодинамикасида ҳарорат, умумий босим, мувозанатдаги фазаларнинг таркиби орасидаги ўзаро боғланишни Гиббс-Дюгемнинг турли қўринишдаги тенгламалари ёрдамида ёки Ван-дер-Ваальс тенгламаси ёрдамида анализ қилинади. Ван-дер-Ваальс

тенгламасини келтириб чиқариш мураккаброк бўлса ҳам, ундан кўпдан-кўп хулосалар чиқариш мумкин.

VI.12. Суюқ аралашмаларни ҳайдаш

Ҳайдаш ёрдамида эритмани таркибий қисмларга ажратиш жараёни дистилляция дейилади. Ушбу усулнинг асосида мувозанатдаги суюқлик ва буғларнинг таркиблари турлича эканлиги ётади. Мувозанатдаги суюқлик ва буғларнинг таркиби қанчалик катта фарк қилса, ажратиш шунчалик осон бўлади: ажратиш коэффициенти α нинг қиймати эритмани миқдоран тавсифлайди ва энг содда системаларда α таркибга боғлиқ бўлмайди: $\alpha = \frac{P_B^0}{P_A^0}$. Мураккаб системаларда α таркибга боғлиқ бўлади.



VI.13-расм. Бинар системанинг таркиб-қайнаш ҳарорати диаграммаси

Суюқликда: N_3 таркибли буғ B компонент билан бой бўлгани учун, эритмада A компонент кўпроқ бўлиб қолади.

Буғда: суюқликдан буғланиб чиққан N_3 таркибли (D нуқта) буғни конденсатласак, ажратиб олинган конденсат t_3 да қайнайди ва унинг буғи N_5 таркибга эга бўлади, у эса, B компонент билан бойинган бўлади.

Конденсатланиш-буғланиш жараёнини давом эттирсак, ниҳоят-да тоза *B* компонент ажралиб чиқишига эришамиз.

Аралашмани ҳайдаш йўли билан турли ҳароратларда қай-найдиған суюкликларни айрим-айрим идишларга йиғиб олиш усули фракциявий ёки майдалаб ҳайдаш дейилади. Бу усул азеотроп тутмаған системаларда компонентларни ажратиш имкониятини беради. Аммо бу усул жуда мураккаб ва кўп меҳнат талаб қилади. Амалда лаборатория шароитида дефлегматордан фойдаланилади.

Саноатда суюкликлар аралашмасини ҳайдаш учун ректификациявий колонналар ишлатилади. Улардан энг кўп тарқалгани ликопчали колонналардир. Колонналардаги ликопчалар сони қанчалик кўп бўлса, ректификация жараёни шунчалик самарали бўлади. Усулнинг ажратиш қобилияти учта омилга боғлиқ бўлади: 1. Ажратиш коэффициентини (α); 2. Колоннанинг ликопчалари сони; 3. Ҳар бир ликопчанинг самарадорлиги.

“Эритмалар термодинамиксаси” бобини ўзлаштирилганлик даражасини текшириш учун саволлар

1. Эритмалар қандай синфларга бўлинади?
2. Эритма концентрациясини ифодалаш усуллари.
3. Эритмалар ҳосил бўлиши физик-кимёвий нуқтаи назардан қандай тушунтирилади?
4. Термодинамик жиҳатдан эритмаларнинг синфланиши.
5. Эритманинг экстенсив термодинамик хоссасини тушунтиринг.
6. Парциал моляр катталиқ нима?
7. Парциал моляр катталиқлар қандай усулларда ҳисобланади?
8. Гиббс-Дюгем тенгламаларини тушунтиринг.
9. Дюгем-Маргулис тенгламаси қандай системаларга қўлланилади?
10. Льюис усулини тушунтиринг.
11. Учувчанлик ва учувчанлик коэффициентини тушунчалари.

12. Активлик ва активлик коэффициентлари қандай усулларда аниқланади?

13. Рауль қонуни ва ундан четланишларнинг сабабларини тушунтиринг.

14. Гснри қонуни ва у қандай системаларга қўлланилади?

15. Эбулиоскопик константанинг маъноси нима?

16. Криоскопик константанинг маъносини тушунтиринг.

17. Диффузия ва осмос жараёнларини тушунтиринг.

18. Осмотик босим қонунларини асослаб беринг.

19. Қаттиқ моддаларнинг учувчанлигини тушунтирувчи Шредер тенгламасини ёзинг.

20. Экстракция ва тақсимланиш коэффициентини.

21. Гиббс-Коновалов қонунларини тушунтиринг.

22. Вревский қонунларини изоҳланг.

23. Учувчан модданинг суюқ учувчан эритувчидаги суюлтирилган эритмаси мавжуд. Эриган модданинг тўйинган буг босими унинг эритмадаги концентрацияси функцияси сифатида қайси қонун бўйича ўзгаради?

24. Икки компонентли идеал эритма устидаги умумий тўйинган буг босими учун математик ифодани ёзинг, агар x_1 ва x_2 – компонентларнинг моляр қисмлари ва p_1^0 ва p_2^0 – тоза компонентлар устидаги тўйинган буг босимлари бўлса.

25. Индивидуал моддаларнинг моляр энтропияси, энтальпияси ва Гиббс энергияси ва идеал бинар эритмадаги ушбу компонентларнинг мос парциал моляр катталиклари ўзаро қандай муносабатда?

26. Шакарни сувда ўзгармас ҳарорат ва босимда эритилганда системанинг Гиббс энергияси қандай ўзгаради?

27. Учувчан эритувчи, учмайдиган модданинг суюлтирилган эритмаси ва учувчан модданинг ушбу концентрациядаги суюлтирилган эритмаси мавжуд. Ушбу системаларнинг қайси бири юқорироқ қайнаш ҳароратига эга бўлади ва нима учун?

28. Газларнинг суюқликларда эрувчанлиги ҳароратга қандай боғлиқ? Жавобингизни изоҳланг.

29. Парциал моляр катталиқни умумий кўринишининг математик ифодасини келтиринг, бунда қуйидаги белгилашлардан фойдаланинг: L – эритманинг экстенсив хоссаси; \bar{L} – интенсив хоссаси; n_i – ушбу компонентнинг эритмадаги мольлари.

30. Бинар эритма компонентлари активлик коэффициентлари орасида Гиббс-Дюгем қонуни бўйича қандай боғланиш бор?

31. Эритма компонентининг парциал моляр энергияси деб нимага айтилади?

32. Катта бўлмаган босимларда газнинг учувчанлиги қандай тахминий тенглама билан ифодаланиши мумкин?

33. Эритма компонентининг парциал моляр ҳажми қандай қийматларни қабул қилиши мумкин (мусбат, манфий ёки нолга тенг)?

VII БОБ. КИМЁВИЙ КИНЕТИКА

VII.1. Кимёвий кинетиканинг асосий тушунчалари

Кимёвий кинетика кимёвий реакцияларнинг тезликлари ҳақидаги фан бўлиб, турли жараёнларни вақт бирлиги ичида бориш механизмлари ва қонуниятларини ўрганади. Реакция тезлиги кимёвий кинетиканинг асосий тушунчаларидан биридир. Аввалги бобларда турли жараёнларнинг бориш-бормаслиги, йўналиши, системада мувозанат қарор топиши ҳақида термодинамика қонунларидан фойдаландик. Аммо бу қонунлар орқали реакциянинг тезлиги, оралиқ ҳолатларнинг содир бўлиши ҳақида маълумот олиб бўлмайди, аниқроқ қилиб айтганимизда, содир бўлаётган жараён қандай вақт оралиғида ва қай ҳолатда содир бўлишига термодинамика жавоб бера олмайди. Кимёвий кинетика қонунлари ёрдамида вақтнинг ниҳоятда кичик улушларида ёки йиллаб содир бўладиган реакциялар, ниҳоятда мураккаб равишда кетадиган ядро реакциялари, турли тирик организмларда содир бўладиган реакцияларни ўрганиш мумкин.

Кимё саноатида жараёнларни тезлаштириш усуллари ишлаб чиқиш, ҳалал берувчи қўшимча реакцияларнинг тезликларини камайтириш, усқуналарни автоматлаштириш борасида кимёвий жараёнларни вақт бирлиги ичида содир бўлиш қонуниятларини ўрганиш талаб қилинади.

Одатда, кимёвий реакциялар мураккаб жараён бўлиб, турли элементар босқичлардан ташкил топади. Ҳар бир элементар босқич ўзига хос заррачаларнинг ўзаро таъсирланишига боғлиқдир. Илмий жиҳатдан шу каби таъсирланишларнинг кинетикасини ўрганиш реакцияларни қандай йўл билан олиб бориш мумкинлигини, яъни уларнинг механизмини назарий ва амалий жиҳатдан ўрганиш имкониятини беради. Кимёвий кинетика дастлабки ривожланиш даврларида асосан реакциянинг тезлигини ўрганишга қаратилган бўлиб, бунда асосан реакцияларни синфларга ажратишга ва молекуляр-кинетик назарияга асосланган ҳолда реакцияларни боришини ифо-

даловчи кинетик тенгламаларни яратишга қаратилган. Реакцияларни бу тариқа ўрганишни формал кинетика деб аталади. Кейинчалик реакция кинетикасини ўрганишда эътибор кўпроқ реакцияларнинг моҳиятини, механизмини ва бошқа хоссаларини ўрганишга қаратилди.

Демак кимёвий кинетика формал кинетика ва кинетика назарияларини ўрганувчи қисмлардан иборат бўлиб, кинетик назариялар асосида кимёвий таъсирларнинг механизмлари ва реакцияларнинг бориш қонуниятлари очиқ берилади. Кимёвий реакциянинг ҳар тарафлама асосланган механизмини билиш анча мураккаб бўлганлиги сабабли, бир қанча назариялар таклиф қилинган. Уларнинг асосийлари газларнинг молекуляр-кинетик назариясига таяниб таклиф қилинган фаол тўқнашишлар ва фаоллашган комплекслар (ўтар ҳолат) назарияларидир. Фаоллашган комплекслар сифат назарияси асосида Г.Эйринг ва М.Поляни (1935) статистик термодинамиканинг математик аппаратидан фойдаланган ҳолда, реакцияларнинг абсолют тезликлари деб номланган микдорий назарияни таклиф қилганлар. Эритмаларда боровчи реакцияларнинг кинетикаси диффузион механизм бўйича боради ва тўқнашишлар назарияси асосида тушунтирилади. Эритмалардаги реакцияларнинг механизми газлардагига нисбатан анча мураккаб, чунки бошланғич моддаларнинг молекулалари бир-бири билангина эмас, балки эритувчи молекулалари билан ҳам тўқнашади. Эритмаларда молекулалар газлардагига нисбатан бир-бирига анча яқин жойлашган ва умумий тўқнашишлар сони анча кўп бўлишига қарамадан иккита таъсирлашаётган моддаларнинг ўзаро тўқнашиши қийинлашади, чунки буниг учун улар эритувчи каватидан диффузияланиб ўтиши керак бўлиб қолади. Эритмаларда кўпинча ион реакциялар борганлиги сабабли, уларга эритувчининг диэлектрик сингдирувчанлиги ва эритманиг ион кучи таъсир қилади. Эритманиг ион кучи бирламчи ва иккиламчи туз эффектларини келтириб чиқаради.

Кимёвий реакциялар кинетик жиҳатдан молекулярлиги ва тартибига кўра таснифланади. Реакциянинг молекулярлиги бир вақтда тўқнашиб кимёвий реакцияга киришган молекулалар турининг сони

билан белгиланади ва моно-, би- ва уч молекуляр реакцияларга бўлинади. Мономолекуляр реакцияларга баъзи ажралиш реакциялари, молекулалар ичида атомларнинг қайта гуруҳланиши, изомерланиш реакциялари, радиоактив парчаланиш мисол бўлади. Мураккаб эфир суюлтирилган эритмасининг гидролизи реакциясида сувнинг миқдори кўп бўлганлиги сабабли, унинг концентрацияси ўзгармайди. Шунинг учун, бу каби реакциялар “псевдомономолекуляр” дейилади. Оддий реакциялар кам учрайди. Кўпинча бир вақтнинг ўзида бир неча хил оддий реакциялар ёнма-ён (параллель), кетма-кет (консекутив) ёки биргаликда боради. Бундай реакциялар мураккаб реакциялар дейилади.

Мураккаб реакцияларнинг кинетик таълимотига кўра ёнма-ён ёки кетма-кет борадиган оддий реакциялар бир-бирига боғлиқ бўлмайди. Ҳар қайси оддий реакция бир вақтнинг ўзида мустақил боради ва уларнинг ҳар бири ҳам массалар тасири қонунига бўйсунди. Концентрацияларнинг умумий ўзгариши айрим реакцияларда содир бўлган концентрация ўзгаришларининг йиғиндисига тенг бўлади. Мураккаб реакциялардаги оддий реакциялар ёнма-ён бораётган бўлса, умумий тезлик оддий реакциялар тезликларининг йиғиндисига, агар кетма-кет бораётган бўлса, энг секин бораётган реакциянинг тезлигига тенг бўлади.

Реакция тартиби реакция тезлигининг қайси даражада концентрацияга боғлиқлигини кўрсатади. Реакция тартиби жараёнда қатнашаётган бир модда учун алоҳида топилса хусусий тартиб дейилади. Барча моддалар хусусий тартибларининг йиғиндисиди реакциянинг умумий тартибини беради. Агар реакция бир босқичда борса, реакция тартиби билан молекулярлиги ўзаро мос келиши мумкин, лекин кўпинча реакциялар бир қанча босқичларда борганлиги туфайли реакция тартиби билан молекулярлиги турли қийматларни қабул қилади. Масалан, юкорида келтирилган мураккаб эфирнинг суюлтирилган эритмада гидролизланиш реакцияси бимолекуляр (ёки “псевдомономолекуляр”) бўлиб, биринчи тартибдир. Ушбу реакцияда эфирнинг миқдори ҳам ортиқча олинса, реакция натижасида сарфланаётган эфир ўрни эфир қатламидан тўлдириб борилганлиги

сабабли, унинг концентрацияси доимий бўлади ва натижада реакция тезлиги ўзгармайди. Демак, ушбу реакция нолинчи тартибли бўлади. Реакция давомида битта ёки бир неча моддаларнинг концентрациялари ўзгармай колса, “псевдо” ёки “кузатилган” тартиб атамаси қўлланилади. Реакциянинг тезлиги реакция давомида ўзгармаса, бундай реакция нолинчи тартибли бўлади. Нолинчи тартибли реакциялар кўпинча гетероген ва фото-кимёвий жараёнларда учрайди. Кўпинча радиоактив парчаланиш реакциялари ҳам нолинчи тартибли реакцияларга киради. Реакция тартибини аниқлашнинг бир неча

VII. 1 - ж а д в а л

Турли тартибли кимёвий реакцияларнинг дифференциал ва интеграл кинетик тенгнамалари

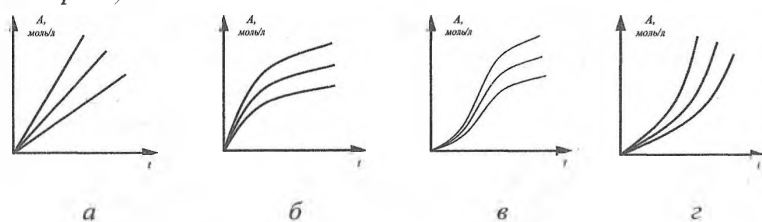
Реакция тартиби	Дифференциал кинетик тенглама	Интеграл кинетик тенглама
$n=0$	$-\frac{dC_A}{dt} = k_0$	$C_A = C_A^0 - k_0 t$;
$n=1$	$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A$	$\ln C_A = \ln C_A^0 - k_1 t$; $\ln \frac{C_A^0}{C_A} = k_1 t$;
$n=2$	$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A^2$ $-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A C_B$	$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^0} = k_2 t$; $\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^0} + k_2 t$; $\frac{1}{C_A^0 - C_B^0} \cdot \ln \frac{C_A C_B^0}{C_A^0 C_B} = k_2 t$
$n=3$	$-\frac{dC_A}{dt} = k_3 C_A^3$	$\left(\frac{1}{2C_A}\right)^2 = \left(\frac{1}{2C_A^0}\right)^2 + k_3 t$;

*Ушбу тенгнамалардан график ёрдамида реакция тартиби аниқланади.

дифференциал ва интеграл усуллари мавжуд. Реакция тартиби формал катталиқ бўлиб, моддаларнинг миқдорига, босим, ҳарорат ва катализатор иштирокига боғлиқдир, у 0,5 дан 4 гача бўлган қийматларни қабул қилиши мумкин.

Кинетик тенгламалар кимёвий кинетиканинг яна бир асосий тушунчаларидан. Кинетик тенглама – тезликни ёки бирорта кинетик доимийни унга таъсир қилувчи (ёки уни ташкил қилувчи) омиллар билан боғлиқликларининг математик ифодаси. Кинетик доимийларга тезлик константаси, мувозанат константаси, реакциянинг хусусий ва умумий тартиби, фаолланиш энергияси ва стерик омиллар киради. *УШ.1-жадвалда* турли тартибли реакцияларнинг дифференциал ва интеграл кинетик тенгламалари келтирилган.

Кинетик тенгламалар асосида тузилган график боғланишга кинетик эгрилар дейилади. Кинетик эгрилар турли хил бўлади. Масалан, модда унумининг вақтга боғлиқлиги 4 хил кўринишга эга (*УШ. 1-расм*).



УШ. 1-расм. Модда унумининг вақтга боғлиқлигини ифодаловчи кинетик эгрилар:

а) тўғри чизикли боғланиш реакциянинг механизми реакция давомида ўзгармаслигини кўрсатади; *б)* кинетик эгрининг ташқарига бўртганлиги реакция жараёнида ҳосил бўлаётган асосий ёки қўшимча моддалар томонидан реакциянинг секинлаштирилаётганини билдиради; *в)* S-симон кўринишдаги график гель эффектнинг пайдо бўлиши ёки радикал полимерланишда иккиламчи жараённинг кетиши билан боғлиқ; *з)* кинетик эгриларнинг ичкарига бўртганлиги реакция муҳитида реакцияни секинлаштирадиган оз миқдордаги бегона моддаларнинг борлигини ёки жараён автотезлашиш билан кетишини кўрсатади.

Реакциялар бошланғич моддаларнинг агрегат ҳолатига қараб ёки уларнинг ўзаро эрувчанлигига асосан гомоген ва гетероген системаларда кетадиганларга бўлинади. Кимёвий кинетиканинг юқорида келтирилган тушунчалари ва назариялари гомоген системаларда кетадиган реакцияларга тааллуқлидир. Иккита фаза чегарасида кетадиган турли-туман кимёвий ва физикавий жараёнлар катта амалий аҳамиятга эга. Рудалардан металлларнинг қайтарилиши, қаттиқ ёқилғининг ёниши, буғланиш ва конденсатланиш, эриш ва кристалланиш, адсорбиланиш ва абсорбиланиш, каталитик реакциялар, электрод-электролит эритмаси чегарасидаги электрокимёвий реакциялар ва бошқа, техник нуқтаи назардан муҳим, жараёнлар гетероген реакцияларга киради. Гетероген системалардаги реакцияларнинг кинетикаси қатор ўзига хос хусусиятларга эга. Реакция давомида янги фаза ҳосил бўлса, гетерофазавий реакция деган тушунча ҳам қўлланилади.

Гетероген системалардаги жараёнларнинг кинетикаси биринчи бор қаттиқ моддаларнинг суюқликларда эришини батафсил ўрганиш орқали тушунтирилган ва Нернст томонидан гетероген жараёнлар кинетикасининг диффузион назарияси тақлиф қилинган. Гетероген жараёнларнинг диффузион механизми ҳақидаги тасаввурлар фақат эриш учун эмас, балки қатор бошқа реакциялар учун ҳам қўлланиши мумкин. Аммо барча гетероген жараёнларнинг тезлиги диффузия билан белгиланади, деб ҳисоблаш нотўғри, чунки гетероген жараёнлар қатор кетма-кет босқичлардан иборат бўлиб, уларнинг ҳар бири лимитловчи босқич бўлиши мумкин. Ҳозирги тасаввурларга кўра, гетероген жараёнлар уч гуруҳга бўлинади: кинетик, диффузион ва оралик соҳаларда боровчи реакциялар. Гетероген жараён куйидаги асосий босқичлардан иборат бўлади:

- реагентни эритмадан қаттиқ жисм сиртига етказиш;
- қаттиқ жисм сиртида кимёвий реакциянинг содир бўлиши;
- реакция маҳсулотларини сиртдан эритма ичига олиб ўтиш.

Реакция тезлиги бошланғич моддаларнинг муҳитга кириш тезлигидан катта бўлса, реакция диффузион соҳада бораётган бўлади. Бундай жараёнларда фазаларо чегарага модданинг етказиб бери-

лиши конвекция ва диффузия ҳисобига амалга ошади. Муҳитнинг тўлиқ силжиши конвекция дейилади. Конвекция эритманинг ҳажми бўйича турли зичлик бўлганлиги туфайли пайдо бўлади. Эритмани аралаштириш ёки қаттиқ жисми айлантириб туриш натижасида конвекцияни ҳосил қилиш ҳам мумкин. Диффузия эса, эритманинг ҳажмида концентрациялар градиенти мавжудлиги туфайли пайдо бўлади. Демак, таъсирлашувчи моддаларнинг фазалараро чегарага транспорт қилиниши молекуляр ёки конвектив диффузия натижасида амалга оширилади. Бундай реакцияларга эриш, металл оксидларининг газлар билан қайтарилиш жараёнлари киради ва бу ҳолларда ташқи диффузия ёки ташқи масса тапшиш ҳақида фикр юритилади.

Гетероген реакцияларда кўпинча юқори ғовақлик туфайли катта солиштирма сиртга эга бўлган қаттиқ жисмлар қатнашадилар. Бундай ҳолларда жараённинг кинетикаси таъсирлашаётган моддаларнинг қаттиқ жисм капиллярларининг ичига кириш тезлиги, яъни ички диффузия билан белгиланади. Кўпчилик гетероген реакцияларда худди шу ички диффузия лимитловчи босқич бўлади. Ички диффузия кузатиладиган жараёнларнинг тезлиги Фикннинг иккинчи қонуни асосида ҳисобланади. Биринчи ва учинчи босқичлар умумий қонуниятларга бўйсунлади.

Гетероген жараёнларнинг энг секин боровчи (лимитловчи) босқичи фазалараро чегарадаги кимёвий реакциянинг ўзи ҳам бўлиши мумкин. Бу ҳолда жараён кинетик соҳада боради дейилади. Реакция кинетик соҳада кетганда бошланғич моддаларнинг муҳитга кириш тезлиги реакция тезлигидан анча катта бўлади. Бунда реакция тезлиги гомофазавий реакциялардаги каби, асосан, бошланғич моддаларнинг концентрациясига боғлиқ бўлади.

Диффузион соҳада фаолланиш энергияси ($7,5$ ккал/моль дан ошмайди) кинетик соҳаникидан (10 ккал/моль дан каттароқ) анча кичик бўлади. Реакцион муҳитни аралаштириш тезлиги диффузион соҳадаги реакция тезлигига таъсир қилади, кинетик соҳадагига эса, таъсир қилмайди. Диффузион соҳадаги реакциянинг тезлиги бош-

лангич моддаларнинг концентрациясига боғлиқ эмас, яъни жараён нолинейч тартибда боради.

Реакция олиб бориш усулига қараб, стационар шароитларда борувчи ва окимда борадиган реакцияларга ажратилади. Стационар шароитларда концентрацияларнинг шундай градиентлари ҳосил қилинадики, бунда реакциянинг барча кетма-кет борувчи босқичларининг тезликлари бир хил бўлади.

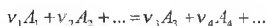
VII.2. Кимёвий реакциянинг тезлиги

Кимёвий реакциянинг тезлиги деб, ўзаро таъсирлашаётган моддалар концентрациясининг вақт бирлиги ичида ўзгаришига айтилади. Реакция давомида дастлабки олинган моддаларнинг миқдори камайиб боради, аксинча, ҳосил бўлаётган моддаларнинг миқдори эса кўпайиб боради. Агарда реакция давомида иштирок этаётган моддаларнинг концентрациялари вақт бирлиги оралиғида кичик миқдорга ўзгаради десак, реакция тезлиги қуйидагича ифодаланади:

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

Бунда C ва C' лар мос равишда бошланғич моддалар ва реакция маҳсулоти концентрациялари.

Юқорида таъкидлаганимиздек, бир томонга йўналаётган реакцияни икки турда таснифлаш мумкин: биринчидан, бораётган реакциянинг тенгламаси бўйича реакция тезлиги тенгламаси орқали олинган реакция тартибига кўра; иккинчидан, реакциянинг молекулярлиги, яъни айти реакцияда иштирок этаётган заррачаларнинг сонига кўра. Реакциянинг тартиби деб, юқорида таъкидлаганимиздек, реакциянинг кинетик тенгламасидаги даража кўрсаткичлари йиғиндисига айтилади. Масалан, қуйидагича реакция содир бўлапти десак:



бунда тўғри реакция тезлигининг $V = k C_1^{n_1} \cdot C_2^{n_2} \dots$ кинетик тенгламаси бўйича реакция тартиби ($v_1 + v_2 + \dots$) йиғинди орқали ифодаланади.

Реакциянинг тартиби ва молекулярлиги кўпчилик ҳолларда бир-бирига мос келмайди. Бу катталиклар оддий реакциялар учун мос келиши мумкин. Чунки жараённинг боришини ифода этаётган реакция тенгламаси амалда содир бўлаётган оралиқ жараёнларни тўлиқ камраб ололмайди, натижада реакциянинг механизми ёри-тилмай қолади.

Содир бўлаётган реакция бир босқичдан иборат бўлса, реакциянинг тезлиги ўзаро таъсирлашаётган моддалар стехиометрик коэффициентларига мос равишда уларнинг концентрацияларига пропорционал бўлар эди, яъни юқорида келтирилган реакция тенгламаси учун куйидагини ёзиш мумкин бўларди:

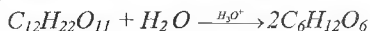
$$V = - \frac{dC}{dt} = k C_{A_1}^{n_1} \cdot C_{A_2}^{n_2} \quad (\text{VII.2})$$

бунда k – реакция тезлиги доимийси (реакцияга киришаётган моддалар концентрациялари бирга тенг бўлгандаги реакция тезлиги). Унинг ўлчов бирлиги $[k] = [C]^{1-n} [t]^1$.

Ҳақиқатдан ҳам, амалда кўпчилик реакциялар тезликлари турлича бўлган бир қатор босқичлардан иборат бўлиб, умумий реакциянинг тезлиги ана шу босқичлар ичида энг секин борувчи босқичнинг тезлиги билан ўлчанади. Шунинг учун ҳам, (VII.2) тенгламадаги дасглабки моддалар стехиометрик коэффициентларидан иборат даража кўрсаткичлари (v_1, v_2, \dots) бутун сонлардан ташқари каср сонлардан ҳам иборат бўлиши мумкин.

Одатда оддий реакциялар учун реакция тартиби ўзаро реакцияга киришаётган моддалар стехиометрик коэффициентларининг йиғиндисидан иборат бўлади, яъни $n = \sum v_i$.

Реакция давомиди битта ёки бир неча моддаларнинг миқдорлари ўзгармай қолса, юқорида таъкидлаганимиздек, реакциянинг “псевдо” ёки “кузатилган тартиби” деган ибора ишлатилади. Мисол учун, шакарни инверсияланиш реакциясини олайлик:



Айни реакцияда шакардан ташқари эритувчи сифатида сувнинг иштирокини ва реакция кислотали муҳитда боришини ҳисобга олган ҳолда, реакция тезлигини куйидагича ифодалаш мумкин:

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

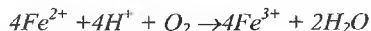
Тенгламадан кўриниб турибдики, айна реакцияни учинчи тартибли реакция дейиш мумкин эди. Аслида эса реакция аралашмадаги сувнинг миқдори эритувчи сифатида ортикча эканлиги ва гидроксоний иони катализатор сифатида ўзгармас миқдорга эга бўлганлиги сабабли, реакция тезлигини

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

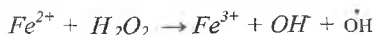
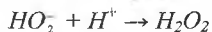
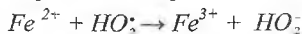
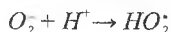
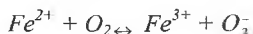
кўринишда ёзиш кифоя килади. Натижада юкоридаги реакция биринчи тартибли реакция эканлигини кўрамиз.

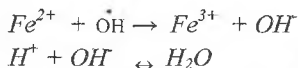
Реакциянинг молекулярлиги иштирок этаётган элементар атом ёки молекулаларнинг аниқ сонига боғлиқ бўлиб, одатда 1 дан 3 гача бўлган бутун сонлар орқали ифодаланади. Чунки тўртта атом ёки молекулани бир вақтда ўзаро тўқнашиши амалий жиҳатдан мумкин эмас.

Реакция тартиби ва молекулярлигини реакция механизмига боғлиқлигини чуқурроқ тушуниш учун мисол тариқасида икки валентли темирни кислотали муҳитда кислород билан оксидланиш реакциясини кўриб чиқайлик. Реакция тенгламасини куйидагича ифодалаймиз:



Тенгламадан кўриниб турибдики, реакция содир бўлиши учун 4 та темир иони, 4 та водород иони ва битта кислород молекуласи, яъни 9 та заррача бир вақтда ўзаро тўқнашиши керак. Лекин амалий жиҳатдан бу мумкин эмас. Иккинчи томондан, айна заррачаларнинг саккизтаси мусбат зарядланган заррачалар бўлиб, улар ўзаро итарилиш кучига эгадирлар. Шунинг учун ҳам, ушбу реакцияга куйидаги босқичлардан иборат реакциялар мажмуаси сифатида қараш мумкин:





Келтирилган реакция тенгламаларидан кўриниб турибдики, бирорта таъсирланишда иккитадан ортик заррачалар иштирок этмайди ва шу билан бирга, бир хил зарядли заррачалар ҳам ўзаро тўқнашмайди. Хулоса қилиб айтганда, реакция механизми реакцияни ташкил этувчи босқичлар мажмуасидир.

Реакциянинг молекулярлиги ўзаро тўқнашаётган заррачаларнинг сонига боғлиқ равишда мономолекуляр, бимолекуляр ва учмолекуляр бўлиши мумкин. Лекин биз юқорида қайд этганимиздек, учта ва ундан ортик заррачаларнинг бир вақтда ўзаро тўқнашиш эҳтимоллиги жуда кичикдир. Схематик равишда реакциянинг молекулярлигини қуйидагича ифодалаш мумкин:

- 1) $A \rightarrow L$ – мономолекуляр реакциялар;
- 2) $A + B \rightarrow L$; $2A \rightarrow L$ – бимолекуляр реакциялар;
- 3) $A + B + C \rightarrow L$; $2A + B \rightarrow L$; $3A \rightarrow L$ – учмолекуляр реакциялар.

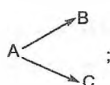
Агарда реакция давомида бир дона ўзаро таъсирлашиш содир бўлаётган бўлса, реакция тартиби билан молекулярлиги бир-бирига тенг бўлади. Мураккаб реакцияларда эса реакция тартиби алоҳида реакция босқичларининг молекулярликларига боғлиқ бўлади.

Содир бўлаётган реакциялар моддаларнинг ўзаро таъсирлашишига кўра, оддий ва мураккаб реакцияларга бўлинади. Одатда, оддий реакциялар бир томонга йўналган бўлиб, битта кимёвий босқичдан иборат бўлади. Мураккаб реакцияларнинг бир неча турлари мавжуд бўлиб, уларни схематик равишда қуйидаги турларга бўлиши мумкин:

1. Қайтар реакциялар



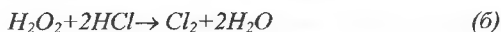
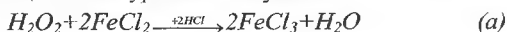
2. Ёнма-ён (параллель) борувчи реакциялар



3. Биргаликда борувчи реакциялар



Бу турдаги реакциялар содир бўлаётганда реакциялардан бири ўз-ўзича боради ва унинг махсулотларидан бири иккинчи реакциянинг содир бўлишига сабабчи бўлади. Масалан, бизнинг мисоли-миздаги (а) реакцияда ҳосил бўлган L моддаси (б) реакциянинг содир бўлишига ёрдам беради. Одатда, иккала реакцияда ҳам иштирок этувчи A модда актор деб аталади. A моддаси билан осон реакцияга киришиб иккинчи реакцияни содир бўлишига сабабчи бўлувчи B модда индуктор деб аталади. C моддаси акцептор деб аталади. Ўз-ўзича содир бўлувчи биринчи реакцияни бирламчи, унинг кетидан борувчи реакцияни иккиламчи реакция деб аталади. Мисол тариқасида Fe^{2+} иони кучли кислотали муҳитда H_2O_2 билан оксидланиш реакциясини кўришимиз мумкин:



Бунда H_2O_2 – актор, Fe^{2+} – индуктор, HCl – акцептор вазифасини бажаради ва (а) реакция бирламчи, (б) эса, иккиламчи реакциядир.

4. Кетма-кет борувчи реакциялар



Ўмуман, формал кинетиканинг вазифаси реакцияда иштирок этаётган моддалар концентрациясининг вақт бирлиги ичида ўзгаришини ўрганиш орқали ҳар қандай шароитда реакция доимийсини ҳисоблаш имконини берувчи тенгламаларни ишлаб чиқишга қаратилган. Бунинг учун ўрганилаётган реакция тартибини аниқлаш асосий омиллардан бири ҳисобланади.

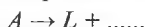
VII.3. Реакция тартиби

Ўзгармас ҳароратда реакциянинг кинетик тенгламасини чиқариш учун реакцияда иштирок этаётган моддалардан бирортасининг концентрацияси вақтга боғлиқлигини ўрганиш керак. Бунинг учун (VII.2) тенгламасидан фойдаланамиз. Агарда (VII.2) тенг-

ламани интегралласак концентрация билан вақт ўртасидаги ўзаро боғлиқлик келиб чиқади. Олинган натижаларни амалий йўл билан аниқланган концентрациянинг (C_t) вақтга боғлиқлик эгрлари билан таққослаш орқали реакция тартиби аниқланади.

Биринчи тартибли реакциялар. Бундай реакцияларга радиоактив парчаланиш, изомерланиш, моддаларнинг газ фазасида парчаланиши ва бошқаларни мисол қилиб келтириш мумкин.

Схематик равишда куйидаги реакция тенгламасини олайлик:



(VII.2.) тенгламадаги моддалар концентрацияси ўрнига уларнинг мольлар сонидан фойдаланайлик. Реакция бошланмасдан аввал V ҳажмда ($t=0$) A модданинг мольлар сони a га тенг десак, t вақт ўтгандан сўнги мольлар сони x га тенг. A модданинг t вақтдаги миқдори $(a-x)$ мольга тенг бўлади, натижада,

$$C_0 = \frac{a}{V} \quad C = \frac{(a-x)}{V} \quad \text{ва} \quad \frac{dC}{dt} = -\frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$$

бўлади, бунда C_0 ва C лар дастлабки модданинг бошланғич ва t вақтдаги концентрациялари.

Олинган натижаларни (VII.2) билан таққосласак,

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

келиб чиқади. Мономолекуляр реакцияларда реакциядан сўнг олинган модданинг миқдори дастлабки модда ҳажмига боғлиқ бўлмаганлиги сабабли, юқоридаги тенгламага ҳажм киритилган эмас. Агарда (VII.3) ни куйидагича ёзсак

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

ва уни 0 дан x ва 0 дан t оралиқларида интегралласак

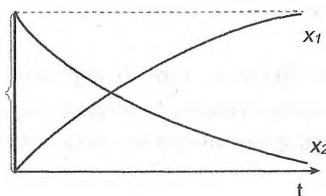
$$\ln a - \ln(a-x) = \ln \frac{a}{a-x} = k_1 t \quad (\text{VII.5})$$

ҳосил бўлади. (VII.5) дан биринчи тартибли реакция тезлиги доимийси k_1 ни топиш мумкин:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (\text{VII.6})$$

Реакция тезлиги доимийсининг ўлчов бирлиги $[k_1] = [c]^{1-n} [t]^n$ дан $n=1$ бўлганда $[k_1] = [t]^1$ бўлади. Шунинг учун биринчи тартибли

реакция тезлик доимийси концентрацияни ифодалаш ўлчов бирлигига боғлиқ бўлмайди. Агарда реакцияга киришаётган моддалар концентрациясининг ўзгаришини x_1 билан, ҳосил бўлаётган моддалар концентрациясининг ўзгаришини x_2 билан белгиласак, реакция



VII.2-расм. Дастлабки модда x_1 ва реакция маҳсулоти x_2 концентрациялари ўзгаришининг вақтга боғлиқлиги.

учун олинган дастлабки моддалар миқдори a нинг вақт t га боғлиқлиги *VII.2-расм*да кўрсатилган.

Содир бўлаётган реакцияларни ўрганишда реакциянинг ярим емирилиш вақти $t_{1/2}$ дан фойдаланилади.

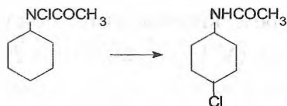
Бу вақт реакция учун олинган модда миқдорининг ярми сарфланган вақт билан ўлчанади. Шунга мувофиқ, (VII.6) тенгламадан $x = \frac{a}{2}$; $t = t_{1/2}$ эканлигини ҳисобга олсак

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0.693}{k_1} \quad (\text{VII.7})$$

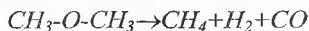
бўлади ва кўриниб турибдики, реакциянинг ярим емирилиш вақти фақат мувозанат доимийсига боғлиқ бўлиб, реакция учун олинган модданинг бошланғич концентрациясига боғлиқ эмас экан.

Биринчи тартибли реакцияларга қуйидагиларни кўрсатиш мумкин:

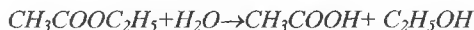
1. Ацетохлоранилинни парахлорацетонанилидга изомерланиш реакцияси



2. Иккиметил эфирининг парчаланиши

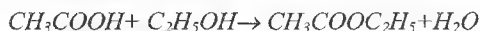
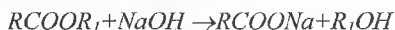


3. Мураккаб эфирнинг султирилган эритмадаги гидролизи

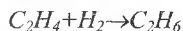
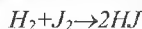


Бу реакцияда сувнинг миқдори кўп бўлганлиги сабабли, унинг концентрацияси ўзгармай қолади деб ҳисобланади. Шунинг учун ҳам, бу каби реакцияларни “псевдомономолекуляр” реакциялар, деб аталади.

Иккинчи тартибли реакциялар. Иккинчи тартибли реакцияларга турли фазаларда содир бўладиган гомоген реакцияларни мисол қилиб олишимиз мумкин. Масалан, мураккаб эфирни совунланиши ва этерификация реакциялари:



Газ фазада содир бўладиган бириктиш реакциялари:



Агарда юқоридаги реакция тенгламаларини умумий $A+B \rightarrow L+M$ схематик реакция тенгламаси орқали ифодаласак ва дастлабки вақтдаги ($t=0$) A ва B моддаларининг концентрацияларини мос равишда a ва b деб олсак, t вақт ўтгандаги концентрацияларини ($a-x$) ва ($b-x$) деб олсак, (VII.3) тенглигини қуйидагича ёзиш мумкин:

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

(VII.8) даги ўзгарувчан катталикларни ажратсак,

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k_2 dt \quad (VII.9)$$

ҳосил бўлади. Бу тенгламалардаги k_2 – иккинчи тартибли реакция тезлиги доимийси.

Агарда реакцияга киришаётган моддалар концентрациялари ўзаро тенг бўлса ($a=b$), (VII.9) қуйидагича ёзилади:

$$\frac{dx}{(a-x)^2} = k_2 dt \quad (VII.10)$$

Реакциянинг дастлабки шартлари $t=0$ ва $x=0$ дан келиб чиққан ҳолда (VII.10) ни интегралласак, айти ҳолат учун иккинчи тартибли реакциянинг кинетик тенгламаси ҳосил бўлади:

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k_2 t \quad (\text{VII.11})$$

(VII.11) дан x ва k_2 ларнинг қийматларини топиш мумкин :

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

$$k_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)} \quad (\text{VII.13})$$

(VII.13) дан кўришиб турибдики, иккинчи тартибли реакция тезлиги доимийсининг ўлчов бирлиги қўлланилаётган концентрация бирлигига боғлиқ бўлиб $[k_2] = [c]^{-1} [t]^{-1}$, моль⁻¹/л · с⁻¹ билан ифодаланади.

Иккинчи тартибли реакциялар учун ярим ўзгариш вақти тупунчасини битта модда иккинчи тартибли реакция механизми бўйича ўзгарса ёки икки модданинг концентрациялари ўзаро тенг бўлган ҳоллардагина қўлланиши мумкин. Агарда реакциянинг ярим ўзгариш вақтини $t_{1/2}$ десак, шу вақт оралиғида сарф бўлган модда миқдори $a/2$ га тенг бўлса, (VII.13) дан

$$t_{1/2} = \frac{1}{a k_2} \quad (\text{VII.14})$$

эканлигини кўраемиз. (VII.14) дан кўришиб турибдики, юқоридаги шартга кўра ярим ўзгариш вақти иккинчи тартибли реакциялар учун моддалар концентрациясига тескари пропорционал катталиқдир.

Агарда реакцияга киришаётган моддалар концентрациялари ўзаро тенг бўлмаса ($a \neq b$), (VII.8) га асосан

$$k_2 dt = \frac{dx}{a-b} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-x} \right) \quad (\text{VII.15})$$

тенглиги келиб чиқади. (VII.15) ни $x=0$ дан x гача ва $t=0$ дан t гача интеграллаш қуйидагини беради:

$$k_2 t = \frac{1}{a-b} [\ln(a-x) - \ln(b-x)] - \frac{1}{a-b} \ln \frac{b}{a} \quad (\text{VII.16})$$

бунда $\frac{1}{a-b} \ln \frac{b}{a}$ интеграллаш доимийси.

(VII.16) дан k_2 ни қиймати қуйдагига тенг бўлади:

$$k_2 = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (\text{VII.17})$$

Реакция учун олинган моддалардан бирининг концентрацияси иккинчисидан анча катта бўлса (масалан, $b \gg a$ ва ҳеч вақт $a > b$ бўла

олмаслигини ҳисобга олсак), (VII.16) ни қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\ln\left(\frac{a}{a-x}\right) = bk_2 t \quad (\text{VII.18})$$

(VII.6) ва (VII.18) лардан $k_1 t = bk_2 t$ ёки $k_1 = bk_2$ эканлигини қўриш мумкин. Демак, бу турдаги реакцияларни биринчи тартибли реакцияларга таққослаш мумкин экан.

Учинчи тартибли реакциялар. Учинчи тартибли реакциялар учун дастлабки моддалар концентрациялари бир-бирига тенг бўлган ҳол учун кинетик тенгламаларни нисбатан содда қўринишда ифодалаш мумкин:

$$\frac{dx}{dt} = k_3 (a-x)^3 \quad (\text{VII.19})$$

Агарда (VII.19) ни 0 дан x ва 0 дан t оралиқда интегралласак,

$$k_3 t = \frac{1}{(a-x)^3} - \frac{1}{2a^2} \quad (\text{VII.20})$$

ҳосил бўлади. Бунда $\frac{1}{2a^2}$ интеграллаш доимийси. (VII.20) дан қуйидаги келиб чиқади:

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

Реакция учун олинган дастлабки моддалар миқдорлари турлича бўлса, яъни $a \neq b \neq c$,

$$\frac{dx}{dt} = k_3 (a-x)(b-x)(c-x) \quad (\text{VII.21})$$

бўлади. Агарда бу тенгламани интегралласак, k_3 нинг қийматини тонамиз:

$$k_3 = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{(a-b)(c-a)} \ln \frac{a}{a-x} + \frac{1}{(a-b)(b-c)} \ln \frac{b}{b-x} + \frac{1}{(b-c)(c-a)} \ln \frac{1}{c-x} \right] \quad (\text{VII.22})$$

Учинчи тартибли реакция тезлиги доимийсининг ўлчов бирлиги $[k_3] = [C]^2 [t]^{-1}$ орқали, яъни $\text{моль}^{-2} \cdot \text{л}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ёки $\text{моль}^{-2} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ларда ифодаланади.

Учинчи тартибли реакцияларга қуйидагилар мисол бўла олади:



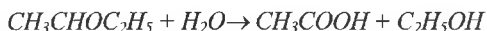
Умуман олганда, ўзаро таъсирлашаётган моддалар миқдорлари бир хил бўлган ҳол учун n -тартибли реакциянинг тезлик доимий-сини юқорида қилинган ҳисоблашлар асосида қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$k_n = \frac{1}{t} \frac{1}{(n-1)} \frac{a^{n-1}(a-x)^{n-1}}{a^{n-1}(a-x)^{n-1}} \quad (\text{VII.23})$$

n -тартибли реакциянинг ўлчов бирлиги $[k_n] = [c]^{1-n} [t]^{-1}$ кўринишда ифодаланади. Бу каби реакцияларнинг ярим ажралиш вақти қуйидагига тенг:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_n} \frac{1}{(n-1)} \frac{2^{n-1}}{a^{n-1}} \quad (\text{VII.24})$$

Агарда вақт ўтиши билан реакция тезлиги ўзгармаса, бундай реакциялар нолинчи тартибли бўлади. Масалан, юқорида келтирилган эфирни сувда гидролизланиши:

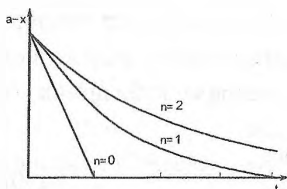


реакциясида эфирнинг миқдори ортиқча олинса, реакция натижасида сарфланаётган эфир ўрни эфир қатламидан узлуксиз тўлдирилиб борилганлиги сабабли, унинг концентрацияси доимийлигича қолади. Натижада реакция тезлиги ўзгармайди ва бу каби реакция нолинчи тартибга эга бўлади. Нолинчи тартибли реакциялар қўлчилик гетероген ва фотохимёвий жараёнларда учрайди. (VII.23) тенгламага $n=0$ ни қўйсақ ва тегишли ўзгартиришлар киритсак,

$$a-x = a - k_0 t \quad (\text{VII.25})$$

эканлигини кўриш мумкин. Нолинчи тартибли реакциянинг ўлчов бирлиги $[k_0] = [c][t]^{-1}$ ёки моль·л⁻¹·с⁻¹ билан ифодаланади. (VII.24) га $n = 0$ қўйсақ, нолинчи тартибли реакциянинг ярим ўзгариш вақтини топамиз:

$$t_{1/2} = \frac{a}{2k_0} \quad (\text{VII.26})$$



VII.3-расм. Дастлабки миқдорлари тенг бўлган турли тартибдаги реакцияларнинг кинетик эгрлари.

Демак, (VII.26) га кўра, юқоридаги каби реакциялар учун $t_{1/2}$ модда миқдорига тўғри пропорционал ва тезлик доимийсига тескари пропорционал катталиқ экан.

VII.3-расмдан кўриниб турибдики, $n=0$ бўлганда $a-x$ нинг вақт билан ўзгариши деярли тўғри чизикдан иборат. $n = 1$ ва

$n = 2$ бўлганда бу боғлиқлик эгри кўринишига эга. Юқорида келтирган мисолимиздан ташқари кўпчилик радиоактив парчаланиш реакциялари ҳам нолинчи тартибли реакцияларга киради.

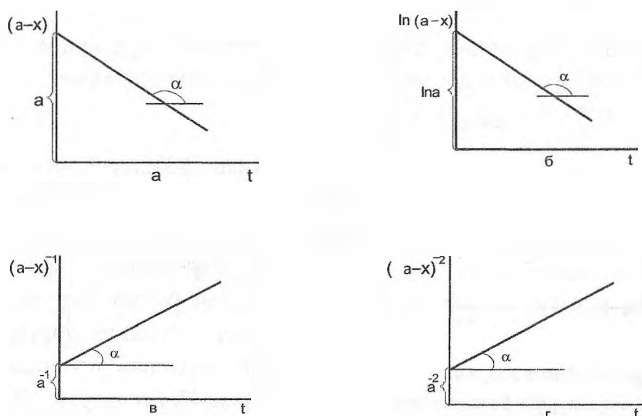
VII.4. Реакция тартибини аниқлаш усуллари

Реакция тартибини аниқлашнинг бир неча тажрибавий усуллари мавжуд бўлиб, уларни икки гуруҳга – интеграл ва дифференциал гуруҳларга бўлиш мумкин. Бу усуллар олинган тажрибавий маълумотларни кинетик тенгламаларга қўйиш ва график усулдан фойдаланишга асосланган.

Кинетик тенгламаларга олинган натижаларни қўйиб, бутун сонлар орқали ифодаланган 0 дан 3 гача бўлган реакция тартибини аниқлаш мумкин. Бунинг учун дастлаб 0 дан 3 гача бўлган реакция тартиби учун тезлик доимийсини турли вақт учун ҳисоблаб кўрилади. Агарда олинган натижалар, масалан, биринчи тартибли реакция тенгламаси бўйича мувозанат доимийси вақт ўтиши билан доимо ошиб ёки камайиб борса, айни кинетик тенглама ўрганилаётган реакцияга мос келмаслигини кўрсатади. Натижада, ҳисоблашлар бошқа кинетик тенгламалар орқали бажарилади. Агарда тезлик доимийсининг қиймати турли вақт учун бир-бирига мос келса ёки амалиётда йўл қўйиладиган баъзи хатоликларни ҳисобга олган ҳолда бир-биридан оз миқдорга фарқ қилса, реакция тартиби

шу кинетик тенглама орқали ифодаланган тартибга тўғри келади. Агарда қилинган ҳисоблашлар ҳеч қайси тенгламада қониқарли натижа бермаса, ўрганилаётган реакция механизми мураккаб эканлиги ва реакция тартиби каср сонлар орқали ифодаланиши ёки манфий ишорага эга бўлиши мумкин эканлигини кўрсатади.

Ўрнига қўйиш усулининг иккинчи тури график усули бўлиб, бунда 0 дан 3-тартибгача бўлган реакциялар учун мос равишда $(a-x)$, $\ln(a-x)$, $(a-x)^{-1}$ ва



VII.4-расм. Реакция тартибини график усулида аниқлаш

(a - $n=0$; b - $n=1$; c - $n=2$ ва d - $n=3$ учун).

$(a-x)^{-2}$ катталикларни вақтга боғлиқлик чизмалари тузилади. VII.4-расмда кўрсатилганидек, боғлиқлик тўғри чизикдан иборат бўлса, айти реакция шу тартибга мос келишини кўрсатади. a , b , c ва d расмларнинг ордината ўқидаги a , $\ln a$, a^{-1} ва a^{-2} кесмалар мос равишда дастлабки модда миқдорларига тўғри келади. Тўғри чизикларнинг оғиш бурчакларидан мувозанат доимийсини топиш мумкин, яъни $n=0$ ва $n=1$ бўлганда $-tg\alpha = k_0$ ва $-tg\alpha = k_1$ га, $n=2$ ва $n=3$ бўлганда $tg\alpha = k_2$ ва $tg\alpha = 2k_3$ га тенг бўлади.

Реакция тартибини аниқлашнинг интеграл усулларидан бири ярим ажралниш вақти усулидир. Бу усулга кўра, (VII.24) тенгламадан фойдаланамиз. Агарда (VII.24) ни қуйидаги кўринишда ёзиб олсак,

$$t_{1/2} a^{n-1} = \frac{1}{k_n} \cdot \frac{1}{n-1} 2^{n-1} - 1 \quad (\text{VII.27})$$

$t_{1/2} a^{n-1}$ кўпайтма ўзгармас катталиқ эканлигини кўрамыз. Агарда реакция бошланғич a_1, a_2, \dots, a_i миқдорларда олиб борилса,

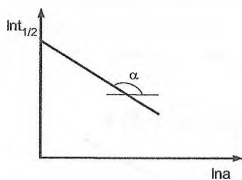
$$(t_{1/2})_1 a_1^{n-1} = (t_{1/2})_2 a_2^{n-1} = \dots = (t_{1/2})_i a_i^{n-1} \quad (\text{VII.28})$$

тенгликларини ёзиш мумкин. Бу тенгликлардан n нинг қийматини топиш мумкин

$$n = 1 - \frac{\ln(t_{1/2})_2 - \ln(t_{1/2})_1}{\ln a_2 - \ln a_1} \quad (\text{VII.29})$$

Реакция тартибини аниқлашнинг график усулларидан бири (VII.24) тенгламанинг логарифмланган кўринишидан, яъни

$$\ln t_{1/2} = \ln \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)} - (n-1) \ln a \quad (\text{VII.30})$$



VII.5-расм. Ярим ажралиш вақтининг модданинг бошланғич миқдорига боғлиқлиги.

тенгламасидан фойдаланишга асосланган. $\ln t_{1/2}$ ни $\ln a$ га боғлиқлиги тўғри чизиқни берса (VII.5-расм), уни оғиш бурчагининг тангенси $\operatorname{tg} \alpha = 1 - n$ га тенг бўлиб, бундан n ни топиш мумкин. Реакция тартибини аниқлашнинг интеграл усулидан яна бири Оствальд-Нойес усули бўлиб,

у реакция учун олинган модданинг миқдорини қандайдир $t_{1/x}$ вақт оралиғида ўлчашга асосланган. Бу усулга кўра, n тартибли реакция учун (VII.24) тенглама қуйидагича ёзилади:

$$t_{1/x} = \frac{[x/(x-1)]^{n-1} - 1}{(n-1)ka^{n-1}} \quad (\text{VII.31})$$

Ушбу усул бўйича, $t_{1/x}$ вақт оралиғида аниқланган реакция тартиби VII.1-жадвалда келтирилган.

Реакция тартибини аниқлашнинг дифференциал усули. Бу усулнинг ҳам бир неча тури мавжуд бўлиб, улардан бири бошланғич тезлик усулидир.

Агарда реакция $nA + mB \rightarrow C$ кўринишида содир бўлаётган бўлса, реакциянинг бошланғич тезлиги V_0 (VII.1) ва (VII.2) ларга асосан қуйидагича ёзилади:

$$V_o = k[A_o]^n [B_o]^m \quad (\text{VII.32})$$

бунда (o) индекси модданинг бошланғич миқдорини билдиради.

VII.2 - ж а д в а л

Турли вақт ичида ($t_{1/k}$) аниқланган реакция тартиби

Тартиб	Ажралиш вақти $t_{1/k}$		
	$t_{1/2}$	$t_{1/3}$	$t_{1/4}$
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	$\frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)ka^{n-1}}$	$\frac{(3/2)^{n-1} - 1}{(n-1)ka^{n-1}}$	$\frac{(4/3)^{n-1} - 1}{(n-1)ka^{n-1}}$

Реакцияга киришадиган моддалардан бирининг миқдорини бошланғич вақт оралиғидан ўзгариши, яъни аввал A модда, кейин B модда миқдорининг ўзгариши ўрганилади. Агар ўтказилган турли тажрибаларда B модда миқдори ўзгармас бўлса, (VII.32) ни қуйидагича ёзилади:

$$V_o = k[A_o]^n \quad (\text{VII.33})$$

Бошланғич реакция давомида A модданинг миқдори доимий сақланиб B модданинг миқдори ўзгариши кузатилса, (VII.32) ни қуйидагича ёзиш мумкин:

$$V_o = k [B_o]^m \quad (\text{VII.34})$$

(VII.32) тенгламани логарифмласак,

$$\ln V_o = \ln k + n \ln [A_o] + m \ln [B_o] \quad (\text{VII.35})$$

ҳосил бўлади. Бу тенгламадаги $\ln k$ ва $m \ln [B_o]$ лар (B модданинг миқдори доимий бўлганлиги учун) ўзгармас катталиклар бўлганлиги сабабли, (VII.35) қуйидаги қўринишга келади:

$$\ln V_o = n \ln [A_o] \quad (\text{VII.36})$$

Реакцияни A моддага нисбатан икки хил бошланғич миқдорлар бўйича ўтказилса ва (VII.35) дан фойдаланиб, шу реакциялар

тезликларининг ўзаро нисбатини олсак,

$$\frac{V_0^{(1)}}{V_0^{(2)}} = \frac{[A_0^{(2)}]^n}{[A_0^{(1)}]^n} \quad (\text{VII.37})$$

ва уни логарифмласак,
$$\ln V_0^{(1)} - \ln V_0^{(2)} = n \ln \frac{[A_0^{(2)}]}{[A_0^{(1)}]} \quad (\text{VII.38})$$

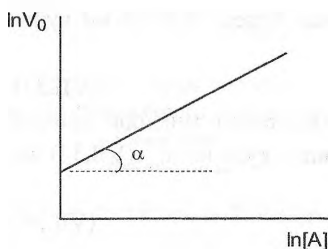
ҳосил бўлади.

(VII.38) дан n ни топамиз:

$$n = \frac{\ln V_0^{(1)} - \ln V_0^{(2)}}{\ln [A_0^{(2)}] - \ln [A_0^{(1)}]} \quad (\text{VII.39})$$

Худди шу тартибда реакция тартибини B модданинг миқдори орқали ҳам топиш мумкин:

$$m = \frac{\ln V_0^{(1)} - \ln V_0^{(2)}}{\ln [B_0^{(2)}] - \ln [B_0^{(1)}]} \quad (\text{VII.40})$$



VII.6-расм. Вант-Гофф усули билан реакция тартибини аниқлаш.

A ва B моддалари бўйича топилган хусусий реакция тартибларининг йиғиндиси умумий реакция тартибини беради ($n_g = n + m$). Агарда моддалардан бири бўйича олинган бошланғич реакция тезлигини унинг миқдорига боғлиқлик $\ln V_0 = f(\ln [A])$ диаграммаси тузилса (VII.6-расм), тўғри чизиқнинг оғиш бурчагидан реакция тартибини топиш мумкин. Бунда $\operatorname{tg} \alpha = n$ бўлади.

VII. 5. Реакция тезлигининг ҳароратга боғлиқлиги

Вант-Гофф бўйича унча юкори бўлмаган ҳароратларда ҳароратни 10° га оширганда реакциянинг тезлиги 2–4 марта ортади.

Реакция тезлигига ҳароратнинг таъсири тезлик константасининг ҳарорат коэффиценти билан ўлчанади k_{t+10}/k . Юқори ҳароратда Вант-Гофф қондаси нотўғри натижаларни беради. Шунинг учун бундай ҳолларда реакциянинг тезлик константасига ҳароратнинг таъсири миқдорий жиҳатдан Вант-Гофф-Аррениус тенгламаси билан ифодаланади.

Турли реакциялар тезликларининг ҳарорат ортиши билан тахминан бир хил ўзгариши физиологияда катта аҳамиятга эга бўлиб, маълум ҳароратлар оралиғида ҳайвонларнинг мавжуд бўлишига имконият яратилади. Агар реакция тезлигининг ҳарорат коэффиценти турли реакциялар учун жуда катта фарқ билан ўзгарганда эди, ҳароратнинг кичик ўзгаришлари ҳам ҳайвонлар организмидаги стационар ҳолатнинг ҳаёт билан уйғун бўлмаган бузилишларга олиб келар эди. Физикавий жараёнлар тезлигининг (масалан, диффузия) ҳароратга боғлиқлиги кимёвий жараёнларга қараганда анча кам, бу эса физикавий жараёнларнинг табиатини ва уларда кимёвий таъсирларнинг ролини ўрнатишга имкон беради.

Тезлик константасининг ҳароратга боғлиқлигини ўрнатиш учун Вант-Гофф кимёвий реакциянинг изоҳорик тешламасидан фойдаланди:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = -\frac{Q_v}{RT^2} \quad (\text{VII.41})$$

бу ерда $K_c = k_1/k_2$ бўлгани учун

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = -\frac{Q_v}{RT^2} \quad (\text{VII.42})$$

Реакциянинг иссиқлик эффекти иккита катталиқнинг фарқи $Q_v = E_2 - E_1$ эканлигини ҳисобга олсак, қуйидаги тенгламалар келиб чиқади:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + B \quad (\text{VII.43})$$

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + B \quad (\text{VII.44})$$

бу ерда B – доимий сон. Аррениус $B=0$ эканлигини кўрсатди ва бу ҳолда юқоридаги тенглама

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} \quad (\text{VII.45})$$

кўринишни олади. Аррениус E_A катталикни 1 моль фаолланган молкуланинг ҳосил бўлишига сарф бўладиган иссиқлик миқдори эканлигидан келиб чиқиб, фаолланиш энергияси деб атади. (VII.45) тенгламани интегралласак,

$$\ln k = -\frac{E_A}{RT} + C \quad (\text{VII.46})$$

бу ерда: C – ҳароратга боғлиқ бўлмаган интеграллаш доимийси. Ушбу тенгламани куйидаги кўринишда ҳам ёза бўлади:

$$k = e^{-E_A/RT+C} = e^C \cdot e^{-E_A/RT+C} = 10^{0.4343C} \cdot e^{-E_A/RT} \quad (\text{VII.47})$$

Шундай қилиб, k ҳароратга боғлиқ бўлмаган ҳад билан ҳароратга боғлиқ бўлган ҳаднинг кўпайтмасидан иборат экан. Ҳароратга боғлиқ бўлмаган ҳад A билан белгиланади:

$$A = 10^{0.4343C} \quad (\text{VII.48})$$

У ҳолда, (VII.47) тенглама куйидаги кўринишни олади:

$$k = A e^{-E_A/RT} \quad (\text{VII.49})$$

$$\ln k = \ln A - E_A/RT \quad (\text{VII.50})$$

$$\ln k = -B/T + C \quad (\text{VII.51})$$

бу ерда: $B = -E_A/R$; $C = \ln A$

Фаолланиш энергиясини топиш учун тажриба натижаларидан $\ln k = f(1/T)$ графиги чизилади. Ушбу боғланиш тўғри чизиқли бўлса, жараён Аррениус тенгласига бўйсунди ва унинг бурчаги тангенсидан фаолланиш энергияси аниқланади:

$$\operatorname{tg} \alpha = E_A/2,303R \quad \text{ва} \quad E_A = \operatorname{tg} \alpha \cdot 4,575 \quad (\text{VII.52})$$

(VII.45) тенгламани T_1 дан T_2 гача аниқ интегралланса, яъни T_1 ва T_2 лардаги k_1 ва k_2 лар топилса, куйидаги тенгламадан E_A ни ҳисоблаш мумкин:

$$\ln k_2/k_1 = E_A/2,303R \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\text{VII.53})$$

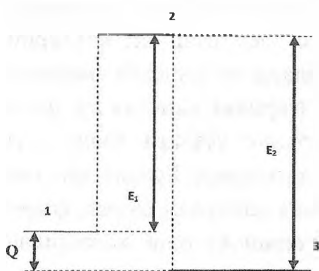
Аррениус тенгласидан $\ln k = f(1/T)$ боғлиқлиги чизиқли эканлиги келиб чиқади, бу эса турли-туман реакциялар учун тажрибада олинган натижаларга мос келади. Аррениус тенгласи реакция тезлигининг ҳароратга боғлиқлигини жуда ҳам юқори даражада

тўғри ифодалаб берганлиги сабабли, уни асослаб бериш кимёвий кинетика назариясининг вазифаларидан бирига айланди. Куйида ушбу назарияларни кўриб чиқамиз.

Фаол тўқнашишлар назарияси. Кимёвий кинетика назариялари кимёвий реакциянинг элементар акти содир бўлишининг зарур шarti реакцияда қатнашаётган заррачаларнинг ўзаро тўқнашишлари ҳақидаги тасаввурларга асосланган. Агар ушбу шарт бажарилса ва етарли бўлса, яъни ҳар бир тўқнашиш элементар акт келтириб чиқарса, у ҳолда реакция тезлигини газларнинг кинетик назариясидан ҳисоблаб чиқарса бўлади. Аммо газларнинг кинетик назариясига асосланиб ҳисобланган реакцияларнинг тезлиги тажрибада топилганларидан жуда кўп тартибларга ортиқдир. Бундай натижа молекулаларнинг айрим тўқнашишларигина самарали бўлиб, фақат улар реакциянинг элементар акти амалга ошишига олиб келишидан далолат беради. Молекулалар барча тўқнашишларининг самарали эканлиги ҳақидаги тахминнинг нотўғрилигини реакция тезлигининг ҳарорат ортиши билан экспоненциал равишда ортиши, тўқнашишларнинг умумий сони эса, сезиларсиз ўзгариши ҳам тасдиқлайди.

Юқорида кўрсатилган қарама-қаршиликларни йўқотиш учун Аррениус тўқнашган молекулаларнинг ҳаммаси эмас, балки фақат ўртача энергиядан кўпроқ энергияга эга бўлганларигина реакцияга киришади, деб тахмин қилди. Бундай молекулалар фаол молекулалар деб аталди, ушбу қарашларга асосланиб ривожлантирилган назария эса, фаол тўқнашишлар назарияси деб аталди. Ушбу назарияга асосан, тўқнашаётган молекулаларнинг оғирлик марказларини бирлаштирувчи тўғри чизик бўйича кинетик энергиянинг ташкил қилувчиси критик катталиқдан ортиқ бўлган тўқнашишлардагина самарали бўлади. Самарали тўқнашишларнинг ўртача энергияга нисбатан ортиқча бўлган энергияси жараённинг фаолланиш энергияси дейилади. Реакциянинг элементар актини амалга ошириш учун бошланғич моддалар молекулаларидаги боғларни узиш зарурлиги ва бунга маълум энергия сарфлаш талаб қилиниши билан Аррениус тасаввурларини осон асослаш мумкин. Шундай қилиб, кимёвий жараёнда маълум энергетик тўсиқни енгиш талаб қили-

нади. Ушбу фикрлар VII.7-расмда тасвирланган: экзотермик реакциянинг бошланғич моддалари (1) ва маҳсулотлари (3) энергия сатҳлари ҳамда бошланғич моддалар орасида реакциянинг элементар акти борадиган минимал энергия сатҳи (2) схематик равишда келтирилган. E_1 ва E_2 катталиклар тўғри ва тескари реакцияларнинг фаолланиш энергияларини тавсифлайди: $Q = E_1 - E_2$.



VII.7-расм. Фаолланиш энергияси тушунчасининг схематик ифодаси.

Реакцион аралашмада фаол молекулалар иссиқлик ҳаракати натижасида пайдо бўлади ва кимёвий таъсирлар содир бўлаётганда сарфланади. Заррачаларнинг тўқнашишлар натижасида фаолланиш тезлиги уларни реакцияда сарфланиш тезлигидан анча катта деб тахмин қилинади. Демак, кимёвий жараён молекулаларнинг тезликлар бўйича максвеллча мувозанат тақсимланишини деярли бузмайди.

Больцман статистикаси бўйича фаол тўқнашишлар $Z_{\text{эф}}$, яъни фаол молекулаларнинг тўқнашишлари сони

$$Z_{\text{эф}} = Ze^{-E/RT} \quad (\text{VII.54})$$

ва бимолекуляр реакциянинг тезлик константаси, барча молекулалар тўқнашишлари самарали бўлган ҳол учун

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \frac{1}{2} \ln T + A \quad (\text{VII.55})$$

бу ерда A – доимий катталиқ. $\ln T$ нинг қиймати ҳароратга деярли боғлиқ бўлмагани сабабли, ушбу тенглама билан $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$ тенгламаси бир-бирига мосдир. Демак фаол тўқнашишлар назарияси тажрибада ўрнатилган реакция тезлигининг ҳароратга боғлиқлигини сифат жиҳатдан тўғри ифодалайди.

Тажрибавий натижалар асосида назарияни микдорий текшириш учун $\ln k = f(1/T)$ боғлиқлигидан фаолланиш энергияси аниқ-

ланади ва унинг қийматларини юқоридаги тенгламага қўйиб реакциянинг тезлик константаси ҳисобланади, сўнгра уни тажрибада олинган қийматлар билан солиштирилади.

Айрим ҳолларда тезлик доимийсининг ҳисобланган қийматлари катталиқнинг тартиби бўйича тажриба натижалари билан мос келади. Аммо кўпчилик бимолскуляр жараёнлар учун тезлик доимийсининг ҳисоблаб топилган қийматлари тажрибада аниқланган қийматлардан жуда катта бўлди. Бундай натижа фаол молекулаларнинг барча тўқнашишлари ҳам самарали эмаслигидан далолат беради.

Фаол тўқнашишлар назариясидан ҳисоблаб топилган тезлик доимийсининг қийматлари тажрибавий натижаларга мос келиши учун, тўқнашишларнинг етарли энергиясидан ташқари, молекулалар тўқнашаётганда уларнинг маълум ориентацияси ҳам талаб қилинади. Шу сабабли, Аррениус тенгламасига стерик фактор p деб аталувчи тузатма қўнайтувчи киритилади:

$$k = pk_0 e^{-E/RT} \quad (\text{VII.56})$$

Турли реакциялар учун стерик фактор 10^{-6} дан 1 гача бўлган кенг оралиқда ўзгариб туради. Назарий жиҳатдан стерик фактор ҳозиргача ҳисобланмаганлиги фаол тўқнашишлар назариясининг аҳамиятини камайтиради, чунки ушбу назария кимёвий реакцияларнинг абсолют тезликларини аввалдан айтиб бериш имкониятига эга эмас. Шунга қарамасдан, Аррениус назариясининг фақатгина юқори энергия захирасига эга бўлган молекулалар таъсирлашиши мумкин, деган асосий ҳолати тўғридир.

Молекулалар фақат тўқнашишлар натижасидагина эмас, балки нур энергиясини ютиш, қаттиқ моддаларнинг сиртига адсорбиланиш ва кимёвий реакциянинг элементар актининг ўзи содир бўлаётганда ҳам фаолланиши мумкин.

Фаоллашган комплекс ёки ўтар ҳолат назарияси. Фаол тўқнашишлар назариясининг асосий камчилиги шундан иборатки, унда кимёвий реакциянинг элементар акти бир зумда содир бўлади, деб ҳисобланади. Аслида эса, у маълум вақт оралиғида амалга ошади. Молекулалар тўқнашишга улгурмасдан олдин валент кучлар ўзини

намоён қила бошлайди ва тўқнашишдан сўнг ҳам маълум вақтгача таъсир қилиб туради. Буни A атом ва BD молекула орасидаги $A + BD \rightarrow AB + D$ реакция мисолида тушунтирамиз. A атоми BD молекулага B ва D атомларнинг ядроларини бирлаштириб турувчи тўғри чизик бўйича яқинлашади, чунки бундай яқинлашиш энергетик жиҳатдан энг ютуқли бўлиб, минимал энергия талаб қилинади. Заррачалар яқинлашиши билан B ва D атомлари орасидаги боғ кучсизланиб, A ва B атомлар орасида эса янги боғ шаклланиб боради ва шунга мос равишда барча системанинг потенциал энергияси ҳам ўзгаради. Натижада системанинг алоҳида бир ҳолати – ўтар ҳолат вужудга келади. Ўтар ҳолатда BD молекуласидаги боғлар етарли даражада кучсизланган ва A ва B атомлар орасида янги боғ ўзини намоён қилаётган бўлади. Демак ўтар ҳолатда уччала атом ҳам ўзаро боғланган бўлиб, фаоллашган комплекс ҳосил қилади. Ушбу комплекс жуда ҳам беқарор бўлиб, маълум энергия захирасига ҳамда аниқ конфигурацияга эга бўлади. Фаоллашган комплекснинг мавжуд бўлиш вақти жуда ҳам кичик ($\sim 10^{-12} - 10^{-13}$ сек) бўлиб, сўнгра у реакция маҳсулотига айланади. Ушбу комплексда энергия турларининг нормал координатларга боғлиқлиги барқарор молекулалардаги каби бўлганлиги сабаблигина у молекулага ўхшаш бўлади. Аммо, молекулалардан фарқли ўларок, мавжуд бўлиш вақти жуда кам бўлганлиги сабабли фаоллашган комплексда даврий тебранишлар амалга ошишга улгурмайди ва шунинг учун уни спектроскопик усулларда ўрганиб бўлмайди. Фаоллашган комплекснинг тебранма эркинлик даражалари сони барқарор молекулаларникидан кичик, чунки унда реакция йўли бўйича тебранма ҳаракат кузатилмайди. Лекин фаоллашган комплекснинг илгариланма ҳаракат эркинлик даражалари сони барқарор молекулаларга қараганда кўпроқ бўлади, чунки у реакция йўли бўйича ҳаракатланади.

Ушбу мулоҳазалар квант-кимёвий ҳисоблар билан тасдиқланган ва реакциянинг элементар актини амалга ошириш учун потенциал тўсиқни енгиб ўтиш кераклигини кўрсатади. Жараённинг фаолланиш энергиясини тавсифловчи ушбу тўсиқнинг баландлиги

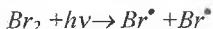
фаоллашган комплекс билан бошланғич моддалар орасидаги энергияларнинг фарқига тенгдир.

VII.6. Занжир реакциялар

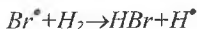
Биз юқоридаги бўлимларда кўриб чиққан реакциялардан фаркли равишда занжирсимон кўринишда содир бўладиган мураккаб реакциялар мавжуд бўлиб, бундай реакциялар кўпчилик ҳолларда фаол марказлар ва эркин радикалларнинг иштирокида содир бўлади. Бу каби реакцияларнинг мавжудлиги 1913 йилда М.Боденштейн томонидан билдирилган. У 1916 йилда занжирли реакцияларда энергетик кўзгалган молекулалар, кейинроқ (1918) эса, В.Нернст водород хлоридни водород ва хлордан ҳосил бўлиш реакцияси мисолида атом ва эркин радикаллар иштирок этиш схемасини кўрсатиб берган.

Занжир реакцияларга кўплаб мисоллар келтириш мумкин, масалан, азоннинг термик парчаланиши, водород ва углеводородларнинг хлор ва бром билан таъсирланиши, органик бирикмаларнинг полимерланиши, радиоактив парчаланиш реакциялари, шу каби реакциялар каторига киради.

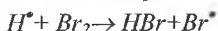
И.Н. Семёновнинг таълимотига кўра, занжир реакциялар содир бўлиш жараёни, асосан, уч босқичдан, яъни занжирнинг ҳосил бўлиши, занжирнинг ўсиши ва занжирнинг узилишидан иборатдир. Занжирнинг ҳосил бўлиш босқичи энг кўп энергия талаб этиладиган жараёндир. Бунда нейтрал атом ёки молекулалардан фаол марказлар ҳосил бўлади. Масалан, H_2 ва Br_2 лардан HBr ни ҳосил бўлишида H_2 ва Br_2 аралашмасига нур таъсир эттирилганда, H_2 га қараганда, Br_2 осонроқ диссоциланиши сабабли, қуйидаги жараён содир бўлади:



ҳосил бўлган Br^\bullet радикали H_2 билан боғланади

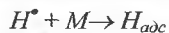


ҳосил бўлган H^\bullet радикали Br_2 га таъсир этади.



Шу тарика, кетма-кет реакциялар давом этади. Одатла бу каби занжирнинг ўсиш реакциялари учун энергия кўп сарф бўлмайди.

Эркин радикаллар ёки атомларнинг сўниши, реакциянинг тўхташи, учинчи босқич – занжирнинг узилишига олиб келади. Узилиш фаол марказларни идиш деворига адсорбиланиши (урилиши) ва натижада, нейтрал молекулаларнинг ҳосил бўлишига боғлиқ бўлади:



бунда M – идиш девори юзаси.

Бу каби занжирнинг узилиши биринчи тартибли реакциялар қаторига ва бундай узилиш чизиқсимон узилиш турига киради. Айни реакция тезлиги қуйидагича ифодаланади:

$$V_y = k_y M [Br^{\bullet}] \quad (VII.57)$$

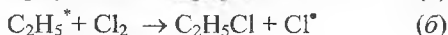
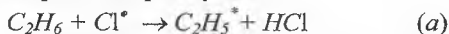
Баъзи шароитларда эркин радикалларнинг бирор нейтрал молекула билан тўқнашиши ҳам занжирнинг узилишига олиб келади, масалан,



Ушбу занжирнинг узилиш тезлиги қуйидагича ёзилади:

$$V_y = k_y [HBr] [Br^{\bullet}]^2 \quad (VII.58)$$

Занжир реакциялар тармоқланмаган ва тармоқланган реакцияларга бўлинади. Юқорида қайд этилгани каби, тармоқланмаган занжир реакциялар занжирнинг ҳосил бўлиши, ўсиши ва занжирнинг узилиши босқичларидан иборат бўлади. Бу турдаги реакцияларни тавсифлашда занжир бўғини ва занжирнинг узунлиги тушунчаларидан фойдаланамиз. Занжир бўғини, асосан, реакциянинг бошланишига сабабчи бўлган ва реакция давомида иштирок этувчи фаол марказлардан ҳосил бўлиб, реакция давомида иштирок этган фаол марказни қайта тикланишига олиб келувчи кетма-кет содир бўладиган элементар реакциялар йиғиндисини ифода этади, масалан, $C_2H_6 + Cl_2 \rightarrow C_2H_5Cl + HCl$ реакциясида занжир бўғини қуйидаги (а) ва (б) элементар реакциялардан иборат бўлади:



Ҳосил бўлаётган занжирнинг ўртача узунлиги занжирнинг ҳосил бўлишида пайдо бўлган ҳар бир фаол марказга тўғри келади-ган тўлиқ занжир бўғини билан ўлчанади.

Агарда α билан занжирнинг ўртача узунлигини, β билан ҳар бир занжир бўлагидан занжирнинг узилиш эҳтимоллигини ва $\alpha=1-\beta$ билан занжирни давом этиш эҳтимоллигини белгиласак,

$$V = \frac{\alpha}{\beta} = \frac{1-\beta}{\beta} = \frac{V_d}{V_y} \quad (\text{VII.59})$$

бўлади, бунда V_d ва V_y лар – занжирни давом этиш ва узилиш тезликлари. Тармоқданмаган занжирли реакцияларнинг узлуксиз равишда давом этиши учун, занжирнинг ҳосил бўлиш тезлиги билан занжирнинг узилиш тезликлари тенг бўлиши керак. Айти турдаги реакциянинг тезлиги

$$V = n_0 v = \frac{V_d}{\beta} \quad (\text{VII.60})$$

тенглиги орқали ифодаланлади. Бунда: n_0 – бир секундда ҳосил бўладиган занжирлар сони, v – занжирнинг узунлиги (бўғинлар сони). (VII.60) тенглиги қарор топиши учун реакцияни бошланганлигига маълум вақт ўтган бўлиши керак, чунки занжирнинг ўсиши учун маълум миқдорда вақт талаб қилинади.

Тармоқданмаган занжирли реакциянинг фаол марказлар ҳосил бўлиш миқдорини (n) вақтга боғлиқлик дифференциал тенгламаси куйидаги кўринишга эга:

$$\frac{dn}{dt} = n_0 - gn \quad (\text{VII.61})$$

бунда g – узилиш реакциясининг солиштирма тезлиги.

Реакциянинг бошланғич ҳолати учун $n=0$, $t=0$ деб ҳамда n_0 ва g ларни айти шароитда ўзгармас катталиклар деб (VII.61) ни интегралласак,

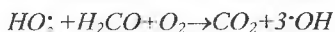
$$n = \frac{n_0}{g} (1 - e^{-gt}) \quad (\text{VII.62})$$

Агарда реакция тезлиги V ва фаол марказлар ҳосил бўлиш сони n ўртасида $V = I n$ тенглиги мавжудлигини ҳисобга олсак, реакция тезлигининг вақтга боғлиқлик тенгламаси куйидаги кўринишга эга бўлади:

$$V = \frac{l \cdot n_0}{g} (1 - e^{-g}) \quad (\text{VII.63})$$

бунда l – реакция маҳсулотини ҳосил бўлишида занжирни ўсишга олиб келувчи реакциянинг солиштирма тезлиги.

Занжирли реакцияларнинг яна ҳам мураккаброк тури, бу тармоқланган занжирли реакциялардир. Бундай реакцияларга бир вақтда икки ёки ундан ортиқ фаол марказларнинг ҳосил бўлиши билан борадиган реакциялар киради. Бу каби реакцияларда фаол марказларнинг ҳосил бўлиши ва шу билан бирга, реакция тезлигининг ошиши шиддатли равишда содир бўлиб, дастлабки моддалар микдорини етарлича камайиш вақтигача тезлик ошиб бориб, сўнгра камаяди. Бу турдаги реакцияларга оксидланиш (ёниш ёки портлаш) билан борадиган реакциялар киради. Масалан, юқори ҳароратда метаннинг оксидланиши натижасида ҳосил бўладиган HO_2 радикали реакциянинг оралик маҳсулоти – формальдегид билан таъсирлашиб, учта $\cdot OH$ радикалини ҳосил қилади:



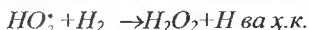
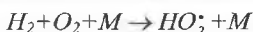
Ҳар бир ҳосил бўлган фаол марказ орқали реакция давом этиши натижасида тармоқланган реакция содир бўлади.

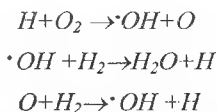
Тармоқланиш реакциялари атом ёки радикалларнинг ҳосил бўлиши билан борадиган кўзғалган молекулалар реакцияларида ҳам содир бўлади, масалан, фторлаш реакциясини олайлик:



Бу вақтда шундай катта микдорда энергия ажраладики, бу энергия $R-F$ боғи энергиясидан катта бўлади, натижада, R^*F молекуласи мономолекуляр механизм бўйича R^* радикали ва F атомига ажралиб, реакция тармоқларини ҳосил бўлишига олиб келади.

Баъзи реакциялар, масалан, водородни оксидланиш реакциясида (юқори босимда ва юқори ҳароратда) сийрак тармоқланган занжир реакцияси содир бўлади. Бундай реакция босқичларини қуйидагича тавсифлаш мумкин:





Реакцияда иштирок этаётган M ортикча энергияни ютувчи кўшимча заррачадир, баъзан унинг ўрнини идиш девори эгаллаши ҳам мумкин. Айни реакциялар қаторидаги $H+O_2 \rightarrow \cdot OH+O$ реакцияси $H_2+O_2+M \rightarrow HO_2^{\cdot}+M$ реакциясига қараганда секинроқ боргани сабабли, занжирда тармоқланиш содир бўлади. (VII.61) тенгламадаги каби тармоқланган занжирли реакциялар тезлигини қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$\frac{dn}{dt} = n_0 - gn + fn = n_0 - (g - f)n \quad (\text{VII.64})$$

бунда: gn — фаол марказларнинг сўниш тезлиги, fn — тармоқланиш натижасида фаол марказларнинг ҳосил бўлиш тезлиги.

Ҳисоблашни соддалаштириш мақсадида реакциянинг бошланғич шароитида $t=0$ да $n=0$ бўлишини ҳисобга олган ҳолда, g ва f ларни ўзгармас катталиклар деб ҳисоблаб ҳамда дастлабки моддалар миқдорининг ўзгаришини инobatта олмаган ҳолда (VII.64) ни интегралласак, қуйидаги келиб чиқади:

$$n = \frac{n_0}{f - g} (e^{(f-g)t} - 1) \quad (\text{VII.65})$$

(VII.65) даги t вақт оралиғида фаол марказлар сонининг ошиши орқали ифодаланган реакция тезлиги қуйидагича ифодаланади:

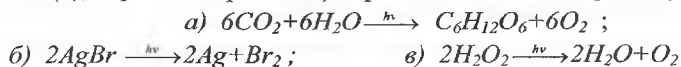
$$V = \frac{f \cdot n_0}{f - g} (e^{(f-g)t} - 1) \quad (\text{VII.66})$$

бунда t — занжир узайишининг солиштирма тезлиги.

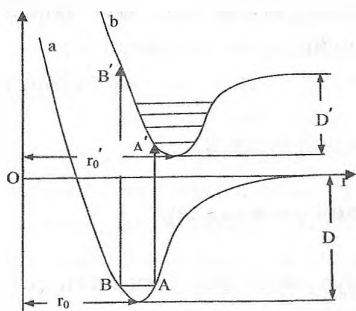
VII.7. Фотокимёвий реакциялар

Фотокимёвий реакциялар деб, нур таъсирида борадиган реакцияларга айтилади. Бундай реакциялар газ, суюқ ва каттиқ фаза-ларда содир бўлиши мумкин. Фотокимёвий реакцияларга куёш нури таъсирида содир бўладиган ўсимликлардаги фотосинтез реакцияларини, люминесценция ходисасини ва турли бўёқларнинг ран-

гини нур таъсирида ўзгаришини мисол қилиб кўрсатишимиз мумкин. Бундай реакциялар тўлқин узунлиги 170 дан 750 нм гача бўлган кўзга кўринувчи ва ультрабинафша нурлари таъсирида содир бўлади. Мисол сифатида, фотосинтез реакциясини (а), фотографиядаги кумушни галогенли бирикмаларининг нур таъсирида парчаланishi (б), пероксидларнинг (в) парчаланishi келтириш мумкин:



Реагентлар томонидан нурнинг ютилиши натижасидагина фотохимёвий реакция содир бўлиб, бунда ютилган энергия кванти модда молекуласининг энергиясини оширади ва молекула кўзгалган ҳолга ўтади. VII.8-расмда асосий (а) ва кўзгалган (б) ҳолдаги молекулалар атом ядролари ўртасидаги масофанинг (г) потенциал энергияга боғлиқлик эгриси берилган. Одатда, электрон поғоналарнинг кўзгалиши жуда тез содир бўладики, ядро ўз ҳолатини ўзгартиришга улгурмайди. Натижада, асосий ҳолатдаги потенциал энергия А нуқтадан кўзгалган ҳолдаги потенциал энергия эгрисининг А' нуқтасига кўчади, худди шу каби В нуқтаси В' нуқтага кўчади. Энергия ҳолатининг бундай ўзгариши молекулани кўзгалган ҳолатга ўтишига олиб келади. Натижада молекуланинг мустақамлиги сусаяди ва диссоциланиш энергиясининг камайишига олиб келади.



VII.8-расм. Асосий (а) ва кўзгалган (б) ҳолдаги молекулалар атом ядролари ўртасидаги масофанинг потенциал энергияга боғлиқлиги.

Молекуланинг энергияси В нуқтадагига караганда юқорирок бўлган В' нуқтасига кўчганлиги сабабли молекуланинг энергияси унинг диссоциланиши учун етарли бўлади. Баъзи ҳолларда тарқалаётган энергия кванти потенциал энергиядан кам бўлса, молекула томонидан ютилган энергия флуоресценция ёки фотолюминесценция ҳодисаларига сарф бўлиб, молекула ўзининг асосий энергетик ҳолатига

қайтиши мумкин, натижада, кимёвий ўзгаришлар содир бўлмайди.

Нур таъсирида содир бўладиган фотокимёвий реакциялар қонуниятларидан бири Буге (1729) ва Ламберт (1760) томонидан яратилган бўлиб, уни Буге-Ламберт қонуни деб аталади. Бу қонун муҳитнинг нур ютиш қобилятини энергия оқимидан боғлиқ эмаслигини кўрсатади:

$$-\frac{1}{I} \frac{dI}{dx} = L \quad (\text{VII.67})$$

бунда: I – муҳит қатламга тушаётган нур оқимининг жадаллиги ($E \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, бунда E – тизимдан ташқари Эйнштейн бирлиги); dx – бир жинсли нур ютувчи муҳитнинг чексиз юпқа қатлами; L – муҳитнинг ютувчанлиги.

1852 йилда Бер томонидан муҳитнинг ютувчанлиги L билан шу қатламдаги тушаётган нурни ютаётган молекулалар миқдори (n) ўртасидаги ўзаро боғлиқлик аниқланди:

$$L = kn \quad (\text{VII.68})$$

бунда k – ютилишнинг молекуляр коэффициентини. Агарда (VII.67) ва (VII.68) лардан

$$-\frac{1}{I} \frac{dI}{dx} = kn \quad (\text{VII.69})$$

эканлигини ҳисобга олган ҳолда, (VII.69) даги I ни I дан I_x гача ва x ни 0 дан нур ютувчи қатламни умумий қалинлиги l гача интеграллаб, бир қатор ўзгартиришлар киритсак,

$$I_x = I_0 e^{-knl} \quad (\text{VII.70})$$

ҳосил бўлади, бунда: I_0 – тушаётган нурнинг бошланғич жадаллиги, I_x – l қалинликдаги қатламдан ўтган нур оқимининг жадаллиги. (VII.70) тенглама Буге-Ламберт-Бернинг бирлашган тенгламаси дейилади. Агарда шу тенгламага k нинг ўртача моляр ютилиш коэффициентини қўйсақ, яъни $kn = \varepsilon C$ тенглигидан фойдалансак, Буге-Ламберт-Бер тенгламаси қуйидаги кўринишда ёзилади:

$$I_x = I_0 e^{-\varepsilon Cl} \quad (\text{VII.71})$$

бунда: C – нурланаётган модда концентрацияси. Одатда, I_x/I_0 нисбати муҳитнинг ўтказувчанлиги деб, $-\lg(I_x/I_0)$ эса, муҳитнинг ютувчанлиги ёки оптик зичлик (D) деб аталади. (VII.70) ва (VII.71) тенгламаларни, асосан, идеал эритмалар учун қўллаш мумкин.

Фотохимёвий реакцияларнинг биринчи қонуни Гротгус ва Дреперлар томонидан очилган бўлиб, у қуйидагича таърифланади: фақат муҳит томонидан ютилган нур ундаги содир бўладиган кимёвий ўзгаришларга сабаб бўлади.

Эйнштейн ва Штерн томонидан асослаб берилган фотохимёнинг иккинчи қонуни эквивалентлик қонуни, деб аталади ва у қуйидагича таърифланади: бирламчи таъсирланишдаги ютилган нур кванти бир дона молекуланинг ўзгаришига олиб келади.

Фотохимёвий жараёнларни тавсифлашда бирламчи (φ_1), иккиламчи (φ_2) ва улардан боғлиқ бўлган умумий квант унуми (Φ) тушунчасидан фойдаланилади. Булар ўртасидаги боғлиқлик қуйидагича ифодаланади:

$$\Phi = \varphi_1 \cdot \varphi_2 \quad (\text{VII.72})$$

Бирламчи квант унуми φ_1 бирламчи таъсирланиш натижасида қўзғалган молекулалар сонининг ютилган квант сонига нисбати орқали ўлчанади. Одатда, φ_1 нинг қиймати бирга тенг ёки ундан кичик бўлиши мумкин. Иккиламчи квант унуми φ_2 жараён давомида ҳосил бўлган молекулалар сони бирламчи таъсирланиш натижасида сарф бўлган молекулалар сонига бўлган нисбати билан ўлчаниб, содир бўлаётган иккиламчи реакциялар меъёрини кўрсатади.

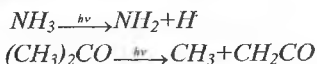
Эйнштейн-Штаркнинг эквивалентлик қонунига кўра, бир моль модда томонидан ютилган энергия қуйидагича ифодаланади:

$$E_m = N_A h \nu = N_A \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{VII.73})$$

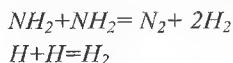
бунда: N_A – Авагадро сони ($6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹), h – Планк доимийси ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Ж·с), c – ёруғлик тезлиги ($3 \cdot 10^8$ м·с⁻¹), ν – частота (с⁻¹), ω – тўлқин сони (м⁻¹), λ – нурланиш тўлқин узунлиги (м). Эйнштейн бўйича, $E_m = 1$ деб қабул қилинган. Лекин турли физик-кимёвий жараёнлар туфайли тушаётган нурнинг бир қисми кимёвий реакцияларга сарф бўлмай, балки иссиқлик энергияси сифатида тарқалиши мумкинлиги сабабли, E_m бирдан кичик бўлиши ҳам мумкин.

Фотохимёвий реакциялар содир бўлиш турлари бўйича бир неча синфларга бўлинади. Шулардан бири фотопарчаланиш ёки фотодиссоциланиш реакцияларидир. Бундай реакцияларга боби-

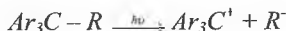
мизнинг бошида келтирилган $AgBr$ ва H_2O_2 ларнинг нур таъсирида парчаланиши реакцияларини мисол қилиб олишимиз мумкин. Булардан ташқари, молекулаларнинг парчаланиши натижасида эркин радикаллар ҳам ҳосил бўлиши мумкин, масалан:



Бу каби диссоциланиш реакцияси реакциянинг биринчи босқичидир. Реакциянинг иккинчи босқичи нур таъсир этмай “қоронғида” содир бўладиган қисмини ташкил этади:



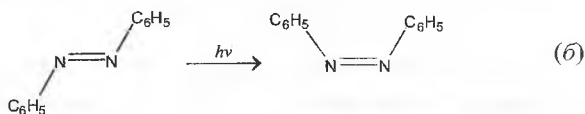
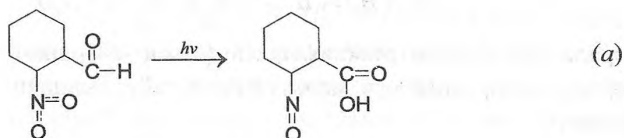
Фотодиссоциланиш реакциялари натижасида фотоионланиш ҳам содир бўлади:



Баъзи реакцияларда радикаланиш ва ионланиш жараёни бир вақтда содир бўлиши мумкин. Бундай реакцияларни схематик равишда қуйидагича ифодаласа бўлади:



Фотохимёвий реакцияларнинг яна бир тури фото қайта гуруҳланиш реакциялари бўлиб, бу реакцияларга қуйидаги *o*-нитробензальдегидни *o*-нитробензой кислотасига таутомерланиш (а) ва азобензолни *транс*-қўринишдан *цис*-қўринишга изомерланиши (б) реакциялари мисолида кўришимиз мумкин:



Нур таъсирида баъзи моддаларни кислород иштирокида оксидланиши, бир хил молекулаларни ўзаро бирикиб димерлар

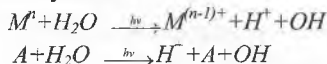
хосил қилиши, бўёқларни фотогидролизланиш реакциялари фото- бириктиш реакциялари ёки фотосинтез деб айтилади. Схематик ра- вишда бу реакцияларни қуйидагича ифодалаш мумкин:



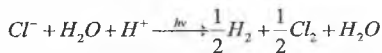
Буларга мисол қилиб кислород иштирокида толуолдан нур таъ- сирида периксларнинг, бензой кислотасининг хосил бўлиши каби реакцияларни кўрсатиш мумкин.

Фотокимёвий реакциялар давомида электронларнинг кўчиши натижасида фотооксидланиш ва фотоқайтарилиш реакциялари со- дир бўлади. Фотооксидланиш реакцияларида органик ёки ноорганик моддалар молекулалари ва ионлари иштирок этадилар. Масалан, фотосинтез реакциясида сув бирламчи фотооксидланишга учрайди ва қоронғида содир бўладиган иккиламчи реакция CO газини угле- водородларгача қайтарилиш реакциясига сабабчи бўлади.

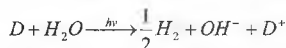
Фотооксидланиш реакцияларига қуйидаги схема бўйича гид- ратланган комплексларнинг парчаланиши ва сувни эритмаларда оксидланишини келтириш мумкин:



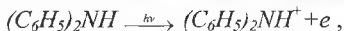
бунда A – электронлар акцептори. Сувдан ташқари фотооксидланиш реакцияларида Cl^- , OH^- , SO_3^{2-} , Fe^{2+} ва бошқа ионлар ҳам иштирок этиши мумкин, масалан,



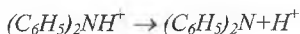
Юқорида келтирилган реакциялардан фарқли равишда электроно- донорлар иштирокида сув молекуласини қайтарилишини кузатиш мумкин:



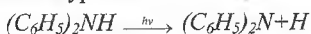
Биргина фотокимёвий реакцияда оксидланиш ҳамда қайга- рилиш содир бўлиши мумкин, масалан, дифениламинга нур таъси- рини олайлик:



яъни реакция натижасида электрон ажралиб чиқиб, ортиқча зарядли беқарор молекула ва ундан протон ажралиб чиқиб, нейтрал молекула ҳосил бўлади:

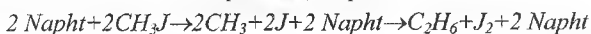
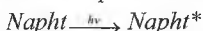


Юқоридаги реакцияларни умумлашган ҳолда ёзилса, нейтрал водород атоми ҳосил бўлганини кўрамир:

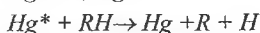
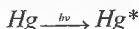


Бу реакция фотокайтарилиш реакциясига киради.

Баъзи моддаларнинг фотохимёвий реакцияга киришиши учун берилаётган нур микдори етарли даражада бўлсада, реакция содир бўлмайди. Шу каби реакцияни амалга ошириш учун берилаётган нур таъсирида фаол марказлар ҳосил қила оладиган қўшимча моддалардан фойдаланилади. Бу каби реакциялар фотосенсибилланиш реакциялари деб аталади. Фотосенсибилланиш реакцияларига мисол сифатида метил йодидни бензолли эритмада нафталин иштирокидаги диссоциланиш реакциясини келтириш мумкин:



Фаол марказ ҳосил қилувчи сифатида металллар ёки бирор инерт жисм иштирок этиши мумкин. Масалан, симоб иштирокида углеводородларнинг оксидланишини келтириш мумкин:



Юқорида кўриб ўтилган фотохимёвий реакцияларнинг деярли барчаси фотосенсибилланиш реакцияларида содир бўлиши мумкин.

Фотохимёвий реакцияларга ҳароратнинг таъсири турли реакцияларда ўзига хос бўлиб, бир хил қонуниятга бўйсунмайди. Бунинг асосий сабаби фотохимёвий реакция тезлиги ютилаётган квант микдоридан боғлиқ бўлиб, ҳароратнинг таъсири аҳамиятга эга бўлмайди. Баъзи реакцияларда ҳароратнинг ошиши қайтар реакция тезлигини ошириб, фотохимёвий реакция унумининг пасайишига олиб келади.

**“Кимёвий кинетика” бобини ўзлаштирилганлик
даражасини текшириш учун саволлар**

1. Реакциянинг тартиби деб қандай катталикларга айтилади ва у қандай қийматларга эга бўлади?
2. Реакциянинг молекулярлиги ва улар қандай турдаги реакциялар учун қўлланилади?
3. Реакция молекулярлиги қандай қийматларга эга бўлади?
4. Реакция тартибини аниқлашнинг қандай интеграл усуллари бор?
5. Реакция тартибини аниқлашнинг дифференциал усуллари қандай усуллар?
6. $\lg K$ нинг T^{-1} га боғлиқлик чизмаси қандай кўринишга эга?
7. Тезлик доимийсининг ўлчами қандай ва у қандай катталикларга боғлиқ?
8. Биринчи тартибли реакциянинг тезлик доимийси тенгласини ёзинг.
9. Биринчи ва иккинчи тартибли реакциялар ўлчамларини кўрсатинг.
10. Кимёвий реакциянинг тезлик доимийсига қуйидаги омилларнинг қайсилари таъсир этади: реакциянинг табиати, моддалар концентрацияси, катализатор иштироки, эритманинг табиати, босим ва ҳарорат.
11. Ҳарорат 235 дан $305K$ гача кўтарилса, реакция тезлиги икки марта ортадиган реакциянинг фаолланиш энергиясини ҳисобланг.
12. Реакция тезлиги логарифмининг тескари ҳарорат билан боғлиқлик графиги қандай кўринишга эга бўлади?
13. Реакциянинг тажрибавий фаолланиш энергияси нима?
14. Агар $293K$ да реакция 2 соат давом этса, шу реакция 15 минутда тугаши учун, Вант-Гофф қондасига кўра, ҳарорат нечага тенг бўлиши керак? Реакциянинг ҳарорат коэффиенти 3 га тенг.
15. Биринчи реакциянинг фаолланиш энергияси иккинчи реакцияникидан катта. T_1 ҳароратда бу реакцияларнинг тезлик дои-

мийлари тенг. Агар $T_2 > T_1$ бўлса, T_2 ҳароратда реакцияларнинг тезлик доимийлари нисбати қандай бўлади?

16. Фаолланиш энергиясини ҳисоблаш учун қандай тажрибавий қийматлар керак?

17. Занжир реакциялар ва уларнинг турлари.

18. Занжир реакцияларнинг тезлиги ва тезлик тенгламаси.

19. Тармоқланган занжир реакцияларда фаол марказнинг ҳосил бўлиш миқдори нимага боғлиқ?

20. Тармоқланган занжир реакциялари.

21. Фотохимёвий реакцияларнинг турларини кўрсатинг.

22. Фотохимёвий реакцияларда муҳит қатламига тушаётган нур жадаллигининг реакция унумига боғлиқлиги.

23. Фотохимёвий реакцияларнинг синфлари.

24. Фото қайта гуруҳланиш реакциялари.

25. Фотосенсибилланиш реакциялари.

26. Параллель ва консекүтив реакциялар.

27. Фаоллашган комплекслар назарияси.

28. Фаол тўқнашувлар назарияси.

29. Ўтар ҳолат назарияси.

30. Реакцияларнинг абсолют тезликлари назарияси.

31. Реакцияларнинг псевдомолекулярлиги ва псевдотартиби тушунчалари.

32. Кимёвий реакцияларнинг кинетик тенгламалари.

33. Реакция механизмини ифодаловчи кинетик эгритлар.

34. Гетероген системалардаги реакциялар кинетикасининг ўзига ҳос томонлари қандай?

35. Кимёвий реакциянинг лимитловчи босқичи тушунчаси.

36. Гетероген жараёнларнинг диффузион механизми.

37. Кинетик соҳада борувчи реакциялар.

VIII. БОБ. КАТАЛИЗ

VIII. 1. Катализ тўғрисида умумий тушунчалар

“Катализ” атамаси фанга 1836 йилда Берцелиус томонидан киритилган. Турли моддалар таъсирида реакция тезлигини оширишни катализ деб аташди. Каталитик реакциялар табиатда жуда кенг тарқалган бўлиб, кимёвий технологияда ва ҳаётда катта аҳамиятга эга. Бунинг исботи сифатида тирик организмларда борувчи барча биокимёвий жараёнларнинг тезлиги алоҳида биологик катализаторлар – ферментлар билан бошқарилишини мисол қилишимиз мумкин. Кўп кимёвий ишлаб чиқаришларда ҳам каталитик жараёнлардан фойдаланилади. Аввал оддий деб ҳисобланган кўпгина реакциялар аслида таъсирлашаётган моддаларнинг таркибида бўлган катализаторларнинг кам миқдори билан тезлаштирилади. Кўп ҳолларда кимёвий реакциялар реакция аралашманинг таркибида жуда кам миқдорда бўлган сув билан тезлаштирилиши аниқланган. Айрим ҳолларда реакция олиб борилаётган идишнинг ўзи катализатор вазифасини бажариши мумкин. Каталитик жараёнлар қатор ўзига хос хусусиятларга эга. Улардан бири катализатор миқдори билан субстрат орасида стехиометрик нисбатларнинг мавжуд эмаслиги. Жараён давомида катализатор сарфланмайди ва кимёвий жиҳатдан ўзгармайди. Лекин амалда турли ёнаки жараёнларнинг бориши туфайли катализатор, албатта, сарфланади.

Катализатор қатор реакцияларнинг мувозанат константасига таъсир қилмаслигини термодинамик нуқтаи назардан кўрсатиш мумкин. Катализатор янги реакцияларни келтириб чиқармайди, у фақат термодинамик жиҳатдан руҳсат этилган реакцияларнинг тезлигини оширади ва системанинг мувозанат ҳолатига етиш учун талаб қилинган вақтни камайтиради. Катализатор иштирокида реакциянинг тезлик константаси ортади, мувозанат константаси эса, ўзгармайди. Демак катализатор тўғри ва тескари реакцияларни бир хил тезлаштиради.

Катализаторларнинг яна бир ўзига хослиги уларнинг танловчанлиги билан боғлиқ. Универсал катализаторлар мавжуд эмас,

хар бир реакция учун ўзининг махсус катализатори талаб қилинади. Катализ тўғрисидаги таълимотнинг асосчиларидан бири Оствальд айтганидек, катализатор таъсирлашаётган моддаларга худди калит қулфга тушгандек мос келиши керак. Ҳозирги вақтгача у ёки бу жараёнда қандай моддани самарали катализатор сифатида ишлатиш мумкинлигини аввалдан айтиш мумкин эмас. Бу масала ҳозир ҳам эмпирик равишда ечилади ва маълум бир реакция учун оптимал бўлган катализаторни танлаш кўп вақтни талаб қилади. Масалан, аммиакни синтези учун катализатор қидирилганда 20 мингдан кўпроқ моддалар синаб кўрилган ва катализатор сифатида танланган темир энг самарали эканлигини ҳозир ҳам таъкидлаб бўлмайди. Аксинча, техникада қўлланилаётган катализаторлар мукамалликдан жуда узоқдир. Синтетик катализаторлар билан ферментларнинг каталитик хоссаларини солиштиришнинг ўзигина шундай хулосага олиб келади, чунки ферментларнинг хоссалари табиатнинг узоқ вақт эволюцияси жараёнида мукаммалашгани учун, уларнинг каталитик фаоллиги минерал катализаторларнинг фаоллигидан ўн минг мартагача ортиқдир.

Сунъий тайёрланган катализаторларнинг фаоллиги етарли даражада бўлмаганлиги сабабли, кўп реакцияларни юкори ҳароратларда олиб боришга тўғри келади, бу эса технологик жараёнларни қийинлаштиради ва ишлаб чиқариш харажатларини оширади. Термодинамик ҳисобларнинг кўрсатишича, элементлардан аммиакни синтез қилиш хона ҳароратида бориши мумкин. Аммо ушбу реакцияни қуйи ҳароратларда етарли даражада тезлаштирувчи катализатор ҳозиргача топилмаган. Шу сабабли аммиак 500°C ҳароратда синтез қилинади, лекин ушбу ҳароратда аммиакнинг кўп қисми парчаланаяди ҳам. Аммиакнинг унумини ошириш учун жараёни юзлаб атмосфера босимларда олиб боришга тўғри келади. Шунинг учун катализ назариясининг асосий вазифаларидан бири моддаларнинг каталитик хоссаларини олдиндан айтиб берувчи ва маълум бир реакция учун оптимал бўлган катализаторни танлаш усулларини ишлаб чиқишдан иборатдир. Каталитик реакцияларнинг турлитуманлиги катализнинг умумий назариясини ишлаб чиқишни

кийинлаштиради. Каталитик реакцияларнинг кўпгина ўзига хослик томонлари катализаторларнинг таъсирлашаётган моддалар билан қандай аралашма ҳосил қилишига боғлиқ.

Гомоген каталитик реакциялар газ фазасида ва эритмаларда бориши мумкин. Бундай реакцияларнинг ўзига хослиги жараён тезлигининг катализатор концентрациясига пропорционалликдадир. Демак катализатор реакцияда бевосита ишгирок этади, деб тахмин қилиш мумкин. Лекин бошқа томондан, реакция тугагандан сўнг катализатор кимёвий ўзгармайди. Ушбу далилларнинг иккаласи ҳам ўтар бирикмалар назарияси орқали осон тушунтирилиши мумкин. Ушбу назарияга кўра, катализатор таъсирлашаётган моддаларнинг бири билан бекарор оралик бирикма ҳосил қилади, у эса бошқа реагентлар билан таъсирлашади, бунда катализатор ўзгармаган ҳолда ажралиб чиқади. Оралик бирикмалар назарияси асосий тажрибавий далилларни тушунтиради, яъни катализаторнинг танлаб таъсир қилишини ҳамда реакция тезлигининг катализатор концентрациясига пропорционаллигини тасдиқлайди. Ушбу назария катализаторнинг таъсирлашаётган модда билан ҳосил қилаётган оралик бирикмани тажрибада бевосита аниқлаш мумкинлиги билан ҳам тасдиқланади.

Аммо гомоген катализ механизми доимо оралик бирикмалар ҳосил бўлиши билан боғланмаган. Масалан, занжир реакцияларда катализаторнинг роли занжирнинг ўсиш жараёнига таъсир қилиш билан боғлиқ. Катализатор занжир ривожланишининг янги йўналишларини ва тармоқланишларини ҳосил қилиши мумкин, бунда занжирнинг узунлиги ортади, бу эса жараённинг тезлашишига олиб келади.

Эритмалардаги барча гомоген каталитик реакцияларни кислота-асосли ва оксидланиш-қайтарилиш жараёнларига ажратиш мумкин. Кислота-асосли катализга электрон жуфтларнинг узил-шилсиз (гетеролитик) боровчи жараёнлар киритилади. Эфирларнинг совунланиши, этерификация, полисахаридларнинг гидролизи, изомерланиш, галлоидлаш, конденсацияланиш реакциялари

бунга мисол бўлади. Бундай реакцияларда H_3O^+ ва OH ионлари катализатор вазифасини бажаради.

Оксидланиш-кайтирилиш катализига электрон жуфтларнинг узилиши ва электронларнинг бир молекуладан бошқасига ўтиши (гомолитик) кузатиладиган жараёнлар киритилади. Бундай реакциялар эритмаларда кўпинча турли ионлар билан тезлаштирилади. Ионларнинг каталитик таъсири уларнинг структурасига боғлиқ. Ионнинг таркиби қанчалик мураккаб бўлса, бир хил шароитларда унинг каталитик таъсири шунчалик юкори бўлади. Мураккаб заррачаларда эркинлик даражалари сонни катта бўлганлиги сабабли, улар реакциянинг элементар акти давомида ажралаётган энергияни ўзига йиғиб олиши мумкин. Ушбу энергия кейинчалик таъсирлашаётган моддаларни фаоллаштириш учун ишлатилади. Бундай жараённи катализатор ёрдамида энергияни “рекуперация”лаш дейилади ва у ферментатив катализга тегишлидир. Ўзининг кимёвий тузилиши бўйича ферментлар (энзимлар), оксиллар ёки оксилларнинг кичик молекулали бирикмалар билан комплексларидир. Кўп ферментларда оксиллар ташувчи вазифасини бажаради, улар билан боғланган простетик гуруҳ эса каталитик фаолликка эга бўлади.

Ферментларнинг таъсир механизми фермент-субстрат оралик бирикманинг ҳосил бўлиши билан боғлиқ бўлиб, кейинчалик у маҳсулотга айланади, фермент эса ўзгармас кўринишда қолади. Ферментларда оксилдан иборат ташувчининг мавжудлиги ферментатив катализнинг қатор ўзига хосликларини келтириб чиқаради. Улардан энг аҳамиятлиси ферментларнинг каталитик таъсири ҳароратнинг ва муҳит кислоталигидининг кичик оралигидагина намоён бўлишидадир. Ферментларнинг энг юкори фаоллиги $40-50^{\circ}C$ ҳароратлар оралигида ётади. $40^{\circ}C$ дан паст ҳароратларда ферментларнинг фаоллиги кескин камаяди, $0^{\circ}C$ га яқин ҳароратларда ферментатив жараёнлар деярли тўхтайдди. Ферментлар фаоллигининг худди шундай кескин камайиши $50^{\circ}C$ дан юкори ҳароратларда ҳам кузатилади, бунинг сабаби ҳарорат оптимал шароитлардан четлашганда оксилдан иборат ташувчи структурасининг ўзгаришидир.

Хар бир фермент эритма рНнинг маълум оралиғида юкори фаолликни намоён қилади. Ферментларнинг фаоллиги реакцион аралашмада бегона қўшимчаларнинг мавжудлигидан ҳам боғлиқ бўлади.

Катализ жараёни табиатда, яъни биокимёвий реакцияларда, технологик жараёнларда ва кимёвий изланишларда ниҳоятда катта аҳамиятга эга. Масалан, оксиллар синтези, биологик тизимлардаги модда алмашуви, нефтни ва нефть маҳсулотларини қайта ишлаш, аммиак олиш ва уни оксидлаш, сульфат кислотасини олиш, метанол олиш ва бошқалар. Бу каби реакциялар тезликларини оширувчи моддалар катализаторлар деб аталади. Катализатор таъсирида бораётган реакцияда иштирок этаётган моддалар катализатор билан оралиқ маҳсулотлар ҳосил қилади, сўнгра реакция маҳсулоти ҳосил бўлиб, катализатор қайта ажралиб чиқади. Катализатор иштирокида ҳосил бўлган оралиқ моддалар етарли даражада тургун моддалар бўлиб, уларни алоҳида ажратиш олиш мумкин. Аммо бу кўп ҳолларда реакцияни қандай фазада содир бўлиши билан боғлиқ.

Схематик равишда қуйидаги реакция содир бўлаётган бўлсин:

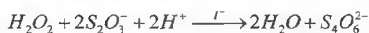


Шу реакция катализатор иштирокида қуйидагича амалга ошади:

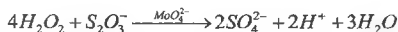


бунда K – катализатор. (б) ва (в) реакцияларнинг тезлиги (а) реакциясининг тезлигидан катта бўлади. Бу фарқ, асосан, иштирок этаётган катализаторнинг фаоллигига боғлиқ.

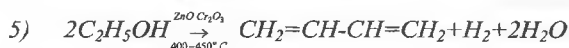
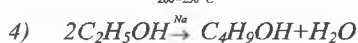
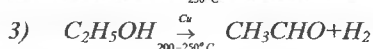
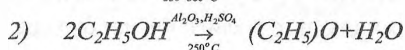
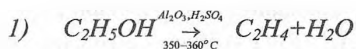
Катализаторларда танловчанлик (селективлик) мавжуд бўлиб, бирор реакцияни тезлатган катализатор бошқа реакцияга таъсир этмаслиги мумкин ёки тезлиги паст бўлади. Агарда бирор реакциянинг тезлигига бир неча катализатор таъсир эта олса, бу таъсирланиш турли усулда бўлиши мумкин. Масалан, тиосульфатнинг йод иони иштирокида водород пероксид билан оксидланиш реакцияси тетраионат ҳосил бўлиши билан боради:



Агарда шу реакцияни йод иони ўрнига молибдат кислота иштирокида олиб борилса, сульфат ҳосил бўлади:

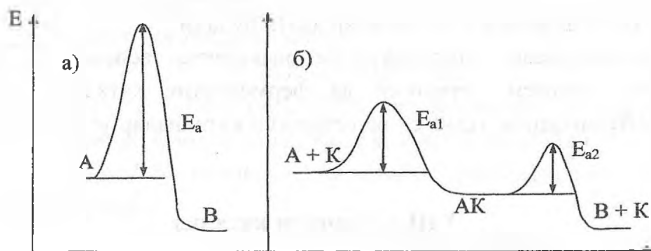


Реакция шароити ва катализатор турини ўзгартириш орқали этил спиртидан турли маҳсулотлар олиш мумкин:



Катализаторлар ёрдамида борадиган реакциялар тезликларининг ошиши, асосан, реакция учун олинган моддалар фаолланиш энергияларининг камайиши билан боғлиқ. Масалан, катализаторсиз содир бўладиган реакцияларда, ўртача қилиб олинганда, фаолланиш энергияси $125-190 \text{ кЖ/моль}$ ни ташкил этса, каталитик реакцияларда бу катталик $65-125 \text{ кЖ/моль}$ га тенг, ферментатив реакцияларда эса ундан ҳам кам, $34-50 \text{ кЖ/моль}$ ни ташкил этади.

Каталитик реакцияларда реакция содир бўлиши учун зарур бўлган фаолланиш энергиясини ифодаловчи энергия говининг ўзгариши VIII.1-расмда кўрсатилган.



Реакция координатаси

VIII.1-расм. Кимёвий реакциянинг энергетик диаграммаси:

а) катализатор иштирокисиз; б) катализатор иштирокида.

Расмдан кўришиб турибдики, катализаторсиз содир бўлаётган $A \rightarrow B$ реакциянинг фаоллашиш энсргияси E (а) катализатор иштирокида бораётган $A + K \rightarrow AK$ (K –катализатор) ва $AK \rightarrow B + K$ реакцияларининг фаолланиш энергиялари E_1 ва E_2 (б) ларнинг йиғиндисидан катта ($E > E_1 + E_2$) бўлганлиги сабабли, (а) реакцияга караганда (б) реакциянинг тезлиги юқори бўлади. Агарда катализатор иштирокидаги реакция учун $E_1 = E_2$ деб қаралса, $\frac{1}{2}E = E_1 = E_2$

эканлигини кўриш мумкин. (а) реакция учун реакциянинг тезлик доимийси

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

тенгламаси орқали ифодаланишини ҳисобга олсак

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

тенглиги ҳосил бўлади.

(а) ва (б) реакциялари содир бўлганда, энтропия ўзгариши катта бўлмаганлиги сабабли, $A \approx A_1$ деб қараб, (VIII.1) ва (VIII.2) лардан

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

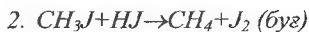
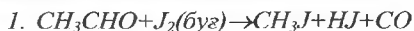
нисбатни олиш мумкин. (VIII.3) тенглама катализатор иштирокидаги реакция тезлиги қанчага ошаётганини кўрсатади. (VIII.3) дан кўришиб турибдики, катализатор иштирокидаги реакция босқичлари фаолланиш энергиялари йиғиндисидан катализатор иштирокисиз фаолланиш энергиясидан катта бўлган ҳолда ҳам, (б) реакциянинг тезлиги (а) реакциянинг тезлигидан катта бўлади.

Катализаторлар иштирокидаги реакциялар асосан уч турга бўлинади: гомоген, гетероген ва ферментатив катализлар. Биз кейинги бўлимларда гомоген ва гетероген катализлар устида тўхтаб ўтамыз.

VIII.2. Гомоген катализ

Реакцияда иштирок этаётган моддалар ва катализатор бир фазада бўлса, гомоген катализ деб аталади. Гомоген катализ ҳам VIII.1-расмда кўрсатилганидек, бир неча босқичларда бориб,

реакциянинг тезлиги фаолланиш энергиясининг ўзгаришига боғлиқ. Масалан, катализатор иштирокида ацетальдегид парчаланишининг ($CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$) фаолланиш энергияси 191 кЖ/моль га тенг, шу реакцияни йод буғи иштирокида олиб борилса, бу қиймат $136,0 \text{ кЖ/моль}$ га тенг бўлиб, реакция қуйдаги босқичларда содир бўлади:



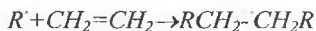
Гомоген катализининг асосий томонларидан бири шундан иборотки, реакция давомида карбоанион, карбокатион ва турли радикаллар кўринишидаги реакцияга киришиш қобилияти кучли бекарор оралик моддалар ҳосил бўлади. Бу каби фаол заррачалардан бири эркин радикаллар ва атомлардир. Эркин радикаллар ва атомлар жуфтлашмаган электрон тутган кўп атомли нейтрал заррачалардан иборат бўлиб, каталитик реакциялар давомида оралик заррачалар сифатида ҳосил бўлади, масалан:



Бу каби заррачаларнинг муҳим хусусиятларидан бири уларнинг кимёвий фаолликлари бўлиб, бу нисбий катталиқ заррачалар ўртасида ва радикаллар иштирокида содир бўлаётган реакциялар тезлик доимийларининг ўзаро нисбатлари орқали кимёвий фаоллик ўлчанади. Эркин радикалларнинг кимёвий фаоллиги бир қанча омилларга боғлиқ бўлиб, улардан бири реакцияда иштирок этаётган радикал турига боғлиқлиги, масалан:



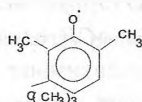
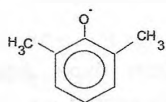
реакцияси учун C_2H_5 (этил), CCl_3 (трихлорметил) ва CH_3 (метил) радикалларининг фаоллиги газ фазада $400^\circ K$ да 1: 320: 720 нисбатида бўлади. Шу радикалларни этилен иштирокидаги қуйдаги реакцияси учун



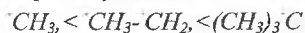
юқоридаги нисбат 1:2:2 эканлиги маълум бўлган. Демак, фаолликнинг ўзгариши реакция учун олинган моддага ҳам боғлиқ бўлади.

Эркин радикалларнинг фаоллигини ўзгаришига сабабчи омиллардан яна бири реакция марказ яқинида ҳажми катта ўринбо-

сарларнинг мавжудлигидир, масалан, 2,6-диметилфеноксилнинг тетрааллилгидроксидидан водород атомини тортиб олиш реакцияси тезлик доимийси суюк фазада $1,7 \cdot 10^3$ л/моль сек га тенг, 2,4,6-учучламчибутилфеноксил эса, шу реакцияда $1 \cdot 10^1$ л/моль-сек га тенг тезлик доимийси билан реакцияга киришади, яъни иккита учламчи бутил гуруҳи радикалнинг фаоллигини икки марта камайтиради:



Радикалларнинг фаоллигига эркин валентлик (жуфтлашмаган электронлар) намоён қилувчи атом билан боғланган ўринбосарлар мавжудлиги ҳам катта таъсир этади. Масалан, C-H боғидан водород атомини тортиб олиш бўйича алкил радикаллари куйидаги қатор қўринишида жойлаштириш мумкин:



Таъкидлангандек, жуфтлашмаган электроннинг винил гуруҳи ёки бензол ҳалқаси билан делокалланиши радикалнинг кимёвий фаоллиги пасайишига олиб келади.

Карбокатионлар ва катион-радикаллар фаол заррачаларнинг иккинчи турига киради. Бу каби заррачаларни углерод атомида мусбат заряд тутган карбокатион-ионлар ташкил этиб, уларнинг ҳосил бўлиши канчалик осон бўлса, турғунлиги шунчалик катта бўлади, аммо фаоллиги шунчалик кам бўлади. Карбокатионларнинг барқорорлиги куйидаги қонуниятга мос келади:

а) Таркибидаги водородни – CH₃ ёки бошқа гуруҳга алмаширилиши:

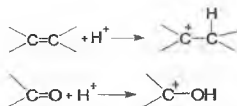


б) Таркибида тақсимланмаган электрон жуфтли гетероатом тутган ва II- электронли гуруҳлар киритилиши:



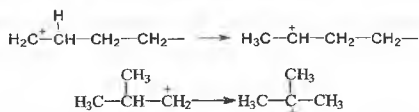
Булардан ташқари, карбокатионнинг барқорорлиги тақсимланмаган p-электронлар жуфти ёки қўшбоғ ҳамда бензол ҳалқасининг π-электронлари билан таъсирланиши натижасида заряднинг делокал-

лашишига ҳам боғлиқ. Бундай заррачалар турли гетеролитик реакцияларда фаол оралик заррача сифатида ҳосил бўлади, масалан, карбокатион протонни (H^+) қўш боғга бирикишидан ҳосил бўлиши мумкин:

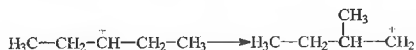


Карбокатионларни радикаллардан кимёвий хоссалари жиҳатидан асосий фарқи уларни тезлик билан изомерланиш хусусиятига эга эканлигидадир. Изомерланиш жараёни ҳам гидрид ионининг ҳамда карбокатионнинг қўчиши ҳисобига содир бўлиши мумкин.

Гидрид-ионининг қўчишини куйидагича тасвирлаш мумкин:



Метил анионининг қўчиб ўтиши карбокатион углерод занжирининг изомерланишига олиб келади:

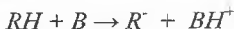


Катион-радикаллар жуфтлашмаган электронга ва мусбат зарядга эга бўлади. Бундай заррачалар молекулалардан электрон тортиб олиш ва радикалга протон бириктириш орқали ҳосил бўлади.

Фаол заррачаларнинг яна бир тури карбоанионлар ва анион-радикаллардир. Карбоанионлар ўзида бўлинмаган электрон жуфтига эга углерод атоми тутган манфий зарядланган ионлардан иборат, масалан,



Карбоанионлар органик молекулаларга кучли асос таъсир эттириш орқали олинади:



Бу каби ионлар металлорганик бирикмалар орқали ҳам олинади:



Анион-радикал манфий зарядли жуфтлашмаган электронга эга заррача бўлиб, анионга электрон бирикиши натижасида ҳосил бўлади.

Реакция учун олинган моддаларни катализатор билан ўзаро таъсирланиши биргаликда ёки алоҳида бўлиши мумкин. Биргаликдаги механизм бўйича фаол комплексга катализатор билан бирга ўзаро таъсирлашаётган барча моддалар киради. Масалан, куйидаги элементар реакцияни олайлик:



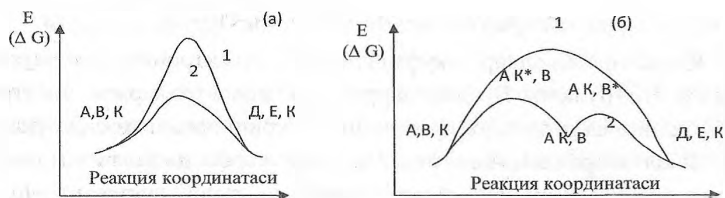
Агар реакция катализаторсиз олиб борилса, AB комплекс ҳосил бўлиб реакция



схемаси бўйича содир бўлади. Шу реакция катализатор иштирокида ABK фаол комплексни ҳосил бўлиши билан боради:



ABK фаол комплексининг ҳосил бўлиши билан борадиган реакция тезлигининг ошиши (*VIII.2-расм*) фаолланиш энергиясининг камайиши билан боғлиқ.

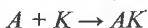


VIII.2-расм. Оралак фаол комплексе ҳосил бўлиш билан содир бўладиган реакциянинг фаолланиш энергиясига катализатор таъсири:

а) биргаликдаги ва б) алоҳида борадиган механизм;

1) катализаторсиз; 2) катализатор иштирокида.

Реакцияда қатнашаётган моддалар сони икки ва ундан ортик бўлса, биргаликдаги фаол комплекснинг ҳосил бўлиш эҳтимоллиги кам бўлганлиги сабабли, кўпчилик каталитик реакциялар алоҳида механизм билан фаол комплекс ҳосил бўлиш орқали содир бўлади:





VIII.2,б-расмда кўрсатилганидек, энергетик диаграмма ҳар бир фаол комплексга (AK ва AKB) ва ҳосил бўлаётган оралиқ маҳсулотларга (AK) тегишли максимум ва минимумлардан иборат бўлади.

Гомоген катализ реакциялари, юқоридагилардан келиб чиққан ҳолда бир неча турга бўлиниши мумкин: бир модда иштирокидаги реакция:



бунда: A – реагент; P – реакция маҳсулоти. Бу тур бўйича $A+K \rightarrow AK$ тенгламасига асосан оралиқ фаол комплекс ҳосил бўлиб, сўнгра $AK \rightarrow P+K$ тенгламаси бўйича катализатор ажралиб чиқади.

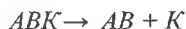
Агарда реакцияда икки модда қатнашса ($A+B \rightarrow P$), аввал реагентлардан бири катализатор билан таъсирланиб, оралиқ маҳсулот ҳосил қилади:



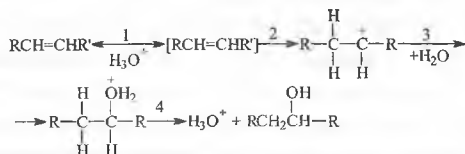
Сўнгра, ҳосил бўлган маҳсулот (AK) иккинчи реагент билан таъсирлашиб, янги фаол комплекс ҳосил қилади:



Кейинги босқичда реакция маҳсулоти билан катализатор ажралиб чиқади:

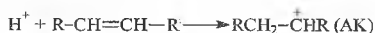


(*a*) ва (*b*) ларда кўрсатилганидек, фаол комплексларнинг ҳосил бўлиши қайтар жараён бўлиб, шу жараённинг тезлик доимийсидан боғлиқ бўлади. Берилган реакция турларига мисол сифатида олефинларни катализатор сифатида минерал кислоталар (H_3O^+) иштирокидаги гидратланиш реакциясини келтириш мумкин:



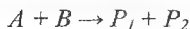
Ушбу жараённинг 1 ва 2-босқичларида олефин молекуласидаги $C=C$ боғи оралиқ π -комплекс ҳосил қилиб протонланади ва оралиқ

бирикма ҳосил қилади. Ихчамлантирилган ҳолда бу схемани қуйидагича тасвирлаш мумкин:

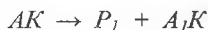


3-босқичда ҳосил бўлган комплекс қайта сув молекуласи билан бирикиб $AK+B \rightarrow ABK$ комплексини беради. 4-босқичда протон H_3O^+ кўринишида ажралиб чиқиб реакция маҳсулоти ҳосил бўлади.

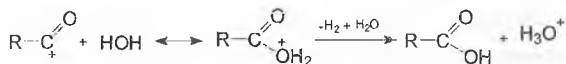
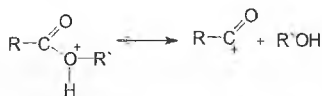
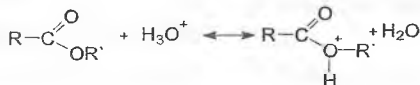
Агарда икки модда ўртасидаги реакция давомида иккита маҳсулот



ҳосил бўлса, катализаторнинг таъсирини схематик равишда қуйидагича кўрсатиш мумкин: $A + K \rightarrow AK$ (беқарор оралиқ маҳсулот)



Бу каби реакцияларга мураккаб эфирларни H_3O^+ иштирокидаги реакциясини мисол сифатида келтириш мумкин:



Юқоридагилардан шуни хулоса қилиш мумкин: гомоген катализ бўйича содир бўладиган реакцияларда катализатор реагент билан фаол комплекс AK^+ ёки AKB^+ ва оралиқ маҳсулот AK ҳосил қилиш орқали содир бўлар экан. Шу каби реакциялар босқичларининг тезликлари қуйидаги омиллардан келиб чиқади:

1) оралиқ бирикма (ёки AK^+ туридаги комплекс) ҳосил бўлишида реагент молекуласидаги электрон булутларни қайта тақсимланиши, масалан, протонни (H^+ ёки H_3O^+) реагент молекуласига

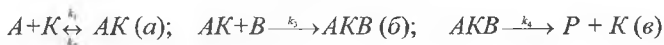
бирикиши молекула электрофиллигини оширади, бу эса реагентни кучсиз нуклеофил реагент билан бирикиш қобилятини оширади;

- 2) агарда AKB комплекс ҳосил бўлишида иккала реагент ҳам қатнашса (алоҳида механизм бўйича), катализатор уларни фазовий яқинлашишини таъминлайди;
- 3) катализатор реагент комплексининг ҳосил бўлишида синхрон парча-ланишга ва янги боғларнинг ҳосил бўлишига сабабчи бўлиб, реагентлардан реакция маҳсулотининг ҳосил бўлишига олиб келади.

VIII.3. Гомоген катализ кинетикаси

Гомоген катализнинг кинетик тенгламаси “Кимёвий кинетика” бобида кўриб чиққан усуллар каби келтириб чиқарилади. Лекин нокаталитик реакциялардан фарқли равишда, каталитик реакцияларда баъзи реагентларнинг миқдорлари кинетик тенгламада иштирок этмаслиги мумкин. Кинетик тенгламага реакцияда иштирок этаётган катализатор миқдори ҳам кириши мумкин.

Агарда каталитик реакция $A+B \rightarrow P$ схемаси бўйича бораётган бўлса, ҳар бир реакция босқичларини



кўринишда ёзиш мумкин, бунда: k_1 ва k_2 оралик бирикма (AK) нинг ҳосил бўлиши ва бошланғич реагентларга парчаланиш тезлик доимийлари; k_3 – AKB комплексининг ҳосил бўлиш тезлик доимийси; k_4 – реакция маҳсулоти (P) нинг тезлик доимийси. Бунда умумий реакциянинг тезлиги сифатида AKB комплексининг реакция маҳсулоти ва катализаторга ажралишнинг энг секин борадиган босқичи олинади, яъни:

$$V = k_4 C_{AKB} \quad (\text{VIII.1})$$

Ўзгармас миқдор тамойилига кўра, (б) ва (в) реакциялари тезликларидан келиб чиққан ҳолда C_{AKB} нинг вақт бирлиги ичида ўзгаришини қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$\frac{dC_{AKB}}{dt} = V_3 - V_4 = k_3 C_{AK} C_B - k_4 C_{AKB} = 0 \quad (\text{VIII.2})$$

(VIII.2) дан $k_3 C_{AK} C_B = k_4 C_{AKB}$ эканлигидан

$$C_{AKB} = \frac{k_3 C_{AK} C_B}{k_4} \quad (\text{VIII.3})$$

селиб чиқади. Қайтадан ўзгармас миқдор тамойилини AK оралик комплекс учун қўлласак,

$$\frac{dC_{AK}}{dt} = V_1 - V_2 - V_3 = 0 \quad (\text{VIII.4})$$

эканлигини кўрамиз.

(VIII.4) даги тезликлар ўрнига уларнинг қийматларини кўйсак,

$$\frac{dC_{AK}}{dt} = R_1 C_A C_K - R_2 C_{AK} - R_3 C_{AK} C_B = 0 \quad (\text{VIII.5})$$

эканлиги ва бундан

$$C_{AK} (k_2 + k_3 C_B) = k_1 C_A C_K \quad (\text{VIII.6})$$

тенглигини ёзиш мумкинлиги учун AK комплексининг миқдорини

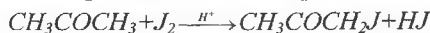
гопиш мумкин:

$$C_{AK} = \frac{k_1 C_A C_K}{k_2 + k_3 C_B} \quad (\text{VIII.7})$$

(VIII.7) ни (VIII.3) га ва чиққан натижани (VIII.1) га кўйсак, ʻомоген каталитик реакция тезлиги тенгламаси ҳосил бўлади:

$$\frac{dC_{AK}}{dt} = \frac{k_1 k_3 C_A C_B C_K}{k_2 + k_3 C_B} \quad (\text{VIII.8})$$

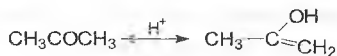
Оқорида келтирилганларга мисол сифатида ацетонни йод билан водород иони иштирокидаги реакциясини келтириш мумкин:



Реакциянинг тезлиги ацетон ва водород ионининг миқдорига боғлиқ бўлиб, йоднинг миқдорига боғлиқ бўлмайди:

$$\frac{d[CH_3COCH_3]}{dt} = k[CH_3COCH_3][H^+]$$

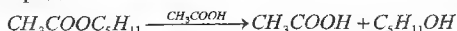
Бунинг сабаби реакциянинг умумий тезлигини ифодаловчи ацетон ва водород иони иштирокида қайтар равишда содир бўладиган кетоннинг енолланиш реакциясидадир:



Навбатдаги босқичда енолнинг йод билан бирикиши ва катализатор – водород ионининг ажралиб чиқиши жуда тез соди бўлади:



Баъзи каталитик реакцияларда катализатор вазифасини реакция маҳсулоти бажариши мумкин, масалан, учламчи амилацетатни гидролиз реакциясида ҳосил бўлаётган сирка кислотаси катализатор вазифасини бажаради:



Бу каби реакциялар автокаталитик реакциялар деб аталади. Аини автокаталитик реакция иккинчи тартибли реакцияларга киради, унинг кинетик тенгламаси қуйидагича ифодаланади:

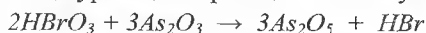
$$\frac{dx}{dt} = k(x+x_0)(1-x) \quad (\text{VIII.9})$$

бунда: x – парчаланган амилацетатнинг нисбий миқдори; x_0 – сирка кислотасининг бошланғич нисбий миқдори.

(VIII.9) ни интегралласак ва $t = 0$ да $x = 0$ эканлигини ҳисобга олиб, интеграллаш доимийси ўзгармас каталитик эканлигини билга ҳолда, қуйидагини ҳосил қиламиз:

$$kt = \frac{1}{1+x_0} \ln \frac{x+x_0}{(1-x)x_0} \quad (\text{VIII.10})$$

Биринчи тартибли автокаталитик реакцияларга бромат кислотаси ва арсениум оксиди ўртасидаги реакция мисол бўлади:



Бу реакциянинг умумий тезлиги энг секин борадиган бромат ва бромид кислоталарининг ўзаро таъсирланишига боғлиқ бўлиб, реакция тезлиги қуйидагича ифодаланади:

$$\frac{dx}{dt} = kx(1-x) \quad (\text{VIII.11})$$

$$(\text{VIII.11}) \text{ интегралланса } kt = \ln \frac{x}{1-x} - \text{const} \quad (\text{VIII.12})$$

ҳосил бўлади. (VIII.12) тенгламадаги интеграллаш доимийсини реакциянинг ярим емирилиш давридан фойдаланилган ҳолда аниқлаш мумкин:

$$\ln \frac{x}{1-x} = k(t-\tau) \quad (\text{VIII.13})$$

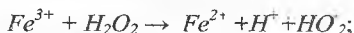
бунда τ – реакциянинг ярим емирилиш даври.

VIII.4. Гомоген-каталитик реакцияларнинг турлари

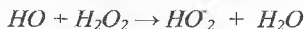
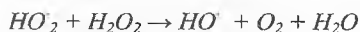
Гомоген-каталитик реакцияларда қўлланиладиган катализаторлар, реагентлар билан таъсирлашиш механизмларига ва катализаторга боғлиқ равишда, бир неча турга бўлинади.

Оксидланиш-қайтарилиш каталитик реакцияларида катализатор сифатида туз ҳолидаги ўзгарувчан валентли металлларнинг оддий ва мураккаб ионларидан фойдаланилади. Бу каби реакцияларга водород пероксидни Fe^{3+} иони иштирокида парчалаш мисол бўлади. Бу реакция катализатор иштирокисиз жуда секин боради: $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$. Fe^{3+} ионлари иштирокида эса, реакция кескин тезлашади. Бунинг сабаби қуйидагилардан иборат:

а) катализаторнинг оксидланган кўриниши Fe^{3+} қайтарувчи H_2O_2 молекулалари билан таъсирлашиб, қайтарилган Fe^{2+} ионларини ҳосил қилади, H_2O_2 молекулалари эса оксидланган кўринишга ўтади ва HO_2 радикалини ҳосил қилади:

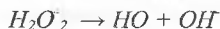


б) ҳосил бўлган HO_2 радикаллари қуйидагича H_2O_2 молекулаларини парчаланишига олиб келади:



Бу цикл занжирнинг узилишигача давом этади;

в) катализатор Fe^{3+} нинг регенерацияси қайтарилган Fe^{2+} ни ҳам қайтарувчилик, ҳам оксидловчилик хоссасига эга бўлган H_2O_2 молекуласи билан таъсирланиши натижасида содир бўлади:



Гомоген-каталитик реакцияларнинг иккинчи тури кислота-асосли каталитик реакциялар бўлиб, Бренстед-Лаури ва Льюис-

ларнинг кислота-асос назарияларига асосланган қуйидаги асосий турлардан иборат:

а) алоҳида кислотали (катализатор H^+ ёки H_3O^+);

б) умумий кислотали (катализатор HA туридаги кучли минерал кислоталар);

в) алоҳида асосли (катализатор OH ионлари);

г) умумий асосли (хоҳлаган B асос), бунга асослар, аммиак, аминлар, анилин ва бошқалар киради.

Асосли катализ (алоҳида ва умумий) кислота-асосли гомоген катализда асосий усул бўлиб ҳисобланади. Бунда реагент молекулаларининг фаолланиши протоннинг ажралиши ва фаол анионнинг ҳосил бўлиши, уни водород боғи ҳисобига комплекс ҳосил қилиши билан боради:

а) алоҳида асосли $AH + OH \rightarrow A^- + H_2O$;

б) умумий асосли $AH + B \rightarrow A^- + BH^+$ ёки $AH + B \rightarrow A^- + BH$

Ҳосил бўлган фаол заррача – карбоанионнинг ўзгариши икки хил механизм билан бориши мумкин.

1. Электрон булутнинг қайта тақсимланиши натижасида карбоанионнинг мономолекуляр парчаланиши ва катализаторнинг регенерацияланиши содир бўлади. Бунда бир вақтда реакциянинг барча маҳсулотлари (оралиқ маҳсулот ва реакция маҳсулотлари) ҳосил бўлади. Кейинги босқичда реакция маҳсулоти билан бир қаторда катализаторнинг регенерацияси содир бўлади. Бунга мисол сифатида тўйинган органик кислоталарнинг декарбоксилланиш реакциясини келтириш мумкин:

$RCH_2 - COOH + OH \rightarrow RCH_2COO^- + H_2O$ (фаолланиш);

$RCH_2COO^- \rightarrow CO_2 + RCH_2$ (1-маҳсулотнинг ҳосил бўлиши);

$RCH_2 + H_2O \rightarrow RCH_3 + OH$ (2-маҳсулотнинг ҳосил бўлиши
ва катализатор регенерацияланиши).

2. Катализатор билан фаолланган реагент нуклеофил сифатида иккинчи реагент молекулалари билан (ёки биринчи реагент молекулалари билан) таъсирлашиб, карбоанион ҳосил қилади. Мисол сифатида ацетальдегидни икки молекуласи ўзаро таъсирлашиб,

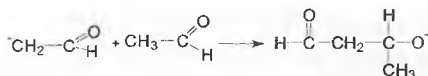
альдегидоспирт ҳосил қилиш, яъни альдоконденсатланиш реакция-сини оламиз:



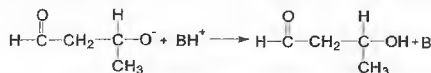
Бу реакция асосли катализатор (аммиак, анилин, триметил-амин, Бренстед-Лаури асослари) иштирокида оралиқ бирикма кар-боанион ҳосил қилади:



Ҳосил бўлган карбоанион нуклеофил сифатида ацетальдегидни иккинчи молекуласи билан таъсирлашиб, янги карбоанионни ҳосил қилади:



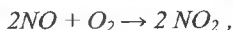
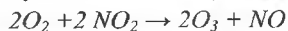
Кейинги босқичда реакция маҳсулоти альдегидоспирт ва ката-лизатор ажралиб чиқади:



Умумий кислота-асосли каталитик реакцияларда Бренстед кис-лотаси ва асоси, яъни *HA-B* қўлланилади. Электрофилъ каталитик реакцияларда Льюис катализаторлари AlCl_3 , BF_3 , CoCl_3 ва баъзи металл ионлари Li^+ , Ag^+ , Hg^{2+} қўлланилади. Бундай катализга ароматик углеводородларнинг электрофилъ ўрин олиш реакцияси (алкиллаш, нитролаш) ва олефинларга галогенларни бирикиш реак-циялари киради.

Гомоген-каталитик реакцияларнинг яна бир тури – газ фаза-даги гомоген-каталитик реакциялардир. Бундай реакцияларда ката-лизатор сифатида NO , NO_2 , Br_2 ва бошқа моддалар қўлланилади. Масалан, SO_2 дан SO_3 газини олишда NO_2 гази катализатор сифа-тида иштирок этади. Кислороддан озон ҳосил қилиш реакцияси катализаторсиз нихоятда секин содир бўлади: $2\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_3$

Шу реакция NO_2 иштирокида куйидаги схема бўйича содир бўлиб, жуда тез кетади:



яъни NO_2 қайта ҳосил бўлади.

Юқорида тўхтаб ўтилган гомоген-каталитик реакциялардан ташқари реакцияон муҳитда эрувчан комплекс бирикма ҳосил қилувчи координацион гомоген-каталитик реакциялар ва турли ферментлар ёки биокатализаторлар иштирокида борадиган ферментатив катализ реакциялари ҳам мавжуд.

VIII.5. Гетероген катализ ва унинг турлари

Гетероген-каталитик реакциялар деб, фазаларни чегараловчи юзада содир бўладиган реакцияларга айтилади. Гетероген-каталитик реакцияларда катализатор сифатида металллар, оксидлар, тузлар ва бошқа моддалар ишлатилади. Баъзи ҳолларда суюқ катализаторлардан ҳам фойдаланилади, масалан, сульфат кислотаси ишлаб чиқаришда SO_2 ни O_2 билан оксидлаб SO_3 газини олишда катализатор сифатида суюқ ҳолдаги сульфованадат ишлатилади.

Фаза чегарасидаги юзада содир бўладиган жараёнлар нихоятда турли ва мураккаб бўлганлиги сабабли гетероген катализ назарияси ҳам турлича бўлиб, баъзан бир-бирига қарама-қаршидир. Масалан, силикогел суртилган рух оксиди иштирокида метанолни парчалаш умуман рух оксиди кристалларининг юзасига боғлиқлиги қайд этилган. Тейлорнинг фикрича, катализаторнинг барча юзаси фаол бўлмай, балки маълум фаол марказларигина фаолият кўрсатади. Унинг фикрича, фаол марказлар кристалл панжарада бўшроқ жойлашган атомлар ҳисобига ҳосил бўлиши мумкин.

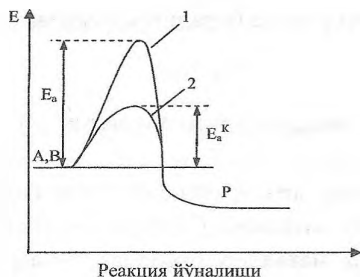
Умуман олганда, ҳозирги кунгача гетероген катализ ҳақида ягона назария мавжуд эмас.

Юқорида қайд этилганлардан келиб чиққан ҳолда, гетероген катализни шартли равишда куйидаги турларга бўлиш мумкин:

1. Металлар, металл оксидлари ва қопланган катализаторлар сиртларидаги катализ.

2. Қаттиқ кислоталар ва оксидлар (кислотали катализаторларнинг фаол марказларини тавсифловчи протонлар – Бренстед марказлари ёки тақсимланмаган электрон жуфтини бириктирувчи атомлар – Льюис марказлари орқали содир бўладиган катализ).

3. Кўп функционал катализаторлар сиртидаги катализ ўзида турли хоссаларни мужассамлаштирган бўлиб, компонентлар аралашмасидан иборат бўлади, масалан, металл (платина ёки никел)



VIII.3– расм. Нокаталитик (1) ва каталитик (2) реакцияларнинг энергетик ҳолатлари:

E_a ва E_a^k лар нокаталитик ва каталитик реакцияларнинг фаолланиш энергиялари.

Бошқа тур катализатордаги каби гетероген катализда ҳам катализатор реакциянинг фаолланиш энергиясини камайтириб реакция тезлигига таъсир этади, лекин реакциянинг иссиқлик эффекти ўзгармай қолиши сабабли, реагентлар ва реакция маҳсулотларининг энергияси ўзгармайди (VIII.3-расм ва VIII.1-жадвал).

VIII.1 - ж а д в а л.

Гетероген-каталитик реакцияларнинг фаолланиш энергиялари

Реакция тенгламаси	E_a , кЖ·моль ⁻¹ , катализаторсиз	Катализатор	E_a^k , кЖ·моль ⁻¹ , катализатор билан
$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$	182	Мис, никел, платина	29–50
$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow SO_3$	240	Платина	60
$N_2O \rightarrow N_2 + \frac{1}{2}O_2$	244	Платина, Олтин	136 121

VIII.6. Гетероген катализ босқичлари. Физикавий адсорбиланиш ва кимёвий сорбиланиш

Барча гетероген каталитик реакцияларнинг содир бўлиши бир катор босқичлардан иборат бўлади:

–диффузия – реагент молекулаларининг фазодан катализатор сиртига тарқалиши ва уларнинг катализатор ғовакларига кириши (адсорбиланиш);

–катализатор сиртида фаол марказлар ҳосил бўлиши;

–реакция маҳсулотларининг катализатор сиртидан десорбиланиши ва фаол марказларининг регенерацияси;

–ҳосил бўлган реакция маҳсулотларининг катализатор сиртидан ажралиб чиқиши.

Гетероген каталитик реакциянинг умумий тезлигини ифодаловчи лимитловчи босқич ва қўлланилаётган катализатор табиатига кўра каталитик жараён қуйидаги соҳаларда бориши мумкин:

1. Лимитловчи босқич адсорбиланиш, катализ, десорбиланиш босқичларидан бирида содир бўлса, реакция кинетик соҳада кетади, яъни реакция тезлиги ҳарорат ва ўзаро таъсирлашаётган моддалар миқдорига боғлиқ бўлади.

Реагентлардан бири (масалан, A) катализатор сиртига адсорбиланганда кинетик соҳада борадиган $A + B \rightarrow P$ реакция қуйидаги схема бўйича содир бўлиши мумкин:

$A + K \rightarrow AK$ A реагент молекуласининг катализатор фаол марказига (K) адсорбиланиб, AK фаол комплекс ҳосил қилиши;

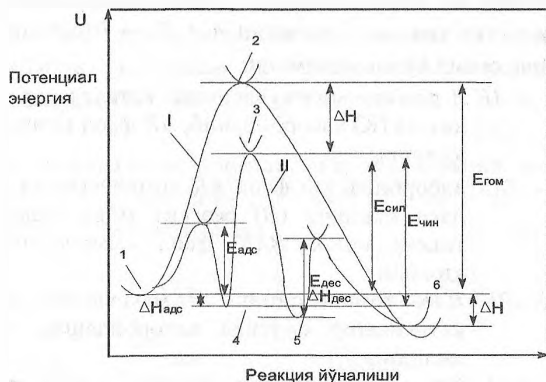
$AK + B \rightarrow BAK$ адсорбиланган фаол AK комплексининг газ фазадаги иккинчи (B) реагент молекулалари билан таъсирлашиб, BAK фаол комплексини ҳосил қилиши;

$BAK \rightarrow PK$ BAK комплексининг P маҳсулотга парчаланиб катализатор сиртида адсорбиланган PK ҳосил қилиши;

$PK \rightarrow P + K$ бир вақтда катализаторнинг регенерацияси ва реакция маҳсулотларини катализатор сиртидаги десорбиланиши.

Келтирилган схемадан кўриниб турибдики, каталитик таъсирланиб фаол марказ ҳосил қилиши учун реагентлардан биттаси катализатор сиртига адсорбиланиши керак. Фаол марказ адсорбиланиш натижасидаги таъсирланишидан ташқари кимёвий сорбиланиш ҳисобига ҳам ҳосил бўлади. Реакция ана шу ҳосил бўлган адсорбиланган ёки кимёвий сорбиланган қатламларда давом этади.

Газ фазасида қаттик катализатор сиртига адсорбиланиш натижасида борадиган ва десорбиланиш орқали маҳсулот ҳосил қилувчи $A + B \rightarrow P$ схема бўйича борувчи реакциянинг энергетик ҳолати VIII.4-расмда келтирилган. Расмдан кўриниб турибдики, каталитик реакциянинг энергетик ўзгариши мураккаб кўринишга эга (II эгри). Аввал реакцияга киришаётган моддалардан бири (масалан, A) кимёвий сорбиланади, бу $E_{адс}$ – фаолланиш энергияси билан белгиланади. Натижада система АК фаол комплексни ҳосил бўлиши ҳисобига камроқ энергетик ҳолатга ўтади. Сўнгра $E_{чин}$ – чин фаолланиш энергиясига эга бўлган катализатор сиртидаги фаол марказлардан десорбиланган АВК фаол комплекси ҳосил бўлади. Кейинги босқич $E_{дес}$ – десорбиланиш энергияси ҳосил бўлган маҳсулотни катализатор сиртидан десорбиланишига тўғри келади.



VIII.4-расм. Нокаталитик (I) ва гетероген-каталитик (II) реакцияларнинг энергетик эгрилари.

Гетероген каталитик реакцияларнинг фаолланиш энергияси гомоген-каталитик реакциялардан Аррениус тенгламаси ёрдамида тажриба асосида аниқланувчи силжувчан фаолланиш энергияси оркали топилади (VIII.4-расм): $E_{\text{сир}} = E_{\text{кин}} - \Delta H_{\text{адс}}$. Бунда $\Delta H_{\text{адс}}$ — реагентни адсорбиланиш энергияси, одатда $\Delta H_{\text{адс}}$ — қийматини амалий аниқлаш қийин бўлганлиги сабабли, $E_{\text{сир}}$ нинг ўзидан фойдаланилади.

2. Агар гетероген каталитик реакциянинг лимитловчи босқичи реагент ёки реакция маҳсулотларининг катализатор сиртидан реакция ҳажмга диффузияси ҳисобланса, у ҳолда каталитик реакция ташқи диффузион соҳада боради ва Фик тенгламасига бўйсунди:

$$V = \frac{dG}{dt} = -D \cdot S \frac{dC}{dz} \quad (\text{VIII.14})$$

бу ерда: G — t вақт ичида катализатор донаси сиртига перпендикуляр Z йўналиш бўйича диффузияланувчи C концентрацияли модда массаси; S — катализатор донасининг сирти (гранула, сим); D — диффузия коэффициентини.

Ташқи диффузион соҳада реакция юқори фаолликта эга бўлган катализатор сиртида кетади. Бунда реакция тезлиги кўп ҳолларда чизикли, яъни турбулент оқим тезлигига боғлиқ бўлади.

Юқорида қайд қилинганлардан кўриниб турибдики, гетероген катализ реагентларни катализатор юзасига физикавий адсорбиланиши кимёвий сорбиланишига боғлиқ. Аслида, бу икки жараён ўртасида кескин чегара мавжуд эмас. Физикавий адсорбиланиш паст ҳароратлардаёқ кам фаолланиш энергияси билан содир бўлиши мумкин.

Физикавий адсорбиланиш қиймати кимёвий сорбиланиш қийматидан оз фарқ қилсада, реагентнинг конденсатланиш ҳароратига яқинлашган сари ошиб боради. Физикавий адсорбиланиш қайтар жараён бўлиб, унинг адсорбиланиш энтальпияси катта бўлмайди $[(-10) - (-50)] \text{кЖ/моль}$. Одатда, физикавий адсорбиланиш экзотермик бўлиб ($\Delta H < 0$), реагент молекулаларини катализатор устига конденсатлашиши натижасида система энтропиясининг камайиши билан боғлиқ. Ҳақиқатдан ҳам Гиббс тенгламасига кўра, ΔS манфий қийматга эга бўлганда жараён экзотермик бўлиши керак ($\Delta H < 0$). Бунга

мисол қилиб куйидаги жадвалда курумга аргон газы ва бензол бугининг физикавий адсорбиланиши келтирилган.

VIII.2 - ж а д в а л.

Курумга аргон газы ва бензол бугининг физикавий адсорбиланиши

Адсорбент	T°, K	$\Delta S^{\circ},$ $Ж \cdot моль^{-1} \cdot град^{-1}$	$\Delta H^{\circ},$ $кЖ \cdot моль^{-1}$
<i>Ar</i>	140	- 79,4	- 8,9
<i>C₆H₆</i>	291	- 97,0	- 36,2

Физикавий адсорбиланиш унчалик танловчанликка эга бўлмай, катализаторнинг табиатига деярлик боғлиқ эмас. Аксинча, кимёвий сорбиланиш катализатор ва реагентларнинг юзада ўзаро таъсирланиши натижасида кимёвий модда ҳосил бўлганлиги сабабли, уларнинг табиатига боғлиқ бўлади. Шунинг учун ҳам кимёвий сорбиланиш энтальпиясининг киймати $100 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$ дан юқори бўлади. Ҳатто молибденга кислороднинг кимёвий сорбиланиш энтальпияси $-720 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$ га тенг. Бундан ташқари, физикавий адсорбиланишдан фарқли равишда, кимёвий сорбиланиш вақтида энтропиянинг ўзгариши нолдан катта ва нолдан кичик ҳам бўлиши мумкин.

Кимёвий сорбиланиш реагентнинг катализатор юзаси билан айнан тўқнашишдан ташқари адсорбиланувчи қатлам орқали ҳам содир бўлиши мумкин.

VIII. 7. Гетероген катализ назариялари

Адсорбиланиш назариялари. Оралиқ бирикмалар назарияси. Гетероген каталитик жараённинг зарур шарты таъсирлашаётган моддалардан ҳеч бўлмаса биттасининг адсорбиланишидир. Шунинг учун реакцияни каталитик тезлашишининг сабаби адсорбиланиш деб тахмин қилинди. Адсорбиланиш натижасида эса, катализатор сиртида таъсирлашаётган моддаларнинг концентрацияси ортади ва массалар таъсири конунига биноан реакция тезлашиши керак. Аммо бундай тушунтириш тажрибага мос келмади, чунки таъсирлашаётган моддалар концентрациясининг

ортишига қараганда реакция тезлиги катализатор таъсирида жуда ҳам кўп мартаба ортиб кетади. Бундан ташқари кўп адсорбентлар каталитик фаолликка эга эмас. Буларнинг ҳаммаси таъсирлашаётган моддаларнинг адсорбиланиши каталитик жараён боришининг етарли шарти эмаслигидан далолат беради.

Кейинчалик таъсирлашаётган моддаларнинг фақат фаол адсорбиланиши кузатилгандагина каталитик жараённинг бориши аниқланди. Демак, реагентларнинг сирт билан кимёвий таъсирлашиши катализининг зарурий шарты экан. Бундай таъкидлаш оралиқ бирикмалар назариясининг асосида ётади. Аввалига катализатор таъсирлашётган моддаларнинг бири билан фазавий оралиқ бирикма ҳосил қилади, у эса кейинчалик бошқа моддалар билан таъсирлашади ва бунда катализатор кимёвий ўзгармаган ҳолда ажралиб чиқади, деб тахмин қилинган. Кейинроқ гетероген катализда фазавий бирикмалар эмас, балки ўзгарувчан таркибли сирт бирикмалари ҳосил бўлиши ҳақидаги тахминлар ривожлантирилди.

Оралиқ бирикмалар назариясидан келиб чиқадиган айрим хулосалар кўп марта тажрибада тасдиқланган. Ушбу назария каталитик жараёнларнинг тажриба натижалари билан мос келадиган кинетик тенгламаларини асослаб беради. Моддаларнинг турли реакциялардаги каталитик хоссаларини олдиндан айтиб бериш имконияти борлиги оралиқ бирикмалар назариясининг амалий жиҳатдан жуда муҳим томонидир. Ушбу назария асосида қандай моддалар орасида маълум жараён учун фаол бўлган катализаторларни қидириш керак эканлигини айтиб бериш мумкин. Масалан, кислород билан бекарор бирикмалар ҳосил қила оладиган, яъни оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида қатнаша оладиган моддалар оксидланиш реакцияларида фаол катализатор бўлиши кераклиги кўриниб турибди. Бундай талабларга ўзгарувчан валентли металл оксидлари жавоб беради ва улар оксидланиш жараёнларида катализатор сифатида кенг қўлланилади. Гидратлаш реакцияларининг катализаторларини бекарор гидритлар ҳосил қилишга қодир бўлган моддалар орасидан қидириш зарур (никель, палладий каби металлларга ўхшаш). Аммиак синтези реакциясида азотнинг реакция қобилияти

энг кам бўлганлиги сабабли, маълум барқарорликка эга бўлган нитридларни ҳосил қилувчи моддалар катализаторлик вазифасини бажаради. Шундай қилиб, оралиқ бирикмалар назарияси аммиак синтезининг катализаторларини металллар орасидан қидириш кераклигини кўрсатиб беради. Лекин магний ва кальций каби металлларни катализатор сифатида қўллаб бўлмайди, чунки улар жуда ҳам барқарор нитридларни ҳосил қилади.

Қалай ва висмут каби металллар ҳам катализатор сифатида ярамайди, чунки улар нитридлар ҳосил қилмайди (паст ҳароратларда). Худди шундай, оралиқ бирикмалар назариясидан фойдаланиб, хлорлаш жараёнларининг катализаторлари бўлиб айрим металлларнинг хлоридлари ($AlCl_3$, $FeCl_3$ ва бошқалар) хизмат қилиши мумкин.

Лекин оралиқ бирикмалар назарияси кўпгина тажрибавий далилларни тушунтира олмади. Қатор ишларда умумий катализатор жараён тахмин қилинаётган оралиқ маҳсулот ҳосил бўлиш тезлигидан анча тезроқ бориши кўрсатилган. Оралиқ бирикмалар назарияси катализатор фаоллиги унинг олиниш усулига боғлиқ эканлигини, бегона аралашмалар мавжудлигининг таъсирини ва бошқа кўпгина далилларни тушунтира олмайди.

Катализининг мультиплет назарияси. Биринчи бор Зелинский томонидан айтилган ва Баландин томонидан ривожлантирилган қарашларга биноан, фаол марказ бўлиб кристалл панжара тугунларига жойлашган катализатор сирт каватидаги бир нечта кўшни атомлар хизмат қилади. Ушбу атомларнинг тўплами мультиплет дейилади. Таъсирлашаётган моддаларнинг молекулалари битта атомда эмас, балки бирданига мультиплет таркибига кирувчи бир нечта атомда адсорбиланади. Бунда таъсирлашаётган моддалар молекулаларидаги валент боғлар деформацияланади ва таъсирлашаётган сирт билан кимёвий сорбиланган мультиплет комплекс ҳосил бўлади. Унинг парчаланиши реакция маҳсулотлари ҳосил бўлишига олиб келади.

Мультиплет адсорбиланиш фақат катализатор кристалл панжарасининг кўшни атомлари орасидаги масофа таъсирлашаётган моддалар молекуласининг узунлигига мос келгандагина ҳосил бўлиши

мумкин (геометрик мос келиш принципи). Фақат шу ҳолдагина молекула мультитплетдаги иккита қўшни атомларга кимёвий сорбиланиши ва натижада ундаги кимёвий боғнинг деформацияланишига олиб келиши мумкин. Агар каталитик жараёнда мураккаб молекула қатнашса, мультитплетда унинг кимёвий боғларни тутган (реакция натижасида узилиб ва янгидан ҳосил бўлиб турган) бир қисмигина адсорбиланиши керак. Молекуланинг индекс гуруҳи дейиладиган ушбу қисми мультитплетдаги атомларнинг шаклига ва улар орасидаги масофага геометрик жиҳатдан мос келиши керак.

Мультитплетнинг структурасига боғлиқ равишда битта молекуланинг ўзи турлича адсорбиланиши мумкин ва шунинг учун реакция турли маҳсулотлар ҳосил бўлиши билан боради. Масалан, катализаторга боғлиқ равишда спиртлар дегидратланиши мумкин. Мультитплет назарияга биноан катализаторнинг селектив таъсирланиши шу билан тушунтирилади.

Каталитик реакция амалга ошиши учун геометрик мос келишдан ташқари, ҳосил бўлаётган мультитплет комплекснинг маълум мустақкамлиги ҳам зарур. Мультитплет назария органик бирикмалар орасидаги кўпгина реакцияларда ўзини оқлайди. Аммо ушбу назария барча ҳоллар учун умумий эмас, хусусан, уни оксидланиш катализи жараёнларига қўллаб бўлмайди.

Фаол ансамбллар назарияси. 1939 йилда Кобозев катализнинг янги назариясини ривожлантирди. Ушбу назария каталитик фаол материал инерт ташувчи сиртида тақсимланган ва адсорбиланувчи катализаторлар деб ном олган катализаторларнинг ҳоссаларини ўрганиш натижасида вужудга келган. Инерт ташувчининг сирти кам миқдорда қопланганда, ушбу компонент алоҳида атомлар кўринишида жойлашиши мумкин (аморф фаза сифатида). Бундай адсорбиланувчи катализаторлар қатор ўзига хосликларга эга. Масалан, катализатор маҳсулдорлигини ташувчи сиртининг фаол материал билан копланиш даражасига боғлиқлиги маълум қийматда максимумдан ўтади. Катализаторнинг солиштирма фаоллиги копланиш даражаси ортиши билан экспоненциал кўринишда камаяди ёки максимал копланиш даражасида максимумга эга бўлади. Адсор-

биланувчи катализаторларнинг ўзига хосликларини тушунтириш мақсадида фаол ансамбллар назарияси таклиф қилинган. Ушбу назария қуйидаги тахминларга асосланган:

–катализаторнинг фаол маркази атомларнинг ассоциатларидан иборат бўлиб, фаол ансамбль дейилади;

–инерт ташувчи блокли структурага эга, яъни озод миграция соҳаларининг тўпланидан иборат бўлиб, улар бир-биридан геометрик ёки энергетик тўсиқлар билан ажратилган бўлади. Каталитик фаол материалнинг атомлари ушбу соҳаларнинг ҳар бирида озод миграцияланади ва бунда турли таркибли ансамбллар ҳосил қилади, лекин қўшни соҳаларга ўта олмайди.

Берилган қопланиш даражасида маълум таркибли ансамбллар ҳосил бўлади. Инерт ташувчининг сиртида маълум сонли атомларни тутган ансамблларнинг ҳосил бўлиш эҳтимоллиги максимал бўлган ҳолдаги қопланиш даражасида катализаторнинг фаоллиги энг катта бўлади. Фаол ансамбллар назарияси тажрибавий маълумотлар асосида фаол ансамблдаги атомлар сонини, миграцияланувчи ячейканинг ўлчамларини, сирт бирлигидаги фаол ансамбллар сонини ва битта фаол ансамблнинг маҳсулдорлигини ҳисоблашга имконият беради. Ушбу назария асосида кўпчилик адсорбиланувчи катализаторлар ўрганилган. Оксидланиш реакцияларида битта атомдан иборат ансамбль, гидрогенлашда – иккита ва аммиак синтезида учта атомдан иборат ансамбллар фаол бўлади. Айрим ҳолларда икки ёки уч хилдаги ансамбллар каталитик фаол бўлади. Бундай ҳолларда турли миқдордаги атомлардан иборат ансамбллар ҳосил бўлиш эҳтимоллигининг инерт ташувчини қопланиш даражасига боғлиқлигида бир нечта экстремал нукталар кузатилади.

Катализининг электрон назариялари. Модданинг каталитик хоссалари унинг электрон тузилишига боғлиқлигини биринчи бор Писаржевский асослаб берган. У металлар ва ярим ўтказгичлар катализаторлар эканлигига ва бундай моддалар озод ёки кучсиз боғланган электронлар тутишини ва улар адсорбиланиш қаватида борувчи оксидланиш-қайтарилиш жараёнларида қатнашини мумкинлигига эътибор берган. Мисол учун, водороднинг платинада

каталитик оксидланишини кўриб чиқамиз. Газ фазасида $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ реакцияси секин боради, чунки ушбу реакциянинг кетиши бошланғич моддалар молекулаларидаги боғларнинг узилишини, яъни маълум энергетик тўсикни енгишни талаб қилади. Металлнинг сиртида адсорбиланганда молекулалар ионланиши мумкин. Кислород металлнинг сирт қаватидаги озод электронини тортиб, O ионига айланади, металлнинг ўзи мусбат зарядланиб қолади ва адсорбиланаётган водород молекулаларидан электронни тортиб олади. Кўрсатилган жараёнларда катализатор электронларнинг донори ёки акцептори бўлиб хизмат қилади. Унинг сиртида адсорбиланган заррачалар ионланади. Сирт бўйича миграцияланиб, қарама-қарши зарядланган ионлар бир-бири билан осон таъсирлашади. Маълумки, бундай жараёнларнинг фаолланиш энергияси катта эмас.

Кейинчалик Рогинский, Волькенштейн ва бошқалар томонидан ривожлантирилган электрон назарияларда каталитик таъсирни электронларнинг таъсирлашаётган сиртдан чиқиш иши ҳамда атомларнинг бўш d -қобуғлари билан боғлашган. Кўп ҳолларда ҳақиқатан ҳам қотишмаларнинг каталитик фаоллиги билан улардаги d -қобуғларнинг тўлиш даражаси орасида боғлиқлик ўрганилган. Шундай қилиб, сиртдаги фаол марказда борувчи кўпчилик гетероген каталитик жараёнлардаги элементар актнинг механизми таъсирлашаётган моддалар ва катализатор орасида содир бўлувчи электрон алмашинув билан боғлиқ экан.

Катализининг занжир назариялари. Гетероген каталитик реакцияларнинг занжир механизми ҳақидаги назарияни Семенов ва Воеводскийлар таклиф қилган. Уларнинг фикрича, каттик жисмнинг сирти доимо мойилликнинг эркин бирликларига эга ва шунинг учун унга полирадикал каби қараш мумкин. Радикаллар, одатда, жуда катта реакцион қобилиятга эга ва кимёвий ўзгаришларда регенерацияланиши мумкин. Гетероген каталитик жараён сирт қаватда яси занжирларнинг пайдо бўлиши орқали кетиши мумкин. Валент тўйинган молекула катализатор сиртидаги эркин валентлик билан таъсирлашиб, радикалга айланади ва у бошқа адсорбиланган моле-

кула билан таъсирлашиб, реакция маҳсулотини ҳосил қилади, бунда сирт қаватидаги мойилликнинг эркин бирлиги регенерацияланади.

Гетероген каталитик жараёнларда фақат радикал занжирлар эмас, балки энергетик занжирлар ҳам ривожланиши мумкин. Гомоген системаalarda молекулаларнинг ҳаракатчанлиги катта бўлганлиги сабабли, энергетик занжирлар ривожланишининг эҳтимоллиги жуда кам. Каттик жисм сиртида заррачаларнинг ҳаракатчанлиги анча кичик, шунинг учун фаол марказ реакциянинг элементар актидаги энергияни йиғиши мумкин, у эса адсорбиланган молекулаларни қўшимча фаоллантиришга кетади. Шундай қилиб, бошланғич каталитик акт кейинги актининг амалга ошишини осонлаштиради. Энергиянинг бундай рекуперацияси сиртда ортиқча энергияга эга бўлган номувозанат структураларнинг ҳосил бўлиши билан боғлиқ. Юқорида таъкидлаганимиздек, бундай жараён кўпроқ ферментатив катализга тегишлидир. Катализаторнинг энергияни вақтинчалик аккумуляция қилиши натижасида кимёвий реакция давомида унинг сиртида фаол марказлар сони ортади. Оралиқ маҳсулотнинг ҳосил бўлиши ва парчаланиши реакцияларига нисбатан суммар каталитик реакциянинг тезроқ боришини худди шу жараёнлар билан тушунтириш мумкин.

Нихоят, гетероген каталитик занжир реакциялар боришининг яна бир механизми Поляков томонидап кўрсатилган бўлиб, у катализатор сиртида озод радикалларнинг пайдо бўлиши билан боғлиқ. Озод радикаллар реакцион ҳажм бўйича тарқалиб, унда секин-аста сўниб борувчи гомоген занжир реакцияни келтириб чиқаради. Гетероген-гомоген деб аталувчи бундай реакцияларда катализатор фақат озод радикалларни етказиб беради, жараённинг ўзи эса гомоген равишда боради. Каталитик жараёнларнинг гетероген-гомоген механизми кўп ҳолларда тажрибавий тасдиқланган.

VIII.8. Катализатор хоссалари

Катализаторларнинг реакция тезлигига таъсири уларнинг бир қатор хусусиятларига боғлиқ бўлиб, улар куйидагилардан иборат:

фаоллиги, селективлиги (таглаб таъсир этиши), унумдорлиги, солиштирма сирти, регенерацияланиши.

Қаттиқ катализаторлар ҳароратга, турли захарларга ва сув буғи таъсирларига чидамли ҳамда механик мустаҳкам бўлиши керак. Бундан ташқари, уларнинг етарли ғовақликка ва солиштирма сиртга эга бўлиши талаб қилинади. Катализатор доначаларининг маълум ўлчамга эга бўлиши ҳам муҳимдир, чунки реакцияга киришувчи моддаларнинг катализаторга диффузияланиши ва катализатор қатламидан ўтиш жараёнлари унинг ўлчамларига боғлиқдир. Катализаторларнинг айни келтирилган хусусиятларини қисқача кўриб чиқамиз.

Катализатор фаоллиги, “Катализ” бобининг кириш қисмида келтирганимиздек, катализатор иштирокида реакция тезлигининг нисбий ортиши бўлиб, қуйидагича ифодаланади:

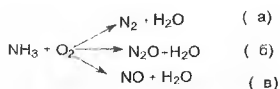
$$k = V_K/V \quad \text{ва} \quad B_K = \frac{k_K}{k} \quad (\text{VIII.15})$$

бунда: B_K – катализатор фаоллиги; V_K , V , k_K ва k – мос равишда катализатор иштирокида ва катализаторсиз реакциялар тезлиги ва тезлик доимийлари.

Катализаторларни ўзаро таққослашда уларнинг солиштирма фаоллигидан фойдаланилади. Гомоген катализда сирт фаоллиги ўрнига катализаторнинг концентрация бирлиги орқали ифодаланган реакция тезлиги қўлланилса, гетероген катализда берилган ҳароратда катализатор сирт бирлигига мос келувчи реакция тезлиги қўлланилади.

Катализаторсиз ва катализатор иштирокидаги реакциялар учун Аррениус тенгнамалари $k = Ae^{-E/RT}$ ва $k_k = Ae^{-E_k/RT}$ кўринишларга эга бўлишидан ва (VIII.15) дан $B_K = e^{\Delta E/RT}$ (VIII.16) эканлигини кўрамиз, бунда ΔE – катализаторсиз ва катализатор иштирокидаги реакциялар фаолланиш энергияларининг ўзгариши.

Катализатор селективлиги (S_K) унинг таъсир этиш йўналиши билан тавсифланади, яъни селектив катализатор мумкин бўлган бир неча хил йўналишдаги реакциялардан биттасини тезлаштиради. Масалан, аммиакнинг оксидланиши уч хил йўналишда бориши мумкин:



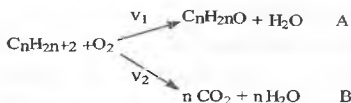
Агарда шу жараён платина иштирокида олиб борилса, факат (в) реакция содир бўлади. Қолган реакциялар айни шароитда содир бўлмайди.

Катализаторнинг селективлигини икки усулда аниқлаш мумкин. Биринчи усул бўйича селективлик реакциянинг асосий маҳсулоти массасининг ҳосил бўлиши мумкин бўлган маҳсулотлар (асосий ва қўшимча) массасига нисбати билан ўлчанади:

$$S_K = \frac{m_i}{\Sigma m} \cdot 100 \quad (\text{VIII.17})$$

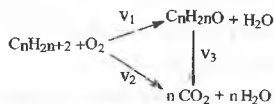
бунда: m_i – асосий маҳсулот массаси; Σm – асосий ва қўшимча маҳсулотлар массаси.

Селективликни аниқлашнинг иккинчи усули асосий маҳсулот ҳосил бўлаётган реакция тезлигини асосий ва қўшимча маҳсулотлар ҳосил бўлиш реакция тезликлари йғиндисига нисбати билан ўлчанади. Масалан, қуйидаги схематик реакцияларни олайлик:



бунда: A – асосий маҳсулот, B – қўшимча маҳсулот. Натижада селективлик қуйидагича ифодаланади: $S_K = \frac{V_1}{V_1 + V_2}$ (VIII.18)

Агарда асосий маҳсулот қуйидаги схема бўйича қўшимча маҳсулотга айланса, яъни:



бўлса, селективлик қуйидагича ифодаланади: $S_K = \frac{V_1 - V_3}{V_1 + V_2}$ (VIII.19)

Катализатор унумдорлиги реакторга жойланган l кг катализаторнинг l соат ишлаши давомида ҳосил бўладиган маҳсулот унуми (кг) билан ифодаланади. Агар реакторга юкланган (кг) ёки $V_K(M^3)$

катализатор l соат давомида M_m (кг) ёки $V_M(M^3)$ маҳсулот ҳосил қилса, катализаторнинг унумдорлиги қуйидагига ифодаланади:

$$V_C = M_m / t \quad \text{ёки} \quad V_C = V_m / t V_K \quad (\text{VIII.20})$$

бунда V_C – катализаторнинг солиштира ҳажми.

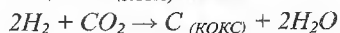
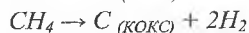
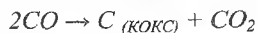
VIII.9. Катализаторнинг ингибирланиши ва регенерацияси

Гетероген катализда қўлланиладиган қаттиқ ҳолдаги катализаторларнинг ингибирланиши икки хил – физикавий ва кимёвий бўлиши мумкин.

Физикавий ингибирланишга катализатор ғовакларини беркилиб қолиши, солиштира сирт ёки фаза солиштира фаоллигининг камайиши (масалан, катализатор сиртига қопланган модда миқдорининг камайиши ва қуйини) киради.

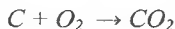
Кимёвий ингибирланишлардан бири хомашё таркибидаги каталитик заҳарларни катализатор сиртига адсорбиланишидир. Бу ингибирланиш қайтар жараён бўлиб, хомашё таркибидаги каталитик заҳарлардан тозалаш орқали унинг олдини олиш мумкин. Масалан, нефтнинг ҳидини йўқотиш жараёнида никель, платина, палладий ва бошқа металлларга 0,4–1,0 % атрофида алюминий оксиди, цеолитлар ва бошқа моддалар шимдирилган ҳолда ишлатилади. Бу моддалар олтингургуртли органик моддалар таъсирини сезгир бўлиб, уларнинг таъсирида катализаторнинг фаоллиги камайд.

Катализаторнинг ўз-ўзидан заҳарланишига катализатор сиртида ва ғовакларида углероднинг ютилиб қолиши сабаб бўлади. Масалан, углеводородларнинг оксидланиши ва крекинги, метанни сув буғи билан конверсияси реакцияларида катализатор сиртида кокс ҳосил бўлади:



Шу тариха фаоллиги камайган катализаторнинг сиртида ҳосил бўлган кокс ювиш ёки ёқиш орқали қайта тикланади:





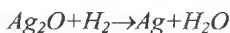
Баъзи ҳолларда катализаторларнинг регенерациясида кислота, ишқор ва турли эритувчилардан ҳам фойдаланилади. Заҳарланган қимматбаҳо металлларни эса, суюклантириб тозаланади.

VIII.10. Катализаторларни тайёрлаш

Гомоген катализда ишлатиладиган катализаторлар махсус усуллар билан тайёрланмайди. Гетероген катализда қўлланиладиган катализаторлар махсус тайёрланади. Бунда уларнинг физикавий ва кимёвий хоссалари, таннархи ва маҳаллий хомашёлиги каби омиллар эътиборга олинади. Катализаторларнинг фаоллиги, селективлиги, чидамлилиги, солиштира сирт, механик мустаҳкамлиги ва бошқа хоссалари уларни тайёрлаш усулларига боғлиқ. Катализаторларни тайёрлашнинг куйидаги усуллари кенг тарқалган: чўк-тириш, аралаштириш ва шимдириш.

Гетероген катализда металл катализаторлари ҳам кенг қўлланилади. Металл катализаторлари куйидаги усулларда олинади:

1. Металл оксидлари ўзакка шимдирилади ва азот билан суюлтирилган водород таъсирида металлгача қайтарилади:

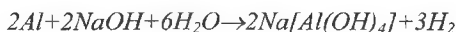


2. Аммиак синтезида ишлатиладиган темир катализаторини олиш учун юкори ҳарорат ва босимда Fe_3O_4 дан таблетка тайёрланади ва у қайтарилади: $Fe_3O_4 + 4H_2 \rightarrow 3Fe + 4H_2O$

3. Нодир металллар сим, тўр ёки юпқа газлама ҳолида қўлланилади.

4. Арзон металлнинг сирти гальваник усулда катализатор вазифасини бажарувчи нодир металлнинг юпқа қатлами билан копланди.

5. Реней усули (ишқор билан ишлаш): масалан, никель билан алюминийнинг маълум таркибдаги қотишмаси керакли шаклда тайёрланади, сўнгра у $NaOH$ нинг 20% ли сувли эритмаси билан қайта ишланади:



Ҳосил бўлган туз сувда яхши эриганлиги сабабли, осон ювилади ва натижада, қолган Ni ғоваксимон ҳолда бўлади (Реней катализатори).

Промоторлар. Катализатор хоссасига эга бўлмаган бирикмаларни бошланғич моддаларга қўшиш тайёрланадиган катализаторнинг фаоллигини, селективлигини ва ишлаш вақтини анча оширади. Бундай моддалар фаоллаштиригичлар ёки промоторлар дейилади. Улар икки гуруҳга бўлинади:

1. Катализаторнинг тузилишини яхшилайдиганлар.
2. Катализаторнинг хоссасини ўзгартирадиганлар.

1-тур промоторлар кўпроқ микдорда қўшилади. Масалан, фенолни гидрогенлаб циклогексанол олишда ишлатиладиган никель катализатори 20% ли сода эритмаси билан фаоллаштирилади.

2-тур промоторлар эса, кам микдорда ҳам яхши натижа беради. Масалан, водород пероксидни парчаланишнинг катализатори 98% $Fe_3O_4 + 2\% Al_2O_3$ дан иборат бўлиши мумкин.

Ҳар иккала тур промоторларнинг критик концентрациялари мавжуд.

Умуман олганда, промоторлар таъсирида катализаторлар фаоллигининг ошиши фаолланиш энергиясининг камайиши, солиштирма сиртнинг ўзгариши ва фаол марказлар сонининг кўпайиши билан боғлиқдир.

Катализатор заҳарлари. Катализаторлар баъзи моддалар таъсирида ўз фаоллигини бутунлай йўқотади ёки камайтиради, яъни заҳарланади. Заҳарланиш қайтар ёки қайтмас бўлиши мумкин.

Қайтар заҳарланишда заҳар молекуласи катализаторнинг сиртига қайтар адсорбцияланади. Масалан, водородни оксидлашда қўлланиладиган платина катализатори CO ёки этилен таъсирида заҳарланади. Улар платина сиртидан десорбцияланганда эса, катализатор яна фаол бўлиб қолади. Аммиак синтезида қўлланиладиган катализаторлар CO , CO_2 , спирт ва сув бугларидан қайтар заҳарланади.

Қайтмас заҳарланишда заҳар молекулалари барқарор сирт бирикмалар ҳосил қилади ва натижада десорбиланмайди. Бунда ката-

лизатор фаоллигини тиклаш учун сиртда ҳосил бўлган бирикмалар парчаланиши керак.

“Катализ” бобини ўзлаштирилганлик даражасини текшириш учун саволлар

1. Гомоген катализаторларнинг реакция тезлигини оширишдаги таъсирининг моҳияти нимада?
2. Гомоген каталитик реакция тезлиги гомоген катализаторнинг реакциядаги бошланғич концентрациясига боғлиқми?
3. Гомоген каталитик реакцияларнинг қандай турлари мавжуд?
4. Кислота-асосли гомоген каталитик реакцияларнинг синфланишини келтиринг.
5. Махсус кислотали катализда катализатор сифатида қандай моддалар қўланилади?
6. Умумий асосли катализда катализатор сифатида қандай моддалар қўлланилади?
7. Оксидланиш-қайтарилиш гомоген каталитик реакциялар механизмининг моҳияти нимада?
8. Гомоген катализнинг гетероген катализдан асосий фарқи нимада?
9. Гомоген реакцияда оралик модда деганда нимани тушунилади?
10. Гетероген катализ деб қандай катализга айтилади?
11. Гетероген катализнинг қандай турлари мавжуд?
12. Гетероген катализда кимёвий сорбиланиш роли қандай бўлади?
13. Гетероген катализаторларни тайёрлашнинг қандай усуллари мавжуд?
14. Катализаторларнинг муҳим хусусиятлари нималардан иборат?
15. Катализаторларнинг солиштирма сирт юзаси деганда нимани тушунаси?
16. Ферментатив катализда энергия рекуперацияси.
17. Ферментатив катализнинг механизми.

18. Катализатор реакциянинг мувозанат константасига қандай таъсир кўрсатади?

19. Катализатор реакциянинг тезлик константасига қандай таъсир кўрсатади?

20. Гомоген каталитик реакцияларни оралик бирикмалар назарияси орқали тушунтиринг.

21. Занжир реакцияларида катализаторнинг роли қандай?

22. Эритмалардаги гомоген-каталитик реакцияларнинг механизмлари тушунтиринг.

23. Гетероген катализ қандай боскичлардан иборат?

24. Гетероген катализнинг қандай назариялари бор?

25. Катализнинг мультиплет назарияси.

26. Фаол апсамбллар назарияси.

27. Катализнинг электрон назарияси.

28. Катализнинг занжир назарияси.

29. Катализаторларга қўйиладиган талаблар.

30. Катализаторнинг ингибирланиши ва регенерацияси.

31. Катализаторларни тайёрлаш усуллари.

32. Промоторлар. Катализатор заҳарлари.

IX БОБ. ЭЛЕКТРОКИМЁ

IX.1. Электрוליит эритмаларининг хоссалари

Суюлтирилган эритмаларнинг барча умумий хоссалари, яъни коллигатив хоссалари (тўйинган буг босимининг нисбий пасайиши, кайнаш ҳароратининг ортиши, музлаш ҳароратининг пасайиши, осмотик босим) эриган модданинг моляр кисмига чизиқли боғланган (эриган модда заррачаларининг сонига пропорционал равишда ўзгаради) ва унинг табиатига боғлиқ эмас. Ушбу таъриф суюлтирилган эритмалар учун Рауль ва Вант-Гоффнинг умумлашган қонунини ифодалайди. Бундай умумий қонуният органик моддаларнинг сувдаги ва органик эритувчилардаги эритмалари учун адолатли бўлиб чиқди. Аммо тузлар, кислоталар ва ишқорларни сувдаги эритмаларининг коллигатив хоссалари юқоридаги қонуниятга бўйсунмаслиги аниқланди. Масалан, $NaCl$ молял эритмаси музлаш ҳароратининг пасайиши сувнинг криоскопик доимийсидан ($1,86^\circ$) деярли икки баравар юқори ($3,36^\circ$). Демак кислота, ишқор ва тузларнинг сувли эритмаларидаги заррачаларнинг сони эритманинг моляр концентрациясига мос келмайди. Бундан ташқари, суюлтирилган эритмалар конунларидан четланувчи эритмалар органик моддаларнинг сувдаги эритмаларига нисбатан анча юқори электр ўтказувчанликка эга, бу эса эритмада зарядланган заррачалар мавжудлигидан дарак беради. Эритмалари электр токини ўтказувчи бундай моддалар электролитлар деб аталади. Электролитларнинг хоссалари электролитик диссоциланиш назариясининг асосчиси Аррениус (1887) томонидан кўриб чиқилган ва умумлаштирилган.

Эритувчининг кутбли молекулалари билан эриган модда заррачалари орасидаги таъсир натижасида электролитик диссоциланиш содир бўлади. Бундай таъсир ҳаттоки ковалент боғларни ҳам, масалан, водород хлоридни кутблантиради. Ушбу газни сувда эритаётганда диэлектрик доимийси катта бўлган муҳитда $H-Cl$ боғининг кучсизланиши ҳисобига водород ва хлор ионлари ҳосил бўлади. Гидратланиш натижасида ионлар эритмага ўтади. Ион кристалларини (масалан, $NaCl$) сувда эритаётганда ҳам худди

шундай жараён кузатилади. $NaCl$ нинг кристалл панжарасида Na^+ ва Cl^- ионлари бўлмаса ҳам, эритувчининг кутбли молекулалари билан таъсирлашиши кристаллдаги боғларнинг кутбланишига, уларнинг кузисланишига ва заррачаларнинг гидратланган ионлар ҳосил қилиб эритмага ўтишига имконият яратади. Гидратланиш жараёни кучли экзотермик бўлиб, энтальпиянинг камайиши билан ўз-ўзидан боради. Одатда, гидратланиш даражаси (ҳар бир ионни ўраб олган эритувчи молекулаларининг миқдори) жуда катта бўлади. Фақат кислотанинг ионланишида гидратланиш даражаси 1 га тенг, бу эса водород ионининг кичик ўлчами билан боғлиқдир. Гидратланиш жараёнида протон H_2O молекуласи сферасига кириб, гироксоний H_3O^+ ионини ҳосил қилади. Янги ковалент боғ кислороднинг эркин электрон жуфти ҳисобига донор-акцептор механизми бўйича ҳосил бўлиб, тўйинган бўлади.

Электролитларнинг ушбу қонулардан четланишини баҳолаш учун Вант-Гофф осмотик коэффициент i тушунчасини киритишни тақлиф қилди:

$$i = \frac{P_{таж.}}{P_{наз.}} = \frac{\Delta T_{таж.}}{\Delta T_{наз.}} = \frac{\Delta T_{муз.таж.}}{\Delta T_{муз.наз.}} = \frac{\Delta P_{таж.}}{\Delta P_{наз.}} \quad (IX.1)$$

(IX.1) тенглама электролит эритмаларининг термодинамик хоссалари ҳақидаги тажрибавий маълумотлар асосида осмотик коэффициентни ҳисоблаш учун ишлатилиши мумкин. Энг содда электролитлар учун осмотик коэффициент $2 > i > 1$, мураккаброк электролитлар учун $3 > i > 2$ эканлиги тажрибада аниқланган. Бундай четланишлар кўпроқ ёки камроқ даражада, истисносиз, барча электролитлар учун тегишлидир. Демак электролит эритмаларининг ноэлектролитлар учун ўрнатилган қонулардан четланиши қандайдир умумий сабаблардан келиб чиқади. Юқорида айтганимиздек, ноэлектролитлар электр токни ўтказмайди, электролит эритмаларига эса, электр ўтказувчанлик ҳосилдир. Электролитларга тузлар, минерал ва органик кислоталар ва асослар киради. Ушбу моддаларнинг ҳаммаси катта амалий аҳамиятга эга ва шунинг учун, уларнинг хоссалари батафсил ўрганилган, хусусан, ушбу эритмаларнинг электр хоссалари ҳар томонлама кўриб чиқилган.

Маълумки, электр токини ўтказувчилар биринчи ва иккинчи тур ўтказгичларга бўлинади. Биринчи тур ўтказгичларда, яъни металлларда, электр токини электронлар ташиб ўтади. Бундай ўтказгичлардан ток ўтишининг ўзига хос томони кимёвий ўзгаришларнинг кузатилмаслигидадир (фақат иссиқлик ажралиб чиқади).

Иккинчи тур ўтказгичларда, яъни электролит эритмаларда, электр токини ионлар ташиб ўтади. Иккинчи тур ўтказгичлардан ўзгармас токнинг ўтиши фақат иссиқлик ажралишини эмас, балки кимёвий ўзгаришларни ҳам келтириб чиқаради (электролиз ходисаси). Ўтказгичларнинг фақат биринчи ва иккинчи турларга бўлиниши тўлиқ синфланиш эмаслигини эслатиб ўтиш лозим, чунки улардан ташқари табиатда ярим ўтказгичлар (электрон ёки тешикли ўтказувчанлик) ва аралаш (электрон ва ион) ўтказувчанликларга эга эритмалар ва турли моддаларнинг суюкланмалари мавжуддир.

Электролит эритмаларидан ўзгармас электр токнинг ўтиши ионларнинг электр майдоннинг кутбларига йўналган ҳаракати билан, яъни мусбат зарядланган заррачалар – катионларнинг манфий кутбга – катодга ва манфий зарядланган заррачалар – анионларнинг мусбат кутбга – анодга ҳаракати билан белгиланади.

XIX асрнинг охиригача электролит эритмаларда ташки электр майдоннинг таъсиридагина электролит молекулаларининг парчаланishi натижасида ионлар пайдо бўлади, деб ҳисобланган. Аммо электролит эритмаларининг термодинамик хоссаларини ўрганиш натижалари ушбу қарашларни ўзгартиришга олиб келди.

IX.2. Электролитик диссоциланиш назариясининг асосий ҳолатлари

Электролит эритмаларининг термодинамик хоссаларини тushунтириш учун Аррениус электролитларнинг молекулалари ионларга электр майдони таъсирида эмас, балки эритилгандаёқ ажралади, деб тахмин килди. Электролит молекулаларининг ионларга бундай ажралишини Аррениус электролитик диссоциланиш деб атади. Ушбу гипотеза кейинчалик кимёда кенг қўлланиладиган наза-

рияга айланди. Хусусан, аналитик кимёнинг қўп қисмлари электролитик диссоциланиш назариясига асосланган. Бундан ташқари, ушбу назария координацион бирикмалар кимёсида ҳамда кислота ва асослар назарияларини тушунтиришда катта аҳамиятга эга. Электролит молекулаларининг эритмада ионларга ажралиши нима учун ушбу эритмаларнинг термодинамик хоссалари кутилаётгандан каттароқ натижа беришини тушунтиради. Ҳақиқатан ҳам, агар эритма 1 л да *C* *g*-моль CH_3COOH тутса, унинг осмотик босими, Вонт-Гофф конуни бўйича, $P_{наз} = CRT$ га тенг бўлади. Фараз қилайлик, CH_3COOH нинг ҳар бир молекуласи 2 та ионга ажралади. Унда эритманинг умумий концентрацияси $2C$ бўлади. Осмотик босим эриган модда заррачаларининг миқдоригагина боғлиқ бўлганлиги сабабли, амалдаги осмотик босим $P_{мажс} = 2CRT$ га тенг бўлиши керак, осмотик коэффициент эса $i=2$. Ҳақиқатда эса, осмотик коэффициент $2 > i > 1$ оралигида ўзгаради ва диссоциланиш кузатилмаган ҳолатдагидан каттароқ ҳамда тўлиқ диссоциланиш кузатилган ҳолдан кичикроқ қийматларни олади. Ушбу натижалардан Аррениус электролитик диссоциланиш охиригача бормаслиги ва эритмада ионлар билан бир вақтда диссоциланмаган молекулалар ҳам мавжуд эканлиги ҳақида хулоса қилди. Шундай қилиб, электролитик диссоциланиш назарияси асосида қуйидаги тахминлар ётади:

- электролит эритмаларда унинг молекулалари ионларга ажралади;
- электролитлар сувли эритмаларининг электр ўтказувчанлиги эритмадаги ионларнинг умумий концентрациясига тўғри пропорционал;
- электролитик диссоциланиш жараёни қайтардир.

Аррениус таклиф қилган гипотеза аввалига қўп эътирозларни келтириб чиқарди, бунинг сабаби замондош олимларнинг ионлар билан атомларнинг хоссалари орасидаги принципиал фарқларни тушунмаганларидир. Шу сабабли, Аррениус қўп йиллар давомида электролитик диссоциланиш назариясини тизимли равишда асослашга мажбур бўлди.

IX. 3. Диссоциланиш даражаси ва уни аниқлаш

Аррениус бўйича, CH_3COOH эритмасида куйидаги мувозанат ўрнатилади:



Ушбу жараён охиригача бормаганлиги сабабли, барча молекулаларнинг қандай қисми ионларга ажралишини белгилайдиган катталик киритиш зарур. Аррениус ушбу катталикни электролитик диссоциланиш даражаси α деб атади. Демак, α ионларга ажралган молекулалар миқдорининг эриган модда молекулаларининг умумий миқдорига нисбатига тенг. α нолдан биргача ўзгариши мумкин. Диссоциланиш даражаси айрим ҳолларда фоизларда ҳам ифодаланади.

Аррениус α ни аниқлаш усулларини ишлаб чиқди. Биринчи усул α нинг осмотик коэффициент билан боғлиқлигига асосланган бўлиб, энг содда 1-1 турдаги бинар электролитлар учун

$$i = \frac{P_{\text{маж}}}{P_{\text{ноз}}} = 1 + \alpha. \text{ Ҳар қандай электролитнинг (масалан, 3 та ионларга}$$

ажралувчи тернар электролит) диссоциланиш даражаси билан осмотик коэффициент орасидаги боғлиқлик учун Аррениус куйидаги

$$i = 1 + (\nu - 1)\alpha$$

ифодани таклиф қилди, бу ерда $\nu = \nu_+ + \nu_-$ — диссоциланувчи ионларнинг сони.

Диссоциланиш даражасини ҳисоблашнинг бошқа, биринчи усул билан боғлиқ бўлмаган, мустақил усулини ишлаб чиқиш жуда ҳам муҳим бўлган, чунки, бу турли йўллар билан аниқланган α нинг қийматлари бир хил бўлишини кўрсатиб, Аррениус назариясини асосий ҳолатларининг тўғри эканлигидан далолат берар эди. Аррениус α ни ҳисоблашнинг иккинчи мустақил усулини ҳам таклиф қилди. Бунда α ни эритмаларнинг электр ўтказувчанликлари орқали аниқлаш мумкинлиги кўрсатилди.

Ушбу бир-бири билан боғлиқ бўлмаган икки усулда ҳисобланган диссоциланиш даражаларининг қийматлари деярли бир хил чиқди, бу эса Аррениус назариясининг тўғри эканлигининг биринчи исботи бўлди.

Диссоциланиш даражасининг киймати бўйича барча электролитларни икки гуруҳга бўлиш мумкин. Биринчи гуруҳга концентранган эритмаларда ($0,1-1,0$ и) ҳам $\alpha > 0,5$ бўлган кучли электролит эритмалари (барча тузлар, минерал кислоталар ва ишқорлар) киради. Иккинчи гуруҳга эса, кучсиз электролитлар (органик кислоталар ва асослар) киради, уларда $\alpha < 0,5$. Шунини айтиб ўтиш керакки, кучли ва кучсиз электролитлар чегаравий ҳоллар бўлиб, оралик кучга эга бўлган электролитлар ҳам мавжуд. Модданинг диссоциланиш даражаси фақат унинг хоссаларигагина боғлиқ эмас, балки эритувчининг хоссаларига ҳам боғлиқ. Бир модданинг ўзи бирор муҳитда кучли, бошқа муҳитда кучсиз бўлиши мумкин. Шундай қилиб, эриган модданинг ўзигина электролит эмас, балки эриган модда билан эритувчидан иборат бўлган эритма электролит ҳисобланади. Эритувчининг юқори диэлектрик сингдирувчанлиги электролитик диссоциланиш жараёнини кучайтиради, лекин бу кучли диссоциланишнинг бирдан-бир сабабчиси эмас. Эритувчининг эриган модда билан комплекс бирикмалар ҳосил қилиши мумкинлиги ҳам диссоциланишни кучайтириши кўрсатилган. Аммо бундай комплексларнинг табиати ҳозиргача тўлиқ ўрганилмаган, шунинг учун биз олдиндан модданинг у ёки бу эритувчида диссоциланишини назарий айтиб бера олмаймиз.

Диссоциланиш даражаси ташқи шароитлар – ҳарорат ва эритма концентрациясига ҳам боғлиқ. Ҳарорат ортиши билан системада эндотермик жараёнлар кетади. Диссоциланиш мусбат ва манфий исиклик эффектига эга бўлиши мумкинлиги туфайли, ҳарорат ортиши билан диссоциланиш даражаси ортиши ёки камайиши мумкин. Эритманинг концентрацияси камайиши билан диссоциланиш даражаси ортиши ва $C \rightarrow 0$ да $\alpha \rightarrow 1$ га интилиши керак. Кучли электролитларнинг эритмаларини суюлтирилганда диссоциланиш даражаси айниқса тез ортади. Юқоридаги фикрлар тажрибада тасдиқланган.

Аррениуснинг электролитик диссоциланиш назарияси жуда катта ютуқларга эришгани сабабли, олимлар томонидан тан олинди. Аммо ушбу назария чегарасида тушунтириб бериш мумкин бўл-

маган далиллар ҳам бор эди, айниқса кучли электролитлар учун. Ушбу назарияни кучли электролитларнинг эритмаларига қўлаш мумкин эмаслиги кўп вақт ўтгандан сўнг аниқланди.

IX.4. Электролитик диссоциланишни келтириб чиқарувчи сабаблар

Электролитик диссоциланиш механизмини ион панжарага эга бўлган моддалар ($NaCl$ ва бошқалар) учун тушунтириш осон, чунки уларда ионлар қаттиқ ҳолатда ҳам мавжуд бўлади. Бундай электролитлар эриётганда фақат ионлар орасидаги тортилиш кучи камаяди, холос. Буни соддалаштирган ҳолда муҳит диэлектрик сингдирувчанлигининг ўзгариши билан тушунтириш мумкин. Ҳақиқатдан ҳам, кристалл панжарада Кулон қонунига мувофиқ, иккита бир зарядли ионлар орасидаги тортилиш кучи $f = \frac{e^2}{er^2}$, бу ерда: e – электроннинг заряди; r – ионларнинг кристаллокимёвий радиусларининг йиғиндисига тенг бўлган панжаранинг ионлари орасидаги масофа; ϵ – муҳитнинг диэлектрик сингдирувчанлиги. Кристаллнинг ҳаводан ($\epsilon \approx 1$) эритувчига, масалан, сувга ($\epsilon \approx 81$) ўтишида ионлар орасидаги тортишиш кучлари 81 марта камаяди ва уларни панжарадаги тебранишларининг (иссиқлик тебранишлари) энергияси пасайиб, панжаранинг бузилишига ва ионларнинг озод бўлишига олиб келади. Ионлар орасидаги ўзаро таъсир кучларининг камайишидан ташқари, уларнинг эритувчи билан кимёвий таъсирлашиши (сольватланиш) ҳам жуда аҳамиятлидир. Шундай қилиб, ион кристалларда электролитик диссоциланиш жуда ҳам табиийдир.

Қаттиқ ҳолатда молекуляр панжарага эга бўлган электролитларнинг диссоциланиш механизми мураккаброкдир. Ушбу жараён электролитнинг кутбли молекулалари билан эритувчи молекулаларининг дипольлари ўртасидаги ўзаро таъсир орқали тушунтирилади. Дипольларнинг электролит молекуласига таъсири натижа-сида ионлар ҳосил бўлади ва улар эритувчи молекулалари билан таъсирлашиб, мустаҳкам сольватларни ҳосил килади.

Электролитик диссоциланиш механизмида ионлар сольватланишининг аҳамияти ҳақидаги тасаввурларни биринчи бўлиб 1891 йилда И.А. Каблуков тақлиф қилди ва Аррениус назариясини янада ривожлантирди. Ҳозирги замон тушунчаларига кўра, ионлар эритмада кучли сольватланган ва эритувчининг маълум сонли ориентацияланган дипольлари билан ўралган бўлади, улар ионнинг яқинида маҳкам ушланади ва ион билан бир бутундек иссиқлик ҳаракатида қатнашадилар. Ушбу сольват қават эритувчи молекулаларининг иккинчи қавати билан ўралган бўлиб, ундаги молекулаларнинг ориентацияси унчалик тўғри бўлмайди ва иссиқлик ҳаракатини мустақил равишда бажарадилар. Шундай қилиб, ҳар бир ионнинг атрофида эритмада мустаҳкам сольват қават жойлашади ва ушбу қават ионларнинг диссоциланмаган молекулаларгача бирлашишига тўсқинлик қилади. Тузларнинг сольватланиш иссиқлиги оддий кимёвий реакцияларнинг иссиқлик эффектларидан ҳам юқори бўлиб, юзлаб *ккал/моль* ларни ташкил қилади. Бундай юқори сольватланиш иссиқлиги ионларнинг кичик ички энергия билан тавсифланувчи жуда мустаҳкам сольватлар ҳосил қилишини кўрсатади. Ионнинг заряди канчалик юқори ва радиуси қанчалик кичик бўлса, сольватланиш иссиқлиги шунчалик юқори бўлиши аниқланган. Ионларнинг сольватланиши эритувчининг молекуляр структурасини бузиб юборишини алоҳида таъкидлаш лозим, сувли эритмалар учун бунинг аҳамияти айниқса каттадир.

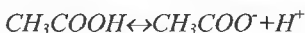
IX.5. Электролитик диссоциланиш назариясини тажрибавий асослаш

Диссоциланишда бир хил ионлар ҳосил қилувчи барча электролит эритмалари (кислота ва ишқорларнинг эритмалари) ўхшаш хоссаларни намоён қилади. Таркибида бир хил рангли ионларни тутувчи электролит эритмалари бир хил ютилиш спектрларига эга. Эритмаларнинг кўпгина хоссалари электролитнинг умумий концентрациясига эмас, балки озод ионларнинг концентра-

циясига пропорционалдир, масалан, кислоталарнинг каталигик таъсири.

Аррениуснинг тасаввурлари адолатли эканлигини электролит эритмаларининг термодимёси ҳам исботлайди. Масалан, барча кучли кислоталарнинг хоҳлаган кучли асос билан нейтралланиш иссиқлиги бир хил ва $13,7$ ккал/г-эке га тенг. Агар диссоциланмаган турли молекулалар ўзаро таъсирлашади, деб хисобласак, ушбу натижани ҳеч қандай тушунтириб бўлмайди. Аррениус бўйича, барча ҳолларда бирдан-бир реакция $H^+ + OH^- = H_2O + 13,7$ ккал/г-эке бораётти десак, ҳаммаси ойдин бўлади.

Электролит эритмаларида ионлар ва диссоциланмаган молекулалар ўртасида мувозанат ҳолатининг мавжудлиги ҳақидаги таҳминни текшириш натижасида Аррениус назариясининг яна бир исботи олинди. Гомоген системаларда ҳақиқий мувозанат учун келтириб чиқарилган барча қонунларни, биринчи навбатда, массалар таъсири қонунини, ушбу ҳолатга қўллашимиз мумкин. Массалар таъсири қонунини электролит эритмаларидаги мувозанатга қўллаб, Аррениус назариясини текшириш учун натижалар олинди. Мисол учун сирка кислотасининг электролитик диссоциланиш жараёнини кўриб чиқамиз:



Массалар таъсири қонуни бўйича, ушбу жараён учун

$$\frac{C_{CH_3COO^-} \cdot C_{H^+}}{C_{CH_3COOH}} = K_d \quad (IX.2)$$

деб ёзишимиз мумкин, бу ерда: K_d – диссоциланиш доимийси бўлиб, эритманинг концентрациясига боғлиқ эмас. Агар Аррениус назарияси адолатли бўлса, эритма суюлтирилганда K_d нинг қиймати ўзгармаслиги керак ($T = const$). Бу эса электролитик диссоциланиш назариясини яна бир бор текшириш имкониятини беради.

(IX.2) тенгламани ушбу кўринишда текшириб бўлмайди, чунки ушга ионлар ва диссоциланмаган молекулаларнинг концентрациялари киради, уларни тажрибада аниқлаб бўлмайди. Аммо ушбу тенгламани тажрибавий текшириш мумкин бўлган кўринишга келтириш осон. 1 л эритмада C г-моль CH_3COOH бўлсин ва унинг

диссоциланиш даражаси α га тенг дейлик. Унда αC z -моль диссоциланган ва шунинг учун

$$C_{CH,COOH} = C(1-\alpha); \quad C_{H^+} = C_{CH_3COO^-} = \alpha C \quad (IX.3)$$

Олинган қийматларни (IX.2) тенгламага қўйсак

$$\frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} = K_d \quad (IX.4)$$

ифодани оламиз. Ушбу кўринишда массалар таъсири қонунининг электролит эритмаларига қўлланиши тажрибада текширилиши мумкин, бунинг учун турли концентрацияларда α аниқланади ва K_d ҳисоблаб текширилади. (IX.4) тенгламани Оствальднинг суюлтириш қонуни дейилади. Ушбу кўринишда у фақат бинар электролитларга қўлланиши мумкин, аммо уни хоҳлаган электролитга осон умумлаштира с бўлади. Кучсиз электролитлар учун Оствальднинг суюлтириш қонуни тажриба билан келишади. Юқорироқ концентрациялардагина четланишлар кузатилади, аммо ушбу четланишни, концентрация ўрнига активлик қўйиб, йўқотиш мумкин.

Кучли электролит эритмалари учун Оствальд қонуни ўзини оқламайди ва кичик концентрацияларда ҳам K_d ўзгаради. Демак, Аррениуснинг кучли электролит молекулаларининг қисман диссоциланиши ҳақидаги нуқтаи назари нотўғри экан.

Электролитик диссоциланиш назарияси амалда кенг қўлланилади, хусусан, аналитик кимёнинг кўпгина қисмлари батамом Аррениус назариясига асослангандир. Аммо ушбу назария бўйича миқдорий ҳисобларни фақат кучсиз электролитлар учун қилиш мумкинлигини яна бир бор таъкидламоқ лозимдир.

IX.6. Электролит эритмаларнинг термодинамик назарияси

Диссоциланиш даражаси катта бўлган кучли электролитлар учун диссоциланиш константаси концентрацияга боғлиқ, чунки эритмада кўп сонли ионларнинг тўпланиши натижасида уларнинг ўзаро таъсири сезиларли бўлади. Боғнинг ионлилиги юқори бўлган координатив турдаги кристалл структурада моддалар кучли электролитларнинг хоссаларига эга бўлади. Бундай моддаларга кўпгина тузларни мисол қилиш мумкин. Уларнинг кристалл панжарасида

алоҳида молекулани ажратиш мумкин эмас. Шунинг учун бундай моддаларнинг кутбли эритувчиларда (сув) эришида эритмага алоҳида сольватланган ионлар ўтади ва бунинг натижасида электролитик диссоциланиш тўлиқ боради, яъни эритмада диссоциланмаган заррачалар бўлмайди. Бундан шундай хулоса чиқадики, кучли электролитлар учун диссоциланиш константаси ҳақидаги тушунчани қўллаб бўлмайди, чунки ушбу тушунча эритмада диссоциланмаган заррачаларнинг бир қисми мавжудлигини ҳисобга олади.

Маълум шароитларда, масалан, эритувчининг диэлектрик сингдирувчанлиги кичик бўлган вақтда, қарама-қарши зарядли сольватланган ионларнинг ўзаро электростатик таъсирлашиши учун шароит яратилади. Бунда сольватланган ионлар бир бирига жуда яқин масофагача яқинлашади ва ион жуфтани ҳосил қилади. Ион жуфти мураккаб агрегат бўлиб, эритувчи молекулалари билан ўраб олинган иккита қарама-қарши зарядланган ионлардан иборат бўлади, унда электр зарядлари ўзаро компенсациялангандир. Бундай жараён ассоциланиш дейилади. Ўзининг табиати ва ҳосил бўлиш механизми бўйича ион жуфтлари кучсиз электролитларнинг диссоциланмаган молекулаларига айнаиб эмас.

Кучли электролитлар эритмаларида ион жуфтларининг ҳосил бўлиши ҳақидаги тушунча Бьёррум ва Семенченколар томонидан киритилган. Ушбу тушунчага биноан ҳар бир эритувчи учун маълум q параметри (Бьёррум параметри) мавжуд бўлиб, бу параметр ион жуфти ҳосил бўлиши жараёнида ионларнинг бир бирига қанчалик яқин келишини кўрсатувчи масофани билдиради. Ушбу параметр

$$q = \frac{|z_+ z_-| e^2}{2\epsilon k T} \quad (IX.5)$$

муносабатдан аниқланади, бу ерда: z_+ , z_- – катион ва анионларнинг зарядлари; e – электроннинг заряди $4,8 \times 10^{-10}$ эл.ст.бирлик ($Cm^{3/2} * z^{-1/2} * c^{-1}$); k – Больцман доимийси, Ж/К; T – абсолют ҳарорат, К; ϵ – эритувчининг диэлектрик сингдирувчанлиги.

(IX.5) муносабатдан кўринишича, ионлар зарядининг ортиши уларнинг ўзаро таъсирлашиш масофасини орттиради. Аксинча, эритувчи диэлектрик сингдирувчанлигининг ортиши ионлар ўртасида

электростатик ўзаро таъсирлашиш кучини ε мартаба камайтиради. Шу сабабли, диэлектрик сингдирувчанлиги катта бўлган кутбли эритувчиларда ион жуфтларининг пайдо бўлиши кийинлашади. Ҳаттоки нисбатан кичик масофаларда ионларнинг ўзаро таъсирлашишини ҳисобга олмаса бўлади (q нинг қиймати кичик), шунинг учун ионларни изоляцияланган деб ҳисобласа бўлади. (IX.5) тенгламага мувофиқ ҳарорат ортиши билан Бьёррум параметри камаяди ва ионларнинг ўзаро таъсирлари кичикроқ масофаларда кучсизланади, бу эса ионларнинг иссиқлик ҳаракати энергиясининг ортиши билан тушинтирилади. Берилган ҳарорат ва ионларнинг зарядида Бьёррум параметри ҳар бир эритувчи учун аниқ қийматга эга бўлади. Масалан, бир зарядли ионлар учун сувда ($z_+ = z_- = 1$) 25°C

$$\text{да } q = \frac{(4,8 \cdot 10^{-10})^2}{2 \cdot 1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 298,8} = 3,57 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 0,357 \text{ нм}.$$

Агар ионлар орасидаги масофа ушбу катталикдан кичик бўлса, у ҳолда молекулани диссоциланмаган деб ҳисобласа бўлади. Агар $q > 0,357 \text{ нм}$ бўлса, ионларни изоляцияланган деб ҳисобласа бўлади.

Кучли электролитларнинг суюлтирилган эритмаларида ионлар Бьёррум параметридан анча каттароқ масофаларда жойлашадилар, ўзаро таъсирлашмайдилар ва бунда электролит тўлиқ ионланган бўлади. Эритманинг концентрацияси оширилганда, ионлар орасидаги масофа қисқаради, бу эса ионлараро ўзаро таъсирни кучайтиради. Бунинг натижасида кучли электролитлар эритмаларининг (эритма зарчаларининг умумий миқдоридан боғлиқ бўлган) тажрибада аниқланадиган хоссалари (Δp , $\Delta T_{\text{қий}}$, $\Delta T_{\text{муз}}$ ва бошқалар) тўлиқ ионланган ҳол учун ҳисоблангандан кичик бўлади. Масалан, K_2SO_4 нинг ионланишида изотоник коэффициентнинг назарий қиймати 3 га тенг бўлиши керак, чунки ушбу туз эритмада 3та ионга ажралади. Эритмани музлаш ҳароратининг камайиши бўйича аниқланган изотоник коэффициентнинг тажрибавий қиймати 2,42. Шу сабабли, диссоциланишнинг эҳтимолый даражаси $\alpha = 71\%$. Ионланиш тўлиқ бўлмаган ва эритмада диссоциланмаган зарраларнинг маълум миқдори бордек фикр туғилади. Аслида эса ушбу эффект сольватланган ионларнинг ассоциланиши натижасида ион жуфтларининг ҳосил бўлиши билан боғлиқдир. Шу сабабдан, таж-

рибада аниқланадиган кучли электролитлар эритмаларидаги ионланиш даражаси туюлган дейилади. Шундай қилиб, кучли электролитлар эритмалари учун идеал эритмалар қонунларини қўллаб бўлмайди. Бундай эритмаларнинг хоссаларини миқдорий ифодалаш эритмадаги заррачаларнинг умумий сонини белгилайдиган омилларнинг қўшилиги билан мураккаблашади.

Ҳозирги пайтдаги тассавурларга кўра кучли ва кучсиз электролитлар эритувчи табиатига боғлиқ равишда кимёвий бирикмаларнинг иккита турлича ҳолатидир. Битта эритувчида (масалан, сувда) электролит кучли бўлиши, бошқа эритувчида (масалан, органик эритувчи) эса, ушбу электролит кучсиз диссоциланиши мумкин.

Электролит эритмаларида идеалликдан четланиш кучлироқ бўлади. Бу ионлар орасида электростатик таъсирлар билан тушунтирилади. Кучсиз электролитларда бундай таъсирлар кучсизроқ, чунки кучсиз электролитлар қисман диссоциланади. Кучли электролитларда ионлараро электростатик таъсирлар кучли бўлганлиги сабабли, уларни ноидеал эритмалар деб қараб, активлик усулидан фойдаланиш керак. Реал эритмаларнинг хоссаларини ифодалашда идеал эритмаларнинг содда муносабатларидан фойдаланиш мумкин бўлиши учун 1907 йили Льюис эффектив концентрация, яъни активлик деган формал тушунчани фанга киритди. Активлик эриган модданинг ҳақиқий концентрацияси билан

$$a = \gamma C \quad (\text{IX.6})$$

ифода орқали боғланган, бу ерда: a – активлик; C – концентрация; γ – активлик коэффициенти. Активлик концентрациянинг ўлчов бирликларида ифодаланади, чунки активлик коэффициенти ўлчов бирлиги бўлмаган катталиқдир. У ушбу эритма хоссаларини идеал эритма хоссаларидан четланиш даражасини тасвирлайди. Ионлар орасида ўзаро таъсир деярли бўлмаган чексиз суюлтирилган электролит эритмалари учун активлик концентрацияга тенг бўлиб қолади ва активлик коэффициенти бирга тенг бўлади. Агар концентрация ўрнига Рауль, Генри, Вант-Гофф ва бошқа қонунларни ифодаловчи тенгламаларга активликнинг тажрибавий қийматларини қўйсак,

ушбу тенгламалар реал эритмалар, хусусан, кучли электролитларнинг эритмалари учун ҳам адолатли бўлиб қолади. Активлик тушунчасининг киритилиши реал эритмадаги заррачаларнинг ўзаро таъсирлашишини мураккаб томонларига эътибор бермасдан, система хоссаларининг идеалликдан четлашишга олиб келувчи ушбу таъсирлашишнинг умумий эффектини баҳолаш ва идеал эритмалар қонунларини реал системаларга қўллаш имкониятини беради.

M_+, A_+ кучли электролитни кўриб чиқамиз:

$$M_+, A_+ \leftrightarrow v_+ M^{z_+} + v_- A^{z_-}; \quad v = v_+ + v_- \quad (\text{IX.7})$$

Эритманинг электронейтрал бўлиши талабига мувофиқ электролитнинг кимёвий потенциали μ_2 ионларнинг кимёвий потенциаллари билан қуйидагича боғланган:

$$\mu_2 = v_+ \mu_+ + v_- \mu_- \quad (\text{IX.8})$$

Электролитни тапқил қилувчиларнинг кимёвий потенциаллари активликлар билан қуйидагича боғланган:

$$\begin{aligned} \mu_2 &= \mu_2^0 + RT \ln a_2; \\ \mu_+ &= \mu_+^0 + RT \ln a_+; \\ \mu_- &= \mu_-^0 + RT \ln a_-; \end{aligned} \quad (\text{IX.9})$$

(IX.9) тенгламаларни (IX.8) га қўйсақ:

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2 = (v_+ \mu_+^0 + v_- \mu_-^0) + RT(v_+ \ln a_+ + v_- \ln a_-) \quad (\text{IX.10})$$

μ_2^0 нинг шундай стандарт ҳолатини танлайликки, электролит ва ионларнинг стандарт кимёвий потенциаллари орасида (IX.8) кўринишдаги муносабат адолатли бўлсин:

$$\mu_2^0 = v_+ \mu_+^0 + v_- \mu_-^0 \quad (\text{IX.11})$$

(IX.11) тенгламани ҳисобга олиб, қисқартиришлардан сўнг, (IX.10) дан:

$$\ln a_2 = v_+ \ln a_+ + v_- \ln a_- \quad \text{ёки} \quad a_2 = a_+^{v_+} a_-^{v_-} \quad (\text{IX.12})$$

Алоҳида ионларнинг активликларини тажрибадан топиб бўлмаганлиги сабабли, электролит ионларининг ўртача активлиги тушунчасини киритамиз (катион ва анионлар активликларининг ўртача геометрик қиймати):

$$a_{\pm} = (a_+^{v_+} a_-^{v_-})^{\frac{1}{v}}; \quad v = v_+ + v_- \quad (\text{IX.13})$$

Электролит ионларининг ўртача активлигини тажрибада аниқ-ласа бўлади. (IX.12) ва (IX.13) тенгламалардан:

$$a_{\pm} = a_{\pm}^{\circ} \quad (\text{IX.14})$$

Катион ва анионларнинг активликларини қуйидаги муноса-батлар орқали ифодаласа бўлади:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm}; \quad a = \gamma_{\pm} m_{\pm} \quad (\text{IX.15})$$

бу ерда: γ_{+} ва γ_{-} — катион ва анионларнинг активлик коэффи-циентлари; m_{+} ва m_{-} — электролит эритмасидаги катион ва анион-ларнинг моляллиги:

$$m_{+} = mv_{+} \quad \text{ва} \quad m_{-} = mv_{-} \quad (\text{IX.16})$$

a_{+} ва a_{-} ларнинг қийматларини (IX.15) дан (IX.13) га қўйсақ,

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm} \quad (\text{IX.17})$$

бу ерда: γ_{\pm} — электролитнинг ўртача активлик коэффициенти

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{+}^{\nu_{+}} \gamma_{-}^{\nu_{-}})^{\frac{1}{\nu_{+} + \nu_{-}}} \quad (\text{IX.18})$$

m_{\pm} — электролит ионларининг ўртача моляллиги

$$m_{\pm} = (m_{+}^{\nu_{+}} m_{-}^{\nu_{-}})^{\frac{1}{\nu_{+} + \nu_{-}}} \quad (\text{IX.19})$$

Электролитнинг ўртача активлик коэффициенти γ_{\pm} катион ва анионлар активлик коэффицентларининг ўртача геометрик қий-матини ташкил қилади; электролит ионларининг ўртача концентра-цияси m_{\pm} эса, катион ва анионлар концентрацияларининг ўртача геометрик қийматини ташкил қилади.

(IX.16) дан (IX.19) га m_{+} ва m_{-} ларнинг қийматларини қўйсақ,

$$m_{\pm} = mv_{\pm} \quad (\text{IX.20})$$

бу ерда:

$$\nu_{\pm} = (\nu_{+}^{\nu_{+}} \cdot \nu_{-}^{\nu_{-}})^{\frac{1}{\nu_{+} + \nu_{-}}} \quad (\text{IX.21})$$

Бинар бир-бир валентли MA электролит учун (масалан, $NaCl$):

$\nu_{+} = \nu_{-} = 1$; $\nu_{\pm} = (1^1 \cdot 1^1)^{1/2} = 1$; $m_{\pm} = m$ — электролит ионларининг ўртача моляллиги унинг моляллигига тенг.

Бинар икки-икки валентли MA электролит учун ($MgSO_4$):

$\nu_{+} = (1^1 \cdot 1^1)^{1/2} = (1^2)^{1/2} = 1$; $m_{\pm} = m$.

M_2A_3 электролит учун $[Al_2(SO_4)_3]$: $\nu_{\pm} = (2^2 \cdot 3^3)^{1/5} = 108^{1/5} = 2,55$;

$m_{\pm} = 2,55m$.

Шундай қилиб, умумий ҳолда, электролит ионларининг моляллиги m_{\pm} электролитнинг моляллиги m га тенг эмас.

Компонентларнинг активлигини аниқлаш учун эритманинг стандарт ҳолатини билиш керак. Эритмадаги эритувчи учун стандарт ҳолат сифатида тоза эритувчи танланади (1-стандарт ҳолат):

$$x_1 = 1; a_1 = 1; \gamma_1 = 1 \quad (\text{IX.22})$$

Кучли электролитнинг эритмадаги стандарт ҳолати сифатида электролит ионларининг концентрацияси 1 га тенг бўлган гипотетик эритма танланади (чексиз суўлтирилган эритма ҳоссаларига эга бўлган):

$$\begin{aligned} m_{\pm} &= 1; \lim_{m \rightarrow 1} |\gamma_{\pm, m}| \rightarrow 1; a_{\pm, m} = m_{\pm} = 1; \\ c_{\pm} &= 1; \lim_{c \rightarrow 1} |\gamma_{\pm, c}| \rightarrow 1; a_{\pm, c} = c_{\pm} = 1; \\ x_{\pm} &= 1; \lim_{x \rightarrow 1} |\gamma_{\pm, x}| \rightarrow 1; a_{\pm, x} = x_{\pm} = 1 \end{aligned} \quad (\text{IX.23})$$

Электролит ионларининг ўртача активлиги a_{\pm} ва электролитнинг ўртача активлик коэффициенти γ_{\pm} электролит концентрациясини ифодалашга боғлиқ:

$$\begin{aligned} a_{\pm, x} &= \gamma_{\pm, x} x_{\pm}; \\ a_{\pm, m} &= \gamma_{\pm, m} m_{\pm}; \\ a_{\pm, c} &= \gamma_{\pm, c} c_{\pm} \end{aligned} \quad (\text{IX.24})$$

бу ерда:

$$x_{\pm} = v_{\pm} x; m_{\pm} = v_{\pm} m; c_{\pm} = v_{\pm} c \quad (\text{IX.25})$$

Кучли электролит эритмаси учун

$$\begin{aligned} a_{\pm, x} &= a_{\pm, m} 0,001 M_1 = a_{\pm, c} \frac{0,001 M_1}{\rho_1}; \\ \gamma_{\pm, x} &= \gamma_{\pm, m} (1 + 0,001 m v M_1) = \gamma_{\pm, c} [\rho - 0,001 c (M_2 - v M_1)] \frac{1}{\rho_1}, \end{aligned}$$

бу ерда: M_1 – эритувчининг моляр массаси; M_2 – электролитнинг моляр массаси; ρ – эритманинг зичлиги; ρ_1 – эритувчининг зичлиги; $\gamma_{\pm, x}$ – рационал активлик коэффициенти; $\gamma_{\pm, m}$ ва $\gamma_{\pm, c}$ – амалий ўртача активлик коэффициенти $\gamma_{\pm, m} \equiv \gamma_{\pm}$ ва $\gamma_{\pm, c} \equiv f_{\pm}$, каби белгиланади.

IX.7. Кучли электролит эритмаларининг электростатик назарияси

Дебай ва Гюккельлар томонидан ривожлантирилган (1923) кучли электролитлар суюлтирилган эритмаларининг электростатик назарияси электролитнинг ўртача активлик коэффициентини, кучли электролитларнинг электр ўтказувчанлигини назарий ҳисоблашга имкон берди ҳамда ион кучи коидасини назарий асослади. Бу назарияда фақат чексиз суюлтирилган эритмалар учун адолатли бўлган қатор тахминлар қилинган:

–ионларга математик нукталар каби қаралади, бу эса ионнинг хусусий ҳажмини ҳисобга олмаган ҳолда суюлтирилган эритмалар учун мумкин;

–ионлар орасида фақат кулон ўзаро таъсирлар ҳисобга олинади ва бошқа ҳар қандай таъсирлар (ион-диполь; ассоциланган комплексларнинг ҳосил бўлиши) инкор этилади;

–эритманинг диэлектрик доимийси эритувчининг диэлектрик сингдирувчанлигига нисбатан ўзгариши ҳисобга олинмайди;

–Больцман тақсимоти фақат суюлтирилган эритмалар учун адолатли бўлган ҳолда олинади;

–электростатик таъсир марказий ион билан унинг ион атмосфераси орасидаги таъсир сифатида қаралади ва ион атмосфераси статик деб ҳисобланади;

–ион атмосферасининг умумий заряди марказий атом зарядига тенг ва унга қарама-қарши.

Дебай-Гюккель чиқарган тенгламадан бинар z_+ , z_- валентли электролитнинг ўртача активлик коэффициентини ҳисоблаш мумкин:

$$\lg \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A \sqrt{I} \quad (\text{IX.26})$$

бу ерда: $A = 1,825 \cdot 10^6 (\epsilon T)^{-3/2}$, ϵ – эритувчининг диэлектрик сингдирувчанлиги; суюлтирилган сувли эритмада 298 K да $\epsilon = 78,3$; ва $A = 0,509$; I – ион кучи. Эритмадаги ионлар концентрацияси билан шу ионлар заряди квадрати кўпайтмаси йиғиндисининг ярмига эритманинг ион кучи дейилади:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$$

Масалан, 1000 г сувда 0,01 моль $CaCl_2$ ва 0,1 моль Na_2SO_4 эриган бўлса, эритманинг ион кучи:

$$I = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2 + 0,2 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2) = 0,33$$

Маълум электролитнинг эритмадаги активлик коэффициенти γ фақат эритманинг ион кучига боғлиқ бўлиб, ионларнинг хилига боғлиқ эмас. Эритманинг ион кучи 0,2 дан кам бўлгандагина, ушбу қоидага риоя қилинади.

Дебай-Гюккель тенгласини фақат жуда суюлтирилган эритмалар учун қўллаш мумкин ва ушбу тенглама Дебай-Гюккельнинг чегаравий, яъни чексиз суютирилган эритма қонунини ифодалайди. Дебай-Гюккельнинг чегаравий қонуни ион кучи қондасини назарий асослаб беради: электролитнинг ўртача активлик коэффициенти (эритманинг берилган ион кучида) чексиз суюлтирилган эритмада доимий катталиқ бўлиб, эритмадаги бошқа электролитларнинг табиатига боғлиқ эмас.

Концентрация ортиши билан γ_{\pm} нинг тажрибавий ва (IX.26) тенглама ёрдамида ҳисобланган қийматлари орасидаги фарқ катталашади.

(IX.26) тенгламадан кўринишича, 298K да сувли эритмаларда $(-\lg \gamma_{\pm}) = f(\sqrt{I})$ боғлиқлик графиги бурчак коэффициенти $z_+ z_- \cdot 0,509$ га тенг бўлган тўғри чизик билан ифодаланади. Аслида ион кучи 0,01 дан 0,20 гача бўлган оралиқда, ушбу боғлиқлик эгри чизик билан ифодаланади, лекин ушбу эгрига координата бошидан ўтказилган уринманинг бурчак коэффициенти назарий $z_+ z_- \cdot 0,509$ қиймат билан яхши келишади. Дебай-Гюккель қонуни электролитнинг ўртача активлик коэффициентининг хароратга, эритувчининг диэлектрик синдирувчанлигига ва ионнинг зарядига боғлиқлигини (чексиз суюлтирилган эритма учун) қониқарли даражада ифодалайди. (IX.26) тенгламани келтириб чиқаришда киритилган содда-лаштиришлардан бири реал марказий ион нуктавий заряд сифатида қаралгандир. Агар марказий ионнинг ўлчамлари ҳисобга олинса, ўртача активлик коэффициенти учун аниқроқ тенгламани оламиз:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{z_+ z_- A \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}} \quad (\text{IX.27})$$

бу ерда: B – сувли эритмалар учун $298K$ да $0,33 \cdot 10^8$ га тенг бўлган назарий коэффициент; a – тажрибада аниқланадиган ионнинг ўртача эффектив диаметри. (IX.27) тенглама электролитнинг концентрацияси ортиши билан активлик коэффициенти камайдиган ҳол учун ўртача активлик коэффициентлари билан қониқарли равишда мос келади. Аммо (IX.27) тенглама электролитнинг концентрацияси ортиши билан ўртача активлик коэффициентининг ортишини тушунтира олмайди.

Электролит концентрациясининг кенг соҳасида куйидаги ярим эмпирик тенглама тажриба билан қониқарли натижани беради:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{z_+ z_- A \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}} + c'I \quad (\text{IX.28})$$

бу ерда $c'I$ диполь молекулаларининг эриган модда ионлари атрофида қутбланишини ҳисобга олиш учун киритилган, c' доимий коэффициент бўлиб, тажрибада аниқланади.

Шундай қилиб, концентрланган эритмалар учун электролитнинг ўртача активлик коэффициентини концентрациядан боғлиқлигини тажрибавий натижалардан ҳисоблаб топа оладиган аниқ назария ҳозирги кунгача яратилмагандир.

IX. 8. Электролитик диссоциланиш назариясининг қўлланилиши

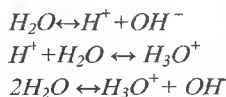
IX.8.1. Ионли реакциялар

Аррениус назариясига биноан электролит эритмаларда реакциялар ионлараро боради ва ионли реакциялар дейилади. Уларга фаолланиш энергиясининг йўқлиги хосдир, шунинг учун уларнинг тезлиги жуда катта. Ионли реакцияларни ифодалашда модданинг эритмадаги ҳолати ҳисобга олинади ва кучли электролитлар ионлар кўринишида, кучсиз электролитлар, поэлектролитлар, газсимон ва қаттиқ моддалар молскуляр кўринишда ёзилади. Масалан, кучли кислоталарни кучли асослар билан нейтралланиш реакциялари молекуляр кўринишда куйидагича ёзилади.



Агар ушбу реакцияларни ионли кўринишда ёзсак, иккала реакция ҳам бир хил ионларнинг $H^+ + OH^-$ таъсирлашиши кўринишига келади. Ҳар қандай кучли кислотанинг кучли асосда нейтралланиши бир хил иссиқлик эффекти билан кузатилиши мана шундай тушунтирилади. Ионли реакциялар доимо диссоциланиши кам бўлган ёки кийин эрувчан бирикмалар ҳосил бўлиши томон боради. Ионли реакциялар аналитик кимёда кенг кўриб чиқилади.

Амалиётда ионли реакциялар кўпинча сувли эритмаларда ўрганилганлиги сабабли, сув электролит сифатида ўзининг қандай тутишини кўрамай. Маълумки, сув жуда кичик бўлса ҳам, ўлчаб бўладиган электр ўтказувчанликка эга, бу эса унинг диссоциланиши билан боғлиқдир:



Барча кейинги хулосаларни келтириб чиқаришда соддалаштирилган $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$ тенгламадан фойдаланиш мумкин.

Сувнинг диссоциланиш даражаси катта эмас, тахминан 0,0000001 ни ташкил қилади. Аммо сувнинг электролитик диссоциланиши жуда катта аҳамиятга эга. Ушбу жараёнга массалар таъсири қонунини қўллаб, қуйидаги

$$\frac{C_{H^+} \cdot C_{OH^-}}{C_{H_2O}} = K_D \quad (IX.29)$$

тенгламада ёзиш мумкин, бу ерда K_D – сувнинг диссоциланиш константаси. Диссоциланмаган сувнинг концентрацияси C_{H_2O} доимий ва амалда барча сувнинг концентрациясига тенг: 55,6 г-моль/л, шунинг учун

$$C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = 55,6 K_D = K_{H_2O} \quad (IX.30)$$

K_{H_2O} доимий катталиқ бўлиб, сувнинг ион кўпайтмаси дейилади. Барча сувли эритмаларда водород ионлари концентрациясини гидроксил ионлари концентрациясига кўпайтмаси ўзгармас ҳароратда доимий бўлиб, хона ҳароратида тахминан 10^{-14} га тенг. Нейтрал эритмаларда $C_{H^+} = C_{OH^-} = 10^{-7}$.

IX.8.2 Кислота-асос назариялари

1887 йили Аррениус ва Оствальдлар электролитик диссоциланиш назарияси асосида кислоталар учун “эритмада водород ионларини ҳосил қилувчи моддалар” деб, асослар учун “эритмада гидроксил ионларини ҳосил қилувчи моддалар” деб таъриф беришган. Бу назария сувсиз HCl кислотами ёки йўқми, аммиак ва аминлар сувсиз ҳолда асосми ёки йўқми, деган саволга жавоб бермайди. Бундан ташқари, алкоголятлар (RO) ва амид аниони (NH_2^-) кучли асослар бўлиб, улар гидроксил ионини ўзида тутмаслигини ҳам ҳисобга олмайди.

1923 йилда Бренстед ва Лаурилар ўзларининг протолитик кислота-асос назариясини таклиф қилдилар. Кислота – ўздан протон ажратиб чиқариш хусусияти бор модда (протоннинг донори), асос – протонни бириктириб олиш хусусияти бор модда (протоннинг акцептори). Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларидан оксидловчидан қайтарувчига электрон ўтса, кислота-асос реакциясида кислотадан асосга протон ўтади. Кислота-асос реакцияларида протоннинг билвосита роли таъкидланиб, кислота ва асос протолит деб, кислота-асос реакцияси эса, протолитик реакция деб аталади. Реакцияда кислота ва асос билан бир қаторда эритувчи молекуласи ҳам иштирок этса, бундай реакция кислота ва асоснинг ионланиши дейилади. Ионланган кислота ва асосларнинг протолит эритмаларидаги реакциялари нейтралланиш реакцияси дейилади. Агар ионлар эритувчи билан реакцияга киришса, бундай реакция сольволиз (гидролиз) дейилади.

Эритувчилар кислота ва асосларга нисбатан олганда бир неча гуруҳга бўлинади. Ўз протонини осон берувчи эритувчилар (сувсиз CH_3COOH , $HCOOH$, H_2SO_4) протоген эритувчилар дейилади. Ўзига протонни осон бириктириб оладиган эритувчилар (суяқ аммиак, аминлар) протофил эритувчилар дейилади. Протон бериш ёки бириктириш хусусияти бўлмаган эритувчилар (бензол, хлорбензол, толуол) апротон эритувчилар дейилади. Апротон эритувчиларда кислота ҳам, асос ҳам ионланмайди, эритувчиларнинг ўзи ҳам

ионланмаган бўлади. Амфотер ёки амфипротон деб аталган эритувчиларда маълум шароитда протон бириктириб олиш ва протон бериш хусусияти бўлади, яъни бундай эритувчилар, шароитга қараб ё кислота ёки асос бўлиши мумкин (масалан, сув, этил спирти). Эритувчи молекуласи билан сольватланган протон лиония иони деб, эритувчи ионланганда ҳосил бўлган анион лиата деб аталади. Лиония ва лиата ионлари концентрацияларининг кўпайтмаси автопротолитизинг шартли константаси дейилади.

Протолитик назарияга биноан ҳар бир кислота учун камида битта протонга кам бўлган ўзининг асоси мос келади ва улар кислота-асос мезомер жуфтлиги дейилади:

HA/A^- ёки BH/B^- . Масалан, HNO_3/NO_3^- ; HCl/Cl^- ; HSO_4^-/SO_4^{2-} ; NH_4^+/NH_3 ; H_2O/OH^- ; $C_6H_5OH/C_6H_5O^-$; CH_3NH_2/CH_3NH^- ; $CH_3NO_2/CH_2NO_2^-$. Газ ҳолатидаги HCl кислота эмас, у сув (асос) иштирокида кислотага айланади.

Аррениус назариясидан фаркли равишда, молекулалар ҳам, ионлар ҳам кислота ёки асос бўлиши мумкин. Бренстед-Лаури назарияси протон бермайдиган ҳамда кўпгина органик моддаларнинг кислота ёки асослигини тушунтира олмайди.

Умумлашган кислота-асос назарияси ёки Льюис назариясига кўра моддаларнинг кислота-асос хоссалари уларнинг таркибида водород ёки кислород бўлиши ва эритувчининг таъсирига эмас, балки моддаларнинг тузилишига боғлиқ:

—асос эркин электрон жуфти бор модда бўлиб, жуфт электронлар бошқа атомнинг барқарор электронлар гуруҳини ташкил қилишда иштирок этиши мумкин (электронга бой бирикмалар), масалан, OH^- ; F^- ; CO_3^{2-} ; H_2O ; NH_3 ; N_2H_4 ; $CH_2=CH_2$; C_6H_6 .

—кислота атомида барқарор электронлар гуруҳи ҳосил қилиш учун, бошқа атомнинг эркин жуфт электронларидан фойдалана оладиган моддалардир (электронга тақчил бирикмалар), масалан, H^+ ; Li^+ ; Mg^{2+} ; BF_3 ; $AlCl_3$; $Al(CH_3)_3$.

Бошқача қилиб айтганда, кислота жуфт электронлар акцептори, асос эса жуфт электронлар доноридир. BF_3 , $AlCl_3$, $FeCl_3$ лар электронейтрал бирикмалар, лекин марказий атомлар B , Al , Fe даги

электрон тақчиллик шундан иборатки, улар атрофида барқарор 8 та (октет) электрон кобуғ ўрнига 6 та (секстет) электрон кобуғ мавжуддир. Шунинг учун, улар реакцияларда ўзига яна иккита электрон бириктириб олишга ҳаракат қилади ва шунинг учун кислотали хосса намоён қилади.

Органик моддаларнинг кислотали ёки асосли хусусиятлари тўғрисида гап кетганда уларга Льюис назарияси кўпроқ мос келади. Кислоталилик ва асослилик тушунчалари нисбий тушунчалар бўлиб кислоталилик асос интирокида намоён бўлади. Демак модданинг кислота ёки асос бўлиши уни ўраб турувчи моддалар хусусиятига боғлиқдир. Амфотер хоссага эга бўлган сув аммиакка нисбатан кислота, сульфат кислотага нисбатан асосдир.

Шундай қилиб, Льюис назариясига кўра, фақат протонли моддаларгина эмас, балки протонсиз – апротон моддалар ҳам кислота бўла олиши мумкин, бу эса кислота тушунчасини кенгайтирди ва умумлаштирди.

Тошкент давлат унверситети физикавий кимё кафедрасининг мудирини бўлиб ишлаган (1935–1944) М.И.Усанович ҳам ўзининг кислота-асос назариясини яратган. Усанович назарияси протон ва апротон кислота-асос назарияларини ўз ичига олди ва кислота ҳамда асос тушунчаларини янада умумлаштирди. Усанович назарияси кислота билан асосларнинг бирикиб, туз ҳосил қилишига асосланган:

–кислота – катион бериш ва анион бириктириб олиш хусусияти бор модда;

–асос – анион бериш ва катион бириктириб олиш хусусияти бор модда.

Юқоридаги фикрларга кўра, оксидланиш-қайтарилиш реакциялари ҳам кислота-асос реакцияларининг бир туридир.

Шуни таъкидлаш лозимки, сувли эритмаларни ўрганаётганда классик тушунчалар билан чегараланса бўлади. Бунда $c_{н.о} > c_{он}$ бўлган эритмалар кислотали, $c_{он} > c_{н.о}$ бўлганда эса, ишқорий ҳисобланади. Эритмаларнинг кислотали хоссаларини Серенсен

водород кўрсаткич pH орқали ифодалашни таклиф қилган:

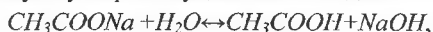
$$pH = -\lg C_H. \quad (IX.31)$$

Водород кўрсаткич $pH < 7$ бўлганда эритмалар кислотали, $pH > 7$ бўлганда ишқорий ва $pH = 7$ да нейтрал бўлади. (IX.31) тенгламани суолтирилган эритмаларга қўлласса бўлади. Концентрацияси юқори-роқ бўлган кислота ва асосларнинг эритмалари учун $pH = -\lg a_H$ тенглама қўланилади, бу ерда a_H -водород ионларининг активлиги.

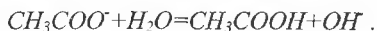
Шароитларга боғлиқ равишда кислота ва ишқорий хоссаларни намоён қилувчи амфолитлар катта аҳамиятга эга. Бундай электролитларнинг амфотерлик хоссалари уларнинг молекулалари муҳитнинг pH ига боғлиқ равишда турли ионларга диссоциланиши билан боғлиқ (масалан, $Zn(OH)_2$) ёки амфолит молекуласининг ўзида иккита функционал гуруҳ бўлиб, улардан бири кислотали, иккинчиси эса, асосли хоссаларга эга бўлади (масалан, аминокислоталар).

IX.8.3. Тузларнинг гидролизи

Сувнинг электролитик диссоциланиши қатор муҳим натижаларга олиб келади. Бунда пайдо бўладиган H^+ ва OH^- ионлари тузларнинг ионлари билан таъсирлашиши мумкин, бунинг натижасида кислота ва асослар ҳосил бўлади. Тузларнинг сув билан бундай кислота ва асослар ҳосил қилиб таъсирлашуви гидролиз дейилади. Бу жараён нейтралланиш реакциясига тесқаридир. Кучли кислота ва кучсиз асос, кучсиз кислота ва кучли асос ҳамда кучсиз кислота ва кучсиз асослардан ташкил топган тузлар гидролизланади. Фақат кучли кислота ва кучли асослардан ташкил топган (масалан, $NaCl$) тузлар гидролизланмайди. Мисол учун, кучсиз кислота ва кучли асосдан ташкил топган тузнинг гидролизини кўриб чиқамиз. Молекуляр кўринишда ушбу жараён қуйдагича ёзилади:



ионли кўринишда



Кўриниб турибдики, гидролиз натижасида эритмада гидроксил ионлари тўпланади, шу сабабли эритманинг реакцияси ишқорий бўлади. Ушбу реакцияга массалар таъсири қонунини қўлласак,

$$\frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} = K_r \quad (\text{IX.32})$$

бу ерда K_r гидролиз константаси дейилади. (IX.32) тенглама чап тарафининг махражиги $C_{\text{H}_2\text{O}}$ ҳам кириши керак эди, лекин $C_{\text{H}_2\text{O}}$ доимий бўлгани учун уни K_r нинг ифодасига киритилади. K_r билан K_d қуйидагича боғланган:

$$K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_d}; \quad K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_d}; \quad K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_d K_d}$$

бу ерда: K_d – кучсиз кислотанинг диссоциланиш константаси; K_d – кучсиз асоснинг диссоциланиш константаси.

Амалиётда одатда гидролиз даражаси ҳисобланади, у гидролизланган молекулалар миқдорининг эриган модда молекулаларининг умумий миқдорига нисбатига тенг.

IX.8.4. Буфер аралашмалар

Кўпгина реакциялар учун эритмаларнинг водород кўрсаткичи қийматини доимий қилиб ушлаб туриш муҳимдир, чунки у жараённинг йўналишини ва айланиш даражасини белгилайди, масалан, оксидланиш–қайтарилиш реакцияларида. Водород кўрсаткичи айниқса инсон, ҳайвон ва ўсимлик организмларидаги физиологик жараёнлар учун катта аҳамиятга эга. Кўпгина ферментатив жараёнлар маълум pH лардагина нормал равишда боради. Шу сабабли, pH нинг қиймати деярли ўзгармас бўлиб турувчи эритмаларни тайёрлаш жуда муҳим. Бундай эритмаларни буфер аралашмалар дейилади. Буфер аралашмалар кислотали ва асосли бўлади. Кислотали буфер аралашмалар кучсиз кислота ва унинг кучли асос билан ҳосил қилган тузидан иборат бўлса, асосли аралашмалар кучсиз асос ва унинг кучли кислота билан ҳосил қилинган тузидан (масалан, NH_4OH ва NH_4Cl) иборат бўлади.

CH_3COOH ва CH_3COONa дан иборат аралашмани кўриб чиқамиз. Натрий ацетати кучли электролит бўлиб, деярли тўлиқ ионларга диссоциланади. Сирка кислотаси кучсиз электролит. Бир хил CH_3COO^- ионларни берувчи туз иштирокида сирка кислотаси кучсиз диссоциланади, чунки бир хил ионлар тугувчи кучли электролит кучсиз электролитнинг диссоциланишини босади. CH_3COOH нинг диссоциланиш реакцияси қуйдагича боради:



Массалар таъсири қонунига биноан
$$\frac{C_{CH_3COO^-} C_{H^+}}{C_{CH_3COOH}} = K_d \quad (IX.33)$$

Бундан:
$$C_{H^+} = K_d \frac{C_{CH_3COOH}}{C_{CH_3COO^-}} \quad (IX.34)$$

Аммо C_{CH_3COOH} нинг концентрацияси, ушбу кислотанинг аналитик концентрациясига тенг, чунки у жуда кам диссоциланади. $C_{CH_3COO^-}$ нинг қиймати эса, тузнинг аналитик концентрациясига тенг, чунки туз эритмада тўлиқ диссоциланади, шу сабабли:

$$C_{H^+} = K_d \frac{[\text{кислота}]}{[\text{туз}]} \quad (IX.35)$$

бу ерда: [кислота] ва [туз] – моддаларнинг аналитик концентрациялари. Бундан:
$$pH = pK_d + \lg[\text{туз}] - \lg[\text{кислота}] \quad (IX.36)$$

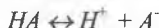
Охирги тенгламадан кислотали буфер тузларнинг pH ини осон ҳисоблаш мумкин. Асосли буфер эритмалар учун ҳам худди шундай ифодани келтириб чиқариш мумкин. Унга асоснинг pK си ва унинг концентрацияси киради. (IX.34) тенгламадан маълум таркибли буфер аралашмаларда pH деярли ўзгармас эканлиги келиб чиқади. Ҳақиқатан ҳам агар аралашмани бир неча баробар суюлтирсак, кислота ва унинг тузи концентрациялари камаяди, аммо уларнинг нисбати ўзгармас қолади, суюлтиришда K_d нинг қиймати ҳам жуда кам ўзгаради, шу сабабли аралашманинг pH и деярли ўзгармайди. Буфер аралашмаларнинг pH и уларга кучли кислота ва ишкорларни қўшганда ҳам кам ўзгаришини таъкидлаб ўтиш лозим.

Бундай аралашмаларнинг буфер таъсири уларнинг буфер ҳажми билан тавсифланади. 1 литр буфер аралашманинг pH ини бир бирликка ўзгартириш учун унга қўшиш зарур бўлган асоснинг z -экв

лари кийматига буфер ҳажм дейилади. Агар [кислота]=[туз] бўлса буфер ҳажм максимал бўлади. Буфер аралашмалар физиологияда катта аҳамиятга эга. Организмдаги кўпгина эритмалар (қон плазмаси, тупук, ошқозон шираси) ўзида буфер аралашмалар тутганлиги сабабли улардаги муҳитнинг pH и доимий бўлиб туради. Масалан, қон плазмаси учта буфер аралашмаларни тутади: оксилли, карбонатли ва фосфатли.

IX.8.5. Индикаторлар назарияси

Электролитик диссоциланиш назариясидан кўпгина муҳим хулосалар келиб чиқади. Улардан бири Оствальд яратган индикаторлар назариясидир. Индикаторлар эквивалент нукта яқинида ўзининг рангини ўзгартирувчи моддалардир. Шунинг учун нейтралланиш усулида муҳитнинг pH ига боғлиқ равишда ўзининг рангини ўзгартирувчи моддалар индикаторлар бўлади. Диссоциланмаган молекулаларнинг ранги диссоциланиш натижасида ҳосил бўлган ионларнинг рангидан фарқ килувчи кучсиз электролитлар худди шундай индикатор бўла олишини Оствальд кўрсатиб берган. Кислотали HA индикаторларни кўриб чиқайлик:



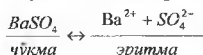
Массалар таъсири қонунига биноан

$$\frac{C_{H^+} \cdot C_{A^-}}{C_{HA}} = K_d$$

Агар диссоциланмаган HA молекулалар эритмани қизил рангга, A^- анионлар эса, сариқ рангга бўйса, у ҳолда кислотали муҳитда эритма қизил бўлади (молекулаларнинг кўпи HA кўринишда), ишқорий муҳитда эса эритма сариқ рангга олади (молекулаларнинг кўпи ионларга ажралади). Оствальднинг индикаторлар назарияси титрлаш учун мос келувчи индикаторларни танлаш (эквивалент нуктадаги pH ни билган ҳолда) ҳамда турли индикаторлар учун титрлаш хатосини ҳисоблаш имкониятларини беради.

IX.8.6. Эрувчанлик кўпайтмаси

Кам эрувчан электролитнинг, масалан $BaSO_4$ нинг, тўйинган эритмасини кўриб чиқамиз. Ушбу эритмада куйидаги гетероген мувозанат ўрнатилади:



Массалар таъсири қонуни бўйича

$$a_{Ba^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}} = L_{\text{эрувчанлик}} \quad (\text{IX.37})$$

$T = \text{const}$ бўлганда $BaSO_4$ нинг чўкмадаги активлиги доимий бўлади. L эрувчанлик доимий катталиқ бўлиб, ионлар активликларининг кўпайтмаси дейилади. (IX.37) тенглама ўзгармас ҳароратда тўйинган эритмадаги ионлар активликларининг кўпайтмаси доимий катталиқ эканлигини кўрсатади. Кам эрувчан бирикмалар учун тўйинган эритмаларда ионлар концентрациялари кичик эканлигини назарда тутиб, (IX.37) тенгламадаги активликларни концентрацияларга алмаштириш мумкин:

$$C_{Ba^{2+}} \cdot C_{SO_4^{2-}} = L_{\text{эрувчанлик}} \quad (\text{IX.38})$$

$L_{\text{эрувчанлик}}$ катталиги модданинг эрувчанлиги билан бевосита боғланганлиги туфайли, уни кўшинча эрувчанлик кўпайтмаси ҳам дейилади. Ҳақиқатдан ҳам агар электролитнинг эрувчанлигини S орқали белгиласак ва тўйинган эритмаларда кам эрувчан электролитларнинг тўлиқ диссоциланганлигини ҳисобга олсак, куйидагича ёзиш мумкин:

$$C_{Ba^{2+}} \cdot C_{SO_4^{2-}} = S^2 = I_{\text{эрувчанлик}}$$

бундан

$$S = \sqrt{L_{\text{эрувчанлик}}} \quad (\text{IX.39})$$

эканлиги келиб чиқади.

Келтирилган тенгламалар фақат бинар электролитлар учун адолатлидир. Аммо ν та ионларга ажраладиган электролитлар учун ҳам бундай ифодаларни келтириб чиқариш қийинчилик туғдирмайди. Эрувчанлик кўпайтмасини ҳамда унинг эрувчанлик билан алоқасини билган ҳолда массавий анализнинг қатор масалаларини ечиш мумкин.

IX.9. Электролит эритмаларнинг электр ўтказувчанлиги

Электролит эритмасидаги ионлар тартибсиз ҳаракатда бўлади. Эритма орқали электр токи ўтказилганда ионларнинг ҳаракати тартиблашиб, улар катод ва анод томон йўналади ва электр зарядини ташиб, эритманинг электр ўтказишига сабаб бўлади. Электролит эритмасидан ўзгармас ток ўтказилган тақдирда электролиз ҳодисаси содир бўлади.

Биринчи тур ўтказгичларда, яъни металлларда, электр токи электронларнинг манфий кутбдан мусбат кутбга ўтказгич бўйлаб йўналган ҳаракати натижасида ташиб ўтилади. Иккинчи тур ўтказгичлар – электролит эритмаларида эса, электр токи ионларнинг ҳаракати туфайли ташиб ўтилади. Анионлар электр майдони таъсирида мусбат зарядланган электродга – анодга, катионлар эса манфий зарядланган электродга – катодга ҳаракат қиладилар.

IX.9.1. Электр токи ҳақида умумий тушунчалар

Идеал компонентли электр занжирида ўзгармас ток ўтаётгандаги ҳодисаларни ифодалаш учун заряд Q , ток кучи I , кучланиш U ва қаршилик R каби катталиклар киритилган. Ўзгармас электр токи учун идеал сиғим C чексиз қаршилик бўлиб хизмат қилади, идеал индуктивлик L эса, чексиз кичик қаршилик бўлади. Электр токининг фундаментал қонуни Ом қонунидир: $E=IR$. Сиғим ёки конденсаторлар ўзгармас ток учун чексиз катта қаршилик бўлиб хизмат қилади, аммо ушбу сиғимлар вақт ўтиши билан ўзгарувчан токни ўтказиб юборади, бу ҳолда ушбу сиғимлар сиғим қаршилигини намоён қилади.

Занжирнинг индуктив элементи ўзгарувчан токка қаршилик кўрсатади. Занжирнинг индуктив элементи ёки индуктивлик ғалтаги, магнит майдон каби, электр токининг оқими натижасида ҳосил бўлаётган энергияни йиғади. Йиғилган энергия токнинг ҳар қандай ўзгаришига қаршилик кўрсатади, чунки токнинг ўзгариши магнит майдоннинг ўзгаришига олиб келади. Индуктив элементдаги магнит

майдони катталигини бир онда ўзгартириш мумкин бўлмаган масаладир, чунки ушбу элементга чексиз катта потенциаллар фарқи таъсир этиш керак бўлади.

Ҳар қандай электр занжирини импеданс билан тавсифланади: импеданс омик қаршилик (ёки актив қаршилик), сиғим ва индуктив қаршиликларнинг йиғиндисига тенг. Омик қаршилик ўзгарувчан тоқлар ёки ўзгармас тоқлар ўтаётганда ҳам кузатилади. Занжирдан ўтаётган тоқ сигналларининг частотаси ортган сари сиғим қаршилиги камаяди, индуктив қаршилик, аксинча, ортади.

IX.9.2. Солиштирма электр ўтказувчанлик

Электр тоқини ўтказиш қобилияти қаршилик ёки электр ўтказувчанликлар билан характерланади. Ҳар қандай ўтказгичнинг қаршилиги унинг узунлигига l тўғри пропорционал ва юзасига S тескари пропорционалдир:

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (\text{IX.40})$$

бу ерда ρ солиштирма қаршилик бўлиб, ўтказгичнинг узунлиги ва юзаси бир birlikка тенг бўлганда R га тенг.

Электр ўтказувчанлик қаршиликка тескари бўлган катталикдир:

$$\omega = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \alpha \cdot \frac{S}{l} \quad (\text{IX.41})$$

Электр ўтказувчанлик ω сименсларда ўлчанади ($1 \text{ См} = 1 \text{ Ом}^{-1}$).

Солиштирма қаршиликка ρ тескари бўлган катталик солиштирма электр ўтказувчанлик α дейилади ва у юзаси 1 см^2 ва 1 см масофада жойлаштирилган 2 та параллель электродлар орасидаги 1 см^3 ҳажмли эритманинг электр ўтказувчанлигига тенг бўлади:

$$\alpha = \frac{1}{\rho} (\text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1} \text{ ёки } \text{См} \cdot \text{см}^{-1}) \quad (\text{IX.42})$$

Ом қонунига биноан, ўтказгичдан ўтаётган тоқни қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$I = \frac{U}{R} = U\omega = U\alpha \frac{S}{l} \quad (\text{IX.43})$$

ва бу ҳолда

$$\frac{I}{S} = j = \alpha \frac{S}{l} \quad (\text{IX.44})$$

бу ерда: $j = I/S$ – ток зичлиги (A/cm^2), Ul – майдон кучланганлиги (B/cm).

Электр майдоннинг кучи таъсир килгунча эритмадаги ионлар хаотик иссиқлик ҳаракати ҳолатида бўладилар. Майдон таъсирида ионлар ҳаракати йўналган ҳолатга келади. Бу ҳаракатнинг тезлиги майдон кучланганлигига пропорционал бўлади:

$$U_{\text{йўналган}} = u \cdot Ul,$$

бу ерда u – ионнинг электр ҳаракатчанлиги дейилади ва у майдон кучланганлиги бир бирликка тенг бўлгандаги ионнинг ҳаракат тезлигига тенгдир.

Катион ва анионлар ташиб ўтаётган токнинг зичлиги уларнинг зарядига z , концентрациясига C ($\text{моль}/\text{см}^3$) ва йўналган ҳаракат тезлигига $u \cdot Ul$ пропорционалдир.

$$j_+ = z_+ C_+ u_+ \frac{U}{l} F; \quad j_- = z_- C_- v_- \frac{U}{l} F \quad (\text{IX.45})$$

бу ерда: F – Фарадей сони; u_+ ва v_- – катион ва анионларнинг ҳаракатчанлиги.

Икки хил ишорадаги ионларнинг умумий зичлиги ($z_+ C_+ = z_- C_- = z_i C_i$ бўлгани учун)

$$j = j_+ + j_- = z_i C_i \frac{U}{l} F (u_+ + v_-) \quad (\text{IX.46})$$

га тенг бўлади.

(IX.44) ва (IX.46) тенгламаларни солиштириб, эритманинг солиштирама электр ўтказувчанлигини келтириб чиқарамиз:

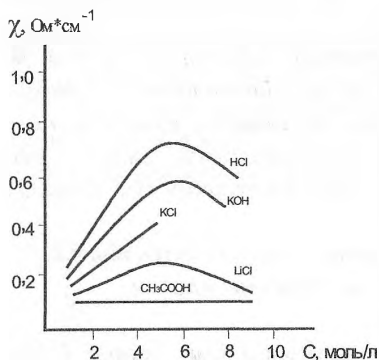
$$\alpha = z_i C_i F (u_+ + v_-) \quad (\text{IX.47})$$

Кучли электролитлар эритмаларда тўлиқ диссоциланади (концентрация жуда катта бўлмаган тақдирда), шунинг учун ҳар қайси ишорали ионларнинг концентрациясини C (моляр) оркали ифодалашимиз мумкин: $C_i = v_i C / 1000$, бу ерда v_i – электролит молекуласидаги айни ишорали ионларнинг сони. Демак,

$$\alpha = z_i v_i C F (u_+ + v_-) / 1000 = z C F (u_+ + v_-) / 1000 \quad (\text{IX.48})$$

бу ерда: $z_i v_i = z - I$ моль даги z -эқв лар сони. (IX.48) тенгламадан шундай хулоса чиқариш мумкин: кучли электролитнинг солиштирма электр ўтказувчанлиги электролитнинг концентрациясига ва ионларнинг ҳаракатчанлигига боғлиқ.

Концентрация ортиши билан ионлар ўртасидаги электростатик таъсирлар натижасида уларнинг ҳаракатчанлиги камаяди. Бу таъсирлар солиштирма электр ўтказувчанликнинг концентрацияга боғ-



IX.1-расм. Кучли ва кучсиз электролитлар солиштирма электр ўтказувчанлигининг электролит концентрациясига боғлиқлиги.

Кучсиз электролитларни кутбли эритувчиларда эритилганда (диэлектрик ўтказувчанлиги катта бўлган) ҳам молекулаларнинг бир қисми диссоциланмайди. Кучсиз электролитларнинг диссоциланиш даражаси (ионларга ажралган молекулаларнинг сонини эритилган молекулаларнинг умумий сонига нисбати) концентрацияга боғлиқдир. Концентранган эритмаларда $\alpha \ll 1$ бўлади ва концентрация $C \rightarrow 0$ интилганда $\alpha \rightarrow 1$.

(IX.47) тенгламадаги C_i ўрнига унинг $C_i = \alpha v_i C / 1000$ қийматини қўйсақ, кучсиз электролитлар учун солиштирма электр ўтказувчанлик тенгламасини келтириб чиқарамиз:

лиқлик графигида максимумлар пайдо бўлишига олиб келади (IX.1-расм). Концентрация кам бўлганда ионлар орасидаги масофа катта бўлади, электро-статик таъсирлар кучсиз ва концентрация ортиши билан солиштирма электр ўтказувчанликнинг қиймати кўпаяди. Концентрация янада кўпайтирилганда ионларро таъсир кучаяди ва ионларнинг ҳаракатчанлиги концентрация ортишига нисбатан кўпроқ камайиб кетади.

$$\alpha = z_+ v_+ \frac{\alpha CF(u_+ + v_+)}{1000} = z \frac{\alpha CF(u_+ + v_+)}{1000} \quad (\text{IX.49})$$

Кучсиз электролит эритмаларида ионларнинг концентрацияси кам, орасидаги масофа эса катта бўлганлиги сабабли ионларро электро-статик таъсирлар бўлмайди. Шунинг учун ионларнинг харакатчанлиги эритманинг концентрациясига боғлиқ эмас. (IX.49) тенгламадан кўришиб турибдики, кучсиз электролитларнинг солиштирма электр ўтказувчанлиги αC кўпайтмасига боғлиқ. Эритманинг концентрацияси унчалик катта бўлмаганда концентрация ортиб бориши билан αC кўпайтманинг қийматлари кўнаяди ва солиштирма электр ўтказувчанлик ортади. Лекин юкори концентрацияларда бу кўпайтма камаяди ва шу сабабли, кучсиз электролитларнинг солиштирма электр ўтказувчанлиги, худди кучли электролитлардаги каби, максимал қийматга етгандан сўнг камаяди.

IX.9.3. Эквивалент ва моляр электр ўтказувчанлик.

Онзагер назарияси. Оствальд қонуни

Электролитик диссоциация даражаси билан боғлиқ бўлган электролит эритмаларнинг электр ўтказиш қобилиятини тавсифлаш учунгина эквивалент λ ёки моляр μ электр ўтказувчанликлар қўлланилади:

$$\lambda = 1000 \alpha e / C; \quad \mu = 1000 \alpha e z / C$$

Демак, эквивалент ва моляр электр ўтказувчанликлар ўзаро қуйидагича боғланган $\mu = z\lambda$, бу ерда z – электролит молекуласидаги z -эқв лар сони.

Электролит эритмасида ҳар бир ион атрофида ион атмосферасининг бўлиши ионларнинг тормозланишига олиб келади:

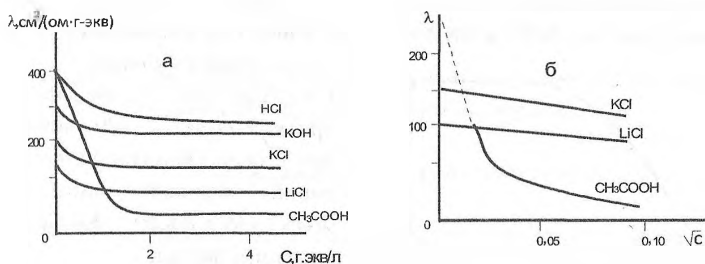
– ион атмосферасининг ионга қарама-қарши томонга харакати электрофоретик (ёки катодфоретик) тормозланишни келтириб чиқаради;

– ионнинг оқасидаги ион атмосферасида ортикча миқдорда қарама-қарши заряднинг бўлиши релаксацион тормозланишга олиб келади. Релаксацион тормозланиш асимметрик эффект ҳам дейи-

лади: ҳар қандай ион ҳаракатланаётганда унинг ион атмосфераси сферик симметрияси бузилади.

Ҳаракатланаётган ион атрофидаги мавжуд ион атмосферасининг тарқалиши ва янги атмосферанинг ҳосил бўлиши бир онда содир бўлмайди, унинг тикланиши учун релаксация вақти талаб қилинади. Натижада ҳаракатдаги ионнинг олдида ион атмосфераси ташкил топишга, орқасида эса, тўла бузилишга улгурмайди. Шу сабабли, ҳаракатланаётган ионнинг олдидаги қарама-қарши заряднинг зичлиги бир оз камроқ, орқасида эса юқорироқ бўлади. Бу релаксацион тормозланишга олиб келади.

Эритманинг концентрацияси ортиши билан кучли электролитларда ионлар ҳаракатчанлигининг ва эквивалент электр ўтказувчанликнинг камайишига релаксацион тормозланиш сабабдир (IX.2-расм).



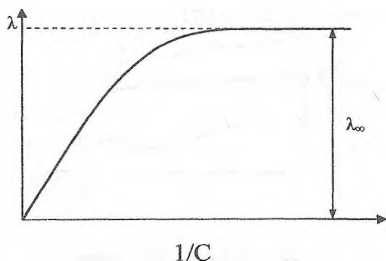
IX.2-расм. Эквивалент электр ўтказувчанликнинг концентрацияга (а) ва \sqrt{c} (б) боғлиқлиги.

Дебай ва Гюккельнинг электролит эритмалари тузилишининг электростатик модели асосида қилган назарий ҳисоблари суялтирилган эритмаларда ($C < 10^{-2}$ г-эқв/л), ионларнинг ўзаро тормозланиши сабабли, электр ўтказувчанликнинг камайиши концентрациянинг квадрат илдизига пропорционаллигини кўрсатди: кучли электролитларда $\lambda = f(\sqrt{C})$ боғланиш тўғри чизик билан ифодаланади. Бу боғланишни ифодаловчи тенглама

$$\lambda = \lambda_{\infty} - a\sqrt{C}$$

кўринишга эга, бу ерда a – эритувчи табиатига, диэлектрик сингдирувчанлигига, ковшқоклигига, электролит табиатига ва ҳароратга боғлиқ бўлган ўзгармас сон. Электрофоретик ва релаксацион тормозланишларнинг электр ўтказувчанликка таъсирини кўрсатадиган Дебай ва Гюккельнинг ифодасига Онзагер назариясида аниқликлар киритилган ва электрофоретик эффект учун $\epsilon_r \sqrt{C}$ ва релаксацион эффект учун $\epsilon_r \lambda_\infty \sqrt{C}$ ифодаларни ҳамда эквивалент электр ўтказувчанликнинг концентрацияга боғлиқлиги учун $\lambda = \lambda_\infty - (\sigma_s + \sigma_p \lambda_\infty) \sqrt{C}$ ифода келтириб чиқарилган.

Суюлтирилган эритмаларнинг эквивалент электр ўтказувчанлигини аниқлаётганда қизиқарли қонуниятни кузатиш мумкин. Масалан, K_2SO_4 ва Na_2SO_4 эритмалари λ ларининг чегара қийматлари орасидаги фарқ 23,5 га ($\lambda_{\infty, K_2SO_4} = 153,4$ ва $\lambda_{\infty, Na_2SO_4} = 129,9$) тенг. Худди шундай фарқ $\lambda_{\infty, K_2Cr_2O_7}$ ва $\lambda_{\infty, Na_2Cr_2O_7}$ лар учун ҳам кузатилади. Бундан суюлтирилган эритмаларда ҳар қайси ион ўзининг λ сига эга



IX.3-расм. Эквивалент электр ўтказувчанликнинг $1/C$ га боғлиқлиги.

деган хулоса чиқади. Чексиз суюлтирилган электролит эритмаларида ($C \rightarrow 0$) ионларро таъсир йўқолади ва λ чегаравий қийматга интилади: $\lambda \rightarrow \lambda_\infty$ (IX.3-расм). Кольрауш қонунига биноан

$$\lambda_\infty = \lambda_+ + \lambda_-$$

бу ерда: λ_+ ва λ_- – катион ва анионларнинг ҳаракатчанлиги.

Кучли электролитларда $f_\lambda = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ электр ўтказувчанлик коэффициенти дейилади. Кучли электролитлар концентрланган эритмаларда ҳам юқори λ га эга. Концентрация ортиши билан λ нинг қийматлари ионлар ҳаракатчанлигининг камайишига боғлиқ равишда камаяди.

Кучсиз электролитлар эритмаларида ионларро таъсирлар кучсиз бўлади ва ҳар қандай концентрацияда ионлар бир-биридан эркин ҳаракатланади. Кучсиз электролитлар учун $\lambda = f(C)$ боғлиқлиги

амалда диссоциланиш даражасининг ўзгариши билан ифодаланади:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} \text{ ёки } \lambda = \alpha \lambda_{\infty}.$$

Кучсиз электролитларнинг эквивалент электр ўтказувчанлиги, худди кучли электролитлар каби, концентрация ортиши билан камайди, лекин бунинг сабаби диссоциланиш даражасининг камайишидир. Кучсиз электролитларнинг λ си суюлтирилган эритмаларда ҳам жуда кичик ва чексиз суюлтиришга яқинлашган сари кескин ортади (IX.3-расм): $C \rightarrow 0$ да $\lambda \rightarrow \infty$ га интилади. $\lambda = f(\sqrt{C})$ боғлиқлик кучсиз электролитларда чизикли эмас, лекин кичик концентрацияларда $\lambda = f(\sqrt{\alpha C})$ боғланиш чизикли бўлади.

Массалар таъсири қонунига биноан концентрация билан диссоциланиш даражаси орасидаги (IX.4) муносабатни келтириб чиқарган эдик. Агар $\alpha = \frac{\lambda_2}{\lambda_1}$ эканлигини ҳисобга олсак ва

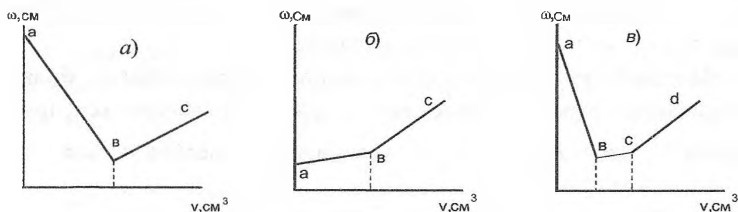
$$\text{концентрацияни } \nu = \frac{1}{C} \text{ суюлтириш билан ифодаласак, } K = \frac{\lambda_2^2}{\lambda_{\infty} \nu (\lambda_{\infty} - \lambda_2)}$$

Оствальднинг суюлтириш қонуни тенгламасини эквивалент электр ўтказувчанлик орқали ифодасини келтириб чиқарамиз.

IX.9.4. Кондуктометриқ титрлаш

Бу усул билан рангли ёки лойка эритмалардаги электролит концентрациясини аниқлаш ва индикатор танлаш қийин бўлган ҳолларда кислоталар аралашмасини титрлаш мумкин. Титрлаш натижасида бир турли ионларнинг иккинчи турли ионларга алмашиши электр ўтказувчанликнинг ўзгаришига олиб келади ва бу ўзгариш эквивалент нуктани аниқлашга имконият яратади. Масалан, HCl кислотасини $NaOH$ ишқори билан титрлаганимизда водород ионларининг ўрнини ҳаракатчанлиги камроқ бўлган натрий ионлари эгаллайди, чунки водород ионлари гидроксил ионлари билан деярли диссоциланмайдиган сувни ҳосил қилади. Эритмадаги барча H^+ ионларининг OH ионлари билан тўла нейтралланиши кузатилмагунча эритманинг электр ўтказувчанлиги камайиб боради (IX.4, а-расм). Эритмага ишқор куйишни яна давом эттирганимизда H^+ ион-

ларининг ўрнини эгаллаган Na^+ ионлари ва айниқса OH^- ионлари ҳисобига электр ўтказувчанлик яна ортиб боради. Лекин, OH^- ионларининг электр ўтказувчанлиги H^+ ионларининг электр ўтказувчанлигидан кичик ($\lambda_{OH^-} < \lambda_{H^+}$) бўлганлиги сабабли, эквивалент нуктадан кейинги (bc) электр ўтказувчанликнинг ортиб бориши, унинг (ab) қисмидаги электр ўтказувчанликнинг камайиб боришидан секинроқ бўлади (bc чизик ab чизикдан ётиқроқ кўринишга эгадир).



IX.4-расм. Кислоталарни кучли асос билан кондуктометрик титрлашда электр ўтказувчанликнинг ўзгариши:

а) кучли кислотанинг эритмаси; б) кучсиз кислотанинг эритмаси; в) кучли ва кучсиз кислоталар аралашмаси; V - титрлаш учун кетган ишқорнинг ҳажми.

Кучсиз кислотани кучли асос билан титрлаганда (IX.4, б-расм), кам диссоциланган кучсиз кислотанинг ўрнига унинг кучли диссоциланувчи тузи ҳосил бўлиши ҳисобига электр ўтказувчанлик ортиб боради (ab қисм). Эквивалент нуктадан сўнг электр ўтказувчанлик гидроксил ионларининг пайдо бўлиши ҳисобига тезроқ ортиб кетади ва bc чизик тиккароқ кўринишга эга бўлади.

Кучли ва кучсиз кислоталарнинг аралашмасини титрлаганда (IX.4, в-расм), биринчи навбатда, кучли кислота ишқор билан реакцияга киришади ва кучли кислота тўла нейтралланиб бўлгандан сўнг, кучсиз кислота ишқор билан таъсирлаша бошлайди. Кучли кислотанинг нейтралланиши натижасида электр ўтказувчанлик аввалига камайиб боради (ab), кучсиз кислотанинг титрланиши натижасида ҳосил бўлган кучсиз кислотанинг яхши диссоциланувчи тузи ҳисобига электр ўтказувчанлик ортади (bc). Иккинчи эквивалент

нуқтадан (c) кейинги электр ўтказувчанликнинг ортиши (cd) эритмадаги ортикча гидроксил ионларининг пайдо бўлиши ҳисобига боради. Шундай қилиб, v ва c нукталар кучли ва кучсиз кислоталар аралашмасини титрлаганда ҳосил бўлган эквивалент нукталардир.

Кондуктометриқ титрлаш Кольрауш схемаси ёрдамида, электродлар тушириб қўйилган идишда олиб борилади. Идишдаги электродларни кўприкка улагандан кейин ҳаракатчан контактни реохорднинг ўртасига қўйилади ва магазинлар қаршилиги R_m нинг ток кучи кичик бўлгандаги қиймати танлаб олинади. Кейин бир хил улушлар билан (эритмани аралаштириб турган ҳолда) бюретка орқали $0,5$ мл дан титри аниқ бўлган ишқор эритмаси томизиб борилади. Ҳар қайси улуш томизилгандан сўнг қаршилик аниқланади ва электр ўтказувчанликнинг қийматини ординатага, ишқорнинг томизилган ҳажмини абсцисса ўқларига қўйиб, кондуктометриқ титрлаш графиги чизилади. Бунда *IX.4-расмда* кўрсатилган синик чизиқлар ҳосил бўлади ва чизиқларнинг синган нуқталари эквивалент нуқталарга мос келади.

IX.9.5. Электролиз жараёни. Ионларнинг ҳаракатчанлиги ва ташиш сони

Электролит эритмасидан ўзгармас электр токини ўтказганда катодда мусбат зарядланган ионлар ўз зарядини йўқотади – катионларнинг қайтарилиши кузатилади (катионларга электронларнинг бирикиши); анодда эса манфий зарядланган ионларнинг ўз зарядини йўқотиши, яъни анионларнинг оксидланиши (электронларнинг узатилиши) ёки аноднинг эриши кузатилади. Бу жараён электролиз жараёни дейилади. Электролиз жараёни Фарадей қонуни билан тушунтирилади. Бу қонунга биноан, ҳар бир электродда ажралиб чиққан ёки эриган модданинг миқдори эритмадан ўтган электр токининг миқдорига ва унинг кимёвий эквивалентига тўғри пропорционалдир:

$$n = \frac{g}{a} = \frac{I \cdot \tau}{F} \quad (\text{IX.50})$$

бу ерда: I – ток кучи (*ампер*); g – ажралиб чиққан модданинг миқдори (*грамм*); a – модданинг эквивалент массаси (*г-экв*); τ – электролиз вақти (*сек*); n – *г-экв* лар сони; $F = 96493$ Кулон – Фарадей сони.

Электролизда эритмадаги электр зарядларини ионлар ташиб ўтади. Ҳар қайси электроддан бир хил миқдордаги электр токи ўтади, лекин ионларнинг тезликлари ва зарядлари турлича бўлганлиги сабабли, ҳар қайси тур ионлар электр токининг бир хил бўлмаган қисмини ташиб ўтади. Ионлар ҳаракатининг тезлиги кўп омилларга боғлиқ; ионларнинг табиатига ва муҳитга, майдон кучланганлигига E/l (E – *вольтларда* берилган электродлар орасидаги потенциаллар фарқи, l – *см* ларда берилган электродлар орасидаги масофа), концентрацияга, ҳароратга ва бошқа омилларга. Ионлар ҳаракати тезликларини бир-бирига солиштириш мумкин бўлиши учун уларни майдон кучланганлиги I В/см бўлган ҳолда ўрганилади. Бундай шароитда олинган катталиклар ионларнинг абсолют тезлиги дейилади ва катионларнинг тезлиги u_+ анионларнинг тезлиги v_- билан белгиланади. Ионларнинг абсолют тезлиги $см^2/В\cdot сек$ бирликларида ўлчанади.

I сек давомида эритмадан ўтган электр токининг миқдори, яъни ток кучи I қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$I = \frac{(u_+ + v_-)C_i S F E}{l} \quad (IX.51)$$

бу ерда: C_i – ионларнинг эквивалент концентрацияси (*г-экв/см³*), S – электродларнинг қўндаланг юзаси.

Ток кучини қуйидаги тенгламадан ҳам аниқласа бўлади:

$$I = \frac{\lambda CSE}{l \cdot 1000} \quad (IX.52)$$

бу ерда: λ – эквивалент электр ўтказувчанлик; C – электролитнинг эквивалент концентрацияси.

(IX.51) ва (IX.52) тенгламалардан λ ни топиб, қуйидаги тенгламани чиқарамиз:

$$\lambda = (u_+ + v_-) F \frac{C_i \cdot 1000}{C} \quad (IX.53)$$

Кучли электролитлар учун $C, 1000/C$ бирга тенг, чунки кучли электролитлар тўлик диссоциланади. Кучсиз электролитларда бу киймат бирдан фарқ қилади:

$$\frac{C_i \cdot 1000}{C} = \alpha$$

Демак, кучли электролитлар учун $\lambda = (u_+ + v_-)F$ ва кучсиз электролитлар учун эса $\lambda = \alpha(u_+ + v_-)F$ ни чиқариш мумкин. Ионларнинг абсолют тезлиги билан Фарадей сонининг кўпайтмаси ионларнинг ҳаракатчанлиги (ионларнинг электр ўтказувчанлиги) дейилади ва катионлар учун $\lambda = u_+ F$ ва анионлар учун $\lambda = v_- F$ га тенг бўлади.

Ионлар ҳаракатчанлигининг ўлчов бирлиги $Ом^{-1} \cdot см^2 / 2\text{-эқв}$ билан белгиланади. Юқоридагилардан хулоса қилиш мумкинки, кучли электролитлар учун эквивалент электр ўтказувчанлик

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_- \quad (IX.54),$$

кучсиз электролитлар учун эса, эквивалент электр ўтказувчанлик

$$\lambda = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-) \quad (IX.55)$$

бўлади.

Чексиз суюлтирилган ($\alpha \rightarrow 1$) тақдирда кучли ва кучсиз электролитлар учун

$$\lambda_{\infty} = \lambda_+^{\infty} + \lambda_-^{\infty} \quad (IX.56)$$

ни ҳосил қиламиз. λ_+^{∞} ва λ_-^{∞} катталиклар ионларнинг энг катта қийматга эга бўлган ҳаракатчанлиги дейилади. (IX.56) тенглама Кольрауш қонунининг ифодасидир: чексиз суюлтирилган эритмадаги эквивалент электр ўтказувчанлик катионнинг ҳаракатчанлиги билан анионнинг ҳаракатчанлиги йиғиндисига тенг.

Ионларнинг ҳаракатчанлиги катта аҳамиятга эга бўлган катталик бўлиб, у ионларнинг электролит электр ўтказувчанлигидаги иштирокини кўрсатади. Ионларнинг ҳаракатчанлиги электролитнинг ҳарорати ва концентрациясига боғлиқ бўлади. Юқори концентрацияларда λ_+ ва λ_- ларнинг қийматлари ҳар хил зарядли ионларнинг ўзаро таъсири кучайиши натижасида λ_+^{∞} ва λ_-^{∞} ларнинг қийматларидан кичик бўлади.

Катион ва анионларнинг ҳаракатчанликлари бир-бирдан сезиларли даражада фарқланиши мумкин. Электролитларда электр токи-

ни бир вақтнинг ўзида ҳам катионлар, ҳам анионлар ташиб ўтганлиги сабабли, эритмадан ўтган электр токининг миқдори билан ҳар қайси ион ташиб ўтган электр токининг миқдори орасида фарқ бўлади. Бу миқдор ионларнинг ташиш сони билан белгиланади.

Ионларнинг ташиш сони – бу айти бир типдаги ион ташиб ўтган электр миқдорининг электролитдан ўтган умумий электр миқдорига нисбатидир. Агар электролит иккита ионга диссоциланса, у ҳолда катионнинг ташиш сони учун

$$t_+ = \frac{I_+}{I} \quad (\text{IX.57})$$

ва анионнинг ташиш сони учун

$$t_- = \frac{I_-}{I} \quad (\text{IX.58})$$

ларни ҳосил қиламиз. Бу тенгламаларда I_+ ва I_- – I сек давомида катионлар ва анионлар ташиб ўтган электр миқдори; I – I сек давомида эритмадан ўтган электр миқдори. Ташиш сонларининг йиғиндиси $t_+ + t_- = 1$ бўлади.

(IX.57) ва (IX.58) тенгламалардаги t_+ , t_- ва I ларнинг ўрнига (IX.51) тенгламадан фойдаланиб чиқарилган қийматларни қўйсақ, ташиш сонини ионларнинг абсолют тезлиги ёки ионларнинг ҳаракатчанлиги (ионларнинг электр ўтказувчанлиги) орқали ифодалаш мумкин бўлади. Катионларнинг ташиш сони

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + v_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad (\text{IX.59})$$

ва анионларнинг ташиш сони

$$t_- = \frac{v_-}{u_+ + v_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad (\text{IX.60})$$

га тенг бўлади. Демак, ионларнинг ташиш сони айти шу ионнинг ҳаракатчанлиги билан катион ва анионлар ҳаракатчанликлари йиғиндисининг нисбатига тенг экан. Келтириб чиқарилган тенгламалар ёрдамида ионларнинг ҳаракатчанликлари маълум бўлса, ташиш сонини ҳисоблаш мумкин. Ташиш сони тажриба йўли билан аниқланган тақдирда эса, ионларнинг ҳаракатчанлигини ҳисоблаш имкониятига эга бўлинади.

(IX.54) ва (IX.59) тенгламалардан $\lambda_{\pm} = t_{\pm} \lambda$ ва $\lambda_{\pm} = t_{\pm} \lambda$ эканлиги кўриниб турибди, демак айнан бир ионнинг ташиш сони унга жуфт бўлган ионнинг ҳаракатчанлигига боғлиқ бўлади. Шунинг учун ҳар хил электролитларда айнан бир ионнинг ташиш сони турличадир.

Ташиш сони ионлар ҳаракатчанликларининг нисбатини ифодалагани сабабли, асосан ионлар ҳаракатчанликларига боғлиқ бўлиб, ҳарорат ва концентрациялар таъсирида кам ўзгаради. Масалан, иккита бир валентли ионлардан ташкил топган электролитлар учун ташиш сони 0,2 н концентрациягача деярли ўзгармайди. Бу хусусиятдан фойдаланиб, экстраполяция йўли билан ташиш сонини ва чексиз суюлтирилгандаги ионларнинг ҳаракатчанлигини топиш мумкин. Ҳарорат кўтарилиши билан 0,5 дан катта қийматларга эга бўлган ташиш сонлари камаяди ва 0,5 дан кичик бўлган қийматларда ташиш сони кўпаяди. Иккала ҳолда ҳам ташиш сонининг қийматлари 0,5 га яқинлашади.

Ионларнинг ташиш сонини билиш электролит эритмалар назарияси учун катта аҳамиятга эгадир. H^+ ионларининг ташиш сони Гитторф усулида аниқланади.

IX.10. Электр юритувчи куч

Электрокимё аслида Гальванининг қурбақа устида ўтказган тажрибаларидан бошланган: мис ва темир металлари электродлар вазифасини бажариб, гальваник элементни ҳосил қилган. Шу сабабли, электрофизиология ва электрокимёнинг асосчиси бўлган Гальванининг номи билан кўп илмий атамалар номланган: гальваник элемент, гальванометр, гальванопластика, гальваностегия, гальваник ток ва бошқалар.

Вольта 1799 йилда электр энергиянинг биринчи кимёвий манбаини яратди: турли металллар туташган чегарада потенциаллар фарқи пайдо бўлади, буни вольта-потенциал дейилади (Вольтанинг контакт назарияси фанда узоқ вақт ҳукм сурган). 1889 йилда Нернст гальваник элемент электр юритувчи кучи (ЭЮК) нинг “осмотик” назариясини яратган. Нернст назарияси Вольтанинг контакт наза-

риясини бутунлай инкор этиб, электрод-эритма чегарасида потенциаллар сакраши (гальваник потенциал) пайдо бўлишининг ягона сабаби кўш электр қаватининг ҳосил бўлишидир, деб тушунтирган. Агар электрод потенциалининг пайдо бўлишига фақатгина электрод-электролит чегарасидаги кўш электр қават сабабчи бўлганда, айрим металлларнинг стандарт солиштириш электродига нисбатан ўлчанган “ноль зарядли потенциали” нолга тенг бўлиши керак эди (“металлларнинг ноль нуқтаси” деб ҳам аталади). Фрумкиннинг XX асрнинг 30-йиллардаги изланишларига кўра, ноль зарядга эга бўлган металлларнинг потенциаллари ҳам нолга тенг эмас экан. Демак, электрод билан электролит чегарасида умуман кўш электр қават пайдо бўлмаган тақдирда ҳам электроднинг потенциали нолдан фарқ қилиши Нернст назариясининг нотўғри эканлигини кўрсатди.

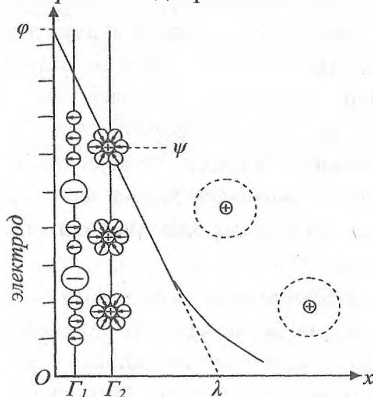
Металллар физикасининг ривожланиши натижасида турли металллар туташтирилганда потенциаллар фарқи пайдо бўлиши кўрсатилди. Квант назариясига биноан, потенциаллар фарқига металлдаги озод электронлар энергияларининг Ферми сатҳлари турлича бўлганлиги сабаб бўлади ва металллар туташтирилганда Ферми сатҳлари тенглашгунча электронлар бир металлдан иккинчисига оқиб ўтади.

Ҳозирги замон тушунчасига биноан, электроднинг потенциали икки металл чегарасидаги вольта-потенциал ва электрод-эритма чегарасида кўш электр қават ҳосил бўлиши билан белгиланувчи гальвани-потенциалларининг йиғиндисига тенгдир.

IX.10.1. Электрод тушунчаси. Электрод потенциалининг пайдо бўлиши

Зарядланган заррачалар тутган эритмага туширилган металлни электрод деб атаймиз. Бундай системада металлдан эритмага катионлар ўтиши мумкин. Олиб ўтилаётган заррачаларнинг сольватланиши (гидратланиши) ионларнинг ўтишига кўмаклашади. Катионларнинг эритмага ўтиши натижасида металл манфий зарядланади, лекин электрод – эритма системаси электронейтрал бўлиб қолади. Электрод сирти атрофида металл сиртидан 10^{-5} - 10^{-7} м гача чўзилган кўш электр қават ҳосил бўлади (*LX.5-расм*). Худди

шундай қилиб, эритмадаги катионлар ҳам металлга ўтиши мумкин, унда металл мусбат зарядланади, анионлар эса қўш қаватни ҳосил қилади. Металлнинг сиртки зарядига мос равишда ориентациялашган сув молекулалари бевосита металл сиртига тегиб туради (ушбу ҳолатда металл сирти манфий зарядланган). Металл сиртининг бир қисмини адсорбиланган ва кам ёки бутунлай гидратланмаган анионлар эгаллайди. Уларнинг адсорбиланиши махсус (специфик) деб аталади, чунки у сиртнинг зарядига эмас, балки ковалент боғларнинг ҳосил бўлишига боғлиқ бўлади; контакт адсорбиланиш деб ҳам аталади, чунки дегидратланган анионлар металл сиртига зич тегиб туради. 298 K ҳароратда симоб сиртида Cl^- , Br^- , J^- ва Cs^+ ионларининг адсорбиланиши, K^+ , Na^+ ва F^- ионларининг адсорбиланмаслиги аниқланган.



IX.5-расм. Қўш электр қаватининг тузилиши.

Манфий белгили айланалар билан специфик адсорбиланган анионлар кўрсатилган; мусбат белги билан гидратланган катионлар; штрихланган айланалар билан-диффузион қаватдан ташқарида жойлашган гидрат қават; ўкли айланалар билан-сўвнинг диполлари; ϕ ва ψ лар билан эса, ички ва ташқи потенциаллар кўрсатилган.

Махсус адсорбиланишнинг пайдо бўлиши ионнинг гидратланиш даражасига ва катталигига боғлиқ. Масалан, фтор иони водород боғлари билан боғланади ва бу ҳол фтор ионининг эритма ҳажмидан электроднинг сиртига чиқишига ҳалақит беради. Адсорбиланган ионларнинг марказларидан Γ_1 масофада ўтказилган текислик Гельмгольцнинг ички текислиги деб аталади. Бу текисликдан кейин гидратланган катионларнинг марказларидан Γ_2 масофада ўтказилган Гельмгольцнинг ташқи текислиги келади. Гидратланган ионларнинг радиусига яқин ораликдаги $O - \Gamma_2$ Гельмгольц қавати зич қават дейилади.

Зич қаватда ионлар билан ва ўзаро кучсиз боғланган сув молекулалари ҳам бўлади (IX.5-расмда айланага олинган ўқлар билан кўрсатилган). Бу сувнинг тузилиши индивидуал сувниқидан фарк қилади, шунинг учун ҳам зич қаватдаги сувни қайта тикланган дейилади. Эритманинг зич қаватдаги диэлектрик сингдирувчанлиги ϵ индивидуал сувниқидан кичик бўлади.

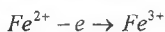
Зич қаватдан ташқарида, яъни диффузион қаватда, заррачаларнинг иссиқлик энергияси уларни электрод майдони билан тартиб-лаштириш энергиясига солиштирадиган ҳолатга келади. Бунинг натижасида заррачалар тартибсиз тақсимланади, уларнинг концентрацияси эса эритма ҳажмидаги концентрацияга яқинлашади. Шунга мос равишда ϵ ҳам ϵ_{H_2O} га яқинлашади.

Диффузион қават эритманинг ичига томон анча чўзилган, лекин унинг λ масофадаги Γ_2 текислигидан самарали қисми ажратиш мумкин. λ нинг узунлиги кучли электролит эритмасидаги ион атмосфераси радиусининг аналогидир. Худди шу радиус каби, λ ҳам концентрация бўйича олинган квадрат илдизга тескари пропорционалдир. Агар самарали диффузион қаватдаги ҳамма зарядлар λ масофадаги юққа қаватга йиғилса, унда улар электрод сиртидаги зарядларни нейтраллайди.

Махсус адсорбиланиш мавжуд бўлмаганда қўш қаватни юққа конденсаторга ўхшатиш мумкин. Бунда M металлнинг зарядланган сирти конденсаторнинг битта қавати бўлиб хизмат қилса, λ масофадаги самарали чегара сирт иккинчи қават бўлади. Металл билан эритма орасида потенциаллар сакраши пайдо бўлади. Ҳар қандай потенциаллар сакраши ўрнатилган тақдирда ҳам электрод ва эритма орасида катионлар алмашилиши кузатилади. Металлдан эритмага қараб ионларнинг оқими уларнинг эритмадан металлга қараб оқими тенг ва электронларнинг эритмадан металлга ва металлдан эритмага бўлган оқимларига тенг кучлидир. Электроднинг бир бирлик сирти учун олинган бу оқимнинг кучини алмашилиш токи дейилади. Эритманинг ўртача ион активлиги бирга тенг бўлгандаги алмашилиш токи стандарт j_0 ҳисобланади. Турли системаларда $j_0 = 10^3 - 10^9 \text{ A/m}^2$ га тенг.

Электрод потенциали ҳосил бўлишининг келтирилган механизми умумий эмас. Айрим металллар (олтин, платина) шунчалик маҳкам кристалл панжарага эгаки, улардан катионлар ажралиб чиқа олмайди. Бу металлларда потенциаллар фарқи пайдо бўлмайди. Аммо бундай металлларнинг сиртига оксидланиш ёки қайтарилиш қобилиятига эга бўлган кўпчилик моддалар адсорбиланиши мумкин. Шунинг учун бу металллар ёрдамида эритмалар билан мувозанатда бўлган системаларни ҳосил қилиш мумкин. Бу ҳолда электродлар инерт дейилади, потенциал эса инерт электродда адсорбиланади ва эриган модда орасидаги мувозанат билан белгиланади. Бундай электродга мисол қилиб эритмадаги водород ионлари билан мувозанатда бўлган ва водород адсорбиланган платиналанган платинани олиш мумкин. Бунда модданинг оксидланган шакли эритмада, қайтарилгани эса, электродда бўлади.

Модданинг иккала шакли ҳам эритмада бўлиши мумкин, унда алмашилиш инерт электрод ва ионлар орасида содир бўлади. Масалан, Fe^{3+} катиони платинадан битта электрон тортиб олиши ва Fe^{2+} гача қайтарилиши мумкин. Бунда платина мусбат зарядланади, эритмада эса ортикча анион ҳисобига манфий заряд пайдо бўлади (масалан, $FeCl_3$ дан Cl), шунингдек кейинги электронларни тортиб олиши борган сари қийинлашиб боради ва ниҳоят, мусбат зарядланган электрод ва анионлар қавати орасида мувозанат ўрнатилади. Шундай қилиб, $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$ кимёвий реакцияси боради. Шунингдек, унга қарама-қарши реакция ҳам бориши мумкин:



Элементни улаганда реакциянинг у ёки бу йўналиши битта электроднинг табиатига эмас, балки гальваник элементнинг иккала электродига боғлиқ. Электродни эритмадан чиқариб олиш эритмани бошланғич ҳолатга қайтаради. Қўш қаватдаги ионларни, кўпинча, потенциал ҳосил қилувчи ионлар дейилади.

IX.10.2. Стандарт потенциаллар. Нернст тенгламаси

Иккита электроддан иборат бўлган ва электродлардан бирининг потенциали аниқланиши керак бўлган, иккинчи электроднинг потенциали эса нолга тенг деб олинган гальваник элементнинг ЭЮК си электроднинг стандарт потенциали ҳисобланади. Потенциали нолга тенг деб олинган электрод сифатида стандарт шароитлардаги нормал водород электроди хизмат қилади. Электрод потенциалларининг абсолют қийматлари номаълум. Водород электродининг стандарт потенциали ҳар қандай ҳароратларда нолга тенг деб қабул қилинган. Электродларнинг стандарт потенциали водород электроди ва аниқланаётган электроддан тузилган гальваник элементнинг ЭЮК га тенг. Бундай гальваник элемент уланганда ўрғанилаётган электродда оксидланиш ёки қайтарилиш кузатилиши мумкин. Шунга боғлиқ равишда электроднинг потенциали мусбат ёки манфий бўлади. Стандарт потенциаллар ёки кучланишлар қатори шу йўл билан келтириб чиқарилган. Бу қаторда водород электроди мусбат ва манфий электродларнинг орасида жойлашган.

Вант-Гоффнинг изотерма тенгламасидан фойдаланиб, электродларнинг потенциални ва гальваник элементларнинг ЭЮК ни ҳисоблаб топиш мумкин:

$$A = -\Delta G = RT(\ln K_a - \Delta \ln a^0) \quad (\text{IX.61})$$

бу ерда: K_a – активлик билан ифодаланган мувозанат константаси; Δa^0 – реакция маҳсулотлари активликлари кўпайтмасининг бошланғич моддалар активликлари кўпайтмасига нисбати.

$A = zFE$ эканлигини ҳисобга олсак:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln K_a - \frac{RT}{zF} \Delta \ln a^0 \quad (\text{IX.62})$$

Агар дастлабки моддаларнинг активликлари (концентрациялари) 1 га тенг бўлса, $\Delta a^0 = 1$ ва $\Delta \ln a^0 = 0$ бўлади ва :

$$E^0 = \frac{RT}{zF} \ln K_a \quad (\text{IX.63})$$

га тенг бўлиб қолади, бу ерда E^0 – стандарт электр юритувчи куч.

(IX.61) ва (IX.63) тенгламалардан

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \Delta \ln a^0 \quad (\text{IX.64})$$

(IX.64) тенгламада активликларни ўнли логарифмларда ифодаласак,

$$E = E^0 + \frac{2,303RT}{zF} \lg \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) \quad (\text{IX.65})$$

$$z=1 \text{ да: } \frac{2,303RT}{zF} = \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298}{1 \cdot 96500} = 0,059 \quad \text{ва} \quad E = E^0 + 0,059 \lg \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right)$$

$a_{ox} = 1$; $a_{red} = 1$ бўлганда $\lg 1 = 0$ ва $\frac{2,303RT}{zF} \cdot \lg 1 = 0$ бўлгани учун $E = E^0$ ёки $\pi = \pi^0$, бу ерда: π^0 – стандарт оксидланиш-қайта-рилиш потенциали дейилади.

Бу тенглама Нернст тенгласи бўлиб, ЭЮК (ёки потенциал) билан эритманинг концентрацияси (активлиги) орасидаги боғланишни кўрсатади. Демак E_0 эритмада ионларнинг активлиги 1 га тенг бўлгандаги стандарт ЭЮК ва π_0 эритмада ионнинг активлиги 1 га тенг бўлгандаги стандарт потенциалдир.

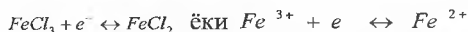
IX.10.3. Диффузион потенциал

Икки электролит эритмаларининг чегара сиртида ионларнинг турли ҳаракатчанлиги туфайли диффузион потенциал ҳосил бўлади. Масалан, $AgNO_3$ нинг бир-бири билан туташтирилган $0,1$ н ва 1 н эритмасини кўздан кечирамиз. Диффузия конунига биноан, Ag^+ ва NO_3^- ионлари юқори концентрацияли эритмадан кам концентрацияли эритма томон ҳаракатланади. NO_3^- анионларнинг ҳаракатчанлиги Ag^+ катионига нисбатан юқори бўлганлиги сабабли NO_3^- ионларининг концентрацияси кам концентрацияли эритмада ортиб кетади. Натижада турли концентрацияли эритмаларнинг чегарасида манфий ва мусбат зарядланган соҳалар пайдо бўлади. Ушбу электр каватининг ҳосил бўлиши эритмаларнинг чегарасида потенциаллар фарқини вужудга келтиради. Мана шу потенциаллар фарқи диффузион потенциал деб аталади. Диффузион потенциал фақат турли концентрацияли эритмалар чегарасидагина эмас, балки ҳар қандай икки электролит эритмаси чегарасида ҳам ҳосил бўлади. Диффузион потенциалнинг миқдори активликларнинг ёки эритмалар концентра-

диясининг ўзаро нисбатига ва ионларнинг ташиш сонлари айирмасига пропорционалдир. Диффузион потенциалнинг ишораси ташиш сонларининг микдорига боғлиқ бўлади. Амалиётда диффузион потенциал аниқ натижалар олишга халақит беради. Шунинг учун диффузион потенциални йўқотишга ҳаракат қилинади ва диффузион потенциаллар айирмасини ҳосил қилувчи эритмалар туз кўприги орқали туташтирилади. Туз кўприги сифатида ионларнинг ҳаракатчанлиги бир хил бўлган тузлардан фойдаланилади. Одатда, KCl , KNO_3 , NH_4NO_3 эритмалари ишлатилади. Икки эритма туз кўприги орқали туташтирилганда электр токини асосан шу туз кўпригининг ионлари ўтказди.

IX.10.4. Оксидланиш-қайтарилиш потенциали

Бир металлнинг ҳар хил валентликдаги тузлари эритмасининг аралашмасига (масалан, $FeCl_3$ ва $FeCl_2$) платина каби бетараф металллар туширилса, оксидланиш-қайтарилиш потенциали (редокси) ҳосил бўлади, бундай электродлар оксидланиш-қайтарилиш электродлари дейилади. Бир электрод бошқа электрод билан туташтирилса, эритмада оксидланиш ёки қайтарилиш жараёни боради:



Агар реакция чапдан ўнгга томон кетса, реакциянинг бориши учун электрон керак бўлади, аксинча, реакция ўнгдан чапга кетса, электрон ажралиб чиқади. Агар реакция бориши учун электрон талаб қилинса, уни эритмага туширилган платина етказиб беради. Натижада платинанинг ўзи мусбат зарядланади. Мусбат зарядланган платина эритмадаги манфий ионларни тортади. Натижада, кўш электр қавати ҳосил бўлиб, потенциаллар фарқи вужудга келади. Аксинча, электрокимёвий жараёнда электрон ажралиб чиқса, платина манфий зарядланади ва эритмадан мусбат ионларни тортиб, кўш электр қаватини ҳосил қилади.

Демак оксидланиш-қайтарилиш потенциали электрод билан эритма чегарасида электроддан оксидловчига (Fe^{3+}) ёки эритмадаги

қайтарувчидан (Fe^{2+}) электродга электрон ўтиши натижасида ҳосил бўлади. Бунда модданинг оксидланган ва қайтарилган кўринишлари эритмада бўлади, электрод эса фақат электронлар манбаи вазифасини бажаради. Оксидланиш-қайтарилиш электродларининг бошқа электродлардан фарқи шундаки, бунда электрод потенциал вужудга келиши учун туширилган металл иони жараёнда бевосита иштирок этмайди. Оксидланиш-қайтарилиш потенциалининг қиймати электроддан олинган ёки унга берилган электронларнинг сонига боғлиқ. Бу эса, ўз навбатида, оксидловчи ва қайтарувчи моддалар активликларининг нисбатига пропорционалдир. Бу потенциал, юқорида кўрсатиб ўтилгандек, оксидловчининг оксидланиш қобилятини кўрсатади.

IX.10.5. Электродларнинг таснифланиши

Электродларни таснифлашда термодинамик нуқтаи назардан қараш қулайдир, бунда фазалар сони ва қайтарликнинг тури ҳисобга олинади. Термодинамик жиҳатдан электродлар куйидагича таснифланади:

а.) Биринчи тур: икки фазали, катион ёки анионга нисбатан қайтар;

б.) Биринчи тур: уч фазали, газ электродлар;

в.) Иккинчи тур: уч фазали, катионга ҳамда анионга нисбатан қайтар;

г.) Редокс: оксидланган ва қайтарилган кўринишлар битта — суяқ фазада бўлган электродлар;

д.) Ион алмашинувчи (ионселектив) электродлар.

Учинчи тур — тўрт фазали, биологик ва физикавий электродлар ҳам мавжуд.

Стандарт ёки солиштириш электродларига мисол тариқасида водород электроди, каломель электроди, хингидрон электроди ва умуман, электрод потенциали доимий қийматга эга бўлувчи, ҳарорат ва бошқа таъсирларга чидамли бўлган, конструктив жиҳатдан қулай ва арзон электродларни келтириш мумкин.

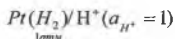
IX.10.6. Водород электроди

Электрод потенциали ҳосил бўлишининг сабабларидан бири активлиги кам металл сиртига ионланиш қобилиятига эга бўлган моддаларнинг адсорбиланишидир. Масалан, водород платина сиртига адсорбиланади ва ионланиш натижасида электродда қўш электр каватини ҳосил қилади. Ушбу усул билан стандарт водород электроди олинади. Таркибида H^+ бўлган эритмага сирти юқори дисперсли платина билан қопланган платина пластинкаси туширилади. Эритма орқали тозаланган водород газни юборилади. Водород газининг жуда ҳам тоза бўлиши муҳимдир, чунки AsH_3 , H_2S ва бошқаларнинг газ таркибида бўлиши платиналанган платинанинг сиртини “заҳарлайди” ва электроднинг потенциалини сезиларли даражада ўзгартириб юборади. Шу сабабли, соф водород газни ишқорли эритмаларни электролиз қилиш йўли билан олинади ва тозаланadi. Эритма ичидан ўтказилган водород платина электродига адсорбиланиб, унинг сиртига ўтириб қолади. *Pt* нинг сиртида куйидаги мувозанат ўрнатилади:



Шунинг учун, электроднинг потенциали эритмадаги водород ионларининг активлиги билан белгиланади.

Водород электроди потенциалини назарий ҳисоблаш худди Нернст тенгламасини келтириб чиқаришда қўлланган мулоҳазаларга асосланган. Нормал водород электродининг занжири куйидагидек ёзилади:



Водород электродининг потенциали эталон сифатида қабул қилинган. Бошқа ҳамма электродларнинг стандарт потенциалларининг қийматлари нормал водород электродга нисбатан ўлчанган. Нормал водород электродининг потенциали шартли равишда нолга тенг деб қабул қилинган.

Водород электродининг камчиликларидан бири уни потенциалнинг секин ўрнатилиши бўлса, иккинчиси, юқорида айтгани-

миздек, водородни жуда ҳам тоза бўлиши талаб қилинишидир. Шунинг учун, амалда водород электроди ишлашга қулайроқ бўлган бошқа электродлар билан алмаштирилади. Водород электроди газ электродлари турига тегишли бўлиб, бундай электродлардан ташкил топган занжирлар газли занжирлар дейилади. Бундай занжирларда қўлланилаётган металл ўтказгич вазифасини бажаради ва ушбу металлниң сиртида адсорбиланган газларнинг ионланиши натижасида ҳосил бўлган электронларни олиб ўтади. Агар оддий металллардан иборат электродларда электрохимёвий жараён электрод материалининг оксидланиши ёки қайтарилиши билан боғлиқ бўлса, газли электродларда оксидланиш-қайтарилиш жараёнида адсорбиланган газлар қатнашади, металл электродининг ўзи эса, ушбу жараёнда бевосита иштирок этмайди.

IX.10.7. Стандарт (солиштириш) электродлар

Турли занжирларнинг ЭЮК ни ўлчаганда потенциали осон қайта такрорланадиган ва мувозанат қийматига тезда етадиган электродлардан кенг фойдаланилади. Бундай электродлар солиштириш ёки стандарт электродлар дейилади. Уларга куйидаги талаблар қўйилади:

–уларнинг потенциаллари ўзгармайдиган ва водород электродига нисбатан аниқ ўлчанган бўлиши керак;

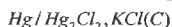
–стандарт электродлар потенциалининг ҳарорат коэффиценти кам бўлиши керак;

–ушбу электродларнинг тайёрланиши осон ва арзон бўлиши керак;

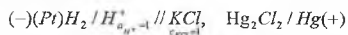
–бундай электродларни ишлатиш қулай бўлиши зарур.

Одатда, стандарт водород электродини каломель электроди билан алмаштирилади. Каломель электроди иккинчи тур электродларга мансуб бўлиб, у симобдан иборат бўлади ва унинг усти Hg_2Cl_2 ва Hg ларнинг аралашмаси билан қопланган бўлади. Электролит сифатида KCl нинг маълум концентрацияли ($0,1-1,0$ н ли ёки тўйинган эритма) эритмасидан фойдаланилади. Симобнинг ичига

платина сими тушириб қўйилади, у фақат ўтказгич вазифасини бажаради. Каломель электроди занжири куйидагича ифодаланади:

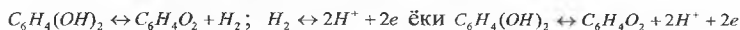


Каломель электроди симоб электроди ҳисобланади, унинг потенциали симоб ионларининг активлигига боғлиқ. Аммо Hg_2Cl_2 эритмаси тўйинган бўлганлиги сабабли, $a_{\text{Hg}_2^{2+}} = \text{const}$ бўлади ва электроднинг потенциали фақат Cl^- ионларининг активлиги билан белгиланади. Cl^- ионларининг концентрацияси қанчалик юқори бўлса, Hg_2^{2+} ионларининг активлиги шунчалик кам ва электроднинг потенциали шунчалик манфийроқ бўлади. Нормал каломель электроди ($C_{\text{KCl}} = 1$) учун электроднинг потенциали $0,283 \text{ В}$ га тенг, яъни каломель электроди стандарт водород электродига нисбатан $0,283 \text{ В}$ га мусбатроқдир. Агар куйидаги



занжирни тузиб уни ЭЮК ни ўлчасак, ўрганилаётган эритманинг pH ни осон ҳисоблаш мумкин.

Шундай қилиб, pH ни ўлчаётганда стандарт водород электродини каломель электроди билан алмаштириш мумкин. Эритмадаги иккинчи водород электродини ҳам ўзгартириш мумкин, масалан, хингидрон электроди билан. Маълумки, хингидрон электроди оксидловчи-қайтарувчи электродлардандир. У оддий ярим элемент бўлиб, унга pH номаълум бўлган эритма куйилади ва кам миқдорда хингидрон солинади. Эритмага ўтказгич вазифасини бажарувчи платина сими туширилади. Бундай электродни нормал каломель электроди билан туташтирилади ва занжирнинг ЭЮК ўлчанади. ЭЮК ни билган ҳолда эритманинг pH ни ҳисоблаш мумкин. Хингидрон хинон билан гидрохиноннинг эквимолекуляр бирикмасидир: $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, у сувда ёмон эрийди. Эритмада хинон билан гидрохинон ўртасида куйидаги оксидланиш-қайтарилиш мувозанати ўрнатилади:



Бу мувозанатда водород ионлари қатнашгани сабабли, оксидланиш-қайтарилиш потенциали эритманинг водород кўрсаткичи pH га

боглиқ бўлади. Хингидрон электродини ишқорий эритмаларда қўллаш мумкин эмас, чунки гидрохиноннинг ишқорий тузлари ҳосил бўлиши натижасида хинон билан гидрохиноннинг нисбати эквимолекуляр бўлмай қолади. Хинон билан гидрохиноннинг нисбати кучли электролит тузлари иштирокида ҳам ўзгариб қолиши мумкин. Хингидрон электроди водород электродга нисбатан оксидловчиларга чидамли бўлади. Каломель ва хингидрон электродларидан иборат бўлган гальваник элементда хингидрон электроди мусбат бўлади.

Шундай қилиб, хингидрон электроди ўзини водород электроди каби тутади, аммо унда стандарт водород электродига ўхшаб атмосфера босимида эмас, балки жуда кичик парциал босимда Pt водород билан тўйинади. Шу сабабли, хингидрон электродининг потенциали эритмадаги водород ионларининг бир хил активлигида водород электродининг потенциалидан $0,7\text{ В}$ га мусбатроқдир.

Ҳозирги вақтда эритмаларнинг pH ни ўлчаш учун шиша электродлардан (ионселектив электродлар) кенг фойдаланилмоқда. Ушбу электродлар алоҳида таркибли шишалардан тайёрланади ва уларнинг таркибига кўп миқдорда ишқорий металллар киради, шунинг учун улар оддий шишага нисбатан кичик электр қаршилигига эга. Ушбу электродда кислотанинг концентранган эритмаси билан ишлов берилган жуда юпқа шиша тўсиқ (мембрана) мавжуд бўлиб, бу мембранадан эритмага водород ионлари ўтади ва мембрана манфий зарядланади (SiO_2^- ионлари ҳисобига). Ҳосил бўладиган потенциаллар фарқи эритмадаги водород ионларининг активлигига боғлиқ. Шиша электродининг потенциали тез ўрнатилади ва эритмадаги оксидловчилар ва платина электродини заҳарлайдиган қатор моддаларга боғлиқ эмас. Шиша электродининг камчиликлари ҳам бор, масалан, шиша мембрананинг юқори омик қаршилиги ЭЮК ни ўлчайтганда сезгир асбоблардан фойдаланишни талаб қилади (pH -метрлар). Бундан ташқари, шиша электродини pH нинг $0-12$ оралиғида қўллаш мумкин.

Ионселектив электродлар юқорида айтилганлардан фарқ қилади, уларда иккала чегараланган фазалар – мембрана ва эритма –

ион ўтказувчанликка эга бўлади. Жараён мембрана билан эритма орасида ионларнинг алмашилиши билан боради. Фазалараро чегарани кесиб ўтувчи ионларнинг заряди ўзгармайди, аммо зяряд бошқача таксимланиши мумкин. Мембрананинг таркиби ва тузилиши топилса фазалараро чегарадаги потенциал фақат биргина кўринишдаги ионнинг активлигига боғлиқ бўлади. Бундай электродлар селективлик хусусиятига эга бўлади ва алоҳида ионларнинг активлигини ўлчаш имкониятини беради.

Ионселектив электродларнинг мембраналари каттик ва суюқ бўлиши мумкин. Каттик мембраналарга шиппа, кристалл ва гетероген мембраналар киради. Суюқ электродларга сув билан аралашмайдиган диэлектрик доимийси кичик бўлган органик эритувчилар киради (хлорбензол, толуол), уларда керакли ионогенлар эритилган бўлади (фосфат кислотанинг диэфирлари, алифатик кислоталар, аминлар, краун-эфирлар).

IX.10.8. Электрохимёвий ячейкалар

Ҳар қандай электрохимёвий ячейка камида иккита электрод ва электролитдан иборат бўлади. Электрод деганда электрон механизм бўйича заряд ташиб ўтилиши ионли механизмга айланувчи чегара сирт тушунилади. Электролит деганда ионларнинг йўналган ҳаракати туфайли заряд ташиб ўтилиши кузатиладиган муҳит тушунилади. Электрохимёвий ўлчашлар ўтказиш учун мўлжалланган ячейкада доимо 3 та функцияни бажарувчи электродлар бўлади (айрим ҳолларда 1 та электрод 2 та функцияни бажаради):

–ишчи (ёки индикатор) электрод. Ушбу электрод инерт материалдан ясаллади;

–солиштириш электроди. У доимий потенциалга эга бўлади. Унга нисбатан ячейкадаги бошқа электродларнинг потенциали ўлчанади. Ушбу электродни инерт материалдан қилинмайди;

–ёрдамчи электрод электронларнинг манбаи бўлиб хизмат қилади. Одатда унинг токи ва потенциали ўлчанмайди. Ёрдамчи электрод, одатда, инерт материалдан ясаллади.

Ипчи электродни бошқа электродлар билан бирлаштириб бўлмайди.

Ҳар қандай электр занжири импеданс билан тавсифланади. Импеданс, юқорида айтганимиздек, *омик* қаршилиқ (*фаол* қаршилиқ), *сигим* ва *индуктив* қаршилиқларнинг йиғиндисига тенг. Омик қаршилиқ ўзгарувчан ва ўзгармас тоқлар ўтаётганда ҳам бир хил кузатилади. Сигналларнинг частотаси ортган сари сигим қаршилиги камаяди, индуктив қаршилиги, аксинча, ортади.

IX.11. Гальваник элементлар

IX.11.1. Қайтар ва қайтмас электрохимёвий занжирлар

Металл билан электролит эритмаси чегарасида доимо потенциаллар фарқи пайдо бўлади. Юқорида айтганимиздек, электролит эритмасига туширилган металлдан таркиб топган системаларни металл электродлари дейилади. Металл билан бир хил ионли электролит эритмасига эга бўлган электродларнинг амалий аҳамияти каттадир. Бундай электродлар қайта такрорланувчи потенциаллар фарқини беради. Уларни қайтар металл электродлари деб аталади. Қайтар электродларда потенциаллар фарқини келтириб чиқарадиган жараёнлар шароитларга қараб тўғри ва тескари йўналишларда бориши мумкин. Демак, қайтар электродлар ва улардан ташкил топган гальваник элементлар термодинамик жиҳатдан қайтар бўлиши мумкин. Фақат қайтар электрод ва элементларгагина Вант-Гоффнинг изотермик тенгламасини, Гиббс-Гельмгольд тенгламасини ва термодинамика иккинчи қонунининг бошқа тенгламаларини тадбиқ қилиш мумкин. Термодинамик тенгламаларга асосланиб келтириб чиқарилган Нернст тенгламаси ҳам фақат қайтар электрод ва элементларгагина оиддир.

Кимёвий реакция энергиясини электр энергияга айлантириб берувчи система электрохимёвий занжир ёки гальваник элемент дейилади. Амалиётда ишлатиб келинаётган электрохимёвий занжирга мисол қилиб мис ва рух қайтар электродлардан иборат Якоби-Даниэль элементини келтириш мумкин. Мис электроди мис тузи-

нинг эритмасига, рух электроди рух тузининг эритмасига туши-
рилади. Бу эритмалар ғовак тўсик (мембрана) ёрдамида ёки электро-
литик кўприк ёрдамида уланади. Электролитик кўприк сифатида
ионларнинг ҳаракатчанлиги якин бўлган KCl , KNO_3 , NH_4NO_3
ларнинг тўйинган эритмалари ишлатилади. Бундай занжир электро-
кимёда қуйидагича ифодаланади: $(+)\text{Cu} / \text{Cu}^{2+} // \text{Zn}^{2+} / \text{Zn}^{(-)}$

Бу белгилашда иккита вертикал чизиклар Cu^{2+} ва Zn^{2+} ион-
ларини тутган эритмалар ўртасида контакт борлигини кўрсатади.

Мис ва рух пластинкалари орасига сульфат кислота шим-
дирилган материал жойлаштириб тузилган Вольтанинг гальваник
элементи қайтмасдир, унда қуйидаги электрод жараёнлари боради:
 $\text{Zn}^0 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$; $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$ ва йигинди равишда $\text{Zn}^0 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$
реакцияни ташкил қилади.

Якоби-Даниэльнинг электрокимёвий занжири иккита қайтар
электродлардан ташкил топган бўлиб, қайтар гальваник элементга
мисол бўла олади. Ташки занжир орқали уланмаган гальваник
элементда мувозанат ҳолат бўлмайди, лекин шундай ҳолат узок
муддатгача сақланиб туриши мумкин. Электродлар металл ўтказгич
ёрдамида уланган ондаёқ бундай тормозланган ҳолат бузилади.
Ташки занжирда, яъни металл ўтказгичда электронларнинг ҳаракати
кузатилади ва бундай ҳаракатлар билан бир вақтнинг ўзида
электродларнинг бирида оксидланиш (манфий кутб – катод)
 $\text{Zn}^0 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$ иккинчисида қайтарилиш (мусбат кутб – анод)
 $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}^0$ реакциялари боради. Иккала электрод жараёнларининг
натижавий реакциясини қуйидагича ёзиш мумкин:
 $\text{Zn}^0 + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^0$. Бу реакциялар термодинамик нуқтаи назардан
қайтмас бўлади ва мувозанат ҳолат вужудга келиши билан тўхтайтиди.

Ушбу оксидланиш-қайтарилиш жараёни гальваник элементдан
ташқарида ҳам бориши мумкин, унда реакцияда иссиқлик энергия-
сининг чиқиши кузатилади. Гальваник элементда эса рухнинг мис
ионлари билан оксидланиш реакцияси электр энергиясининг ҳосил
бўлишига олиб келади. Шундай қилиб, бундай гальваник элемент-
ларда (кимёвий занжирлар деб ҳам аталади) кимёвий реакциянинг
энергияси электр энергиясига айланади. Гальваник элементнинг

электр энергияси ҳосил бўлишида асосий ролни металл-эритма чегараси ўйнаши кўришиб турибди. Бу фикр биринчи бор 1837 йили Де Ля Рив томонидан айtilган, у гальваник элементнинг кимёвий назариясини таклиф қилган. Ушбу назария Нернст ва Оствальдлар томонидан XIX асрнинг охирида асосланган. Аммо бу назарияда икки металл чегарасида контакт натижасида ҳосил бўладиган потенциаллар фарқи ҳисобга олинмаган.

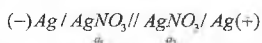
Якоби-Даниэль элементида Zn эритмага нисбатан манфий, Cu эса мусбат зарядланади. Агар электродларни металл ўтказгич билан уласак, электронлар Zn дан Cu га оқа бошлайди, бунда металлнинг эритмага нисбатан заряди йўқолади ва ионларни электродлар ёнида ушлаб турган кучлар ҳам йўқолиб, ионлар иссиқлик ҳаракати натижасида эритмада текис тақсимланади, яъни кўш электр қават бузилади. Бунинг натижасида Zn нинг оксидланиши (ионлар кўринишида эритмага ўтиши) ва Cu нинг қайтарилиши (мис ионларининг эритмадан металл сиртига ажралиб чиқиши) бошланади. Демак элементда ташки занжирдан доимий электр токи оқимини таъминлаб турувчи жараёнлар боради.

Электродларни улаб турган ўтказгичнинг қаршилиги қанчалик катта бўлса, реакция шунчалик секин боради, яъни қайтар бўлади. Шунинг учун, электродларни чексиз қаршиликка эга бўлган ўтказгич билан уладик деб фараз қилсак, реакция чексиз секин боради ва ҳар бир дақиқада электродлар билан эритмалар ўртасида мувозанат мавжуд десак бўлади. Бундай реакциялар квазикайтар реакциялардир. Термодинамик жиҳатдан қайтар бўлган жараёнларда максимал электр иши бажарилади. Бундай шароитларда ўлчанган икки электрод орасидаги потенциаллар фарқи гальваник элементнинг электр юритувчи кучи дейилади $E_{max} = \pi_{Cu} - \pi_{Zn}$.

IX.11.2. Концентрацион занжирлар

Маълумки, металл электродининг потенциали уни эритмадаги ионларининг концентрацияси (активлиги) ортиб бориши билан ортади. Шу сабабли, иккита бир хил металл электродлари ушбу

металлар тузларининг турли концентрацияли эритмаларига туширилган бўлса, улар турли потенциалларга эга бўладилар. Агар уларни ташқи қаршилик орқали уланса, занжирда электр токи оқа бошлайди. Бундай занжирларни ионларни ташиб ўтувчи концентрацион элементлар дейилади. Уларнинг ишлаш механизмини кумуш концентрацион элементи



мисолида кўриб чиқамиз. Авваламбор, концентрацион элементларда ишлаб чиқарилаётган электр энергиясининг манбаи бўлиб нима хизмат қилишини аниқлаш керак. Агар кимёвий занжирларда электр энергиясининг манбаи элементда бораётган кимёвий реакция бўлса, концентрацион элементларда кимёвий жараёнларнинг бориши мумкин эмас, чунки электродлар бир хил металлдан иборат. Электр энергиясини келтириб чиқарувчи жараённинг табиатини аниқлаш учун ишлаб турган концентрацион элементдаги ўзгаришларни кузатамиз: концентрацияси камроқ эритмага туширилган электроднинг массаси камаяди, эритманинг концентрацияси эса секин-аста ортиб боради. Концентрацияси юқориқ эритмадаги электродда тесқари жараён боради, натижада, эритманинг концентрацияси камаяди. Шундай қилиб, бундай элементларда электр энергиясининг манбаи бўлиб эритмалар концентрацияларининг тенглашув жараёни хизмат қилади. Шунинг учун ҳам улар концентрацион элементлар деб аталади. Нернст бўйича электродларнинг потенциаллари

$$\pi_1 = \pi_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_1; \quad (IX.66)$$

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

Агар $a_1 < a_2$ бўлса, унда $\pi_1 < \pi_2$ бўлади. Демак концентрацион занжирда биринчи электрод катод вазифасини бажаради ва $Ag \rightarrow Ag^+ + e$ электрокимёвий реакция натижасида электрод манфий зарядланади. Иккинчи электродда қарама-қарши жараён боради $Ag^+ + e \rightarrow Ag$ ва кумуш иони қайтарилади. Натижада иккинчи электрод атрофида ортиқча анионлар қолади, улар биринчи электродга ўта бошлайди. Мана шундай электрод жараёнлар натижасида эритмалар концентрацияларининг тенглашуви кузатилади.

Концентрацион элементларнинг ишлаш механизми шундайдир. Суюлтирилган эритмадаги электрод доимо манфий зарядланади, концентрацияси юқорироқ эритмадаги электрод доимо мусбат зарядланади. Анионларга нисбатан қайтар бўлган иккинчи тур электродлардан иборат концентрацион занжирларда электрод потенциалларининг ишораси тескари бўлади.

Концентрацион элементларнинг ЭЮК бошқа занжирлардаги каби электрод потенциалларининг алгебраик йиғиндисига тенг:

$$E = \pi_a - \pi_k = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (\text{IX.67})$$

ёки етарли даражада суюлтирилган эритмалар учун ($a \approx C$)

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_2}{C_1} \quad (\text{IX.68})$$

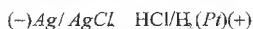
тенгламани ёзишимиз мумкин.

Шуни таъкидлаб ўтишимиз керакки, юқорида келтирилган (IX.67) тенглама тажриба натижалари билан тўла келишмайди, чунки уни келтириб чиқараётганда турли концентрацияли эритмалар чегарасидаги потенциаллар сакраши ҳисобга олинмаган, у эса элементнинг ЭЮК га таъсир кўрсатади. Диффузион потенциал деб аталувчи бу потенциал эритмалар чегараси орқали ионларнинг диффузияланиши оқибатида пайдо бўлади, у номувозанат жараёндир. Диффузион потенциал бир неча ўн милливольтлардан ошмайди. Шунга қармасдан турли ҳисоблашларда уни эътиборга олиш керак. Юқорида айтганимиздек, диффузион потенциал кимёвий занжирларда ҳам пайдо бўлади. Шунинг учун концентрацион ёки кимёвий занжирларнинг ЭЮК ни аниқлаётганда диффузион потенциални иложи борича камайтириш чоралари кўрилади. Диффузион потенциал пайдо бўлувчи гальваник элементлар ионларни ташиб ўтувчи занжирлар деб аталади.

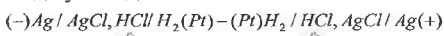
Иккита ўзаро аралашмайдиган эритувчилардаги электролит эритмалари чегарасида суюклик потенциали ҳам пайдо бўлади. Диффузион потенциалдан фарқли суюклик потенциали мувозанатдир: агар эритмаларнинг концентрациялари тенглашганда, диффузион потенциалнинг йўқолиши кузатилса, электролит ўзаро

аралашмайдиган эритувчиларда тенг тақсимланган ҳолатда ҳам сууюқлик потенциали йўқолиб кетмайди.

Турли концентрацияли эритмалар ўртасида чегара сирт бўлмаган концентрацион занжирлар ионлар ташиб ўтилмайдиган концентрацион элементлар дейилади. Бундай занжирлар аниқ ўлчовлар ўтказиш учун қулай бўлиб, уларда диффузион потенциал тўлиқ йўқолади. Ионлар ташиб ўтилмайдиган концентрацион элементда электродлардан бири ушбу электролитнинг катионларига нисбатан қайтар, иккинчиси эса анионларга нисбатан қайтар бўлиши керак. Водород ва кумуш хлорид электродларидан иборат элементни кўриб чиқамиз:



Бу элементда водород электроди H_2O' катионига нисбатан қайтар, кумуш хлорид электроди эса, иккинчи тур электроди бўлгани учун, Cl^- анионига нисбатан қайтар. Ионлар ташиб ўтилмайдиган концентрацион элемент олиш учун турли концентрацияли HCl тутган иккита шундай элементлар бир-бирига қарама-қарши ишлайдиган ҳолатда уланади:



Ушбу занжирда биринчи ва иккинчи элементларнинг Pt электродлари металл ўтказгич ёрдамида уланади. Биринчи элементда Ag нинг оксидланиш, иккинчи элементда қайтарилиш жараёнлари боради. Бу жараёнлар натижасида HCl нинг концентрацияси ўзгаради ва юқори концентрацияли эритмадан суолтирилган эритмага ташиб ўтилади (бошқа ҳеч қандай ўзгаришлар кузатилмайди). Демак, кўриб чиқилаётган занжир концентрацион элемент бўлиб, унда HCl концентрацияларининг тенглашиши билвосита йўл билан содир бўлади.

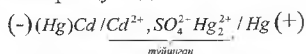
Ионларни ташиб ўтмайдиган концентрацион занжирларда диффузион потенциал бўлмайди, чунки уларда турли концентрацияли эритмалар орасида ҳеч қандай контакт йўқ (юқорида айтганимиздек, уларда Pt электродлари металл ўтказгич ёрдамида уланади).

Ионларни ташиб ўтмайдиган концентрацион занжирларга амальгамали элементларни ҳам мисол қилишимиз мумкин. Улар-

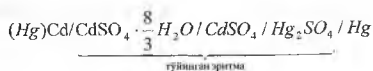
нинг занжирлари симобда эрийдиган қатор актив металлдан тузилиши мумкин. Симоб эритмада деярли ионланмагани сабабли, кўпгина металлнинг амальгамалари ўзини мос металл электрод каби тутати, бунда фақатгина стандарт потенциалнинг қиймати металлнинг амальгамадаги концентрациясига қараб ўзгаради.

IX.11.3. Нормал элемент

Гальваник элементнинг ЭЮК ни оддий вольтметр ёрдамида ўлчаш мумкин эмас, чунки вольтметр элементнинг ЭЮК ни эмас, балки вольтметрнинг қаршилигига боғлиқ бўлган потенциаллар фарқини ўлчайди. ЭЮК гальваник элементда ток бўлмаганда (ёки чексиз кичик бўлганда) ўлчаниши керак. Бу шароитда гальваник элемент билан аккумуляторнинг ёки ёрдамчи батареянинг (ЭЮК гальваник элементниқидан катта бўлиши керак) бир хил кутблари уланади ва шу туфайли гальваник элементда ҳосил бўлаётган электр токи аккумуляторнинг қарама-қарши йўналган токи билан компенсацияланади. Гальваник элементнинг ЭЮК ни компенсация усули билан аниқлашда Вестоннинг нормал элементи қўлланилади. Бу элементнинг ЭЮК ўзгармас қийматга эга бўлганлиги сабабли, халқаро эталон сифатида қабул қилинган. Вестон элементида катод вазифасини (манфий кутб) кадмийнинг тўйинган амальгамаси (таркибида 12,5 % Cd тутган), анод вазифасини (мусбат кутб) сиртига Hg_2SO_4 ва Hg ларнинг аралашмасидан иборат паста билан қопланган тоза симоб бажаради. Электролит вазифасини $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3} H_2O$ нинг ортиқча микдордаги кристаллари бўлган $CdSO_4$ нинг тўйинган эритмаси бажаради (эритма Hg_2SO_4 га нисбатан ҳам тўйинган бўлади). Кадмийли элементнинг занжири қуйидагича ёзилади:



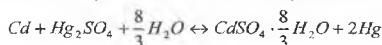
ёки тўлиқ кўринишда



Вестон элементида куйидаги реакция боради ва бу реакция мувозанат ҳолатига жавоб беради:



ёки тўлиқ ҳолда реакцияни кўйидагича ёзиш мумкин:



Вестон элементининг $20^\circ C$ даги ЭЮК $E = 1,0180 B$ га тенг.

Ушбу элемент ЭЮК нинг ҳароратга боғлиқлигини $E_N = 1,0180 - 4,06 \cdot 10^{-5}(t - 20)$ тенглама орқали ифодалаш мумкин, бу ерда $t - ^\circ C$ лардаги ҳарорат. Вестон элементи ташиш содир бўлмайдиган элементга мисол бўлади.

IX.11.4. Гальваник элемент термодинамикаси

Юкорида таъкидлаганимиздек, термодинамик жиҳатдан қайтар бўлган жараёнларда (квазикайтар реакцияларда) максимал электр иши бажарилади. Бундай шароитларда ўлчанган икки электрод орасидаги потенциаллар фарқи максимал қийматга эга бўлади ва у гальваник элементнинг электр юритувчи кучи (ЭЮК) дейилади. Гальваник элементнинг бажарган электр иши ЭЮК ни ташиб ўтилган заряд миқдорига кўпайтмасига тенг:

$$A = zFE \quad (IX.69)$$

Агар реакция вақтида z моль бир зарядли ионларнинг қайтарилиши ёки оксидланиши содир бўлса, унда Фарадей конуни бўйича zF Кулон заряди ташиб ўтилади ($F = 96493 Кл$). Фарадей сони I z -эқв миқдордаги моддани электродда ажратиб чиқиш учун талаб қилинган электр заряди.

Изобарик-изотермик қайтар жараёнда электр иши Гиббс энергиясининг камайиши ҳисобига бажарилади

$$A = -\Delta G \quad \text{ва} \quad \Delta G = -zFE \quad (IX.70)$$

Гиббс-Гельмгольц тенгламасидаги $\Delta G = \Delta H + T \left[\frac{d(\Delta G)}{dT} \right]$ Гиббс энергияси-нинг ўрнига (IX.70) тенгламадаги қийматни қўйсақ ва

$$\frac{d(\Delta G)}{dT} = -\Delta S \quad \text{ёки} \quad zF \left(\frac{dE}{dT} \right) = \Delta S \quad (IX.71)$$

эканлигини ҳисобга олсак:

$$-zFE = \Delta H - TzF\left(\frac{dE}{dT}\right) \quad \text{ва} \quad \Delta H = -zF\left(E - T\frac{dE}{dT}\right) \quad (\text{IX.72})$$

келиб чиқади. dE/dT ҳосила ЭЮК нинг ҳарорат коэффициенти дейилади. Гальваник элементнинг табиатига қараб dE/dT мусбат ёки манфий қийматларни қабул қилиши мумкин. (IX.72) тенглама гальваник элементда бораётган реакциянинг иссиқлик эффектини ҳисоблаш имкониятини беради.

IX.11.5. Гальваник элементнинг мувозанат константаси

Электрод мувозанат эритмадаги ионларнинг ҳар қандай концентрациясида (активлигида) вужудга келиши мумкин ва бу мувозанат ўзининг потенциалига эга бўлади. Иккита ўз-ўзича мувозанат ҳолатидаги электродлардан гальваник элемент ҳосил қилинади, яъни мувозанатда бўлмаган система вужудга келади. Бунинг сабаби металллардаги электронларнинг зичлиги турлича бўлишидир, шунинг учун электронлар ташки занжир орқали бир металлдан иккинчисига ўтишга интилади, ички занжирда эса ионларнинг тапилиши кузатилади. Жараён системада мувозанат қарор топгунча давом этади. Гальваник элементдаги термодинамик мувозанат константасини $\Delta G^0 = -RT \ln K_o$ ва $\Delta G^0 = -zFE^0$ тенгламалардан фойдаланиб топилади, бу ерда E^0 —стандарт ЭЮК (ҳамма ионларнинг ўртача активликлари 1 га тенг бўлганда):

$$\ln K_o = zFE^0 / RT \quad \text{ва} \quad \lg K_o = zFE^0 / 2.3RT \quad (\text{IX.73})$$

Якоби-Даниэль элементининг ЭЮК 1,1 В га тенг. (IX.73) тенгламага биноан ҳисобланган мувозанат константаси $K_o = 2 \cdot 10^{37}$ га тенг. Мувозанат константасининг бундай катта қийматни қабул қилиши жараён кимёвий қайтмас эканлигини кўрсатади: жараён миснинг тўла қайтарилишигача давом этади; мис тузи эритмасига рух металини туширсак, эритмадаги барча мис ионлари ўз-ўзидан металл ҳолида ажралиб чиқади.

IX.11.6. Аккумуляторлар

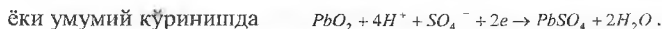
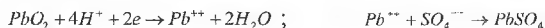
Агар электрохимий элементга электр токи юборилса, унинг ичида химий ўзгариш юз бериб, электр энергияси химий энергияга айланади. Сўнгра бу элемент электродлари сим билан туташтирилса, йиғилган химий энергия ҳисобига электр энергияси ҳосил бўлади, яъни химий энергия электр энергиясига айланади ва элемент электр токи беради. Бундай электрохимий элемент аккумулятор дейилади. Шундай қилиб, аккумуляторлар зарядланганда борадиган реакция бир-бирига қарама-қарши химий реакциялардир.

Умуман, принцип жиҳатдан олганда, ҳамма қайтар гальваник элементлар аккумулятор бўла олиши мумкин. Лекин баъзи сабабларга биноан, масалан, электр сўғими кичик бўлиши, моддалар физик ҳолатининг тўла қайтар бўлмаслиги, сақлаб қўйганда баъзи химий ва бошқа ўзгаришлар бўлиши туфайли, қайтар гальваник элементларнинг ҳаммаси ҳам аккумулятор бўла олмайди.

Ҳозир амалда икки хил – кислотали (кўрғошинли) ва ишқорли аккумуляторлар кўп тарқалган. Кислотали аккумулятор икки кўрғошин электроддан иборат. Бу электродларнинг бири кўрғошин (IV)-оксид билан қопланган бўлади. Электролит сифатида сульфат кислотанинг 32 фоизли эритмаси (зичлиги тахминан 1,15) ишлатилади. Сульфат кислотага туширилган кўрғошин пластинкалар $PbSO_4$ билан қопланади. Натижада, қуйидаги электрохимий занжир вужудга келади:



Аккумулятор ишлаганда, яъни электр токи берганда, қуйидаги жараёнлар боради: мусбат кутбада



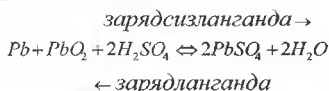
Демак мусбат электродда ҳосил бўлган потенциал:

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

Манфий кутбда: $Pb \rightarrow Pb^{++} + 2e$; $Pb^{++} + SO_4^{--} \rightarrow PbSO_4$
жараёнлари боради ёки умумий кўринишда $Pb + SO_4^{--} \rightarrow PbSO_4 + 2e$.

Демак манфий электродда ҳосил бўлган потенциал: $\pi_2 = \pi_0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{2+}}$
бўлади. Электродлардаги реакциялар бир-бирига қўшилса, аккумуляторда борган умумий реакция чикади.

Аккумулятор зарядланганда (ундан электр токи ўтказилганда), бу реакциянинг акси боради. Шундай қилиб:

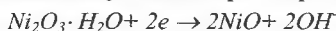


Кислотали аккумуляторнинг электр юритувчи кучи $E = \pi_1 + \pi_2 = 2,02V$
бўлади. Бу кийматни юкоридаги π_1 ва π_2 нинг тенгламаларидан хисоблаб топиш мумкин.

Ишқорли аккумулятор никель оксид (мусбат) ва темир (манфий) электродлардан иборат. Электролит сифатида ўювчи калийнинг тўйинган эритмаси ишлатилади. Бу элементнинг занжири қуйидагича ифодаланади:

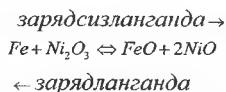


Аккумулятор зарядсизланганда қуйидаги жараёнлар боради:



Манфий электродда: $Fe + 2OH^- \rightarrow FeO + H_2O + 2e$

Демак, умумий реакция:



бўлади. Ишқорли аккумуляторнинг электр юритувчи кучи 1,35-1,33 В га тенгдир.

IX.12. Электрохимёвий жараёнлар кинетикаси

IX.12.1. Электродларнинг кутбланиши

Электродларнинг мувозанат ҳолати электролиз жараёнларида бузилади. Электрохимёвий системалардан фойдаланишнинг опти-

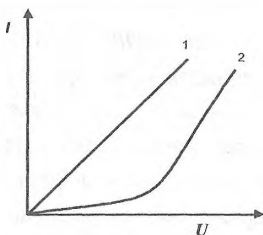
мал шароитларини ишлаб чиқиш учун улардан ток ўтаётганда кузатиладиган ўзгаришларнинг табиатини ва механизмни билиш зарур. Электр токи электроднинг сиртида кўпгина омилларга боғлиқ бўлган ўзгаришларни келтириб чиқаради. Ўтаётган электр токи таъсирида электродни электр ҳолатининг, яъни унинг потенциали қўш электр кавати заряди зичлигининг ўзгариши электроднинг кутбланиши дейилади. Электрохимёвий ва концентрацион кутбланишлар мавжуд.

Электролиз натижасида маҳсулотларнинг ажралиб чиқиши гальваник занжирнинг ҳосил бўлишига олиб келади, бу эса электрохимёвий кутбланишнинг пайдо бўлишига сабаб бўлади. Масалан, $CuSO_4$ нинг сувли эритмасини платина электроди ёрдамида электролизга учратганда, катодда мис ва анодда кислород ажралиб чиқади. Бу эса бирламчи ваннанинг гальваник занжирга $Cu/CuSO_4/(O_2)Pt$ айланишига олиб келади, унинг ЭЮК электролизга қаршилиқ килади ва электроднинг кутбланишига олиб келади.

Электролиз бориши жараёнида анод ва катод соҳаларида электролит концентрацияларининг турлича бўлиб қолиши кузатилади. Электролит концентрацияларининг бундай ўзгариши концентрацион элементнинг ҳосил бўлишига сабаб бўлади. Концентрацион элементнинг ЭЮК ўз навбатида ташқаридан ҳосил қилинаётган потенциаллар фарқига қарши йўналган бўлади ва концентрацион кутбланишни вужудга келтиради.

Электр токи таъсирида моддаларнинг парчаланиши маълум шароитлардагина амалга оширилади. Биринчи тур ўтказгичлардан (металлар) фарқли ўларок, иккинчи тур ўтказгичлардан (электролит эритмалари) электр токининг ўтиши ва бунинг натижасида моддаларнинг парчаланиши кучланиш етарли бўлгандагина кузатилади. Бу эса Ом қонунига бўйсинмайди. Кучланиш берилганда ва у секин-аста қўпайтириб борилганда кучланиш маълум бир қийматга етмагунча занжирдаги ток кучи жуда кичик бўлиб туради ва маълум кучланишда ток кучининг ортиши кузатилади ва электролиз бошланади (IX.6-расм). Электролиз натижасида қаттиқ моддалар ёки газлар ажралиб чиққан ҳолда ток кучи айниқса кескин ортиб кетади. IX.6-

расмда ток кучи билан кучланиш орасидаги боғлиқлик 1-тур ва 1- ва 2-тур ўтказгичлар учун келтирилган. Симоб KCl эритмасида (Hg ўз ионларини эритмага деярли бермайди) қўш электр қават ҳосил қилмайди. Ушбу электродга ташқи манбадан қандайдир заряд узатилганда электрод қандайдир потенциални қабул қилади ва унинг қиймати узатилаётган заряднинг миқдори ўзгариши билан узлуксиз ўзгариб туради. Бунда электроднинг сиртида заряд зичлиги ҳам узлуксиз ўзгаради, аммо ҳеч қандай электрохимий жараён кузатилмайди. Бундай электродлар идеал кутбланувчи электродлар дейилади.



IX.6-расм. Биринчи тур ўтказгичдан (1) ҳамда биринчи ва иккинчи тур ўтказгичлардан иборат электродда (2) ток кучининг кучланишга боғлиқлиги.

Шундай қилиб, агар электрохимий жараён кузатилмаса, электролитдан ўтказилган электр токи электродларнинг зарядланишига, яъни фақат физикавий зарядланиш жараёнига ва уларнинг потенциалларини ўзгаришига олиб келади. Натижада, ташқи кучланишга қарши бўлган ЭЮК пайдо бўлади ва ток тўхтайтиди. Электродларнинг кутбланиши электрод жараёнлари бораётган тақдирда ҳам кузатилади, лекин

металл электроди ўз ионларини эритмага қапчалик осон берса (металл ионлари эритма билан қанчалик осон алмашса), яъни алмашиниш токи қанчалик катта бўлса, кутбланиш шунчалик кичик бўлади.

Электролиз бошланиши учун электродлар орасида ҳосил қилиниши керак бўлган потенциаллар фарқининг минимал қиймати, электролитнинг парчаланиш кучланиши дейилади.

Парчаланиш кучланиши билан электродлардаги мувозанат (ток бўлмаган ҳолдаги) потенциалларнинг йиғиндисиди орасидаги фарқ ўта кучланиш дейилади: $\eta_0 = E_{\text{парчаланиш}} - E$. Ўта кучланиш электро-

кимёвий жараённинг тезлиги нисбатан кичик бўлиши оқибатида пайдо бўлади.

Турли электролит эритмаларини электролизга учратганда, жараённинг натижаси бир хил бўлади ва уларнинг парчаланиш потенциали ҳам бир қийматни қабул қилади. Масалан, H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , $NaOH$, KOH ларнинг сувли эритмаларини электролизга учратганда, охирги натижа сувнинг парчаланиши бўлиб, катодда водород, анодда кислород ажралиб чиқади. Бу электролитларнинг парчаланиш потенциаллари $1,70\text{ В}$ га яқиндир. Лекин парчаланиш потенциали $P\kappa(H_2)/\kappaислород(O_2)Pt$ занжирининг ЭЮК га тенг бўлиши керак эди. Ушбу занжирга $1,07\text{ В}$ га тенг ЭЮК тўғри келади, парчаланиш потенциалининг топилган қиймати ундан $0,63\text{ В}$ га кўп. Бошиқа ҳолларда ҳам, электролиз олиб борилаётганда тескари занжирнинг ЭЮК дан кўпроқ потенциаллар фарқи талаб қилинади. Ушбу ҳодиса электролиз бораётгандаги ўта кучланиш дейилади.

Ҳар бир электроднинг алоҳида парчаланиш потенциалини ҳам ўлчайдиган усуллар мавжуд (элементнинг парчаланиш потенциалини ташкил қилувчи потенциаллар). Бу ташкил қилувчиларни ажралиш ёки эриш потенциаллари дейилади (электролиз бораётганда электродда модда ажралиб чиқиши ёки электроднинг эриши жараёнларига боғлиқ равишда). Ажралиш ёки эриш потенциали ушбу электроднинг гальваник элементдаги мувозанат жараёнидаги потенциалдан кичик бўлиши мумкин эмас. Ёнлама жараёнлар бор-маса ушбу потенциаллар (электроднинг мувозанат потенциали ва ажралиш потенциали) ўзаро тенг бўлиши мумкин, аммо кўп ҳолларда ажралиш потенциали бир оз каттароқ бўлади. Бу ҳодиса электродлардаги ўта кучланиш дейилади. Демак ўта кучланиш атамаси электролиз жараёнининг ўзига (электролиз жараёнининг ўта кучланиши) ва алоҳида электрод жараёнларига ҳам (электродлардаги ўта кучланиш) қўлланар экан.

IX.12.2. Электрохимий жаранларнинг умумий тавсифи. Электрохимий кинетика асослари

Одий гомоген жаранлардан фаркли электрохимий реакциялар электрод билан эритмани ажратиб турувчи чегарада бўлади, бундай реакция гетерогендир. Электрохимий жаранлар кинетикаси деганда қутбланиш тавсифи, яъни потенциаллар фарқининг ток зичлигидан боғлиқлиги тушунилади. Электрохимий кинетиканинг мақсади шундан иборатки, қутбланиш тавсифлари бўйсинадиган умумий қондаларни ўтганиш ва шу асосида электрод жаранларини бошқариб туриш. Ҳар қандай электрод жаран учта босқичдан иборат бўлади:

1. Таъсирлашаётган модданинг электрод яқинига келиши;
2. Электронларнинг узатилиши ёки ионларнинг фазаларни бўлиб турувчи чегарадан ўтиши билан боғлиқ бўлган электрохимий босқич;
3. Реакция натижасида ҳосил бўлган маҳсулотни электрод сиртидан узоклаштириш.

Биринчи ва учинчи босқичлар бир хил қонуниятларга бўйсинади ва масса ташиш босқичлари дейилади. Иккинчи босқич асосий бўлиб, зарядсизланиш-ионланиш босқичи дейилади.

Жаранларнинг умумий тезлиги юқоридаги босқичларнинг энг секин борадигани билан белгиланади. Энг кичик тезликка эга бўлган босқич лимитловчи босқич дейилади. Умумий қутбланиш ҳам лимитловчи босқичнинг қутбланиши билан белгиланади. Электрохимий жаранларнинг тезлигини бошқариш учун лимитловчи босқичнинг тезлигини аниқлаш зарур ва шу босқич қандай қонуниятларга бўйсунгани билан ҳолда унга таъсир ўтказиш мумкин.

Агар ҳамма реагентлар учун фазаларни ажратиб турувчи сирт билан фазаларнинг ичидаги химий потенциалларнинг фарқи нолга интилса, яъни фазаларни ажратиб турувчи сиртга реагентларни келтириш катта тезликда содир бўлса, у ҳолда фазалараро реакция энг секин босқич бўлади. Бунда реакция кинетик соҳада бораётган дейилади. Агар бу фарқ биргина компонент учун максимал киймагга

эришса, стационар жараён диффузион соҳада боради ва энг секин босқич масса узатиш босқичи бўлади. Шунинг учун кимёвий жиҳатдан ўхшамаган кўпгина жараёнлар бир хил диффузион конунлар бўйича боради. Қолган ҳолларда аралаш соҳада борувчи гетероген жараён ҳақида гапирилади, бунда икки ёки ундан кўпроқ босқичлар жараённинг умумий тезлигини чегаралайди.

Лимитловчи босқичга боғлиқ равишда концентрацион кутбланиш ва ўта кучланиш ҳодисалари содир бўлади.

Концентрацияларнинг фарқи эритма ичидаги электроднинг сиртига электролитнинг диффузия оқимини $j_{\text{д.м.}}$ келтириб чиқаради ва зарядларнинг ташилиши кузатилади. Гетероген кинетика тенгламасига ўхшаш куйидаги тенглама чиқади:

$$j_{\text{д.м.}} = nF \frac{D}{\delta} (C_0 - C_1) = nF \frac{D}{\delta} C_0 (1 - C_1 / C_0) = \beta_{\text{д.м.}} C_0 (1 - C_1 / C_0) \quad (\text{IX.74})$$

Стационар ҳолатда зарядсизланиш токининг зичлиги зарядсизланаётган ионларнинг диффузион оқимига тенг. Зарядсизланиш-ионланиш тезлиги

$$j = j_0 \{ \exp(-zF\alpha_c \eta / RT) - \exp(zF\alpha_a \eta / RT) \} \quad (\text{IX.75})$$

тенглама билан ифодаланади. Бу тенглама Фрумкин-Фольмер тенгламаси дейилади ва зарядсизланиш-ионланиш кинетикасининг асосий тенгламаси ҳисобланади. Агар ўта кучланиш ± 60 мВ дан кўп бўлса (IX.75) тенглама куйидаги

$$j = j_0 \{ \exp(-zF\alpha_c \eta / RT) \} \quad (\text{IX.76})$$

кўринишни олади, $z=1$ учун:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha_c F} \ln j_0 + \frac{RT}{\alpha_c F} \ln j \quad (\text{IX.77})$$

ва

$$\eta = a + \sigma \lg j \quad (\text{IX.78})$$

ёзиш мумкин. (IX.78) тенглама Тафель тенгламаси дейилади.

IX.12.3. Турли электродлардаги электрохимёвий кинетика

Электрохимёвий реакцияларнинг кинетик қонуниятларини тадқиқ қилиш ва уларнинг механизмини ўрнатиш учун кўпинча симоб, галлий, уларнинг индий билан қотишмалари, таллий, металлларнинг амальгамалари ва галламларидан иборат томувчи электродлар

қўлланилади. 1922 йилда биринчи бор электрохимёвий тадқиқотлар учун Я.Гейровский томонидан қўлланган симобли томувчи электрод энг кенг тарқалди. Я. Гейровский таклифи бўйича томувчи симоб электроди токининг электроднинг потенциалига боғлиқлиги полярограмма, томувчи электродлардаги кутбланиш эгриларини ўлчаш усули полярографик усул деб аталди.

Томувчи симоб электроднинг электрохимёда ва аналитик химёда кенг қўлланишининг қатор сабаблари бор. Электрод сиртининг идеал ҳолатда янгиланиши томчилардаги токнинг электролиз вақтидан боғлиқ бўлмаслигини таъминлайди. Электрод потенциалнинг ўзгариш йўналишидан катъий назар полярографик эгри бир хил чиқади.

Электрохимёвий жараёнлар кинетикасини ўрганишда айланувчи дискли электрод ҳам кенг қўлланилади. Айланувчи дискли электроддан электрохимёвий реакцияларнинг энг секин боровчи босқичи масса ташиш ёки зарядсизланиш-ионланиш босқичлари бўлганда фойдаланилади. Бундай шаклдаги айланувчи электрод билан аралаштириш таъсирлашаётган моддаларни электрод сиртига етказиб бериш тезлигини оширади. Шу сабабли, томувчи симоб электродига нисбатан айланувчи дискли электроднинг муҳим авзаллиги бор, унинг ёрдамида тезроқ борадиган электрохимёвий реакцияларнинг тезликларини ўлчаш мумкин. Бундан ташқари айланувчи дискли электрод каттиқ металлларда боровчи электрохимёвий реакцияларнинг кинетикасини ўрганишга имконият беради, бу эса электрохимёнинг назарий ва амалий масалаларини ҳал қилишда жуда муҳимдир.

Агар зарядсизланиш-ионланиш босқичининг тезлиги масса ташиш тезлигидан сезиларли даражада кичик, зарядсизланаётган заррачаларнинг концентрацияси эса етарли даражада катта бўлса, бундай турдаги электрохимёвий реакцияларни стационар электродларда (аралаштиришсиз) ўрганиш мумкин. Бунга симоб, висмут, кўрғошин ёки кадмий электродларида бораётган гидроксоний ионининг қайтарилиш реакцияси мисол бўлиши мумкин: $2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2 + 2H_2O$.

И.Табель 1905 йилда ўта кучланиш билан ток кучининг логарифми орасида тўғри чизиqli боғланиш борлигини ушбу реакцияда биринчи бор кўрсатиб берди.

Юқорида тавсифланган усуллар ва электродлар нисбатан кичик тезликда борувчи электрод жараёнлари учун зарядсизланиш-ионланиш босқичини ўрганиш имкониятини беради. Тезроқ борадиган электрохимёвий реакцияларни ўрганиш учун релаксацион усуллар қўлланилади. Релаксацион усуллар уч гуруҳга бўлинади: импульсли потенциостатик; импульсли гальваностатик; ўзгарувчан токдан фойдаланишга асосланган усуллар.

Биринчи гуруҳ усулларида потенциалларнинг маълум ўзгаришлари таъсирида системани мувозанат ҳолатдан чиқарилади ва токнинг вақтга боғлиқлиги кузатиб борилади.

Иккинчи гуруҳ усулларида, аксинча, олдиндан маълум бўлган ток таъсирида системанинг мувозанати бузилади ва потенциалнинг вақтга боғлиқлиги кузатилади.

Ниҳоят, учинчи гуруҳ усуллари системанинг мувозанат ҳолати атрофида даврий тебранишларига асосланган. Бу гуруҳга импедансни ўлчаш усуллари киради. Импеданс усуллари системадан синусоидал ўзгарувчан ток ўтаётганда электрохимёвий системанинг умумий қаршилигини ўлчаб боришга асосланган.

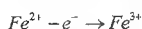
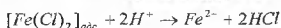
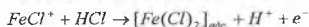
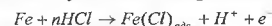
IX.13. Металларнинг коррозияси. Коррозия назариялари

Коррозия – металларнинг ташқи муҳит билан кимёвий, электрохимёвий ва биохимёвий ўзаро таъсири натижасида емирилишидир. Бу жараён кинетика қонунларига мувофиқ, ўз-ўзидан боради ва металлни эркин энергиясининг камайишига сабаб бўлади, натижада, термодинамик жиҳатдан барқарор бирикмалар ҳосил бўлади. Коррозиянинг қуйидаги турлари кузатилади: кимёвий коррозия, биохимёвий ёки биокоррозия, электрохимёвий коррозия. Коррозия жараёнининг бориш шароитига кўра коррозиянинг қуйидаги турлари фарқланади: атмосферавий, суюқликда ёки электролитларда, туп-

роқда ёки ер остида, электрокоррозия, тиркиш коррозия, кучланиш остидаги коррозия.

Коррозия емирилиш хусусиятига кўра, икки хил бўлади: тўлиқ (ёки умумий) ва қисман (ёки локал). Амалда энг кўп учрайдиган локал коррозия турлари куйидагилар: ярасимон, нуқтасимон (питтинг), кристаллитлараро коррозиялар ва коррозиявий синиш. Ушбу коррозиялар металл қотишмасидаги битта компонентни танлайдиган коррозия, барча кристалллардан ўтадиган (транскристаллит) коррозия, кристаллларнинг чегарасидан ўтувчи (интеркристаллит) коррозияларга бўлинади.

Металлар коррозияси муҳитга қараб турли хил механизмларда боради. Масалан, кислотали муҳитда темирнинг коррозияси:



босқичлардан иборат. Темирнинг металлик хусусиятини йўқотган ҳолати Fe^{3+} кўринишида бўлади.

Идеал тоза металлар учун коррозиянинг кинетик назариясини 1932 йилда Фрумкин таклиф қилган. Ушбу назарияни Вагнер, Трауд, Колотиркин, Скорчеллетти ва Гринлар ривожлантирган.

Техник металлар учун ҳам коррозия назарияси таклиф қилинган. Бу назарияда коррозияланувчи техник металлга гальваник микроэлементларнинг мажмуаси каби қаралади. Бундай техник металлни локал гальваник элементларнинг ишлаши натижасида коррозияга учрайди, деса бўлади. Бу фикрни 100 йил олдин Де Ля Рив айтган. Кейинчалик бу фикр маҳаллий ёки локал элементлар назариясини ишлаб чиқишга асос бўлган. Локал элементлар назариясига биноан коррозия фақат электродларнинг жуфтига эмас, балки муҳитнинг омик (актив) қаршилигига ҳам боғлиқ.

Коррозия тезлигини белгилувчи муносабатларни коррозион диаграммалар орқали график равишда $E = f(i)$ кўринишида ифодалаш қулай. Ток кучи нолга тенг бўлганда катод ва аноддаги потеп-

циаллар $E_{кор}^c$, $E_{кор}^*$ ларга тенг бўлади. Қандайдир ток кучи пайдо бўлса, аноднинг потенциали кутбланиш ҳисобига мусбатроқ томонга, катодники манфийроқ томонга силжийди. Бунда потенциаллар фарқи қайтар потенциаллар фаркидан камроқ бўлади. Ток кучи ортиб бориши билан катод ва анод потенциаллари орасидаги фарқ камайиб боради. Охирида нолга тенглашади ва ток кучи i_{max} га тенг бўлади. Потенциал эса $E_{кор}$ га тенгдир. i_{max} системанинг қаршилиги нолга тенг ёки жуда кичик бўлганда эришилади. Акс ҳолда, коррозия тезлиги қандайдир I га тенг бўлади. Коррозия жараёнида аноднинг потенциали катоднинг потенциалидан манфийроқ бўлади.

Коррозия тезлиги анод ва катод реакциялари потенциалларининг фаркига (қайтар потенциал), уларнинг кутбланишига ва мухитнинг омик қаршилигига боғлиқ бўлади.

Коррозия тезлигини учта кўрсаткич орқали ифодалаш қабул қилинган (IX.1-жадвал):

IX.1 – ж а д в а л.

Коррозия тезлигининг турли ифодалари

Металл ёки қотишма	Зичлик, $г/см^3$	2,74·зичлик, $г/м^2·сутка$	0,365·зичлик, $мм/йил$
Темир	7,87	21,6	0,0464
Темир-кремний (дурирон)	7,00	19,2	0,0521

1. Маълум вақт ичида бир бирлик сиртдан эриган металлниң микдори масса кўрсаткичига мос келади: $г/м^2·соат$ ёки $мг/дм^2·сутка$.

2. Чуқурлик кўрсаткичи коррозиявий бузилиш металлниң ички қисмига қанчалик тарқалганини тавсифлайди: $мм/йил$.

3. Ток зичлиги билан ифодаланувчи кўрсаткич $A/см^2$, $A/м^2$.

Коррозия тезлигини $мм/йил$ дан $г/м^2·сутка$ га ва тесқарисига айлантириш куйидагича амалга оширилади:

$$[(г/м^2·сутка) \cdot 0,00144] / (г/см^3) = дюйм/йил; дюйм/йил \cdot мм/йил.$$

IX.13.1. Металларни коррозиядан химоялаш.

Коррозия ингибиторлари

Металлар ва металл конструкцияларни коррозиядан химояла-нишнинг қуйидаги усуллари амалда кенг қўлланилади:

1. Химоя қоплама ҳосил қилиш;
2. Коррозиявий муҳитнинг фаоллигини камайтириш (инги-бирлаш);
3. Металлнинг хоссаларини ўзгартириш (қўшимчаларни йўқо-тиш ёки қўшимчалар қўшиш);
4. Электрохимёвий химоялаш;
5. Кимёвий барқарор материаллардан фойдаланиш.

Юқоридаги химоялаш усулларида энг самарали, универсал, қулай, арзон ва баъзан мумкин бўлган ягона усул – коррозиявий фаол муҳитни ингибирлаш усулидир.

Ингибиторлар – махсус моддалар бўлиб, коррозиявий муҳитга оз миқдорда (10^{-6} - 10^{-3} моль/л) қўшилганда, коррозияланиш жараё-нининг тезлигини кескин пасайтиради ёки бутунлай тўхтатади. Ингибиторлар сифатида турли индивидуал органик ва анорганик моддалар ҳамда уларнинг аралашмалари қўлланилади. Ингиби-торлар атмосферавий, кислотали муҳитдаги, денгиз сувидаги, совутич суюқликлардаги, оксидловчилардаги, мойлардаги ва бошқа хил коррозиядан металларни химоя қилишда ишлатилади. Инги-биторларнинг химоялаш хусусияти уларнинг металл сиртига адсор-биланиб, катод ва анод жараёнларни секинлаштириши билан бог-лик. Металл сиртининг эритмага нисбатан мусбат зарядга эга бўли-ши, анион типидagi ингибиторларни, сиртнинг манфий зарядга эга бўлиши эса, катион типидagi ингибиторларни адсорбиланишига сабаб бўлади.

Металлар коррозияси ингибиторлари таъсир қилиш принципи, қўлланиш усули, таркиби ва бошқа хоссаларига кўра турлича таснифланади:

1. Таъсир қилиш механизмига кўра – анод, катод, экранловчи;
2. Таркибига кўра – органик ва анорганик (пассиваторлар);

3. Қўлланиш шароитига кўра а – суюк ва буг фазали.

Ўз навбатида, таъсир қилиш принципига кўра ингибиторлар 4 гуруҳга бўлинади:

1. Барьер туридаги ингибиторлар:

а) адсорбиланиш туридаги – катод, анод ва аралаш турдаги ингибиторлар (ацетилен спиртлари, аминлар);

б) оксидловчи ингибиторлар – пассиваторлар – металл сиртида оксид қобилини ҳосил қилиб, коррозия потенциалини паст соҳага силжитилади (хроматлар, нитритлар);

в) сирт қаватни ўзгартирувчи ингибиторлар – металл сиртида эрмайдиган қопламалар ҳосил қилади (фосфатлар, силикатлар, ферроцианидлар).

2. Нейтралловчи ингибиторлар – муҳитнинг рН ини орттиради (аминлар, сода, бура);

3. Ташувчилар – муҳитдан агрессив компонентларни чиқариб юбориш учун қўлланилади:

а) кислородни чиқарувчилар (Na_2SO_3);

б) парчаланиш ингибиторлари – муҳит деструкцияси тезлигини камайтиради (диоксан HCl ҳосил қилувчи хлоруглеводородлар парчаланишини секинлаштиради).

4. Бошка ингибиторлар (биоцидлар, антикипинлар).

Металл буюмларни эксплуатация қилиш шароитига кўра ингибиторлар куйидаги асосий гуруҳларга бўлинади:

1. Атмосферавий коррозия ингибиторлари;

2. Икки фазали (углеводород-сув) системалар учун ингибиторлар;

3. Нефть маҳсулотлари (мойлар, ёнилғилар, совутгич суяқликлар) учун ингибиторлар;

4. Нейтрал ва туз-сув системалари учун ингибиторлар;

5. Ишқорий муҳит ингибиторлари;

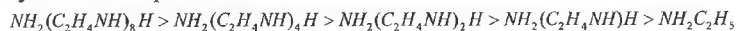
6. Кислотали коррозия ингибиторлари.

Ингибиторларнинг аралашмаси ишлатилганда, ўзаро кучайтириш эффекти синергизм ва ўзаро сусайтириш ходисаси антогонизм дейилади.

IX.13.2. Ингибиторлар химоялаш хусусиятларининг кимёвий тузилишга боғлиқлиги

“Ингибиторнинг тузилиши — химоялаш хусусиятлари” га бағишланган кўплаб илмий ишларда ингибиторларнинг химоялаш хусусиятини моддаларнинг турли хоссаларига боғлаб ўрганишга ҳаракат қилинган. Ингибиторларнинг самарадорлиги углерод занжирининг узунлигига, тармоқланганлигига, ўрин олган гуруҳларнинг табиатига ва сонига боғлиқ. Масалан, этил, пропил, бутил, пентил аминлар ингибирлаш хоссасига кўра қуйидаги қаторга жойлашади: $NH_3 < RNH_2 < R_2NH < R_3N$.

Электрокимёвий реакция тезлигини ингибирлашда аминлар қуйидаги қаторга жойлашади:



Цис-аминларнинг ингибиторлик хусусияти *транс*-аминларга нисбатан кучлироқ эканлиги аниқланган. Ингибиторларнинг химоялаш хоссалари уларнинг металл сиртига адсорбиланиши билан боғлиқ. Кўпгина тадқиқотчилар органик моддаларнинг турлича адсорбиланишини адсорбиланиш маркази бўлган атомнинг электрон зичлигини ўзгартириши билан тушунтирадилар. Темир учун ингибитор таркибига электронодонор ўринбосарлар $-NH_2$, $-OH$, $-OCH_3$, $-CH_3$, ни киритиш азот атомидаги электрон зичлигини камайтириб, адсорбиланишнинг камайишига ҳам сабаб бўлади, натижада, химоялаш хусусияти ҳам пасаяди; электроноакцептор гуруҳлар $-NO_2$, $-Br$, $-Cl$ эса, адсорбиланишни ва химоялаш хусусиятини кучайтиради. Қўрғошиннинг ишқорий муҳитдаги коррозиясини секинлаштириш хусусияти бўйича анион-ингибиторлар қуйидаги қаторга жойлашади: $HPO_4^{2-} < CO_3^{2-} < SO_4^{2-} < CrO_4^{2-}$.

Ингибиторларнинг химоялаш хоссаларини улар тузилишига боғлиқ равишда ўрганиш янги самарали ингибиторлар синтез қилишга имкон беради.

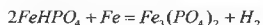
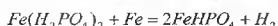
IX.13.3. Фосфатлаш

Фосфатлаш — қора ва рангли металллар сиртида фосфат қопламалар олиш усулидир. Бу усул металлларнинг фосфат кислота ва унинг тузлари эритмалари билан таъсирлашиб, металллар сиртида сувда эримайдиган фосфат тузларидан иборат қопламалар ҳосил қилишига асосланган. Фосфат қопламалар олиш учун ишлатиладиган моддалар анод ингибиторлари каторига киради.

Фосфат қопламаларнинг электроизоляцион хоссалари яхши бўлганлиги сабабли, улардан электромашиналар қисмларини тайёрлашда электротехник ва бошқа пўлатлар сиртида электроизоляцион қават ҳосил қилишда фойдаланилади.

Ҳар қандай ўлчам ва шаклдаги буюмларни фосфатлаш мумкин, бунда ҳарорат оралиғи турлича бўлган фосфатловчи эритмалар ишлатилади, фосфатлаш учун кетган вақт эса қисқа бўлади. Металл буюмларни бўяшдан олдин фосфатлаш бўёқларни пўлат билан мустаҳкам бириктирилиши ҳамда сиртнинг турли дефектларида коррозия эмирилишларнинг кам бўлишини таъминлайди.

Фосфат қоплама ҳосил бўлиши водород чиқиши билан боради. Темир атомлари босқичма-босқич кислота таркибидаги водород атомлари ўрнини олади: $2H_3PO_4 + Fe = Fe(H_2PO_4)_2 + H_2$



Фосфатлаш жараёни қуйидаги босқичларни ўз ичига олади:

- а) металл сиртини тозалаш;
- б) ювиш;
- в) фосфатлаш зонасида фосфатловчи модда билан фосфатлаш;
- з) сув билан ювиш;
- д) фосфонат ёки хромат эритмаси билан ювиш;
- е) қуритиш.

Фосфатлашнинг самарадорлигини ошириш учун жараён босқичларини бирлаштириш мақсадга мувофиқ, масалан, тозалаш, ювиш ва фосфатлаш босқичлари бир вақтда олиб борилади. Суяқ концентрат pH и бир хил бўлиши учун фосфат кислотани pH и 3–10 бўлган

органик аминлар билан нейтраллаш мумкин, натижада аммоний фосфонат органик тузининг pH и 3,0–5,5 бўлган эритмаси ҳосил бўлади.

Қопламаларнинг ҳимоялаш хоссасини кучайтириш ва металлга агрессив таъсирни камайтириш учун фосфат кислота эритмасига ювувчи, сирт-фаол, оксидловчи, қоплама ҳосил қилувчи, ингибирловчи хусусиятига эга турли моддалар қўшилади. Пўлатни фосфатлаш учун таркибида ортофосфат кислота, натрий пирофосфат, никель нитрат ва ацетилацетон бўлган фосфатловчи аралашма таклиф этилган. Металл сиртларни фосфатлаш учун қўлланиладиган эритма фосфат, нитрат, хлорат, кальций, молибден, ишкорий металл ионлари, ювувчи модда ва сувдан иборат. Фосфат қопламанинг ҳимоялаш хоссасини ошириш ва эритманинг барқарорлигини таъминлаш учун ортофосфат кислота, нитрат кислота ва рух оксиддан иборат аралашмага аммиак қўшилади. Қолдиқлар ҳосил бўлишини камайтириш учун марганец нитрат, никель фосфат ва сувдан иборат аралашмага пропиленгликол қўшилади. Охириги йилларда сирт-фаол модда қўшилган натрий дигидрофосфат, гидроксилламин сульфат, натрий нитробензолсульфонат, гидроксилламин сульфат, натрий нитробензолсульфонат ва бошқа моддалар тутган фосфатловчи аралашмалар ишлаб чиқилган. Фосфатлаш жараёнини тезлатиш учун рух нитрат ва магний фосфатдан фойдаланиш таклиф этилган. Коррозия жараёни фаол борувчи муҳитда металллар коррозиясини ингибирлаш учун сувда эрийдиган органик фосфонат ва полигидроксиалкил сульфонат тутган N -алмашган амид полимердан фойдаланиш мумкин. Металларни коррозиядан асраш учун молибдат, фитин кислотаси ва сувда эрийдиган фосфон кислотадан иборат аралашмадан фойдаланиш таклиф этилган. Ҳозирги вақтда саноати ривожланган мамлакатларда янги самарали фосфатловчи аралашмалар ва ингибиторларни излаш ва ишлаб чиқаришга жорий қилиш бўйича тадқиқотлар давом этмоқда.

IX.13.4. Ингибиторларнинг самарадорлигини электрохимёвий ўрганиш

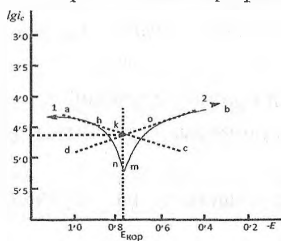
Эритмага ингибиторнинг киритилиши водород ионларининг катодда зарядсизланиш тезлигини секинлаштиришга олиб келиши мумкин. Бошқа бир ингибитор киритилса, металлнинг анодда ионланиш босқичи тормозланиши мумкин. Кўпинча ингибиторнинг таъсири коррозия жараёнининг иккала босқичида ҳам кузатилади. Бу ўзгаришлар кутбланиш эгрларида намоён бўлади: ингибиторнинг самарадорлиги қанчалик юқори бўлса, кутбланиш эгрларининг тиккалиги шунчалик ортиб кетади. $E = f(\lg i)$ боғланишидан фойдаланиб, ингибиторсиз ва ингибитор қўшилган эритмалардаги коррозия тезлигини солиштириш асосида электрохимёвий (коррозиявий тажрибаларни ўтказмасдан) усулда ингибиторнинг самарадорлиги топилади:

$$\gamma = \frac{i_c}{i_c} \quad \text{ва} \quad Z = \frac{i_c - i_c'}{i_c} \cdot 100,$$

бу ерда: γ – тормозлаш коэффициенти ёки ингибиторлик эффекти; i – коррозия токи; Z – ингибиторнинг самарадорлик (ҳимоялаш) даражаси.

Аммо катод ва анод босқичларидаги коррозия жараёнига ингибиторнинг таъсирини алоҳида ўрганиш катта аҳамиятга эгадир. Бунинг учун тажрибавий кутбланиш эгрларини махсус қайта ишлаш зарур. Аввал тажрибалар худди юқоридагидек ўтказилади ва кутбланиш эгрлари олинади. Кейинги анализ учун стационар потенциалга яқин бўлган қийматларгина аҳамиятга эга бўлади. Потенциални мусбат томонга $\Delta E = 0,005 \text{ В}$ қийматга суриб, анод жараёнининг тезлигини графикдан топамиз. $\Delta E = -0,005 \text{ В}$ ни қабул қилиб, катод жараёнининг $E_{cm} = -0,005 \text{ В}$ потенциалга мос келувчи тезлигини аниқлаймиз. Шундай қилиб, анод ва катод жараёнларининг парциал тезликлари аниқланади. Бу тажрибалар тоза ва ингибитор қўшилган эритмалар учун ўтказилади ва парциал электрохимёвий реакциялар учун икки жуфт қийматларга эга бўламиз: i_1, i_2 ва i_3, i_4 .

Анод ва катод жараёнлари учун олинган натижаларни бирлаштирганимизда график IX.7-расмдаги кўринишга эга бўлади.



IX.7-расм. Потенциалнинг коррозия токига боғлиқлиги.

нинг ионланиш тезлигига тўғри келувчи потенциални аниқлайди. k нуқтаси эса стационар потенциалга мо с келувчи коррозия токени беради. Коррозия потенциали $E_{кор}$ га тўғри келувчи жараёнда ток кучи ($i = i_a + i_k$) га тенг бўлади.

Бу графикда (*ahn*) катод ва (*bom*) анод кутбланиш эгри-ларидир. Улардан уринмалар ўтказилади, шу уринмалар туташган нуқтадан E ва lgi ўқ-ларига перпендикуляр тўғри чизиклар ўтказилади. Бу чизиклар бизга $E_{см}$ га тўғри келувчи lgi_c нуқтада кесишади. *akc* ва *bkd* тўғри чизиклари водород ажра-лиш тезлиги ва металл атоми-

“Электрохимё” бобини ўзлаштирилганлик даражасини текшириш учун саволлар

1. Электролитик диссоциланишнинг асосий сабаблари нимада?
2. Диссоциланишнинг қандай механизмларини биласиз?
3. Аррениус ва Дебай-Гюккель назарияларини тушунтиринг.
4. Электролит эритмаларнинг термодинамик хоссалари қандай ифодаланади?
5. Электролитнинг ўртача активлик коэффициенти нима?
6. Диссоциланиш даражасини қандай усулларда аниқланади?
7. Кислота-асос назариялари ҳақида нималарни биласиз?
8. Солиштирма ва эквивалент электр ўтказувчанликлар эритма-нинг концентрациясига қандай боғланган?
9. Биринчи ва иккинчи тур ўтказгичлар қандай ўтказгичлар?
10. Ионларнинг ҳаракатчанлиги тушунчасини изоҳланг.
11. Чексиз электр ўтказувчанлик қандай тушунча?

12. Оствальднинг суюлтириш қонунини келтириб чиқаринг.
13. Кольрауш қонуни нимани кўрсатади?
14. Электр ўтказувчанлик коэффициенти деганда нимани тушунаси?
15. Кольрауш кўпригининг ишлаш принципи қандай?
16. Кучсиз электролитнинг диссоциланиш константаси қандай аниқланади?
17. Қийин эрувчан тузнинг эрувчанлиги ва эрувчанлик кўпайтмаси тушунчалари қандай?
18. Кондуктометрик титрлаш нимага асосланган?
19. Электр юритувчи куч тушунчаси нима?
20. Гальваник элемент ва аккумулятор тушунчалари.
21. Гальваник элемент термодинамикаси.
22. Электрод тушунчаси. Электрод потенциалнинг ҳосил бўлиш механизми?
23. Диффузион потенциал тушунчаси.
24. Стандарт потенциаллар. Нернст тенгламаси.
25. Электродлар қандай синфларга ажратилган?
26. Гальваник элементлар қандай синфларга бўлинади?
27. Водород кўрсаткич тушунчасини ёритинг.
28. Буфер эритмалар тушунчаси.
29. Потенциометрик титрлаш усули нимага асосланган?
30. Каломель электродининг тузулиши қандай?
31. Вестон элементининг тузулишини ёзинг.
32. Хингидрон электродининг тузулишини тушунтиринг.
33. Даниэль-Якоби элементининг занжирини ёзинг.
34. Алоҳида электродларнинг потенциаллари қандай аниқланади?
35. Шартли электрод потенциали деб нимага айтилади?
36. Гальваник элементларнинг ЭЮК ни ўлчаётганда Вестон элементи қандай роль ўйнайди?
37. Ўз тузнинг эритмасига туширилган металлнинг сиртида мусбат заряд ҳосил бўлишининг термодинамик шарты қандай?

38. ЭЮК нинг киймати стандарт электрод потенциалларинг кийматларига боғлиқ бўлмаган гальваник элементлар мавжудми?

39. Гальваник элементнинг ЭЮК ни вольтметр ёрдамида ўлчаसा бўладими? Жавобни изоҳланг.

40. Стандарт ЭЮК деб нимага айтилади?

41. Гальваник элементнинг ЭЮК си хароратга боғлиқ бўлмаганда унинг ички энергияси ўзгарадими? Жавобни изоҳланг.

42. Гальваник элемент бажарган электр ишини ҳисоблаш учун қандай константаларни ва тажрибавий маълумотларни билиш керак?

43. Вестон элементи элементларнинг қандай турига тегишли (концентрацион, кимёвий, ташиш бўлмаган, ташишли)?

Адабиётлар

1. Акбаров Х. И. Физик кимёдан амалий машғулотлар. Тошкент: ЎзР ОЎМТВ, 1991.
2. Акбаров Х. И., Тиллаев Р. С. Физик кимёдан амалий машғулотлар. Тошкент: “Ўзбекистон”, 1999 (рус тилидан К.Б. Мишченко, А.А. Равдель, А.М. Пономарёвалар тахриридаги 4-нашрнинг таржимаси).
3. Акбаров Х. И., Холиқов А. Ж. Физикавий кимё мутахассислиги магистранглари учун электрокимёдан услубий қўлланма. Тошкент: ЎЗМУ, 2005.
4. Акбаров Х. И. Физикавий кимё курсидан услубий қўлланма. Тошкент: ЎЗМУ, 2006.
5. Байрамов В. М. Основы химической кинетики и катализа. М.: “Академия”, 2003.
6. Герасимов Я. И. Физическая химия. Т.1 и 2. М.: «Госхимиздат», 1963.
7. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. М.: «Мир», 1978.
8. Еремин Е. Н. Основы химической термодинамики. М.: Высшая школа, 1978.
9. Захарьевский М. С. Кинетика и катализ. «Ленинград», 1963.
10. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию. М.: «БИНОМ». Лаб. знаний, 2005.
11. Краснов К. С. Физическая химия. Книга 1, 2. М.: «Высшая школа». 2001.
12. Кричевский И. Р. Понятия и основы термодинамики. М.: «Химия», 1970.
13. Крылов О. В. Гетерогенный катализ. М.: «Академкнига», 2004.
14. Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. М.: «Химия», 1985.
15. Полторак О. М. Термодинамика в физической химии. М.: «Высшая школа», 1991.

16. Пул Ч., Оуэнс Ф. Мир материалов и технологий. Нанотехнологии. М.: «Техносфера», 2004.

17. Салем Р. Р. Физическая химия: Начала теоретической электрохимии. М.: «Академия». 2010.

18. Суздалев И. П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: «Ком. Книга», 2006.

19. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. М.: «Высшая школа». 2009.

20. Товбин М. В. Физическая химия. Киев: «Высшая школа», 1975.

21. Уайтсайдс Дж., Эйглер Д., Андрес Р. и др. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований. Пер. с англ. М.: «Мир», 2002.

22. Усмонов Ҳ. У., Рустамов Ҳ. Р., Рахимов Ҳ. Р. Физикавий кимё. Тошкент: Ўқитувчи, 1974.

23. Эммануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: «Высшая школа», 1974.

Предмет кўрсаткич

А

- Абадий двигатель 25, 47, 57
Абсолют
- ҳарорат 15, 58
- ҳарорат шкаласи 15, 17
- энтропия 109, 110
Адиабата тенгламалари 33, 55
Адсорбция 322, 323, 325, 327, 336
- кислотали 324, 325
- ишкор 325
Азеотроп аралашмалар 248, 249, 253
Ажратиш коэффициенти 252
Ансамбллар 130
- микросканоник 131
- каноник 131
- қатга каноник 131
Активлик 217
- коэффициенти 218
- ўртача активлик 352, 353
- ўртача активлик
коэффициенти 353, 354

Б

- Босим 20
Бортло принципи 103
Больцман
- тенгламаси 128
- доимийси 128
- қонуни 131, 138
Буфер аралашмалар 363
Буг босими 221, 227, 228, 230
Бугланиш иссиқлиги 169, 170, 171

В

- Вант-Гофф тенгламалари 99, 101
Вревский қонуни 254
Водород электроди 388, 389, 390
Вестон элементи 399, 400
Водород ионларининг
концентрацияси 361, 364
Вольта элементи 380

Г

- Гельмгольц энергияси 68, 70, 72
Гибсс энергияси 68, 71, 72
Гибсс-Гельмгольц тенгламаси 74, 105, 401
Гибсс-Дюген тенгламаси 209, 212, 220, 224
Генри қонуни 221, 224
- идеал эритмалар 225
- чексиз суюлтирилган
эритмалар 224
Газлар эрувчанлиги 225
- идеал эритмалар 225, 226
- реал эритмалар 226
Гиббс-Коновалов қонуни 250, 253, 254
Гомоген катализ 307
- кинетикаси 314
- турлари 317
Гетероген катализ 320, 325
- турлари 320
- босқичлари 322
Гидролиз 362
- даражаси 363
- константаси 363
Гальваник элементлар 393
- қайтар ва қайтмас 393, 394
- термодинамикаси 400, 401
Гесс қонуни 38
Гульдберг ва Вааге 93
Гетероген мувозанат 97, 162, 164, 168
Гомоген мувозанат 205, 209

Д

- Дюрур эффекти 150, 154
Диффузион потенциал 386
Диссипатив потенциал 156
Дистектик нукта 188
Дюгем-Маргулис тенгламаси 218, 220, 245, 251
Диффузия 235
- Фик қонуни 235, 236

- коэффициенти 235
Дальтон қонуни 246, 248
Дифлегматор 256
Дифлегемация 256
Дифференцияланиш даражаси 321
Де-Фриз назрияси 240, 241
Диссоцияланиш константаси 347,
348, 358, 363

Ё

Ёниш иссиқлиги 40

Ж

Жараён 11
- циклик 21, 38, 39, 51, 54
- изопараметрик 21, 32, 54
- қайтар 21, 43, 57
- қайтмас 21, 43, 60
- ўз-ўзидан бориш имконияти
ва йўналиши 42, 62, 68, 69, 70
Жоуль қонуни 32

З

Занжир реакциялари 287
- босқичлари 288
- тармоқланмаган 289
Занжирлар 393, 398
- концентрацион 396

И

Идеал газ 15, 16, 27, 33
- қонунлари 15, 16, 22, 33
- кенгайиш иши 32
- иссиқлиги, ички энергияси 32
- адиабата тенгламаси 33
Иссиқлик сизими 20, 33, 36
- ҳароратта боғлиқлиги 33, 36
- Дюлонг ва Пти қонунлари 14,
33
- Эйнштейн ва Дебай
тенгламари 34
- Чин, ўртача, моляр 34, 35
- Молекулаларнинг ҳаракати
билан боғлиқлиги 36
Ички энергия 20, 25

Иссиқлик 19
- теоремаси 103, 104
- компенсацияланмаган 151
Иссиқлик эффеяси 39, 41
Интенсив каталиклари 18, 59
Инконгурент суюқланувчи
системалар 188, 190
Ион кучи 356
Индикаторлар 365
Ионларнинг ҳаракатчанлиги 376,
377, 378

К

Кельвин шкаласи 15
Калорик коэффициентлар 28, 30
Каратеадори принципи 49, 50
Кимёвий потенциал 75, 80
Кимёвий мувозанат 92
- Бекетов қонуни 93
- Гульдберг ва Вааге қонуни 93
- константалари 94
- термодинамикаси 99
Кимёвий
- ўзгарувчи 159
- мойинлик 159
Клайперон Клаузус тенгламаси 168,
231
Конгурент суюқланувчи системалар
188, 189
Конода 197
Креоскопия 230
Коновалов қонунлари 245, 250
Кинетика 259
- электрокимёвий 404, 407, 409
- кимёвий 259, 260
Кимёвий реакция 266
- тезлиги 266
- тезлик константаси 267
- тартиби 260, 261, 262, 270,
273, 275
- молекулярлиги 260, 269
- актори 270
- индуктори 270
Катализ 301
- гомоген 307

- гетероген 320
 - ферментатив 301, 304
- Катализатор 301
- селективлик 305
 - хоссалари 331
 - ингибирланиши 334
 - регенерация 335

Кислота – асос назариялари 359

Кондуктометрия титрлаш 374

Коррозия 410

- турлари 411
- назариялари 411
- ингибиторлари 413

М

Мувоzanат 92

- термодинамик 62,69
- кимёвий 93
- Ле-Шателье – Броун қонуни 94, 96
- константалари 99, 101, 111, 113
- гомоген 92, 95
- гетероген 92, 97

Массалар таъсири қонуни 94

- мувоzanатларни ҳисоблаш 95, 97
- гетероген қайтар реакцияларига қўллаш 97

Мувоzanат константасини ҳисоблаш усуллари 95, 97, 111

- Темкин-Шварцман 113
- Гиббс энергиясининг функцияси 114

Макро ва микро ҳолатлар 120

- синфланиши 128, 130

Металлар коррозияси 410

Н

Нернст постулати 104

Нернст тенгламаси 385, 394

Нернст гипотезаси 104, 108

Номувоzanат жараёнлар 148

- синфланиш 149

- термодинамикаси 151, 153, 155, 158

- термодинамикасининг постулатлари 155

Нормал элемент 399, 400

Нормал воадород потенциали 388, 389, 390,

- электр юритувчи куч 380, 396, 400

О

Оқим 153

- стационар 154

Ом қонуни 154

Онзагер постулати 156

Осмос 236

Осмотик босим 239

- қонунлари 241
- Вант-Гофф қонуни 241
- коэффициенти 243

Онзагер назарияси 156, 157, 372

Оствальд қонуни 348

П

Пуассон тенгламалари 33

Планк постулати 108, 109

Пригожин назарияси 155

Полиморф ўтишлар 178, 179

- монотроп 179
- энантиотроп 180

Перитактик нукта 190

Парциал моляр катталиклар 209

Потенциал 381

- стандарт 384, 390
- диффузион 386
- оксидланиш-қайтарилиш 387

Парциал босим 222

- буғ босим 221, 245

Плазмолиз 240

Полимер эритмалар 216

Протоген эритувчи 359

Пуассон тенгламаси 33

Р

Ропер нукта 14, 17

Реакция изотермаси 100
- изобарали 101
- изохорали 102
Рауль қонуни 221
- идеал эритмалар 222
- чексиз суюлтирилган эритмалар 223
Ректификацион қурилма 262
Реакция тезлиги 266, 267
- иссиқлик эффекти 39
Реал газ 85
Релаксация вақти 155
Розебум усули 200

С

Система 18
- термодинамик 18
- ҳолатини тартибсизлиги 118
Статистик термодинамика 118
Статистика 128
- классик 129, 130
- квант 129
Статистик йиғинди 134, 135
Стирлинг тенгламаси 136
Сингуляр нукта 188
Стандарт потенциаллар 384
- Нернст тенгламаси 385

Т

Термодинамика 10
- кимёвий 10
- феноменологик 11
- статистика 118, 120, 131, 140
- номувозанат 148, 151, 153, 155, 158
- математик аппарати 22
- Полинги қонуни 13, 16
- биринчи қонуни 24, 28, 159, 160
- иккинчи қонуни 45, 51, 57
- учинчи қонуни 103, 104
Термоқимё 38
- Гесс қонуни 38, 39, 40
- Кирхгофф қонуни 41
Термометр 13, 14

- газли 15
Термометрик шкала 13, 14, 17
- модда 13, 14, 15
Термик мувозанат 16
Термик коэффициентлар 26, 30
Термодинамик система 18
Термодинамик потенциаллар 68
Термодинамик функциялар 70, 140
- ҳолатлар бўйича суммага боғлиқлик 140
- коммуникацияланан иссиқлик билан боғлиқлиги 151, 158
“таркиб-хосса диаграммаси 184, 185
Термик анализ 184, 185
Таксимланиш коэффициенти 243
Тузларнинг гидролизи 362
Ташиш сони 376, 378

У

Учувчанлик 80, 85
- коэффициенти 85
Умумлашган кучлар 153
Уч компонентли системалар 198
- Гиббс усули 199
- Розебум усули 200
Узлуксизлик қоидаси 184
Усанович назарияси 361
Учламчи нукта 173

Ф

Фаренгейт шкаласи 14
Фойдаланиш коэффициенти 56, 59
Фугитивлик 80, 85
Фазовий фазо 120
Фурье қонуни 154
Фазовий мувозанат 162
Фаза 162
Фазалар қоидаси 168
- бир компонентли системалар 172
- уч компонентли системалар 200
Фазавий ўтишлар 172
- биринчи тур 172, 178
- иккинчи тур 175

Физик-кимёвий анализ 183
 Фотокимё 292
 - Буге-Ламберт қонуни 293
 - Буге-Ламберт-Бер тенгламаси 294
 - Гротус ва Дрепер қонуни 294
 - Эйнштейн ва Штерн қонуни 295
 Фосфатлаш 416
 Фигуратив нукта 187
 Флегма 256
 Флуктуация фойдали иш коэффициентлари 124
 Фосфорнинг ҳолат диаграммаси 183
 Фаолланиш энергияси 282
 Аррениус тенгламаси 281, 282, 283, 286
 Фаол тўқнашишлар назарияси 283
 Фаоллашган комплекс назарияси 286

X

Характеристик функциялар 71, 73
 Хивгидрон электроди 388, 391

Ц

Цельсий шкаласи 15
 Цикл
 - Карно 51
 - Циклик жараён 53, 54, 59, 62

Ч

Чексиз электр ўтказувчанлик 373
 - Кольроуш қонуни 378
 - Катион ва анионларнинг электр ўтказувчанлиги 377, 378

Ш

Шиша электрод 388, 392
 Шарль – Гей –Люссак қонуни 5, 16

Э

Энтальпия 37, 40, 41
 Энтропия 49, 51, 63

- Коратеодори пиринципи 49
 - Карно цикли 51
 - Турли жараёнларда ўзгариши 68
 - Тартибсизлик ўлчови 118, 128
 Экстенсив катталиклар 18, 52, 59
 Энергия
 - Гиббс 68
 - Гельмгольц 69
 - ички 20, 24, 35
 - боғланган 70
 - эркин 68, 69, 70
 - Гиббс – Гельмгольц 74
 Энтропиянинг абсолют қийматлари 108, 109, 110
 - хосил бўлиш тезлиги 153
 Эренфест тенгламаси 175, 177, 178
 Эвтектикали системалар 186, 189
 Эритмалар 205
 - чин 206
 - коллоид 206
 - синфланиши 206, 213
 - назариялари 216
 - идеал 214
 - реал 216
 - чексиз суюлтирилган 216
 Эбулиоскопия 228
 Экстиракция 243
 Электрокимё 339
 Электролит эритмалари 340
 - хоссалари 341
 - назариялари 341, 348
 - электр ўтказувчанлик 366, 368, 371
 Эрувчанлик кўпайтмаси 365
 Электр токи ҳақида тушунчалар 367
 Электролиз 376
 Электр юругувчи куч 380
 Электрод 381
 - потенциали 382, 384
 - синфланиш 388
 - стандарт 390
 - кутбланиши 404, 406

Я

- Ячейка электрохимическая 393
- ионный электрод 393
 - солиштириш электроди 393
 - ёрдамчи электрод 393

Ў

- Ўта кучланиш 406, 408
- Тафель тенгламаси 409
 - Фрумкин – Фольмер тенгламаси 408
- Ўтар ҳолат 286
- Ўтказгич қаршилиги 368
- Ўртача ва чин иссиқлик сизими 34, 35
- Ўзгармас ҳажмдаги иссиқлик сизими 34, 35, 36, 38
- Ўзгармас босимдаги иссиқлик сизими 34, 35, 37, 38

Қ

- Қаттик эритмалар 192, 193, 194

Қайнаш ҳароратсининг кўтарилиши 228

- Қайтар гальваник элемент 400, 401
- жараён 57
 - реакция 93, 94

Қайтмас

- жараён 57
 - реакция 21, 93, 94
- Қарам параметрлар 23
- Қутбланиш 404, 407, 409
- концентрацион 404, 408
 - кимёвий 404
 - электрод 407
- Қотишмалар 184

Ҳ

- Ҳарорат 13, 18, 19
- Ҳолат тенгламалари 26
- Ҳолат функциялари 68, 71
- Ҳолатлар бўйича молекуляр сумма 137
- идеал газ 140, 143
 - мувозанат константаси 145

Мундарижа

Сўз боши	3
Кириш	4
I БОБ. Кимёвий термодинамика	10
I. 1. Термодинамиканинг ривожланиш босқичлари, вазифалари ва қўлланилиш чегаралари	10
I. 2. Асосий тушунчалар	18
I. 3. Термодинамиканинг математик аппарати	22
I. 4. Ички энергия ва термодинамиканинг биринчи қонуни.	24
I. 5. Ҳолат тенгламалари ва термик коэффициентлар	26
I. 6. Термодинамиканинг биринчи қонуни ва калорик коэффициентлар	28
I. 7. Термик ва калорик коэффициентлар орасидаги боғлиқлик	30
I. 8. Идеал газнинг турли жараёнлардаги кенгайиш иши, жараён иссиқлиги ва ички энергиянинг ўзгариши	32
I. 9. Пуассон тенгламалари	33
I. 10. Иссиқлик сиғими ва унинг ҳароратга боғлиқлиги.	33
I. 11. Газ ва каттик жисмлар иссиқлик сиғимининг молекулар ҳаракати билан боғлиқлиги	36
I. 12. Энтальпия	37
I. 13. Гесс қонуни	38
I. 14. Кирхгофф қонуни	41
I. 15. Жараёнларнинг ўз-ўзидан бориш имконияти ва йўналиши	42
I. 16. Термодинамиканинг иккинчи қонуни	45
I. 17. Каратеодори принципи ва энтропия	49
I. 18. Карно цикли ва энтропия	51
I. 19. Қайтар ва қайтмас жараёнлар учун термодинамиканинг иккинчи қонуни	57

I. 20.	Турли жараёнларда энтропиянинг ўзгариши	63
I. 21.	Жараённинг йўналиши ва мувозанат мёъзоплари. Термодинамик потенциаллар	68
I. 22.	Характеристик функциялар	71
I. 23.	Кимёвий потенциал	75
I. 24.	Газларнинг кимёвий потенциали. Учувчанлик	80
II БОБ.	Кимёвий мувозанат	92
II. 1.	Кимёвий мувозанат белгилари, шартлари ва қонунлари	92
II. 2.	Мувозанат константалари	94
II. 3.	Массалар таъсири қонунини мувозанатларни ҳисоблашга қўллаш	95
II. 4.	Массалар таъсири қонунини гетероген қайтар реакцияларга қўллаш	97
II. 5.	Кимёвий мувозанат термодинамикаси. Мувозанат қонунларини термодинамик асослаш	99
II. 6.	Кимёвий реакциянинг изобарик ва изохорик тенгламалари	101
II. 7.	Термодинамиканинг учинчи қонуни	103
II. 8.	Нернст гипотезасидан чиқадиган ҳудосалар. Планк постулати. Энтропиянинг абсолют қийматларини ҳисоблаш	108
II. 9.	Мувозанат константаларини ҳисоблаш усуллари	111
II. 10.	Мувозанат константасини Темкин ва Шварцман усулида ҳисоблаш	113
II. 11.	Нернстнинг иссиқлик теоремаси ва Планк постулати асосида мувозанат константасини ҳисоблаш	114
III БОБ.	Статистик термодинамика	118
III. 1.	Энтропия ва система ҳолатининг тартибсизлиги	120
III. 2.	Макро- ва микроҳолатлар ва термодинамик эҳтимоллик. Фазавий фазо тушунчаси	120
III. 3.	Классик ва квант статистикаси тушунчалари	128
III. 4.	Молекулаларнинг энергия бўйича тақсимланиши. Больцман қонуни	131

III. 5.	Термодинамик функцияларнинг ҳолатлар бўйича йиғиндига боғлиқлиги	140
III. 6.	Идеал газнинг ҳолатлар бўйича йиғиндиси	143
III. 7.	Кимёвий реакциялар мувозанат константасини ҳолатлар бўйича йиғинди орқали ифодалаш	145
IV БОБ.	Номувозанат жараёнлар термодинамикаси	148
IV.1.	Номувозанат жараёнларнинг таснифланиши	148
IV.2.	Компенсацияланмаган иссиқлик тушунчаси	151
IV.3.	Оқим ва умумлашган кучлар. Энтропиянинг ҳосил бўлиш тезлиги	153
IV.4.	Номувозанат жараёнлар термодинамикасининг постулатлари	155
IV.5.	Онзагернинг ўзаролик муносабати	156
IV. 6.	Компенсацияланмаган иссиқликнинг термодинамик функцияларнинг ўзгариши билан боғлиқлиги	158
IV. 7.	Кимёвий ўзгарувчи, кимёвий мойиллик ва термодинамиканинг биринчи қонуни	159
IV. 8.	Очиқ системалар учун термодинамиканинг биринчи қонуни	160
V БОБ.	Фазавий мувозанат	162
V. 1.	Асосий тушунчалар ва таърифлар	162
V. 2.	Фазавий мувозанатнинг асосий қонуни	164
V. 3.	Клапейрон-Клаузиус тенгламаси	168
V. 4.	Бир компонентли системалар учун фазалар қондаси	172
V. 5.	Иккинчи тур фазавий ўтишлар. Эренфест тенгламалари	175
V. 6.	Полиморф ўтишларнинг таснифланиши. Моно- ва энантиотроп фазавий ўтишлар	178
V. 7.	Физик-кимёвий анализ	183
V. 8.	Термик анализ	184
V. 9.	Компонентлари қаттиқ ҳолатда бир-бирида эримайдиган, лекин суюқ ҳолатда бир-бирида чексиз эрийдиган ва эвтектикага эга бўлган системалар	186

V.10.	Конгруэнт ва инконгруэнт суоқланувчи кимёвий бирикмалар тугган системалар	188
V.11.	Елка коидаси	191
V.12.	Компонентлари ўзаро чексиз ва чекли эрийдиган каттик эритмали системалар	192
V.13.	Суоқ фазада чекли эрувчан системалар. Мураккаб холат диаграммалари	197
V.14.	Уч компонентли системалар	198
VI БОБ.	Эритмалар термодинамикаси	205
VI.1.	Умумий тушунчалар	205
VI.2.	Парциал моляр катталиклар. Кимёвий потенциал. Гиббс-Дюгем тенгламалари	209
VI.3.	Эритмаларнинг термодинамик нуқтаи назардан таснифланиши	213
VI.4.	Активлик ва активлик коэффициенти	217
VI.5.	Учувчанлик ва учувчанлик коэффициенти. Дюгем-Маргулис тенгласи	218
VI.6.	Эритма компонентларининг активлиги ва активлик коэффициентларини аниқлаш	221
VI.7.	Компонентнинг эритма устидаги тўйинган буг босими	221
VI.7.1.	Рауль ва Генри қонуллари	221
VI.7.2.	Газларнинг эрувчанлиги	225
VI.8.	Суюлтирилган эритмалар қайнаш ҳароратининг ортиши ва музлаш ҳароратининг пасайиши. Эбулиоскопия ва криоскопия	228
VI.9.	Диффузия ва осмос. Осмотик босим қонуллари	235
VI.10.	Таксимланиш коэффициенти. Экстракция	243
VI.11.	Учувчан суоқ аралашмаларнинг термодинамикаси. Гиббс-Коновалов қонуллари. Азеотроп аралашмалар.	245
VI.12.	Суоқ аралашмаларни ҳайлаш	255
VII БОБ.	Кимёвий кинетика	259
VII.1.	Кимёвий кинетиканинг асосий тушунчалари	259
VII.2.	Кимёвий реакциянинг тезлиги	266
VII.3.	Реакция тартиби	270

VII.4.	Реакция тартибини аниқлаш усуллари	277
VII.5.	Реакция тезлигининг ҳароратга боғлиқлиги	281
VII.6.	Занжир реакциялар	287
VII.7.	Фотохимёвий реакциялар	292
VIII БОБ	Катализ	301
VIII.1.	Катализнинг умумий тушунчалари	307
VIII.2.	Гомоген катализ	314
VIII.3.	Гомоген катализ кинетикаси	317
VIII.4.	Гомоген-каталитик реакцияларнинг турлари	320
VIII.5.	Гетероген катализ ва унинг тулари	320
VIII.6.	Гетероген катализ босқичлари. Физикавий адсорбланиш ва химёвий сорбланиш	322
VIII.7.	Гетероген катализ назариялари	325
VIII.8.	Катализатор хоссалари	331
VIII.9.	Катализаторнинг ингибирланиши ва регенерацияси	334
VIII.10.	Катализаторларни тайёрлаш	335
IX БОБ	Электрохимё	339
IX.1.	Электролит эритмаларининг хоссалари	339
IX.2.	Электролитик диссоциланиш назариясининг асосий ҳолатлари	341
IX.3.	Диссоциланиш даражаси ва уни аниқлаш	343
IX.4.	Электролитик диссоциланишни келтириб чиқарувчи сабаблар	345
IX.5.	Электролитик диссоциланиш назариясини тажрибавий асослаш	346
IX.6.	Электролит эритмаларининг термодинамик назарияси	348
IX.7.	Кучли электролит эритмаларининг электростатик назарияси	355
IX.8.	Электролитик диссоциланиш назариясининг қўлланилиши	357
IX.8.1.	Ионли реакциялар	357
IX.8.2.	Кислота-асос назариялари	359

IX.8.3.	Тузларнинг гидролизи	362
IX.8.4.	Буфер аралашмалар	363
IX.8.5.	Индикаторлар назарияси	365
IX.8.6.	Эрувчанлик кўпайтмаси	365
IX.9.	Электролит эритмаларнинг электр ўтказувчанлиги	366
IX.9.1.	Электр токи хақида умумий тушунчалар	367
IX.9.2.	Солиштирама электр ўтказувчанлик	368
IX.9.3.	Эквивалент ва моляр электр ўтказувчанлик. Онзагер назарияси. Оствальд конуни	371
IX.9.4.	Кондуктометрик титрлаш	374
IX.9.5.	Электролиз жараёни. Ионларнинг ҳаракатчанлиги ва ташиш сони	376
IX.10.	Электр юритувчи куч	380
IX.10.1.	Электрод тушунчаси. Электрод потенциалининг пайдо бўлиши	381
IX.10.2.	Стандарт потенциаллар. Нернст теңгламаси	384
IX.10.3.	Диффузион потенциал	386
IX.10.4.	Оксидланиш-қайтарилиш потенциали	387
IX.10.5.	Электродларнинг таснифланиши	388
IX.10.6.	Водород электроди	388
IX.10.7.	Стандарт (солиштириш) электродлар	390
IX.10.8.	Электрокимёвий ячейкалар	393
IX.11.	Гальваник элементлар	393
IX.11.1.	Қайтар ва қайтмас электрокимёвий занжирлар	393
IX.11.2.	Концентрацион занжирлар	396
IX.11.3.	Нормал элемент	399
IX.11.4.	Гальваник элемент термодинамикаси	400
IX.11.5.	Гальваник элементнинг мувозанат константаси	401
IX.11.6.	Аккумуляторлар	402
IX.12.	Электрокимёвий жараёнлар кинетикаси	404
IX.12.1.	Электродларнинг кутбланиши	404
IX.12.2.	Электрокимёвий жараёнларнинг умумий тавсифи. Электрокимёвий кинетика асослари	407
IX.12.3.	Турли электродлардаги электрокимёвий кинетика	409

IX.13.1. Металларни коррозиядан химоялаш. Коррозия ингибиторлари	413
IX.13.2. Ингибиторлар химоялаш хусусиятларининг кимёвий тузилишга боғлиқлиги	415
IX.13.3. Фосфатлаш	416
IX.13.4. Ингибиторларнинг самарадорлигини электрокимёвий ўрганиш	418
Адабиётлар	422
Предмет кўрсаткич	424

Хамдам Икромович Акбаров

Рахим Содиқович Тиллаев

Бахтиёр Убайдуллаевич Саъдуллаев

ФИЗИКАВИЙ КИМЁ

Мухаррир *Д. Акмалова*

Мусахҳих *М. Тўйчиев*

Босишга рухсат этилди 08.10.2014. Бичими 60x84 1/16.
 Нашриёт босма табағи 21,12. Шартли босма табағи 45,7.
 Бахоси шартнома асосида. Адади 100 нусха. Буюртма №42.

“Университет” нашриёти. Тошкент – 100174,
 Талабалар шаҳарчаси, Мирзо Улугбек номидаги
 ЎзМУ нинг маъмурий биноси.

«ISTIQLOL NASHRIYOTI» МЧЖ матбаа бўлимида чоп этилди.
 Тошкент ш., 100129, Навоий кўчаси, 30-уй.