

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

Б.У. Сагдуллаев, Ҳ.И. Акбаров, М.Р. Зияева, Л.А. Азимов

НОМУВОЗАНАТ ЖАРАЁНЛАР ТЕРМОДИНАМИКАСИ

Университетларнинг бакалавриат талабалари учун

Ўқув қўлланма

Тошкент – 2020

Б.У. Сагдуллаев, Ҳ.И. Акбаров, М.Р. Зияева, Л.А. Азимов.
Номувозанат жараёнлар термодинамикаси. Ўқув қўлланма. – Т.:
“Universitet”, 2020. – 192 б.

Ушбу ўқув қўлланма университетларнинг “Кимё-5140400” йўналиши бўйича таҳсил олаётган бакалаврият талабалари учун мўлжалланган бўлиб, талабаларнинг кимёвий термодинамика, чизиқли номувозанат жараёнлар термодинамикаси, синергетика, чизиқсиз номувозанат жараёнлар термодинамикаси ва фракталлар ҳақидаги билимларини чуқурлаштиришга хизмат қилади. Юқоридаги мавзуларга оид мисол ва машқлар талабалар олган билимларни мустаҳкамлаш имконини беради.

Настоящее учебное пособие предназначено студентам бакалавриата, обучающихся по направлению «Химия-5140500» и служит углублению знаний студентов в области химической термодинамики, линейной неравновесной термодинамики, синергетике, нелинейной неравновесной термодинамике и фракталов. В пособии приведены примеры и задачи по данным разделам, которые будут способствовать студентам закреплению полученных знаний.

This text-book is intended students of bachelavriate teaching by orientation “chemistry-514500” and is devoted to extend knowledges in field of chemical thermodynamics, linear didn't thermodynamics, synergetics, didn't linear equilibrium thermodynamics and fractals. In text-book examples and problems by mentional sections are presented which will promoted to fasten of obtained knowledges by students.

Такризчилар:

Рахмонбердиев Ғ.Р. – Тошкент кимё технологиялари институти профессори, кимё фанлари доктори.

Каттаев Н.Т. – Ўзбекистон Миллий университети “Физикавий кимё” кафедраси доценти, кимё фанлари доктори.

Мазкур ўқув қўлланма Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус таълим вазирлиги ҳузуридаги Мувофиқлаштирувчи кенгашида чоп этишга тавсия этилган (14-август 2020 йил, баённома №3)

КИРИШ

Физикавий кимё фанининг асосини ташкил этган термодинамика қонунлари XIX аср давомида рўёбга келди ва аср охирларига келиб иккинчи ва учинчи қонунлари яратилди. Аини шу даврларга келиб жонли ва жонсиз табиатнинг асосий қонуниятлари биологик эволюция қонунлари яратилди. Аини қонуниятларни ўзаро таққослаб, уларнинг ўртасида, яъни жонли ва жонсиз материяларда содир бўладиган жараёнлар ўртасида номувофиклик мавжудлиги таъкидланган эди. Жонсиз табиатдаги жараёнларнинг содир бўлиши термодинамиканинг иккинчи қонуни орқали Р. Клаузиус томонидан «Борлиқ энергияси доимий. Борлиқ энтропияси максимумга интилади» деб аниқ ифодалаб берилган бўлса, биологиянинг асосий эволюция қонуниятлари Ч. Дарвиннинг «Турларнинг келиб чиқиши» асарида ёритиб берилган.

Р. Клаузиус томонидан қилинган таърифга кўра, ажратилган системада энтропиянинг максимал қиймати система мувозанат ҳолатига эришган вақтда содир бўлганлиги сабабли, борлиқни ажратилган система деб қараб, унинг бошланиши ва охири мавжудлигидан келиб чиқиб, содир бўлаётган барча жараёнлар тўхташи ва система мувозанат ҳолатига эришиши тушунилади.

Ч. Дарвин томонидан яратилган биологик эволюция назарияси кейинги қилинган изланишлар асосида фан ва ҳаётнинг энг асосий қонуниятларидан бири эканлиги исботланди. Эволюция қонуниятлари ҳаётни рўёбга келиши, одамизотнинг она қорнида ривожланиши, бирор ўсимлик ёки хайвонотни бир турдан иккинчи турга айланиши ва бошқа ўзгаришларнинг содир бўлиш жараёнидан келиб чиқади. Бу қонунга кўра жонли материяда содир бўладиган жараёнлар натижасида оддий заррачаларнинг ўзаро бирикиши орқали аста секин мураккаб организмлар ҳосил бўлиб, материяда тартибланиш содир бўла бошлайди ва натижада унинг энтропияси камаяди. Бундан жонли материяда содир бўлаётган жараёнлар умумий физик-кимёвий жараёнлар қонуниятларига мувофиқ келмаётгандек кўринади. Ҳақиқатдан ҳам, классик термодинамика қонунларига кўра, ҳарқандай ажратилган системанинг энтропияси вақт ўтиши билан ошиб боради ва маълум вақтдан сўнг мувозанат ҳолатига эришади, яъни система тартибсизлик даражаси энг юқори бўлган ҳолатга ўз-ўзидан интилади.

Биологик жараёнларни чуқур ўрганиш шуни кўрсатдики, улар ҳамма вақт ажратилган бўлмай, уларнинг содир бўлиши учун ташқи муҳит билан

доимий равишда энергия ва масса алмашинуви содир бўлиши керак. Бунда ташқи муҳитнинг ўзи ҳам доимо иссиқлик мувозанати ҳолатида бўлмаслиги ва унда доимо энергия ва модда оқими тўхтамаслиги катта аҳамиятга эга бўлади. Шунинг учун ҳам биологик жараёнларга ажратилган жараёнлар учун қўлланиладиган статистик термодинамика қонунларини қўллаб бўлмайди.

Ўтган асрнинг бошларида Больцман, Гиббс, Эйнштейн ва бошқалар томонидан номувозанат статистик физика қонунларига асос солинган бўлишига қарамай, бу қонуниятларни биологик жараёнларга татбиқ қилиш масаласи умуман кўрилмаган эди. Турли мураккаб тузилишга эга бўлган системаларнинг ўз-ўзидан вақт бирлиги оралиғидаги содир бўлиши билан боғлиқ бўлган эволюцион жараёнлар ва классик термодинамика қонунларининг ўзаро мувофиқ келмасликлари ҳақидаги масала очик қолмоқда эди. Ҳақиқатдан ҳам, классик термодинамика қонунларига кўра ҳар қандай ажратилган системанинг энтропияси маълум вақт оралиғида ошиб, максимал қийматга эришади ва система иссиқлик мувозанати ҳолатига ўтади. Бу ҳолат табиатда содир бўлаётган жараёнлар натижасида система тизими доимо мураккаблашиб бориш ҳолатига зид келаётгандек туюлади. Лекин эътибор берсак, биологик жараёнларнинг кўпчилиги ажратилган система бўлмай, у ташқи муҳит билан доимо энергия ва модда алмашинувига эга. Бундан ташқари ташқи муҳитнинг ўзи ҳам тўлиқ иссиқлик мувозанати ҳолатида бўлмай, қандайдир энергия ва модда алмашинувига эга бўлади. Шунинг учун ҳам бу жараёнлар статистик физика қонунларига бўйсунмаслиги ўтган асрнинг ўрталаригача муаммо бўлиб қолди. Бу муаммога Шредингер «Ҳаёт физика нуқтаи назаридан» асарида бирмунча ойдинлик киритди. Унинг фикрича барча биологик жараёнлар физика қонунлари асосида содир бўлиб, унинг асосида биологик жараённи ўз-ўзидан содир бўлиш имкониятини таъминлаб берувчи номувозанат ҳолатидаги ташқи муҳит билан энергия ва модда алмашинуви сабаб бўлади.

XX асрнинг ўрталарига келиб кимёвий реакциялар жараёнида ўз-ўзидан содир бўладиган турли ҳодисалар, айнан тебранма хусусиятга эга бўлган тўлқинсимон равишда содир бўладиган ҳодисалар олимларни қизиқтириб қўйди. Биринчи маротаба кимёвий реакция давомида жараённинг даврий равишда содир бўлиши XIX асрнинг охирларида Лизеганг томонидан кузатилган бўлсада (Лизеганг ҳалқалари), фақатгина ўтган асрнинг ўрталарига келиб бу каби ҳодисалар чуқур ўрганила

бошланди. 1951 йилда рус олими Б.В. Белоусов тебранма равишда содир бўлувчи реакциялар моҳиятини очиб берди, сўнгра унинг бу каби ишларини А.М. Жаботинский яна ҳам ривожлантирди. Шунинг учун ҳам ҳозирги кунда шу турдаги реакцияларни Белоусов-Жаботинский (БЖ) реакциялари деб аталади. Янги ўрганилаётган тебранма хусусиятга эга бўлган реакциялар моҳиятини ўрганишда И. Пригожин ва уни мактабининг ўрни катта бўлиб, улар бу каби реакцияларнинг аҳамиятини очиб бердилар. Улар айнан мураккаб жараёнларнинг содир бўлишини ўрганиш шу давргача муаммо бўлиб келаётган жонли ва жонсиз материя ўртасидаги энергетик боғлиқликни ёки аниқроғи улар ўртасидаги энтропия ўзгаришидаги тафовутни ҳамда жонсиз организмдан жонли организм ҳосил бўлишининг принципиал моҳиятини очиб беришди. Ўз-ўзини бошқарувчи жараёнлар ва диссипатив тузилмаларнинг содир бўлиш ҳодисаларини очиб берганлиги учун И. Пригожинга 1977 йида Нобель мукофоти берилган.

Даврий равишда ўз-ўзича содир бўлувчи реакцияларнинг механизми ва моҳиятини инобатга олган ҳолда айни соҳани “Янги кимё” деб аталина бошланди. Кимёдаги янги йўналиш бошқа фанларни ҳам қамраб олганлигини инобатга олган ҳолда немис олими Г. Хакен бу йўналишни “Синергетика” фани деб аташни таклиф қилган.

I БОБ. КИМЁВИЙ ТЕРМОДИНАМИКА

I.1. Термодинамиканинг ривожланиш босқичлари, вазифалари 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-биридан мустақил равишда кўриб чиқилар эди. Фақат XIX асрнинг ўрталаридагина макроскопик системада ички энергиянинг қандайдир физик катталик сифатида мавжуд эканлигини ўрнатишга муваффақ бўлинди. Бунинг учун эса, аввал номаълум бўлган таби-ат қонуни – термодинамиканинг биринчи қонунини очиш талаб қилинди. Кейинчалик бошқа ўлчаб бўлмайдиган катталиклардан (энтропия, кимёвий потенциал) фойдаланиш зарурати туғилди. Бундай ўлчаб бўлмайдиган катта-ликларнинг термодинамиканинг математик аппаратида кенг қўлланилиши термодинамика фанининг ўзига хос томони бўлиб, уни ўрганишни жуда ҳам қийинлаштиради. Аммо, ҳар бир ўлчаб бўлмайдиган катталик термодинамикада ўлчанадиган катталикларнинг функциялари сифатида аниқ белги-ланган ва термодинамиканинг барча хулосаларини тажрибада текшириш мумкин. Система хоссаларини ифодалаш учун махсус термодинамик ўзгарувчилардан ёки термодинамик параметрлардан фойдаланилади. Улар ёрдамида иссиқлик ва ишнинг ўзаро ўтишлари билан боғлиқ бўлган ҳодисалар физик катталиклар орқали ифодаланади. Буларнинг ҳаммаси макроскопик катта-ликлар бўлиб, молекулалар катта гуруҳининг

хоссаларини ифодалайди. Ушбу катталикларнинг 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 чизиқли термодинамикасини ишлаб чиқиш имкониятини берди. Қайтмас чизиқли жараёнлар термодинамикаси классик термодинамика билан чизиқли 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 чиқараётган кучларнинг табиатини билиш шарт эмас. Бунда ўрганилаётган системанинг бир ҳолатдан бошқасига ўтиш йўли эмас, балки бошланғич ва охириги ҳолатларигина аҳамиятлидир. Шунинг учун классик термодинамикада жараёнларнинг тезликлари ўрганилмайди ва уни кимёвий кинетикага қўллаб 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, “динамис” – куч, иш. Кейинчалик “динамис” 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 одамни 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 табиатига деярли боғлиқ эмас.

Ҳозирги термометрларнинг кўпида термометрик суyoқлик сифатида симоб ишлатилади. Шкала нормал босимдаги сувнинг музлаш ва қайнаш ҳароратлари бўйича белгиланади. Фаренгейтнинг замонавий термометрларида одам танасининг ҳарорати (oғизда 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 таклиф қилинган ҳароратларнинг абсолют термодинамик шкаласи бўйича асосий репер (таянч) нуқта сифатида сувнинг учламчи нуқтаси олинган ва у аниқ $273,1600\text{K}$ 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 созлаш 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 суяқланиш ва сувнинг қайнаш ҳароратлари оралиғида Кельвин шкаласидаги TK билан Цельсий шкаласидаги $t^{\circ}C$ орасидаги боғлиқлик $T = 273,15 + t$ тенглама орқали 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 очаётганда 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 ўтиш 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 чизиқли деб қабул қилинади. Аммо термометрик функцияларнинг кўпчилиги чизиқли эмас, шу сабабли назарий термодинамикада ҳароратларнинг эмпирик шкаласи қўлланилмайди.

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

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

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:

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

Бунда pV катталиқнинг 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 нуқталарининг 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. (I.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 қийматиغا доимо аниқлик киритиб боришни талаб қилади. Репер ҳароратлари сон қийматларининг бундай ўзгарувчанлигини олдини олиш учун репер нуқталардан бирининг қийматини доимий деб қабул қилишга қарор қилинди. Бундай нуқта сифатида сувнинг учламчи нуқтаси ҳароратидан фойдаланилди. Газ термометри билан ишлаш аниқлиги ортиб боришига қараб бошқа барча репер нуқталари ҳароратларининг сон қийматлари узлуксиз ўзгартирилмоқда. 1968 йилда ҳароратларнинг эталон нуқталари сифатида водороднинг учламчи нуқтасидан бошлаб олтиннинг суюқланиш ҳароратигача бўлган ораликни ўз ичига олувчи ўн иккита бошқа репер нуқталаридан фойдаланиш тавсия қилинган.

Ҳароратни физикавий катталиқ 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 (I.1) тенглама бошланғичдир.

I. 2. Асосий тушунчалар

Термодинамик система моддий борлиқнинг ҳақиқий ёки хаёлий чегара сирт билан ажратилган макроскопик қисмидир. 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 ҳолда, яъни ҳеч қандай модда чегара орқали ўтмаса, унда ёпиқ система дейилади.

Изоляцияланган системадан фарқли равишда ёпиқ система ташқи муҳит билан энергия алмашиши мумкин.

Агар система барча нуқталарда бир жинсли бўлса, уни гомоген дейилади, акс ҳолда 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 таъмин-лайдиган умумий белгиларига қараб термодинамик параметрлар синфларга 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 охириги 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 қанчалик 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 катталиқ 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 узатишнинг 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 ичкимолекуляр 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 тўлиқ, бир бутун системанинг кинетик энергияси ва уни ҳолатининг потенциал энергияси кирмайди. Жисм ички энергиясининг абсолют қиймати маълум эмас, уни тўғридан-тўғри ўлчаш ҳам мумкин эмас. Система энергиясини бир бутунлигича бевосита ўлчайдиган ҳеч қандай усуллар мавжуд эмас. Аммо кимёвий термодинамикани кимёвий ходисаларни 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 сиғими – системанинг ҳароратини бир градусга кўтариш учун талаб қилинган иссиқлик миқдори бўлиб, у системага берилган иссиқликнинг ҳарорат ўзгариши нисбатига тенг. Иссиқлик сиғими тушунчасининг киритилиши термодинамика тарихида энг катта ютуқлардан бири бўлган.

Босим – бирлик сирт юзасига таъсир қилувчи куч бўлиб, турли бирликларда ифодаланади: *Паскаль*, n/m^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 бири-дан фарқланади, уларда мос равишда босим, ҳарорат, ҳажм ёки энтропиялар ўзгармас бўлади. Адиабатик шароитда система ташқи муҳит билан иссиқлик алмашмаслиги сабабли, термодинамиканинг иккинчи қонунидан энтропия-нинг 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 нуқталарида 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.

I. 3. Термодинамиканинг математик аппарати

Системанинг барча термодинамик параметрларини ўзаро боғлаб турув-чи биргина умумий дифференциал тенгламадан келиб чиқадиган 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 катталиқ – энергия ва энтропия тушунчаларини киритишимиз шарт. Буни термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонунлари ёрдамида амалга оширишимиз мумкин. Назарияни тузиш учун термодинамиканинг қонунларидан ташқари, қўшимча исботларсиз, априори равишда қабул қилинадиган қатор 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 ўрганади. Стационар системаларнинг номувозанат (қайтмас) жараёнлар термодинамикаси усулларида ифодаланади. Иккинчи постулат ҳароратнинг мавжудлиги ёки термик мувозанат ҳақидаги постулат бўлиб, юқорида таъкидлаганимиздек, уни термодинамиканинг нолинчи қонуни ҳам дейилади. Термик мувозанатда бўлган системалар ўзаро иссиқлик алмашмайдилар ва системанинг умумлашган кучлари ўзаро тенг бўлади. Ушбу постулат бўйича ҳароратни иссиқлик алмашиниш жараёнлари учун умумлашган куч сифатида киритишимиз мумкин. Ниҳоят, ўрганилаётган системанинг барча хоссалари ташқи параметрлар, ҳарорат ва система таркибининг бир қийматли функциясидир.

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 хоссаларига асосланган математик аппаратни беради. Тўлиқ диф-ференциалларнинг кейинги муҳокамаларда кенг ишлатиладиган айрим хос-саларини кўриб чиқамиз. Қуйидаги

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

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

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

Юқоридагини $(\partial y/\partial z)_x$ га кўпайтурсак

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

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

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

ҳам ишлатилади, яъни (I. 8) даги интеграл жараён бораётган йўлга боғлиқ бўлмасдан, системанинг фақат бошланғич ва охири ҳолатлари билан белгиланади. Бунинг аксини ҳам кўрсатиш осон. Агар интегралнинг қиймати йўлга боғлиқ бўлмаса, у ҳолда интеграл остидаги катталиқ тўлиқ дифференциал бўлади. (I.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.

I. 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 миқдорларда ўтиши келиб чиқади. Термодинамиканинг биринчи қонунини қуйидагича таърифлаш ҳам мумкин: энергия сарф қилмасдан туриб, иш бажара оладиган машина ясаб бўлмайди. Техника ривожланишининг бошланғич даврида энергия сарфламасдан туриб, фойдали иш берадиган машинани яратиш 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 яратиш бўлмаслиги ҳақида тўхтаб ўтамиз.

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 охири ҳолатларигагина боғлиқдир. Система ички энергиясининг ўзгариши ΔU атроф муҳит билан иссиқлик Q ва иш W алмашилиш 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

$$U + W \quad (I.9)$$

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

ва фақат ташқи босимга қарши кенгайиш иши бажарилаётган хусусий ҳол учун $\delta Q = dU + pdV \quad (I.11)$

кўринишларда аналитик ифодалаш мумкин. (I.10) ва (I.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 ўтамиз. Ички энергиядан фарқли, иссиқлик ва иш ҳолат функциялари эмас, улар жараённинг йўлига боғлиқ, аммо уларнинг айирмаси жараённинг йўлига боғлиқ эмас эканлиги юқоридаги тенгламалардан келиб чиқади.

I. 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, Бертло ва бошқа тенгламалар. Вақт ўтиши билан массаси ва

таркиби доимий ва бир жинсли энг содда систе-манинг ҳолатини аниқлаш учун учта мустақил ўзгарувчидан иккитасини билиш кифоядир. Мураккаброқ системаларда мустақил ўзгарувчиларга кон-центрация, 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 $f(p, V, T) = 0$ (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 қўйидаги 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 қўйидагини 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 $0^\circ C$) 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 катталиклар қаттиқ жисм ва суюқликлар учун оддий ҳароратларда яқин, шу сабабли қисқартирилиши 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.

I. 6. Термодинамиканинг биринчи қонуни ва калорик коэффициентлар

Системанинг ҳолатини аниқлаш ва термодинамиканинг биринчи қонунини (I.9–I.11) тенгламалардагидан бошқачароқ кўринишда аналитик ифодалаш учун калорик коэффициентлардан фойдаланилади. Ички энергия ҳолат функцияси бўлиб, системанинг мустақил ўзгарувчиларининг (ҳолат параметрларининг) функциясидир. Энг содда системаларда:

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

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

(I.25) тенгламадан dU нинг қийматини $dU \equiv \delta Q - \delta W$ га қўйсак:

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

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

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

Мустақил ўзгарувчилар дифференциали олдидаги коэффициентларни l ва C_V лар билан белгиласак: $\delta Q = l dV + C_V dT$ (I.28)

(I.27) ва (I.28) лардан:

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

$(\partial Q/\partial V)_T$ 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 катталик (ўлчов бирлиги босимникидек) ташқи босим ва $(\partial U/\partial V)_T$ йиғиндидан ташкил топган. $(\partial U/\partial V)_T$ молекулаларнинг ўзаро тортилишини кўрсатади ва ички босим деб аталиши мумкин. У реал газлар учун кичик ва суюқлик, қаттиқ жисмлар учун жуда каттадир.

$$(I.29) \text{ ва } (I.25) \text{ тенгламалардан } dU = (l - p)dV + C_V dT \quad (I.30)$$

бу ерда: $(\partial U/\partial V)_T = l - p$ 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 юқорида кўрсатилгандек,

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

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

ларни оламиз, 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 сифими; 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 дейлади. Улар мустақил равишда физик маънога эга бўлган ҳолда термодинамик хулосалар 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) даги dV нинг қийматини (I.33) га қўйсақ,

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

ва

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

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 суяқ ва қаттиқ жисмларнинг C_v қийматларини ҳисоблаш учун фойдалидир. (I.37) тенгламадаги муносабатлар термодинамик

тадқиқотларда кенг қўлланилувчи коэффициентларни солиштириш усулида келтириб чиқарилган.

I. 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,

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

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,

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

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

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

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

(I.42) дан: $(\partial / \partial T)(l / T)_v = \partial (C_v / T)_T / \partial V$ ёки

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

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

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

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

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

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

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:

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

(I.46) тенгламани дифференциаллаймиз:

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

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

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

(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 $(\partial C_v/\partial V)_T = 0$ эканлиги, яъни идеал газнинг иссиқлик сиғими ҳажмдан боғлиқ эмаслиги келиб чиқади.

Мустақил ўзгарувчилар p ва T бўлганда,

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

ва $dS = hdp/T + C_p dT/T$ (I.53)

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

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

ҳосил бўлади.

Биринчи қонунга биноан $h = l + (\partial V / \partial p)_T$ 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 $(\partial p / \partial T)_V (\partial V / \partial p)_T = -(\partial V / \partial T)_p$

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

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.

I.8. Идеал газнинг турли жараёнлардаги кенгайиш иши, жараён иссиқлиги ва ички энергиянинг ўзгариши

Изобарик жараён учун:

$$W_p = p\Delta V = nR(T_2 - T_1) \quad (I.59)$$

$$Q_p = nC_p(T_2 - T_1) = \Delta H \quad (\text{I.60})$$

$$\Delta U = nC_v(T_2 - T_1) \quad (\text{I.61})$$

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

$$\delta Q_p = dU + pdV \quad (\text{I.62})$$

$$dU = C_v dT \quad (\text{I.63})$$

$$\delta Q_p = C_v dT + pdV \quad (\text{I.64})$$

Изотермик жараён учун:

$$W_T = nRT \ln(V_2/V_1) = nRT \ln(p_1/p_2) \quad (\text{I.65})$$

$$Q_T = W_T; \quad (\text{I.66})$$

$$\Delta U = 0 \quad (\text{I.67})$$

Адиабатик жараён учун:

$$W_S = -\Delta U \quad (\text{I.68})$$

$$\Delta U = nC_v(T_2 - T_1) \quad (\text{I.69})$$

$$Q_S = 0 \quad (\text{I.70})$$

$$W_S = nC_v(T_1 - T_2) \quad (\text{I.71})$$

Изохорик жараёнда кенгайиш иши бажарилмайди

$$W_V = 0 \quad (\text{I.72})$$

идеал газнинг ички энергияси фақат ҳароратнинг функциясидир. Жоуль қонуни бўйича $(\partial U/\partial V)_T = (\partial U/\partial p)_T = 0$; $U_T = const$ (I.73)

Ички энергиянинг ўзгариши изобарик ва изохорик жараёнларда бир хил бўлади:

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

Жараён иссиқлиги ички энергиянинг ўзгаришига тенг бўлади:

$$Q_v = \Delta U = nC_v(T_2 - T_1) \quad (I.75)$$

I.9. Пуассон тенгламалари

Идеал газнинг адиабата тенгламасини чиқариш учун $\delta Q = pdV + C_v dT$ дан $\delta Q = 0$ бўлганлиги сабабли, $-nC_v dT = pdV$ тенгламадан:

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

(I.76) га $p = RT/V$ қўйиб, T га бўлсак, $(RdV/V) + C_v dT/T = 0$ ва $R = C_p - C_v$ бўлгани учун

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

(I.77) ни C_p га бўлиб, $C_p/C_v = \gamma$ деб белгилаймиз:

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

(I.78) ни интегралласак,

$$\ln V^{\gamma-1} + \ln T = \text{const} \quad \text{ёки} \quad TV^{\gamma-1} = \text{const} \quad (I.79)$$

ҳосил бўлади.

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

тенгламасини чиқарамиз. (I.79) ни (I.80) га бўлсак, $pV^\gamma = \text{const}$ (I.81)

ни оламиз. (I.79), (I.80) ва (I.81) тенгламалар Пуассон тенгламалари дейилади.

I. 10. Иссиқлик сиғими ва унинг ҳароратга боғлиқлиги

Термокимёвий ва термодинамик ҳисобларда газсимон, қаттиқ ва суюқ жисмларнинг иссиқлик сиғимларидан фойдаланилади. Бир бирлик моддани $1K$ га иситиш учун зарур бўлган иссиқлик миқдори иссиқлик сиғими дейилади. Солиштирма ва моляр иссиқлик сиғимлари бор. Физик-кимёвий 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 сиғими C_V кескин камаяди. Жуда паст ҳароратларда кинетик назариянинг хулосалари мутлақо ишламай қолади. Ушбу натижаларни квант назарияси асосидагина тушунтириш мумкин. 1907 йилда Эйнштейн биринчи бор квант назариясини қаттиқ жисмларнинг иссиқлик сиғимларини 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).

Суюқликлар учун иссиқлик сиғими назарияси ҳозирги кунгача яратилмаган бўлиб, фақат айрим қонуниятлар мавжуд. Суюқликларнинг иссиқлик сиғими қаттиқ моддаларникидан юқорироқдир. Суюқликлар кичик ҳароратлар оралиғида мавжуд бўлганлиги сабабли, уларни иссиқлик

сиғимларининг ҳароратга боғлиқлигини ҳисобга олмаса ҳам бўлади (жуда ҳам аниқ бўлмаган ҳисобларда).

Чин ва ўртача иссиқлик сиғимлари мавжуд:

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

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

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

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 сиғими учун:

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

Агар ҳажм ва босимнинг ўзгармаслиги кўрсатилган бўлса, ҳарорат бўйича хусусий ҳосилани тўлиқ дифференциал билан алмаштириб бўлади ва n моль модда учун: $V = const$ да: $dQ_v = dU = nC_v dT$ (I.87)

$$p = const \text{ да: } dQ_p = dH = nC_p dT \quad (\text{I.88})$$

деб ёзиш мумкин. Ёки интеграл кўринишда:

$$Q_v = \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \quad Q_p = \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (\text{I.89})$$

Агар кўрилайётган ҳароратлар оралиғида иссиқлик сиғимини ўзгармас деб (тақрибан) ҳисобласак,

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

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 ($p = const$ да) хусусий ҳосила оламиз (1 моль модда учун):

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

келиб чиқади.

Юқоридаги $C_v = (\partial U / \partial T)_v$; $C_p = (\partial H / \partial T)_p$ тенгламалардан

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

ҳосил қиламиз ва (I. 91) қийматларни (I. 92) га қўйсак (I.93) чиқади:

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

Қаттиқ ва суюқ моддалар учун $C_p - C_v$ фарқ 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 (I.93) тенгламанинг ўнг тарафидаги 1- ва 2-ҳадлар орасидаги фарқ нолга тенг.

1 моль идеал газнинг ҳолат тенгламасини T бўйича дифференциалласак, (I.94) ни ҳосил қиламиз: $p(\partial V / \partial T)_p = R$ (I.94)

Ушбу (I.94) тенгламани (I.93) га қўйиб, идеал газ учун $C_p - C_v = R = 8,314 \text{ Ж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ ҳосил қиламиз.

Термодинамик ҳисобларда реакцияда қатнашаётган моддаларнинг иссиқлик сиғимини ва унинг ҳароратга боғлиқлигини билиш керак. Турли

ҳароратлар учун иссиқлик сиғими тажрибада аниқланади ёки назарий ҳисобланади.

Иссиқлик сиғимининг турли ҳароратлардаги тажрибавий қийматлари қуйидаги эмпирик даражали қаторлар билан ифодаланади (интерполяцион тенгламалар):

$$C_p = a + vT + c'T^2 \quad (I.95)$$

ёки

$$C_p = a + vT + c'T^2 + dT^3 \quad (I.96)$$

бу ерда a, v, c, c', d – эмпирик константалар.

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

Идеал газнинг ўзгармас ҳажмдаги моляр иссиқлик сиғимини 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 сиғими; $C_{айл.}$ – молекулаларнинг айланма ҳаракати билан боғлиқ иссиқлик сиғими; $C_{тебр.}$ – молекулалардаги атомларнинг тебранма ҳаракати билан боғлиқ иссиқлик сиғими; $C_{эл.ўтиши}$ – молекулалардаги электронларнинг ўтиши билан боғлиқ иссиқлик сиғими.

Электронларнинг юқориқроқ энергияли поғонага ўтиши нисбатан юқори ҳароратларда содир бўлади ($2000K$ дан катта). 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 сиғими $\frac{1}{2}R$ га тенг. Молекуляр кинетик назарияда эркинлик даражаси деб, молекуланинг мураккаб ҳаракатидаги алоҳида ажратиб қараш мумкин бўлган мустақил ҳаракат турларининг сони тушинилади. Газларнинг молекулалари 3 та илгариланма эркинлик даражасига (3 та перпендикуляр йўналишлардаги координата ўқлари) эга. Шунинг учун

газнинг моляр иссиқлик сиғими $\frac{2}{3}R$ га тенг (илгариланма ҳаракат учун).

Чизиқли бўлмаган кўп атомли молекулалар 3 та илгариланма эркинлик даражасидан ташқари, 3 та айланма эркинлик даражасига эга. Шунинг учун кўп атомли чизиқли бўлмаган молекулалардан иборат газнинг моляр иссиқлик сиғими $\frac{6}{2}R$ га тенг. 2 атомли ва 3 атомли чизиқли 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 чизиқли молекулалардан иборат айланма ҳаракат билан боғлиқ газнинг иссиқлик сиғими R га тенг.

Шундай қилиб, чизиқли бўлмаган молекулаларнинг моляр иссиқлик сиғими

$$C_V = 3R + C_{тебр.} \quad (I.98)$$

ва чизиқли молекулалар учун

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

Молекуладаги атомларнинг тебранма ҳаракати билан боғлиқ бўлган газнинг иссиқлик сиғими $C_{тебр.}$ квант механика қонунларига 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 сиғими Эйнштейн келтириб чиқарган тенглама ёрдамида ҳисобланади (ушбу мавзу квант механикада батафсил ёритилади).

I. 12. Энтальпия

Фақат кенгайиш иши бажариладиган жараёнлар учун термодинамика-нинг 1-қонунидан: $\delta Q = dU + pdV$ (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,

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

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

Ушбу функция энтальпия дейилади, уни кўпинча 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:

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

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

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

(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 ушбунни оламиз:

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

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 қийматини тутати.

I. 13. Гесс қонуни

Гесс қонуни термодинамика 1-қонунининг математик маҳсули бўлиб, термохимиянинг 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;

-ҳар 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

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

юқоридаги икки таъриф келиб чиқади.

Термохимиявий тадқиқотларда термодинамиканинг 1-қонунини турли физик-химиявий жараёнларнинг (кимёвий реакциялар, фазавий ўтишлар, кристалланиш жараёнлари, эриш, бўқиш, ҳўлланиш ва бошқа жарёнлар) 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.

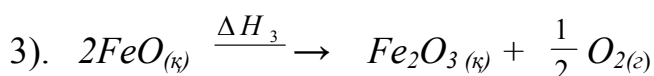
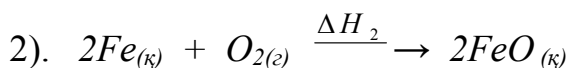
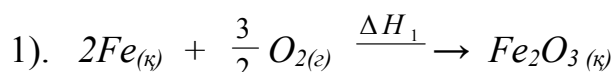
$$(I.103) \text{ тенгламадан } p = \text{const} \text{ да } \Delta H = \Delta U + p\Delta V \text{ ва } W = \Delta nRT \quad (I.110)$$

$$\text{тенгламадан:} \quad \Delta H = \Delta U + \Delta nRT \quad (I.111)$$

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

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

–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:

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

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:

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

I. 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 коэффиценти система умумий иссиқлик сифимининг ўзгаришига тенгдир. Кирхгофф тенгламасини келтириб чиқариш учун

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

деб қабул қиламиз, бу ерда U_2 ва U_1 – системанинг бошланғич ва охири ҳолатлари ички энергияси. (I.117) тенгламадан ҳарорат бўйича хусусий ҳосиласини олсак,

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

бўлади, бу ерда ΣC_V^{II} ва ΣC_V^{I} – реакция тенгламасидаги стехиометрик коэффицентларни ҳисобга олган ҳолда, реакция маҳсулотлари ва бошланғич моддаларнинг ўзгармас ҳажмдаги иссиқлик сифимларининг йиғиндилари; $\Delta C_V = \Sigma C_V^{\text{II}} - \Sigma C_V^{\text{I}}$ – 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 (I.117) ҳисобга олиб, (I.118)

$$\text{тенгламани интегралласак,} \quad \Delta U_T = \Delta U_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_V dT \quad (\text{I.119})$$

ҳосил бўлади, бу ерда ΔU_{298}^0 – ҳарорат 298К бўлганда система ички энергиясининг ўзгаришидир. Ўзгармас босимда борувчи жараёнлар учун худди юқоридагига ўхшаш: $Q_p = -\Delta H_p = -(H_2 - H_1) \quad (\text{I.120})$

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

Иссиқлик эффектнинг абсолют қиймати ўзгармас босимда энтальпиянинг ўзгаришига тенглигини (I.120) ҳисобга олиб, (I.121)

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

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 қийматларининг ҳароратга боғлиқлигини (I.95, I.96) билиш кифоядир.

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

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

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

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

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

Табиатда ўз-ўзидан боровчи жараёнларнинг йўналиши қонуниятларини термодинамиканинг иккинчи қонуни кўрсатиб беради. Термодинамиканинг биринчи қонуни 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 қонунига 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 юқорироқ босимдан камроққа ўтади, системада доимо концентрацияларнинг тенглашиши (диффузия) кузатилади ва етарли даражадаги катта системаларда¹ боровчи реал жараёнларда ҳеч қачон тескари жараён ўз-ўзидан бормади. Барча реал жараёнлар номувозанат (қайтмас)дир. Улар юқори, айрим ҳолларда катта тезликларда боради, бунда номувозанат ҳолатдаги система ўзгариб бориб, мувозанатга яқинлашади. Мувозанат ҳолатда жараён тўхтади. Ҳамма номувозанат жараёнлар мувозанатга эришиш йўналишида ўз-ўзича, яъни ташқи кучлар таъсирисиз боради. Тескари 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 боровчи, табиий ёки мусбат жараёнлар дейилади. Ташқи таъсирларсиз ўз-ўзидан бора олмайдиган жараёнлар, табиий бўлмаган ёки

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

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 жараённи тўғри томонгагина эмас, балки тескари 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).

Жараённинг қайтар ёки қайтмаслиги ушбу жараённи ўтказиш 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” кенгаяди. Ушбу жараён қайтмас, чунки тескари жараённи ўтказиш учун (газни сиқиш учун) иш талаб қилинади, ишни эса атроф муҳит 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 тескари жараёнга (газни сиқишга) аниқ етиши керак. Қайтар жараёнда бажарилаётган иш энг катта бўлади ва у максимал иш дейилади.

Шундай қилиб, қайтар жараённи тескари 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 яратиш 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 иккала 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: қаттиқ 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 айна ҳарорат, босим ва концентрацияларда қайси жараён ўз-ўзидан кета олишини, унинг қанча иш бажаришини, айна шароитда системанинг мувозанат ҳолати қандай эканлигини кўрсатади. Термодинамиканинг иккинчи қонунидан фойдаланиб, бирор жараённи 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 “тасодифий” 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 постулотларидан 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 жисмнинг ички энергиясини ишга айлантириб берувчи, даврий равишда ишлайдиган машинани қуриш мумкинмикан, деган ғоя эгаллаб олди (масалан, океаннинг сувидан энергияни (иссиқликни) олиб ишлайдиган двигателли пароход қуриш

фигри). Термодинамика биринчи қонуни, яъни энергетик баланс нуқтаи назаридан бундай двигателни қуриш мумкин. Бу ғоя 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 қуриш билан тенг аҳамиятли бўларди. Масалан, океанларнинг сувларини $0,01$ даражага совутиш ҳисобига Ер шаригаги саноат корхоналарини 1500 йил давомида таъминлайдиган энергияга эга бўлар эдик. Шунинг учун ҳам бундай машинани иккинчи тур абадий двигатель деб аташди ва уни қуришга 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 машинани, яъни иккинчи тур абадий двигателни қуриб 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 двигатель 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”. Тескари таъкидлаш нотўғри, чунки ишни тўлиқ равишда иссиқликка айлантириб бўлади. Бу хулоса иссиқлик энергиясининг ўзига хослигидан 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 юқорироқ 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 эҳтимоллиги билан боғлиқдир. Термодинамиканинг иккинчи

қонунини, юқорида таъкидланганидек, турли кўринишдаги энергияларнинг иссиқлик энергиясига секин-аста ўтиши кузатилувчи энергиянинг сочилиш қонуни, деб ҳам таърифлашимиз мумкин. Термодинамика иккинчи қонунининг ушбу таърифидан нотўғри хулосаларга келиш ҳам мумкин, масалан, термодинамиканинг иккинчи қонунини чексиз системаларга қўлаганда. Бутун оламини ёки бирор сайёрани чегараланган термодинамик система деб қабул қилиш ва унга термодинамиканинг иккинчи қонунини қўлаш нотўғри бўлади, чунки энергиянинг иссиқликка тўлиқ айланиши ва иссиқликнинг ўз-ўзидан ишга айлана олмагани сабабли, оламда ҳаракат тўхтайдди, ҳарорат ошиб кетиб иссиқлик ҳалокатига олиб келади, деган нотўғри фикрлар туғилади.

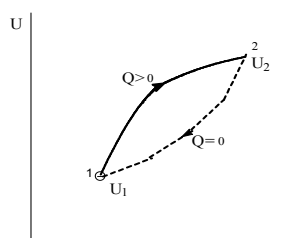
Термодинамика иккинчи қонунидан термодинамик системаларда янги ҳолат функциясининг мавжудлиги келиб чиқади. Термодинамик жараёнларнинг таҳлили уларни тўлиқ ифодалаш учун термодинамиканинг биринчи қонуни кифоя эмаслигини кўрсатди (биринчи қонунга кўра энергиянинг сақланиш қонунига бўйсинган жараёнларгина бориши мумкин). Аммо тажриба кўрситишича, 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 кўринади. 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 машиналарини тахлил қилмасдан ҳам чиқариш мумкин. Термодинамик системада янги ҳолат функцияси борлигини Каратеодори принципи (айрим ҳолатларга адиабатик етиша олмаслик) яхши тушунтиради. Қуйидаги жараённи кўриб чиқамиз.



Жараён йўли

I.1-расм. Каратеодори принципини келтириб чиқариш.

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,

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

Булардан айланма жараён учун: $Q = (W_1 + W_2)$ (I.127)

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

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 принциpidан 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. Тажриба 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 ўтамиз. Уни иссиқлик машиналарининг таҳлилидан холи равишда ҳам келтириб чиқариш мумкинлигини Каратеодори принципида кўрдик. Аммо Карно циклининг таҳлили бизга термодинамика 2-қонунининг аналитик ифодасини беради ва энтропия тушунчасининг туб маъносини англашга олиб келади.

Термодинамика 2-қонунининг ўрганилиши энг мураккаб бўлган қонунларга киритилишининг қатор сабаблари мавжуд. Улардан биринчиси шундан иборатки, термодинамиканинг 2-қонунини аввал очиш 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 юқорироқ 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 ўлароқ, энтропия алоҳида заррачаларнинг хоссаларини эмас, балки молекулаларнинг статистик тўплами хоссаларини намоён қилади. Алоҳида заррача энтропияга эга эмас. Мана шу сабабга кўра, S энтропия назарий физиканинг энг мураккаб параметрларидан бири ҳисобланади.

Энтропиянинг янги термодинамик параметр сифатидаги математик хоссалари унинг иссиқлик алмашилиш ҳодисаларида ҳолат координатаси ролини ўйнашидадир. Бу эса иссиқликни хоҳлаган турдаги умумлашган иш кўринишида ёзиш имкониятини беради ва бунинг натижасида иссиқлик ва ишнинг эквивалентлиги ҳақидаги фикрлар янада чуқурлашади. Иссиқлик ва иш нафақат бир-бирига ўта олади, балки системанинг интензив ва экстензив 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 қуйидагича:

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

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

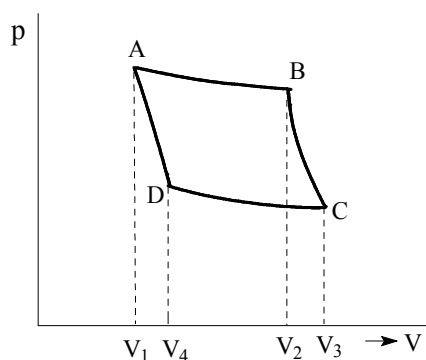
тадқиқот қилаётганда энтропияни очик кўринишда киритмаслик имкониятини беради. Механик ва иссиқлик эркинлик даражасига эга бўлган системалар учун \oint интеграл ифодасига цикл бўйича ишлайдиган иссиқлик машинаси мос

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 кўлланилаётган модданинг табиатидан қатъий назар ушбу натижани умумий кўринишда олиш мумкин эканлигини кўрсатиб берди. Аммо, олдинга ўтиб кетмасдан, авваламбор, Карнонинг 1824 йилдаги иссиқлик машинасининг фойдали иш коэффициенти ҳақидаги тадқиқотиغا ва ҳозир Карно цикли деб аталган махсус циклга 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. 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 қатнашяпти.

Бошланғич ҳолатда (A) газнинг ҳарорати T_1 ,

босими p_1 ва ҳажми V_1 бўлсин. Ҳарорати

I. 2-расм. Карно цикли.

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 кенгайтирамиз. 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 ўзгариши:

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

ва бажарилган иш:

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

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. Сиқишни газнинг ҳажми V_4 га

қадар камайгунча, яъни D нуктагача давом эттирамиз. Газ изотермик сиқилгани учун унинг ички энергияси ўзгармай қолади. Газни сиқиш учун сарф қилинган W_3 иш тўлиқ иссиқликка айланади ва совутгичга ютилади. Унинг миқдори:

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

бўлади. Расмда W_3 иш CDV_4V_3 юзага тенгдир. CD изотерма ушбу жараёнини ифодалайди. D нуктада 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:

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

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

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

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

W_2 билан W_4 катталиқ жиҳатдан тенг, аммо ишора жиҳатидан қарама-қарши эканлигини ҳисобга олсак,

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

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

келиб чиқади. BC ва DA адиабатик жараёнларга Пуассон формулаларини татбиқ қилсак, BC бўйича: $T_1V_2^{\gamma-1} = T_2V_3^{\gamma-1}$ (I.139)

$$DA \text{ бўйича: } T_1V_1^{\gamma-1} = T_2V_4^{\gamma-1} \quad (\text{I.140})$$

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 коэффициенти ($\Phi И К$) 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 йили идеал газлар учун олинган муносабатлар иссиқлик машиналарида қўлланган бошқа моддалар учун ҳам адолатли эканлигини ўзининг теоремасида таъкидлади: қайтар ишлайдиган иссиқлик машинасининг фойдали иш коэффициенти қўлланилаётган модданинг табиатига боғлиқ бўлмасдан, фақат иситгич ва совутгичнинг ҳароратларигагина боғлиқ.

Олинган натижаларнинг универсал хусусиятга эга эканлигини тасдиқлаш учун эса термодинамиканинг иккинчи қонунини таърифлаш 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 термодинамиканинг иккинчи қонунини қуйидагича таърифлади: қуйи ҳароратли жисмлардан ҳарорати юқорироқ жисмларга компенсацияланмаган иссиқликнинг ўтиши мумкин эмас. Ҳозирги кунда бошқа таърифлар ҳам кўп, лекин улардан энг соддаси Томсонга тегишли. У қуйидагича: ҳарорати энг кичик бўлган жисмни совутишга асосланиб, даврий равишда ишлайдиган иссиқлик машинасини қуриш мумкин эмас. Освальд уни янада қисқартирди: иккинчи тур абадий двигателнинг бўлиши мумкин эмас.

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

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

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

Агар фақат ташқи босимга қарши механик иш бажарилса,

$$\delta W_{\text{қайтар}} = pdV \quad (\text{I.146})$$

1 моль идеал газ учун (I.89) тенгламадан $dU = nC_V dT$ бўлгани учун (I.145) тенглама қуйидаги кўринишга келади: $\delta Q_{\text{қайтар}} = C_V dT + pdV$ (I.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 шарти бажарилар эди. Демак,

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

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 1 моль идеал газ учун

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

² Математикадан маълумки, агар $\delta Z = Mdx + Ndy$ ифодада $\delta Z = dZ$ бўлса, яъни δZ x ва y ўзгарувчилар 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.

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

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

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

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

эканлиги кўришиб турибди. Шундай қилиб, келтирилган иссиқлик $\delta Q_{\text{қайтар}}/T$ идеал газ учун ҳолат функцияси, яъни энтропиянинг тўлиқ

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

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

Энтропия экстенсив катталиқ бўлиб, системадаги модданинг миқдорига боғлиқ. Агар (I.152) тенгламани $\delta Q_{\text{қайтар}} = TdS$ кўринишида ёзсак, энтропиянинг экстенсивлик хоссаси янада яққолроқ бўлади. $\delta Q_{\text{қайтар}}$ энергия ўлчовига эга бўлганлиги сабабли, TdS ҳам энергия ўлчовига эга бўлади. Аммо ҳар қандай энергия интенсивлик ва экстенсивлик факторларининг кўпайтмасига тенг бўлади. Бу ерда T интенсивлик 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 $\delta Q_{\text{қайтар}} = 0$, 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

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

Агар жараён изотермик бўлса, (I. 154) тенгламадан

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

Айланма жараёнларда, ҳар қандай ҳолат функцияси каби, энтропиянинг ўзгариши ҳам нолга тенг:

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

(I.156) ва (I.152) тенгламалардан

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

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

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

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

кўринишдаги 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 тескари) қайтар бўлса, (I.160) тенглама нолга тенг бўлади, чунки қайтар жараённи тўғри ва тескари 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:

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

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

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

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

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

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

ёки

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

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

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

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):

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

Қайтмас жараёнларни тутувчи айланма жараёнлар учун

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

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

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

деб 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 қўйсак, термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонунларининг умумлашган ифодасини оламиз:

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

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:

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

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 камаядиган $dS < 0$ 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 тўхтайтиди ва энтропия максимал бўлади. Шундай қилиб, изоляцияланган 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:

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

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

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

нинг максимуми шарти кўринишида 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 оламыз.

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 1-қонуни (I.11) тенгламасига қўйсак, $TdS = dU + pdV$ ёки $dU = TdS - pdV$ (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 $dH = TdS + Vdp$ (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 қўйиб:

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

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

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

тенгламадан келтириб чиқариш мумкин. Агар $C_V = \text{const}$ бўлса (I.185)

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

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

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

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

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

эканлиги келиб чиқади.

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

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

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

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

тенгламаларни оламиз.

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 оламиз:

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

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

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

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:

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

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

(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 ($T=const$) учун, масалан, фазавий ўтиш учун $\Delta S = \frac{Q_{каймап}}{T}$ тенгламадан

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

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

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

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

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

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

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

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

$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S$ нинг қийматини (I.198) тенгламага қўйиб, ∂S ларни

қисқартириб 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) тенгламадан кўринишича, босим ортганда энтропия доимо камаяди, чунки $-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P < 0$.

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) тенгламалардан система қиздирилганда энтропиянинг доимо ортиши кўришиб турибди.

(I.206) тенгламаларни интеграллаб, изохор (ёки изобар) жараёнларда энтропиянинг ортишини чиқарамиз:

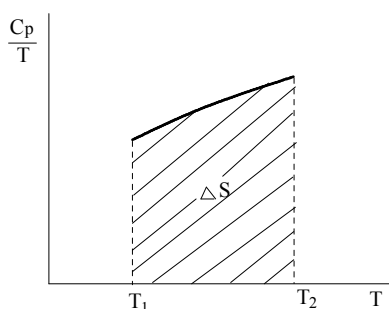
$$\Delta S = \int_{T_2}^{T_1} \frac{C_V}{T} dT \quad (V = \text{const}) \quad \text{ва} \quad \Delta S = \int_{T_2}^{T_1} \frac{C_P}{T} dT \quad (P = \text{const}) \quad (I.207)$$

Идеал газ учун C_V ва C_P ҳароратга боғлиқ эмас, унда

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

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

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



I. 3-расм. Система қиздирилганда ($p=const$) энтропиянинг ортишини ҳисоблаш усули.

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

I. 21. Жараённинг йўналиши ва мувозанат мезонлари. Термодинамик потенциаллар

Аввал таъкидлаганимиздек, изоляцияланган системаларда ўз-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 ёпиқ 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 Гельмгольц 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 Гельмгольц энергияларини ҳисоблаш мумкин, улар эса мувозанатнинг ва жараён йўналишининг мезонларидир. Кўп адабиётларда Гиббс энергияси G ва Гельмгольц 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 максимал фойдали иш жараёнда маълум ҳолат функциясининг камайишига 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 қонунларидан:

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

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

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.

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

бўлган жараёнлар ўз-ўзидан боради. Мувозанат шarti:

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

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

$V=const$ ва $T=const$ да (I.213) тенглама қуйидаги кўринишни олади:

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

бу ерда $F = U - TS \quad (I.222)$

ҳолат 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 тўлиқ 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 қонунларидан $dU = TdS - pdV$ бўлгани учун, ушбу қийматни (I.223) га қўйиб қисқартиришларни 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 $dF = 0$, $d^2F > 0$ бўлади.

$p = const$ ва $T = const$ да (I. 213) тенглама қуйидаги 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,

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

термодинамиканинг яна бир фундаментал тенгламасини келтириб чиқарамиз. (I.227) тенгламадан

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

деб белгиласак, изобар-изотермик потенциалнинг яна бир кўринишини

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

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

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

I. 22. Характеристик функциялар

Барча кўриб чиқилган термодинамик потенциаллар табиий шароитларда характеристик функциялар бўлади. Уларнинг бундай

номланишига сабаб, функциянинг ўзи ёки унинг табиий параметрлар бўйича ҳосилалари орқали модданинг барча термодинамик хоссаларини очиқ ифодалаш мумкинлигидир. Лекин характеристик функцияларни танлашда 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 Гельмгольц 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 хоссаларини очиқ 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 Гельмгольц энергиясининг ўзгармас ҳажмда ҳароратга ёки ўзгармас ҳароратда ҳажмга боғлиқ равишда камайиши энтропия ва босимлар орқали очик ифодаланади. (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 кўпчилиги Н.П.Суворов

томонидан жадвалга йиғилган, ундан хоҳлаган $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z$ кўринишдаги

ҳосилани ($Z=const$) топиш мумкин. Бунинг 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, касрнинг суратига ва ∂T ни $p=const$ билан кесишган катагини олиб, ундаги ифодани, яъни 1 ни, касрнинг 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

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

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

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

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

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

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

ИССИҚЛИГИ МАЪНОСИНИ АНГЛАТАДИ.

I - ж а д в а л.

Термодинамик функцияларнинг ҳосилаларини ҳисоблаш

Функция- нинг ўсиши	<i>z=const</i>			
	<i>p</i>	<i>T</i>	<i>V</i>	<i>S</i>
(∂p)	-	-1	$-\alpha V$	$-\frac{C_p}{T}$
(∂T)	1	-	$-\beta V$	$-\alpha V$
(∂V)	αV	βV	-	$C_v \beta \cdot \frac{V}{T}$
(∂S)	$\frac{C_p}{T}$	αV	$-C_v \beta \cdot \frac{V}{T}$	-
(∂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)	$-(S + \alpha V)$	$-\beta p V$	$\beta S V$	$(\alpha T S - C_v \beta p) \frac{V}{T}$
(∂G)	-S	-V	$(\beta S - \alpha V)V$	$(\alpha T S - C_p) \frac{V}{T}$

Термодинамик функцияларнинг ҳосилаларини ҳисоблаш

Функция -нинг ўсиши	$z=const$			
	U	H	F	G
(∂p)	$\alpha pV - C_p$	$-C_p$	$S + \alpha pV$	S
(∂T)	$(\beta p - \alpha T)V$	$(1 - \alpha T)V$	βpV	V
(∂V)	$C_v \beta V$	$(C_v \beta + \alpha V)V$	$-\beta S V$	$(\alpha V - \beta S)V$
(∂S)	$C_v \beta \cdot \frac{pV}{T}$	$C_p \cdot \frac{V}{T}$	$(C_v \beta p - \alpha TS) \cdot \frac{V}{T}$	$(C_p - \alpha TS) \cdot \frac{V}{T}$
(∂q)	$C_v \beta pV$	$C_p V$	$(C_v \beta p - \alpha TS)V$	$(C_p - \alpha TS)V$
(∂W)	$C_v \beta pV$	$(C_v \beta - \alpha V)pV$	$-\beta S pV$	$(\alpha V - \beta S)pV$
(∂U)	-	$(C_p - \alpha pV) \cdot V - C_v \beta pV$	$(\beta S p - \alpha TS + C_v \beta pV)$	$V(C_p - \alpha pV) - (\alpha TV - \beta pV)S$
(∂H)	$C_v \beta pV - (C_p - \alpha pV)V$	-	$(S + \alpha pV) \cdot (V - \alpha TV) + C_p \beta pV$	$(C_p + S - \alpha TS)V$
(∂F)	$(-C_v \beta p + \alpha TS - \beta S p)V$	$(S + \alpha pV) \cdot (\alpha TV - V) - C_p \beta pV$	-	$SV (\beta p - 1) - \alpha pV^2$
(∂G)	$V(\alpha pV - C_p) + (\alpha TV - \beta pV)S$	$(\alpha TS - C_p - S)V$	$Sv(1 - \beta p) + \alpha p v^2$	-

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 иккинчисига 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, $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)$ ҳосила 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. (I.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:

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

Кимёвий потенциал модда ташилиши ходисаларида умумлашган кучдир. Бундай ташиб ўтиш фазавий ўтишлар ва кимёвий реакцияларда содир бўлади. Шу муносабат билан (I.249) тенглама қуйидаги кўринишни олади:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} dS + \sum_1^i \mu_i dn_i \quad (\text{I.251})$$

(I.245)–(I.247) тенгламалардаги термодинамик функцияларнинг тўлиқ дифференциалларини хусусий ҳосилалар орқали ифодалаб, кимёвий потенциални (I.250) кўринишда белгиласак, энтальпия, Гельмгольц ва Гиббс энергияларининг тўлиқ дифференциаллари учун қуйидагиларни оламиз:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S, n_i} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p, n_i} dS + \sum_1^i \mu_i dn_i \quad (\text{I.252})$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, n_i} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, n_i} dT + \sum_1^i \mu_i dn_i \quad (\text{I.253})$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_i} dT + \sum_1^i \mu_i dn_i \quad (\text{I.254})$$

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

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

Компонентларнинг миқдори ўзгарувчан бўлган системалар учун бошқа термодинамик потенциаллар ҳам худди шундай кўринишни олади:

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

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

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

(I. 255)- (I. 258) тенгламалардан

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

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

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

(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:

$$\mu_i \equiv G_i \quad (\text{I.261})$$

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

$$(I.254) \text{ ва } (I.260) \text{ тенгламалардан: } dG_{p,T} = \left(\sum \mu_i dn_i \right)_{p,T} \quad (I.262)$$

Гиббс энергияси жараённинг ўз-ўзидан бориши ва мувозанатнинг меъзони

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

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

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

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

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

(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. Фақатгина (I.262) тенгламани, системанинг таркиби ўзгармас нисбатда деб, $T=const$ ва $p=const$ да интеграллаш мумкин:

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

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.

I. 24. Газларнинг кимёвий потенциали. Учувчанлик

Бир компонентли система учун Гиббс энергиясининг G моляр қиймати кимёвий потенциалдир (I.261). Шу сабабли, кимёвий потенциални ҳисоблаш 1 моль газнинг энтальпияси ва энтропиясини аниқлашга келиб тақалади. 1 моль идеал газ учун $pV=RT$ тенгламадан:

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

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

Идеал газнинг энергияси ҳажмдан, энтальпияси эса босимдан боғлиқ эмас:

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

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

C_V иссиқлик сифими ҳажмдан, C_p эса босимдан боғлиқ эмас:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right) = 0 \quad (\text{I.270})$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right) = 0 \quad (\text{I.271})$$

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{pV}{T} = R \quad (\text{I.272})$$

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

$$U = U_o + \int_0^T C_V dT = U_o + C_V T \quad (\text{I.273})$$

$$U = U_o + C_V T + RT = U_o + C_p T \quad (\text{I.274})$$

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

$$S(T, V) = S_o + C_V \ln T + R \ln V \quad (\text{I.276})$$

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

$$S(T, p) = S(T) + S(p); \quad S(T, V) = S(T) + S(V) \quad (\text{I.277})$$

Реал газлар учун умумий ҳолда бундай эмас.

Идеал газнинг кимёвий потенциали

$$\begin{aligned} \mu &= G = H - TS = (U_o + C_p T) - T(S_o + C_p \ln T - R \ln p) = \\ &= U_o + C_p T - TS_o - TC_p \ln T + RT \ln p \equiv \mu_o(T) + RT \ln p \end{aligned} \quad (I.278)$$

бу ерда: $\mu_o(T)$ – 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 фақатгина энтропия қисмидан боғлиқлигидадир:

$$\mu(p) = TS(p) \quad (I.279)$$

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

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

$\mu^o(T, p_o)$ катталиқнинг 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 $p_o = 1 \text{ атм}$ да (I. 280) тенглама билан мос келади. Босимнинг ўлчов бирлиги сифатида Паскалдан фойдаланилганлиги сабабли, (I. 280) тенглама бир вақтнинг ўзида 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,

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

$$dG = Vdp \quad (I.281)$$

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

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

бу ерда: V – 1 моль тоза модданинг ҳажми; C – интеграллаш доимийси, у модданинг табиатига боғлиқ эмас, аммо ҳароратга боғлиқ. $p = \text{const}$ да $\int Vdp = 0$ 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 оламиз:

$$d\mu = RT \ln p \quad (I.283)$$

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

бу ерда μ^* – интеграллаш доимийси. Жадвалларда барча стандарт термодинамик катталиқлар $T^0 = 298 \text{ K}$ ва $p^0 = 1 \text{ атм}$ да ҳисобланган. $p^0 = 1 \text{ атм}$ ни (I.283) га қўйсак $\mu^0 = \mu^*$, яъни ушбу ўлчов бирлигида μ^* стандарт кимёвий потенциалдир.

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

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

$$(I.284) \text{ дан } (I.285) \text{ ни айриб, } \mu - \mu^0 = RT \ln \frac{p}{p^0} \quad (I.286)$$

ни оламиз. Унда $\tilde{p} = \frac{p}{p^o}$ белгилашни киритсак, $\mu = \mu^o - RT \ln \tilde{p}$ (I.287)

ифодаси келиб чиқади, бу ерда: μ^o $p^o = 0,1013 \text{ МПа}$ бўлгандаги стандарт кимёвий потенциал, \tilde{p} – нисбий босим (ўлчов бирлиги йўқ). Агар босим атмосфераларда ифодаланса, унда $p^o = 1 \text{ атм}$ ва $\tilde{p} = p$ (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 $\mu_2 - \mu_1 = \Delta\mu = RT \ln \frac{p_2}{p_1} = RT \ln \frac{\tilde{p}_2}{\tilde{p}_1}$ (I. 288)

бу ерда: $\tilde{p} = p_i/p_i^o$ – i -газнинг нисбий парциал босими. $p_i^o = 0,1013 \text{ МПа}$ 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 гази учун 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 гази учун

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

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

Ван-дер-Ваальс газининг энергияси ҳажмга боғлиқ:

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

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

Реал газнинг C_v иссиқлик сифими ҳажмга боғлиқ эмас, аммо C_p

босимга боғлиқ:

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

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

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

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

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

энтропияси учун $S(V,S) = S_o + C_v \ln T + R \ln(V-b)$ (I.296)

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

$$F = U_o - TS_o + C_v T + TC_v \ln T - \frac{2a}{V} - RT \ln(V-b) = f_o(T) - RT \ln(V-b) e^{-2a/VRT} \quad (I.297)$$

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 мураккаблашади 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,

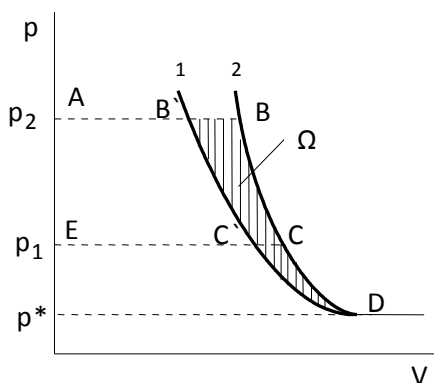
$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T,p} = \bar{V} \quad (I.298)$$

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

моляр ҳажм,

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

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



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

потенциалини ҳисоблашда қўлланилган ифодалардан фойдаланилади, фақат бунда босим ўрнига f учувчанлик киритилади.

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

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

$$\gamma = \frac{f}{p}; \quad \lim_{p \rightarrow 0} f/p = 1 \quad (\text{I.301})$$

Фугитивлик коэффициенти ўлчов бирлиги бўлмаган катталикдир. “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 тутаяди. 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 потеницал) орасида янги оралиқ f функция киритилади.

(I.300) айнийликдан изотермик жараён учун

$$\Delta G \equiv G_2 - G_1 = RT \ln \frac{f_2}{f_1} \quad \text{ёки} \quad \Delta \mu \equiv \mu_2 - \mu_1 = RT \ln \frac{f_2}{f_1} \quad (\text{I.302})$$

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 ташқи кўринишини сақлаб қолади, фақат уларда босимлар ўрнига учувчанликлар киради. (I.302) тенглама ва (I.301) шарт газнинг учувчанлигини ҳисоблашга асос бўлиб хизмат қилади.

(I.300) тенгламани $T = \text{const}$ да босим бўйича дифференциалласак:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial p} \right)_T \quad (\text{I.303})$$

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

$$d \ln f = \frac{V}{RT} dp \quad (\text{I.304})$$

(I.304) ни 1- ва 2- ҳолатлар чегараларида интегралласак,

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = \frac{1}{RT} \int_{p_1}^{p_2} V dp \quad (\text{I.305})$$

Юқорида айтганимиздек, (I.305) тенглама ёрдамида учувчанликни 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, (I.305) тенглама интегралини 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 ораликда 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? (мольлар сони бир хил; ҳарорат бир хил катталикка камайган). Жавобни изоҳланг. Агар

бир хил моллар сондаги моддаларни $296K$ дан $300K$ гача ўзгармас босимда қиздирсак, газсимон моддалар – метан ёки ацетиленлардан қайси бирининг энтальпияси кўпроқ ошади?

11. Изоляцияланган системада водороднинг ёниш реакцияси натижасида сууқ 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 жараённинг функцияси. Гесс қонуни эса кимёвий реакциянинг иссиқлик эффекти жараённинг йўлига боғлиқ эмас, дейди. Ушбу қарама-қаршиликни 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 тушунаси?

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 тушунаси?

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 қонунлари. Гесс қонунидан қандай хулосалар келиб чиқади ?

27. Каратеодори принципи нимадан иборат ?

28. Карно циклини тушунтиринг. Фойдали иш коэффициентини.

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 борувчи 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 борувчи жараённинг тўлиқлигига (ўзгармас T ва p да) нима ёрдам беради?

42. Тўғри тузилган кристаллнинг энтропияси ҳарорат абсолют нолга 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 буғланса ва ҳосил бўлган буғ 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 буғга 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-Гельмгольц 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 шкалалари. Термометрлар.

71. Термодинамика биринчи қонунининг камчиликлари нимадан иборат?

72. Гиббс энергияси. Гельмгольц энергияси.

73. Термодинамик системалар ва уларнинг хиллари.

74. Ички энергия билан иссиқлик сиғими орасида қандай боғлиқлик бор?

75. Реакция иссиқлик эффеқтининг ички энергия ёки энтальпия билан боғлиқлиги.

76. Идеал газ ҳолат тенгламасининг дифференциал кўриниши қандай?

Моддаларнинг стандарт ҳосил бўлиш иссиқлиги тушунчасини ёритинг.

II. БОБ. ЧИЗИҚЛИ НОМУВОЗАНАТ ЖАРАЁНЛАР ТЕРМОДИНАМИКАСИ

II.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 табиатда 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 тўсиқ жойлаштирилган бўлса, у ҳолда тўсиқ орқали иссиқроқ резервуардан камроқ қиздирилган резервуарга стационар қайтмас равишда иссиқлик ўтиш жараёни кузатилади, бунда резервуарларнинг ҳароратларини доимий деб ҳисоблаймиз. Тўсиқда ҳароратнинг вақт ўтиши билан ўзгармайдиган маълум градиенти ҳосил бўлади ва тўсиқнинг 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 узоқ бўлгани занжирли (кўчкисимон) жараёнлар бўлиб, улар автокаталитик равишда, яъни ўз-ўзидан тезланиш билан борувчи ва айрим ҳолларда портлашга олиб келувчи жараёнлардир.

Бундай жараёнларга замонавий номувозанат жараёнларнинг термодинамикасини қўллаб бўлмайди.

II.2. Компенсацияланмаган иссиқлик тушунчаси

Номувозанат жараёнларнинг термодинамикасини Клаузиусдан бошлаб (1850) ҳисобласа бўлади, чунки у ушбу соҳадаги энг асосий тушунча – компенсацияланмаган иссиқлик тушунчасини фанга киритган:

$$dS - \frac{\delta Q}{T} \equiv \frac{\delta Q'}{T} \quad (\text{IV.1})$$

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.

(II.1) тенглама асосида иккинчи қонунни янада умумийроқ кўринишда ёзишимиз мумкин:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta Q'}{T} \quad (\text{II.2})$$

Мувозанат жараёнлар учун $dS = \delta Q/T$ бўлгани учун $\delta Q' = 0$, номувозанат жараёнлар учун эса, $\delta Q' > 0$ (II.3)

яъни $\delta Q'$ доимо мусбат ва системанинг ичида номувозанат жараёнлар натижасида пайдо бўлади ва системани қайтмас ўзгаришларга олиб келади.

Энтропиянинг тўлиқ ўзгаришини $dS = d_e S + d_i S$ (II.4) кўринишда ёзсак, компенсацияланмаган иссиқликнинг физик маъноси тушунарли бўлади. (II.4) да $d_e S$ – ташқаридан иссиқликнинг ютилиши билан боғлиқ бўлган энтропиянинг ташқи (*external*) ўзгариши; $d_i S$ –

система ичида номувозанат жараёнлар натижасида келиб чиқадиган энтропиянинг ички (*internal*) ўзгариши. (II.2) ва (II.4) ларни солиштирсак,

$$d_e S = \frac{\delta Q}{T} \quad (II.5) \quad d_i S = \frac{\delta Q'}{T}$$

(II.6)

кўринишда ёзишимиз мумкин. (II.6) муносабат компенсацияланмаган иссиқликни системада номувозанат жараёнлар бориши натижасида энтропиянинг ҳосил бўлиши билан боғлайди.

(II.3)–(II.6) муносабатлар ҳар қандай номувозанат жараёнлар системанинг молекуляр ҳолати тартибсизлигининг ортишини, уни янада хаотик ҳолатга олиб келишини кўрсатади. Миқдоран бу система ҳолатининг термодинамик эҳтимоллиги ортишида, демак, системанинг энтропияси ортишида ифодаланади.

$$\text{Шундай қилиб, компенсацияланмаган иссиқлик } \delta Q' = T d_i S \quad (II.7)$$

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

$$\text{бўлса, у ҳолда энтропиянинг ҳосил бўлиш тезлиги } \sigma = \frac{d_i S}{dt} \geq 0 \quad (II.8)$$

Номувозанат термодинамиканинг вазифаси худди шу σ нинг қийматини ҳисоблаб топишдан иборатдир.

Изоляцияланган системалар учун (U ва $V = \text{const}$) энтропиянинг тўлиқ ўзгариши

$$dS_{U,V} = d_i S \geq 0 \quad (II.9)$$

ички ўзгаришга тенглигини таъкидламоқ лозимдир.

II.3. Оқим ва умумлашган кучлар. Энтропиянинг ҳосил бўлиш тезлиги

Қайтмас жараёнларнинг термодинамикаси, юқорида таъкидлаганимиз-дек, 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 мувозанат ҳолатини излаб топиш $dS=0$ бўлган ҳолатни топишдан иборатдир. Аммо классик термодинамика қачон мувозанат ҳолат қарор топади, система қандай тезлик билан мувозанат ҳолатга қайтаяпти, деган саволларга ҳеч қандай жавоб бера олмайди.

Қайтмас жараёнларнинг термодинамикаси томонидан киритилган янгилик термодинамик системанинг ҳаракат тенгламаларидадир. 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.

Фақат битта хоссанинг градиенти таъсирида борувчи оддий стационар жараёнларда оқимнинг миқдори унга мос умумлашган кучга тўғри пропорционалдир:

$$I_i = L_{ii} X_i \quad (\text{II.10})$$

Оқимни ҳаракатлантирувчи кучлар интенсивлик факторлари (T, P, μ) бўлиб $I_i = L_{ii}(-grad T)$ ёки $I_i = L_{ii}(-grad \mu)$ (II 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 қўллаб бўлмайди. Агар оқим доимий тезликка эга бўлса, бундай системанинг ҳолати стационар бўлади ва номувозанат жараёнларнинг термодинамикаси уларни ифодалай олади. Номувозанат чизиқли жараёнлар термодинамикаси классик термодинамика билан чизиқли 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 (II. 10) тенглама ўрнига қуйидаги тенгламаларни ёзишимиз мумкин:

$$I_i = L_{ii}X_i + L_{ik}X_k \quad (\text{II.12}) \quad I_k = L_{ki}X_i + L_{kk}X_k \quad (\text{II.13})$$

(II.12) ва (II.13) тенгламаларга термодиффузия, Дюфур эффекти, диффузион потенциалнинг ёки концентрацион қутбланишнинг ҳосил бўлиши мисол бўлади. (II.12) ва (II.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

$$\text{вақт бирлигида ортиши} \quad \frac{dS}{dt} = \sum I_i X_i \quad (\text{II.14})$$

тенглама билан ифодаланади. Агар (II.14) тенгламага риоя қилинса, (II.12) ва (II.13) тенгламаларнинг L феноменологик коэффицентлари жуда ҳам муҳим муносабатни қаноатлантиради. Бу муносабат Онзагернинг ўзаролик муносабатидир (1931) ёки кинетик коэффицентларнинг симметриклик принципи, деб аталади:

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (\text{II.15})$$

(II.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.

II.4. Номувозанат жараёнлар термодинамикасининг постулатлари

Агар системани мувозанатдан чиқариб, ўз ҳолига қўйилса, у мувозанат ҳолатига келади. Ушбу жараён релаксация ва унга кетган вақт релаксация вақти дейилади. Система қанчалик катта бўлса, релаксация вақти шунчалик узоқ бўлади. Аммо системанинг шундай макроскопик алоҳида қисмлари бўладик, 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 1-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 чизиқли муносабат борлигини кўрсатади. Онзагернинг ўзаролик муносабати чизиқли соҳада номувозанат жараёнлардаги боғланишларни ўрганишнинг асосини ташкил қилади.

II.5. Онзагернинг ўзаролик муносабати

$$\text{Энтропиянинг ҳосил бўлиш тезли} \quad \sigma \equiv \frac{dS^i}{dt} \quad (\text{II.16})$$

$$\text{у доимо мусбат} \quad \sigma_s \geq 0 \quad (\text{IV.17})$$

Энергиянинг минимал диссипациясининг маъносини аниқлаш учун Онзагер иккита функция киритди:

$$\text{–диссипатив потенциал} \quad \varphi(X, X) = \frac{1}{2} \sum L_{ik} X_i X_k \geq 0 \quad (\text{II.18})$$

$$\text{–оқим функцияси} \quad \Phi(J, J) = \frac{1}{2} \sum L_{ik} J_i J_k \geq 0 \quad (\text{II.19})$$

φ, Φ ва σ лар оқим ва умумлашган кучларнинг функцияси

$$\sigma(J, X) = \sum_{i=1}^n J_i X_i \geq 0 \quad (\text{II.20})$$

ва қайтмасликнинг локал ўлчови ҳисобланади.

Онзагер вариацион усулда экстремумларнинг шартини аниқлади ва оқим I кучга X_k тўғри пропорционаллигини айтди:

$$I = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k \quad (\text{II.21})$$

$$\text{Экстремумлик шарти:} \quad \delta(\sigma - \varphi)_i = 0 \quad (\text{II.22})$$

Онзагер назарияси номувозанат жараёнлар термодинамикасининг назарий асосидир (Пригожин назарияси хусусий ҳол):

- ҳаракат термодинамик тенгламаларининг чизиқли бўлиши;
- i -хосса оқимининг системага таъсир қилаётган барча кучларга боғлиқлиги;
- ўзаролик муносабати.

Ушбу муносабатларни олишда молекуляр хоссалар – микроскопик қайтарлик хоссаси асосий манба бўлган: мувозанат ҳолатда тўғри ва тескари жараёнларнинг тезликлари хоҳлаган йўлда тенгдир.

$$\text{Мураккаб жараёнлар учун Онзагер } L_{ik} = L_{ki} \quad (\text{II.23})$$

эканлигини кўрсатди. Ушбу тенглама Онзагернинг машҳур ўзаролик муносабатидир.

Ташиш ҳодисаларининг назариясида мураккаб ҳодисаларни – ташиш-нинг чорраҳавий ҳодисаларини (термоэлектрик ҳодисалар; термодиффузия, диффузион термоэффект) ифодалашда янги натижаларга эришилган. Умумий ҳолда чорраҳавий ташиш ҳодисаларининг тезлиги қуйидаги кўринишдаги чизиқли кинетик тенгламалар билан ифодаланади:

$$I_k = \sum L_{ik} \text{grad} P_k \quad (\text{II.24})$$

бу ерда: $-\text{grad} P_k \equiv X_k$, 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_k кучлар векторлардир;

–анизотроп системаларда диффузия ва иссиқлик ўтказиш коэффициентлари 2-рангдаги тензорлардир;

–гомоген системалардаги кимёвий реакциялар тезликлари скаляр катталиклардир.

Шу сабабли, (II.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 чизиқли кинетик қонунларнинг бажарилиши;
- Онзагернинг ўзаролик муносабатини ишлатиш мумкинлиги.

Қайтмас жараёнларнинг термодинамик анализиде Пригожин теоремаси муҳимдир, у номувозанат системанинг стационар ҳолати билан ностационар ҳолати орасидаги фарқни кўрсатади: агар система юқоридаги тўртта талабга жавоб берса, барча L_{ik} 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 $dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta Q'}{T}$

тенгламаларидан
$$\delta Q = dU + pdv = TdS - \delta Q' \quad (II.25)$$

(II.25) тенгламадан ички энергия
$$dU = TdS - pdV - \delta Q' \quad (II.26)$$

ва V ва $S = const$ да
$$dU_{S,V} = -\delta Q' \leq 0 \quad (II.27)$$

яъни компенсацияланмаган иссиқлик ички энергиянинг камайишига тенг. (II.27) тенглама классик термодинамикада жараённинг ўз-ўзидан боришининг ҳамда унинг номувозанатлигининг ўлчови ҳамдир.

Энтальпиянинг $H = U + pV$ кўринишини дифференциаллаб, dU ўрнига унинг (II.26) даги қийматини қўйсак

$$dH = TdS + Vdp - \delta Q' \quad (II.28)$$

$$dH_{S,P} = -\delta Q' \leq 0 \quad (II.29),$$

яъни компенсацияланмаган иссиқлик S ва $p=const$ да энтальпиянинг камайишига тенг.

Гиббс ва Гельмгольц энергиялари учун

$$dG_{T,P} = -\delta Q^I \leq 0 \quad (\text{П.30})$$

$$dF_{T,V} = -\delta Q^I \leq 0 \quad (\text{П.31})$$

(П.30) ва (П.31) тенгламалар кимёвий реакцияда компонентларнинг мойиллигини баҳолашга имкон беради:

$$-W_{max} \leq \Delta G; \quad -W_{max} \leq \Delta F; \quad (\text{П.32})$$

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:

$$\delta Q^I = Ad \xi \geq 0 \quad (\text{П.33})$$

бу ерда: $d\xi = dn_i / \nu_i$ га тенг; ξ – кимёвий ўзгарувчи бўлиб, унинг ўзгариши $d\xi$ реакциянинг «тўлик» боришини кўрсатади; dn_i – реакция давомида модда моллар сонининг ўзгариши; ν_i – стехиометрик коэффициент. Агар $\Delta\xi = 1$ бўлса, “реакция битта югуриш қилди” дейилади. (П.33) муносабат Де Донде тенгсизлиги дейилади. Ушбу муносабат кимёвий мойилликнинг классик таърифидан унчалик фарқ қилмайди. Масалан, $dG_{T,P} = -\delta Q^I \leq 0$ ва

$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T} = \mu_i$ лардан:

$$A = W = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = -\sum \nu_i \mu_i \quad (\text{П.34})$$

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.

II. 8. Очиқ системалар учун термодинамиканинг биринчи қонуни

Ташқи муҳит билан энергия ва модда алмашилиши мумкин бўлган очиқ системаларни кўриб чиқамиз.

Термодинамиканинг биринчи қонуни ёпиқ система учун $dU = \delta Q - pdV$ бўлса, очиқ системалар учун $dU = d\Phi - pdV$ (II.35) бўлади. $d\Phi$ – энергия оқими (энтальпия оқими). Очиқ система учун pdV реал ишга мос келмаслиги мумкин, чунки системанинг ҳажми конвекция ҳисобига ҳам ўзгариши мумкин.

Энтальпиянинг тўлиқ ўзгариши учун (II.35) ни ўрнига

$$dH = d\Phi + Vdp \quad (II.36)$$

деб ёзишимиз мумкин. $H=f(T, p, n_i)$ деб, dH нинг тўлиқ дифференциалини ёзамиз ва термодинамиканинг биринчи қонуни қуйидаги кўринишни олади:

$$d\Phi = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,n_i} - V\right] dP - \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} dn_i \quad (II.37)$$

(II.37) тенгламанинг ўнг тарафидаги охириги хад система энтальпиясининг моддалар миқдорининг ўзгариши билан боғлиқлигини кўрсатади. i -модда

учун парциал моляр энтальпия $\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} \equiv h_i$ (II.38)

белгисини киритамиз ва dn_i ни 2 қисмга бўламиз: $d_{int}n_i$ ва $d_{en}n_i$. Энергиянинг тўлиқ оқими $d\Phi$ ни термо оқим ва конвекцион-диффузион (к.д.) оқимга бўламиз:

$$d\Phi_{термо} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,n_i} - V\right] dP + \sum_i h_i d_{int}n_i \quad (II.39)$$

ва
$$d\Phi_{\kappa.\partial.} = \sum_i h_i d_e n_i \quad (\text{II.40})$$

(II.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 тушунасиз?
3. Номувозанат жараёнлар термодинамикаси қандай постулатларга асосланган?
4. Энтропиянинг ҳосил бўлиш тезлиги тушунчасининг маъноси қандай?
5. Оқим деганда нимани тушунасиз?
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. Очик 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 ходисалар ва мураккаб жараёнлар учун Онзагернинг ўзаролик муносабати.

22. Кимёвий мойиллик билан компенсацияланмаган иссиқлик орасида қандай боғлиқлик бор?

III. ЎЗ-ЎЗИДАН БОРАДИГАН ЖАРАЁНЛАР

XX асрнинг ўрталарига келиб, ҳақиқатдан ҳам ўз-ўзидан содир бўладиган жараёнлар нафақат биологик жараёнларга хос бўлиши, бу каби жараёнлар бирмунча соддароқ кўринишда бўлсада, «жонли бўлмаган» кимёвий реакцияларда ёки физикавий жараёнларда ҳам содир бўлиши мумкин эканлиги эътироф қилинди. Олимларнинг турли соҳаларда кузатилган жараёнларга асосланиб жисмларда маълум шароитларда, фаннинг маълум қонуният ва постулотларига боғлиқ бўлмаган ҳолда мувозанат ҳолатидан йироқ бўлган шароитларда ўз ўзини бошқариш қобилияти пайдо бўлиши аниқланди. Ўз-ўзини бошқариш деганда турли заррачаларнинг (атом ва молекулалар ҳам) биргаликдаги ҳаракатда иштирок этишлари, натижада маълум вақт оралиғида диссипатив тузилма деб аталувчи қандайдир ҳодиса ёки жараённинг содир бўлиши тушинилади. Бундай тузилма система мувозанат ҳолатидан йироқда бўлган ҳолдагина содир бўлади. Бутун жараён мувозанат ҳолатига яқинлашган сари материянинг ўз-ўзини бошқариш қобилияти сусайиб боради ва ниҳоятда бутунлай йўқолади, яъни барча турдаги заррачаларнинг кооператив ҳаракатланиш қобилиятлари йўқолиб, диссипатив тузилма парчаланиб кетади. Диссипатив тузилмаларни ҳосил бўлишида мувозанат ҳолатидан узоқда бўлган турғун бўлмаган стационар ҳолатларнинг мавжуд бўлиши асосий факторлардан бири ҳисобланади. Бундай стационар ҳолатларни узоқ вақт мавжуд бўлиши учун реакция очик системаларда олиб борилади.

Термодинамика қонунлари нуктаи назаридан диссипатив тузилмаларни ҳосил бўлиши натижасида энтропиянинг ошиши термодинамиканинг иккинчи қонунига зид келмайди. Агарда биз бирор жонли организмни ривожланиши ёки жонли бўлмаган системада диссипатив тузилмаларни ҳосил бўлишини олсак, бир-бирига яқин жойлашган заррачаларнинг ўзаро боғланиши натижасида энтропияни камайиши кузатилади. Лекин биз ўрганаётган система ажратилган система эканлигини ҳисобга олсак системанинг умумий энтропияси ошади.

Жараён содир бўлаётган системада диссипатив тузилмаларни ҳосил бўлиши учун, яъни жараён ўз-ўзидан содир бўлиши учун қуйидаги шартлар бўлиши керак:

1) жараён чизиксиз бўлиши керак, яъни жараённи содир бўлиши учун таъсир этаётган куч жараён натижасига непропорционал бўлиши;

2) жараён номувозанат ҳолатида бўлиши керак, яъни ностационар ҳолат мувозанат ҳолатидан йироқда бўлиши керак;

3) қайтар боғлиқлик, яъни жараёнда автокаталитик босқич бўлиши;

4) стационар ҳолат турғун бўлмаслиги;

5) системада стохастик жараёнлар, яъни тасодифий жараёнлар содир бўлиши керак.

Ўз ўзини бошқариш жараёнини соддароқ кўринишда тушиниш учун Бенар муаммосини кўриб чиқамиз. Агарда юзаси каттароқ бўлган идиш ичидаги суюқликнинг горизонтал юза қаватига эътибор берган ҳолда идиш остидан аста иситсак, суюқликнинг остки қисми ҳарорати юқори қисми ҳароратидан юқорироқ бўлади, натижада, айна ҳарорат фарқига боғлиқ равишда суюқликдаги ҳаракат тури турлича бўлади. Ҳароратлар фарқи нисбатан кичик бўлганда ноконвектив иссиқлик ўтказувчанлик тартиби содир бўлади, суюқликда макроскопик оқим содир бўлмайди, ҳарорат эса вертикал йўналиш бўйича чизиқсимон равишда камайиб боради. Ҳарорат фарқи маълум даражада каттароқ бўлганда суюқликда маълум шаклга эга бўлган тузилмаларнинг конвекцияси содир бўлади ва бу ҳаракат нисбатан тартибли ҳолатда содир бўлади. Ўрганилаётган суюқликнинг турига боғлиқ равишда ҳосил бўлаётган шаклларнинг кўриниши ғалтаксимон ёки юқоридан қараганда асалари уясини эслатади. Ҳарорат юқорироқ бўлганда оқим турбулент оқимга ўтади.

Жараёнларни ўз ўзини бошқаришига физика фани соҳасидан яна бир мисол сифатида лазер нурунинг ҳосил бўлишини келтиришимиз мумкин. Лазер нурунинг ҳосил бўлиш механизми бирмунча мурракаб бўлганлиги сабабли биз уни соддароқ кўринишда тушунтирамиз. Агарда атом ёки молекулалардан иборат бирор системага ташқаридан озроқ миқдорда энергия юборилса, масалан нур кўринишда, системада қандайдир аҳамиятли бўлмаган ўзгаришлар содир бўлиши мумкин, лекин берилаётган системада номувозанат ҳолат содир бўлиб, маълум шароитда нур тўлқинлари когерентлашади, яъни вақт бирлигида бир бирига мувофиқ (бир бирини тўлдирувчан) ҳолатга ўтади, натижада нур тўлқинларининг ўз-ўзини бошқариш ҳодисаси содир бўлади.

Ўз-ўзини бошқариш концепциясини биологик жараёнлар мисолида жуда содда кўринишда тушунтиришимиз мумкин. Бунга мисол қилиб табиатда жониворларнинг сон жиҳатидан ўзгаришини мисол қилиб келтиришимиз мумкин. Масалан, атрофи сув билан ўралган бирор оролда яшаётган йиртқич – бўри ва ўтхўр – қуённи кўпайиш жараёнини

олишимиз мумкин. Агарда шу оролда қуёнларнинг сони қанчалик кўп бўлса бўрилар учун озуқа манбаи етарлича бўлади ва уларни айна шароитда кўпайиш имконияти юқори бўлади. Бўрилар сон жиҳатдан ошиб бориши билан уларга емак бўлаётган қуёнларнинг сони камайиб боради, натижада бўрилар учун емакнинг камайиши уларнинг сонини камайишига олиб келади ва қуёнларнинг сони яна кўпая бошлайди. Яна бир мисол сифатида йиртқич-балиқ (чўртан балиқ) ва емак-балиқ (товон балиқ) системасини олишимиз мумкин. Агарда йиртқич балиқнинг сони кам бўлса, емак балиқнинг сони кўпая бошлайди, натижада йиртқич балиқ учун озуқа захираси кўпая бошлайди ва улар сон жиҳатидан кўпайиб яна емак балиқларнинг сонини маълум вақт оралиғида камайишига олиб келади. Иккала мисолимиздаги жонзотларнинг сонини бир-бирига боғлиқ равишда ўзгаришининг миқдорий ифодаси Лотки-Вольтеррининг икки чизиксиз дифференциал тенгламасидан иборат моделида келтирилган.

Турли эволюцион жараёнлар натижасида содир бўладиган биологик жараёнлардан фарқли равишда содир бўладиган ўз-ўзини бошқарувчи кимёвий реакцияларнинг бориши ҳақида мукамалроқ тўхталиб ўтамиз. Бунда, асосан, кимёвий реакциялар давомида содир бўладиган фазавий, вақт бирлиги ичидаги фазовий ўзгаришлар ва тузилмаларнинг содир бўлиши ҳақидаги амалий маълумотлар билан таништириб чиқамиз. Шунини таъкидлаб ўтиш лозимки, биз бу реакцияларнинг содир бўлишидаги алоҳида ҳолатларга эътибор берган ҳолда айна реакцияларнинг содир бўлиш механизмлари устида деярлик тўхталиб ўтirmаймиз.

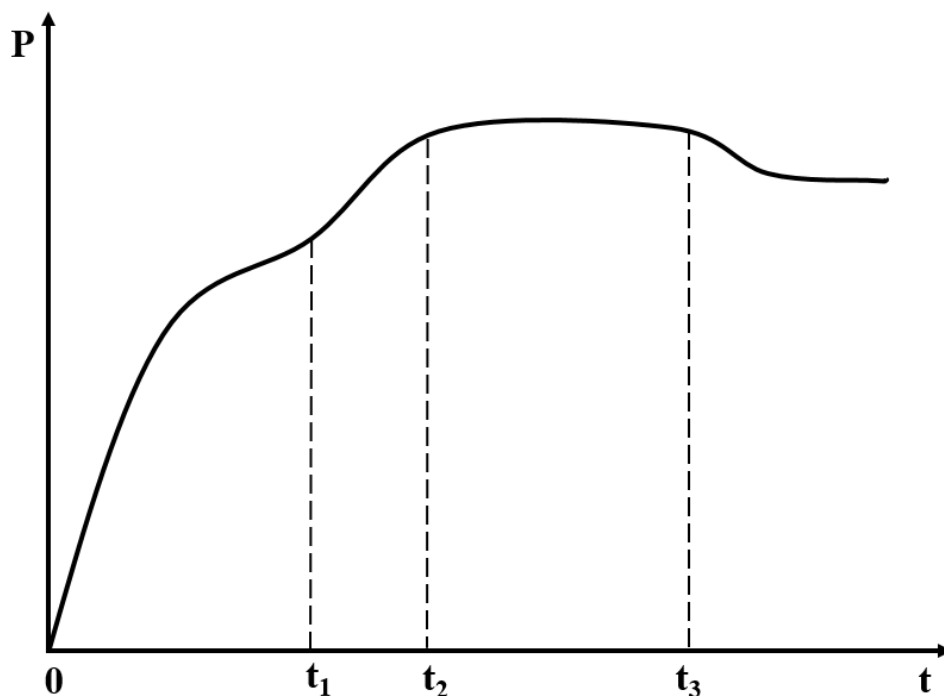
Кимёвий реакциялар давомида содир бўладиган ўзига хос ҳодисаларнинг содир бўлиши, дастлаб 1896 йилда гелий муҳитида қўрғошин хроматининг ҳосил бўлишида кузатилган бўлиб, реакция аралашма юзасида даврий равишда Лизеганг халқалари деб аталган маълум тузилмаларни ҳосил бўлиши қайд этилган. Оствальд хром металини хлорид кислотасида эриши жараёнида водород газининг ажралиб чиқиши даврий равишда содир бўлаётганлигини кузатган. Чумоли кислотасини сульфат кислотаси ёрдамида дегидратланиш реакциясида реакция маҳсулоти CO газининг ажралиб чиқиши вақтга боғлиқ равишда турли тезликда содир бўлишини Морган таъкидлаган.

Суюқ фазада тўлқинсимон равишда содир бўладиган датлабки реакция Брэя реакцияси ҳисобланади. Бу реакцияда H_2O_2 ва KIO_3 ларнинг ўзаро таъсирланиши натижасида содир бўладиган оксидланиш-

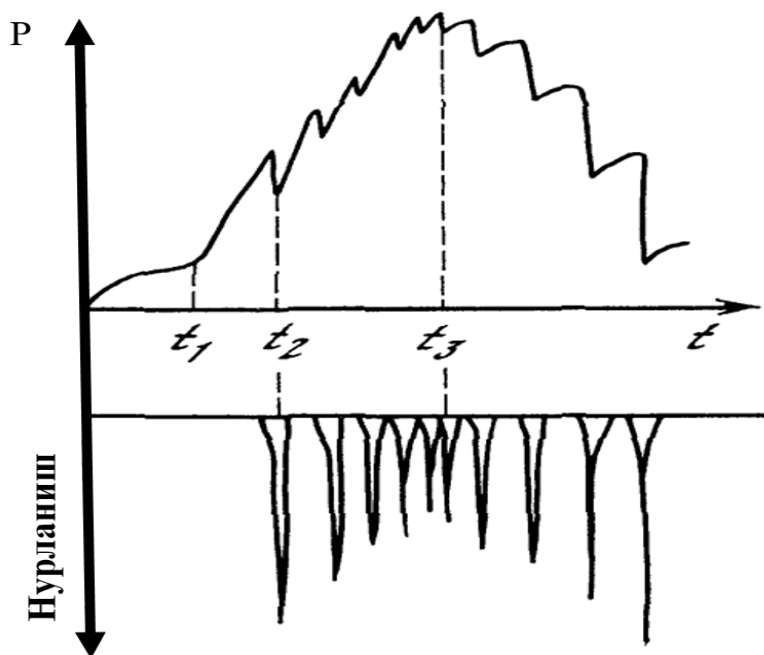
қайтарилиш реакциясининг маҳсулоти – кислород газининг даврий равишда ажралиб чиқиши кузатилган. Суюқ фазада содир бўладиган ва энг кўп муҳокама қилинган, хозирги кунда ҳам муҳокама қилиниб келинаётган реакция Белоусов – Жаботинский реакциясидир. Бу реакция ҳақида мукамал равишда кейинроқ тўхталиб ўтамиз. Хозирги кунга келиб даврий равишда турли шароитда содир бўладиган реакциялар маълум бўлиб, биз улардан газ фазада, гетероген каталитик ва суюқ фазада содир бўладиган энг аҳамиятлилари устида тўхталиб ўтамиз.

Релее томонидан 1921 йилда ажратилган ҳажмда фосфор буғини ёниши даврий равишда содир бўлиши кузатилган[1]. Реакцияни бу каби содир бўлишини у реактор ичига юборилаётган ҳаво кислородининг оқими бошқариб бўлмайдиган даврийликдан ва сув буғининг таъсири натижасида бўлиши мумкин деб тушунтирган. Аммо муаллиф томонидан сув буғининг реакцияга таъсири ҳақида бирорта механизм келтирилмаган. Фосфор буғини ҳавода ёниши Терри томонидан бошқача шароитда амалга оширилган. Бу усулга кўра фосфор буғининг ёниши хона ҳароратида ва $3 \cdot 10^{-2}$ мм с.у. босим остида вакуум қурилмасига уланган 4 мм диаметрли кварц найида амалга оширилган. Оқ фосфор буғи реакторга $0-21^{\circ}\text{C}$ ҳароратдаги буғлатувчи томонидан юборилган ва юборилаётган буғнинг миқдори маълум монометр ёрдамида кузатиб борилган ҳамда бир вақтда жараён давомида хемилюминесценция ёзиб борилган. Тажрибанинг бош қисмида идиш ичида бирорта ўзгариш содир бўлмаётганлиги кузатилган, идишдаги босимни ўзгариши фосфор буғларини (P_4) идиш деворига сорбцияси ва десорбцияси натижаси, деб ҳисобланган. Лекин, фосфор буғи ва кислородни қанчалик яхши қуритилганлигига қарамай, маълум шароитларда фосфорни ёниши даврий равишда содир бўлаётганлиги кузатилган.

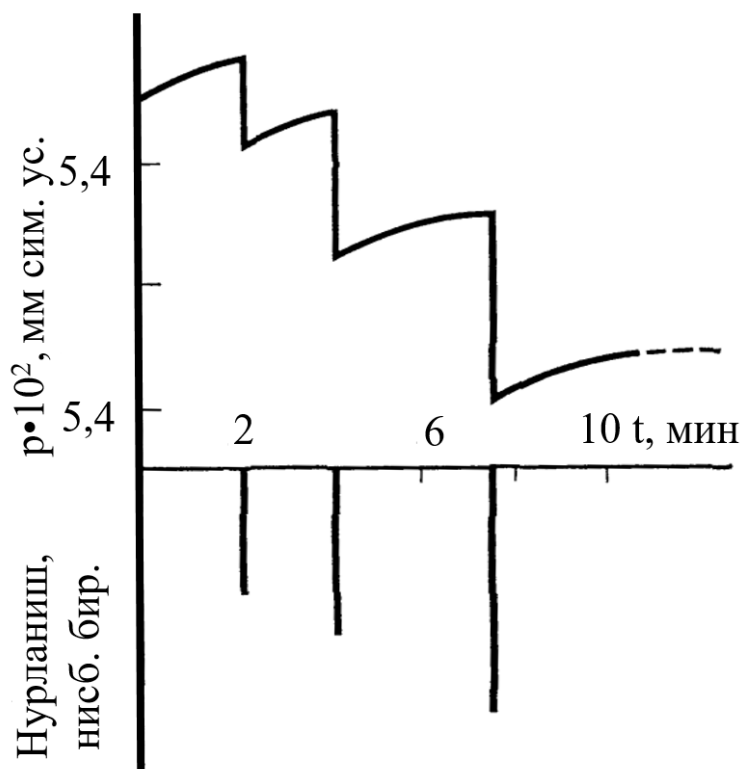
1-расмда 21°C ҳарорат ва $3 \cdot 10^{-2}$ мм с.у. босим остида бошланғич ҳолатда t_1 вақтда фосфор буғининг мувозанат ҳолатига мос келадиган тажриба давомидаги босимнинг ўзгариши кўрсатилган. $t_1 - t_2$ вақт орталиғида реакторга бир хил тезликда кислород юборилган. Биринчи ёниш вақти t_2 га келганда босим стабиллашади ва стационар ёниш содир бўлади (стационар хемилюминесценция). Кислород бериш тўхтатилгандан сўнг (t_3) реакция деярли



1-расм. Реакцион идишда фосфор буғининг бошланғич босими $3 \cdot 10^{-2}$ мм с.у. бўлгандаги босимнинг ўзгариши.



2-расм. Реакцион идишда бошланғич босими $2 \cdot 10^{-2}$ мм с.у. бўлгандаги босимнинг ва хемилюминесценциянинг фосфор буғининг оксидланиш жараёнида ўзгариши.



3-расм. Реакцион идишда бошланғич босим $2 \cdot 10^{-2}$ мм с.у. бўлгандаги фосфор буғининг даврий равишда ёниши.

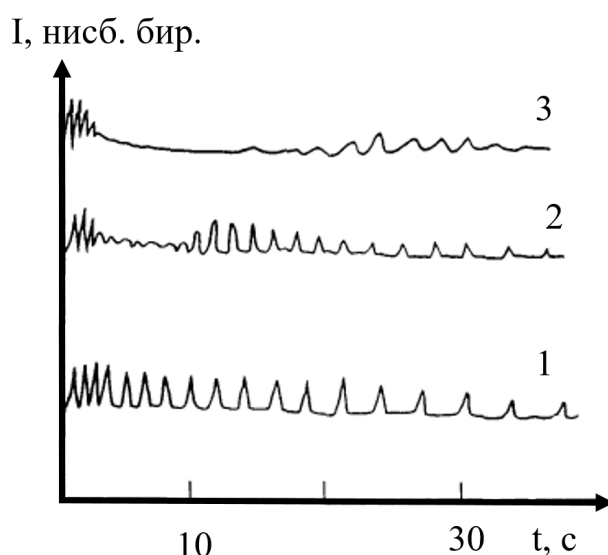
тўхтайти. Агарда реакцион аралашмада P_4 нинг миқдори кам бўлса (P_4 нинг босими $2 \cdot 10^{-2}$ мм с.у. бўлганда), ёниш жараёни даврий равишда содир бўлади (2-расм). Ёниш содир бўлган $t_2 - t_3$ вақти оралиғида кислород юбориш тўхтамаган бўлсада ҳеч қандай реакция содир бўлмайди. Кислород бериш тўхталиши билан даврий ёниш содир бўлади.

Олинган натижалардан шуни айтиш мумкинки, ёниш жараёнида бирор компонентнинг миқдори чекланган аралашмаларда даврий равишда ўзгариши, юзага камроқ сорбцияланган фосфор миқдорини ўзгариши билан боғланган.

Ҳаво билан бензин аралашмасининг 100 мл ва 2 литрли турбулент реакторда ёниш жараёнини ўрганилганда ҳам ёниш жараёнида даврийлик кузатилган [2]. 100 мл ли идишда даврий ўт олиш ҳолати 390°C ҳарорат атрофида содир бўлган. Бунда ёқилғини тўлиқ CO_2 ва H_2O гача ёниши учун зарур бўлган ҳаво таркибидаги кислородни ҳавога бўлган нисбатини ифодаловчи α нинг қиймати 0,075 ни ташкил этган. Бу шароитда алангаланишнинг даврийлик частотаси 0,5-0,25 Гц га тенг бўлиб, аралашмадаги ёқилғининг миқдоридан деярли боғлиқ бўлмаган. Хажми 2 л бўлган идишда даврий ўз-ўзидан алангаланиш жараёни $350-450^\circ\text{C}$

ҳароратлар оралиғида 0,5-0,25 Гц частота билан содир бўлган ва ҳароратни ошириб бориши билан аралашмадаги ёқилғининг миқдорига боғлиқ бўлмаган ҳолда алангаланиш частотаси ошиб борган. Алангаланиш реактор ўртасидаги реакция маҳсулотлари чиқаётган найчанинг учида содир бўлиб, α нинг қиймати кичик бўлган ҳолларда аланга ҳаворанг кўринишида бўлиб, унинг қиймати ошиши билан алангаланиш сариқ рангга ўтган. Даврий алангаланишлар оралиғида ёниш жараёни деярли ўчади ёки жуда кучсиз ёғду ҳосил бўлиб туради. Айни даврий ёниш жараёнини кимёвий тебраниш деб номланган.

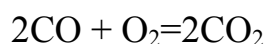
СО газини O_2 да нокаталитик оксидланиш реакцияси давомида ҳам алангаланиш даврий равишда содир бўлиши кузатилган. Амалий жараён вакуум қурилмасида 550-730°C ҳарорат оралиғида амалга оширилган. Содир бўлаётган занжирли реакцияни узиш учун идиш деворлари MgO билан қопланган. Бир вақтда босимни ўзгариши ва хемилюминесценция интенсивлиги кузатиб борилган (3-расм). Маълум ҳарорат ва бошланғич босимларда (11-30 мм с.у. ва 560°C дан то 7-9 мм с.у. ва 730°C гача) даврий алангаланиш кузатилган. Баъзи ҳолатларда 40 та гача кетма-кет алангаланиш содир бўлган. Бошланғич босим 14 мм с.у. ва ҳарорат 560°C бўлганда алангаланиш интервали 2 минутгача борган. Расмдан кўриниб турибдики, босим ошиши билан даврий алангаланиш частотаси ҳам ўзгаради.



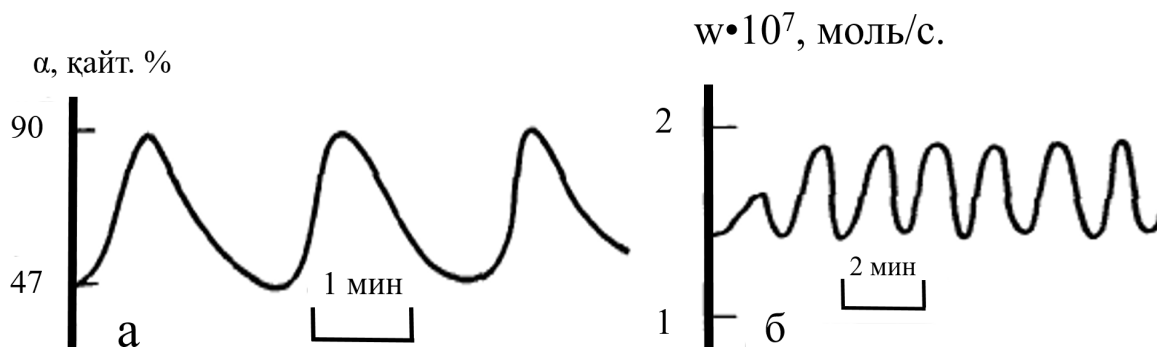
4-расм. СО ва O_2 газларининг стехиометрик аралашмаларининг 650°C да ва турли босимлардаги ёниш хемилюминесценцияси: $P_0 = 18,2$ (1), $19,1$ (2) ва $20,2$ (3) мм.с.у.

Реакцион идиш юзаси ишқорий металллар хлориди билан қопланган идишда олиб борилган NCl_3 нинг газ фазасида тармоқланган-занжирсимон термик парчаланиш реакциясида кўп маротаба даврий алангаланиш ҳолати кузатилган [3]. NCl_3 нинг парчаланиши хона ҳароратида ва умумий босими 10 мм.с.у. босими атрофида NCl_3 нинг моляр қисми 0,05 га тенг бўлган NCl_3 ва He газлари аралашмасидан фойдаланилган (He гази суюлтирувчи вазифасини бажаради), реакцион идиш деворлари NaCl, KCl, KBr ёки Ag_2SO_4 билан қопланган. NCl_3 нинг миқдорини ўзгариши спектрометрия ва хемилюминесценция усуллари орқали кузатилган. Даврий равишда ўз-ўзича алангаланиш ўзига NCl_3 ни кўпроқ ютиш хоссасига эга бўлган ҳамда $\text{NCl}_2\cdot$ радикалининг сўниши билан содир бўладиган тармоқланган занжирли реакцияни узилишига камроқ сабабчи бўлувчи NaCl билан қопланганда энг яхши натижа кузатилган. Доимий босимда аралашмадаги NCl_3 нинг миқдори ошиб бориши билан тебранишлар сони ошади, тебраниш даври камаяди, тебраниш амплитудаси ошади. Олинган натижалар NCl_3 ни тузларга сорбцияланиш хоссаларини ўрганиш орқали тасдиқланган.

Гетероген каталитик реакцияларда реакция тезлигини автотебраниш ҳодисаси бир қатор реакцияларда кузатилган. Жумладан, CO газини платина катализатори иштирокидаги оксидланиш реакцияси мукамал ўрганилган, водород газини кислород билан платина ва никел катализатори иштирокидаги, этиленнинг платина иштирокидаги ва бошқа бир қатор реакциялар ўрганилган.

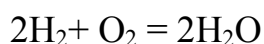


реакцияси оксидловчи агент сифатида ҳаводан фойдаланилган ҳолда оқувчан, айланиб оқувчан ва градиентсиз реакторларда олиб борилган. Реакция давомида CO нинг миқдори ҳажмий 4 % ни ташкил этган. Катализатор сифатида тўрсимон ёки фольга ҳолдаги плитинадан фойдаланилган. Реакция 200-260°C ҳароратда олиб борилган, ундан юқори ҳароратларда реакция автотебраниш равишда содир бўлмаган (5-расм). Автотебраниш ҳолати оксидланиш реакциясининг тезлиги энг юқори бўлган тезликга яқинлашганда содир бўлиши кузатилган.

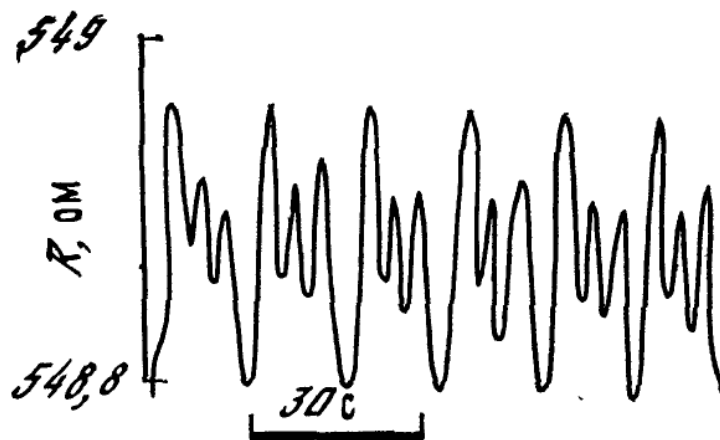


5-расм. Турли гетероген системаларда автотебранма реакцияларнинг содир бўлиши. а- платина фольгасида СО нинг оксидланиш реакциясида α ўзгариш даражали автотебраниш (239°C, 1,1 хаж.% СО, ҳаво); б- СО ни оксидланиш реакция тезлигини никель фольгасида автотебраниши (245°C, 0,8 хаж % O₂, 99 хаж.% Н₂)

Қуйидаги водородни оксидланиш реакциясида автотебраниш 180°C ҳароратда никел фольгаси иштирокида олиб борилган, ҳарорат ± 0,02°C аниқлик билан ушлаб турилган.



Реакцион аралашмада водороднинг миқдори ортиқча олинган, кислороднинг миқдори 1 хажмий % дан ошмаган. Ҳароратни 350°C га ошиши билан тебраниш амплитудаси ва частотасининг ошиши кузатилган. Автотебранишнинг содир бўлиши катализатор симнинг қаршилигини ўзгариши орқали аниқланган.



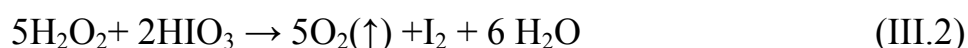
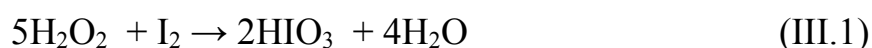
6-расм. Водородни оксидланиш реакцияси давомида платина симининг қаршилигини ўзгариши (2,8 хаж.% Н₂, 17,5 хаж.% О₂, 79,7 хаж.% N₂).

Никель ва платина катализаторларининг реакция давомида таъсирланиш хусусиятларининг турлича эканлиги сабабли платина симидан фойдаланилганда (ҳарорат 135⁰С дан юқори) кислороднинг миқдори 21,5 ҳаж.%, водороднинг ҳаж.% 0,5 % дан камроқ бўлганда автотебраниш содир бўлган. Ҳарорат 160 дан 220⁰С гача ошганда автотебраниш амплитудасини ва табиатини ўзгариши кузатилган, яъни тебраниш 220 с дан 6 с гача ўзгарган. 85-130⁰С ҳароратда катализатор сифатида платина фольгаси ишлатилганда, симли платина ишлатилганидек реакция тезлигининг автотебраниши содир бўлган (6-расм).

Циклогексаннинг оксидланиш реакцияси цеолит катализаторининг (C₆H₁₂ + O₂) иштирокида содир бўлганда реагентлар миқдорининг ва ҳароратни ўзгариши 0,5-10 мин. оралиғи билан даврий равишда содир бўлади. Айна реакция маълум даражада мурракаброқ механизда содир бўлиб, автотебраниш жараёнида катализатор юзасида пероксид тоифасидаги моддалар ҳосил бўлиши кузатилган.

Умуман олганда, металл катализаторлари иштирокида содир бўладиган реакцияларда ҳарорат ошиши билан автотебранишни кучайиши кузатилган. Шу каби таъсир ортиқча миқдорда бўлган компонентниг миқдори ошганда ҳам содир бўлади.

Суюқ фазада содир бўладиган автотебранма реакциялар ва уларнинг содир бўлиш механизмлари ҳақида мукамалроқ тўхталиб ўтамиз. Бу каби реакциялардан дастлабкиси кислотали муҳитдаги водород пероксидининг IO₃⁻–йодат иони тутган сувли эритмасида содир бўладиган оксидланиш-қайтарилиш реакциясидир [5]. Хона ҳароратида содир бўладиган айна реакциянинг умумий жараёнини қуйидаги стехиометрик тенгламалар орқали ифода этиш мумкин:



Реакциянинг дастлабки босқичида H₂O₂ молекуляр йодга нисбатан ўзининг оксидловчилик хоссасини намоён қилади, кейинги босқичда эса йодат ионига нисбатан қайтарувчилик хоссасини намоён қилади. Ҳарорат ва муҳитнинг кислоталигига боғлиқ ҳолда маълум оралиқда реакция даврий равишда содир бўла бошлайди. Натижада молекуляр кислородни

автотекстранма равншда ажралнб чнqnшн ва снстемандагн мавжуд молекуляр йоднннг мнқдорнн даврнй равншда ўзгарншн кузатнлады.

Бнз юқорнда кўрнб ўтганнмнздек, баъзн фазалараро даврнй равншда соднр бўладнган кнмёвнй жаракёнлар, масалан, металларнн кнслоталарда эрншн давомнда водород газннннг ажралншн даврнй равншда соднр бўлади ва бу жаракённн физнкавнй жаракён дейншнмнз мумкнн. Сувлн эрнтмада 60°C да водород перокснд ва йодат кнслотасн ўртасндагн автотекстранма реакцннн кнмёвнй табннатга эга жаракён десак бўлади, чункн улар гомоген боскнчлардан ташкнл топган. Бунннг нсботн снфатнда кнслород ажралнб чнqnшннн ва кузатнлаётган автотекстранншнн снрт юзаснн хажмга бўлган ннсбатн (S/V)га жуда кам боғлнлнгнн келтнрншнмнз мумкнн (снстема юзасннн ошнрнш шнша ва бошқа ннерт материаллардан нборат кўп мнқдордагн шарчалар кўшнш орқалн эрншнлган). Снстема юзасннннг ўзгарншн билан жаракёнда соднр бўлаётган баъзн ўзгарншлар ннерт юзага ютнлаётган молекуляр йоднннг мнқдорннн ошншн билан боғлнқ бўлншн мумкнн, чункн реакцнннн соднр бўлншнда йод асоснй омнллардан бнрн бўлнб хнсобланадн. Реакцнон аралашмага ортнқча мнқдорда йод кўшнлганда молекуляр кнслороднн ажралнб чнqnшн сезнларнн равншда тезлашадн. Кнслоталн мухнтда йоднннг реакцннга каталнтнқ таъснрннннг сабабн кўнндагн мнханнзмда соднр бўлувчн гндролнз реакцннннсн бўлншн мумкнн:



Натнжада, кучлн кнслоталн мухнтда хоснл бўлаётган I^+ (HIO таркнбндагн) ва I^- нонларн каталнз жаракённнннннг сабабчнннсн бўлншн мумкнн.

Бнз юқорнда келтнрган автотекстраннш билан бораднган реакцннларнннг соднр бўлншннн умумнй ҳолда кўрнб ўтган эднк. Охнргн йнллар давомнда айнн реакцннларнннннг мнханнзмн чуқур ўрганнлмоқда, масалан, H_2O_2 ва HIO_3 лар ўртаснда соднр бўладнган Брэн реакцнннннн ўтган асрнннг ўрталарндан бошлаб чуқур ўганила бошландн. Хознргн кунда айнн реакцнннн волюмометрнқ, спектрофотометрнқ, калорнметрнқ, термометрнқ, потенцннометрнқ ва аналнтнқ усуллар орқалн ўрганнб чнкнлнб, кўнндагн асоснй хулосаларга келннган:

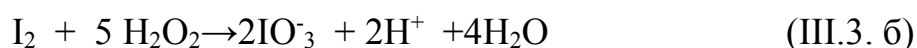
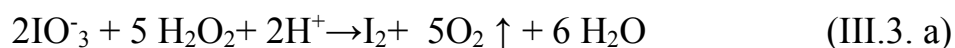
1. Снстема турлн кўшнмчалар ва чангдан тўлнқ тозаланган холларда ҳам реакцнн даврнй ҳолатда соднр бўлаверадн.

2. Реакцияни даврий равишда содир бўлиши учун реакция натижасида ҳосил бўлган молекуляр йод реакцияда ажралиб чиқаётган кислород билан бирга чиқиб кетиши сабаб бўлиши мумкин эмас.

3. Реакция натижасида ажралиб чиқаётган молекуляр кислороднинг умумий миқдори жараённинг қабул қилинган брутто-стехиометриясига тўлиқ мос келади.

4. Жараёни содир бўлиши учун нур орқали иницирлаш зарурий шарт бўла олмайди.

Қилинган амалий ишлар ва термодинамик баҳолашлар жараёнда норадикал (а) ва радикал (б) босқичларни борлиги ҳақидаги тахминларни исботлаган:



Айни системада автотеканма жараённинг содир бўлишининг асосий сабабчиси термодинамик жиҳатдан қулай бўлган қуйидаги реакциянинг эркин энергияси бўлиши мумкин:



Хозирги кунда айни реакцияни мукамал ўрганиш тўлиқ бўлмаган ҳолда жараённинг асосий қонуниятларини ўз ичига олган 20 хил компонентлардан иборат босқичлардан ташкил топганлиги аниқланган.

Бутун дунё кимёгарлари ўртасида ниҳоятда катта шов-шувга сабабчи бўлган даврий равишда содир бўладиган гомоген реакциялар қонуниятларига асос солган Белоусов ва айни соҳани ривожланишига катта хисса қўшган Жаботинский-лар томонидан ўрганилган Белоусов – Жаботинский (БЖ) реакцияси ҳақида мукамал тўхталиб ўтамиз.

Белоусов –Жаботинскийларнинг биринчи реакцияларида катализатор сифатида церий ионидан ва қайтарувчи сифатида лимон кислотасидан фойдаланганлар [6,7]. Кейинчалик қайтарувчилар сифатида қуйидаги органик моддалардан фойдаланиш мумкинлиги такидланган:

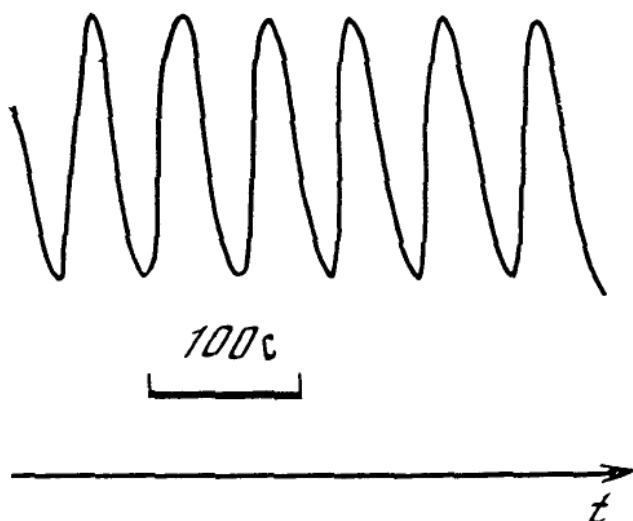
<i>Малон кислотаси</i>	$\text{HOOC—CH}_2\text{—COOH}$
<i>Броммалон кислотаси</i>	HOOC—CBr—COOH
<i>Лимон кислотаси</i>	$\text{HOOC—CH}_2\text{—C(OH)(COOH)—CH}_2\text{—COOH}$
<i>Ацетондикарбон кислотаси</i>	$\text{HOOC—CH}_2\text{—CO—CH}_2\text{—COOH}$
<i>Шавел-сирка кислотаси</i>	$\text{HOOC—CO—CH}_2\text{—COOH}$
<i>Олма кислотаси</i>	$\text{HOOC—CH}_2\text{—CH(OH)—COOH}$
<i>Ацетосирка эфири</i>	$\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CO(OC}_2\text{H}_5)$

Марганец ионларидан катализатор сифатида фойдаланиш мумкинлиги такидланган (1-жадвал). Реакция жараёни 16°C да 3 N ли сульфат кислотасининг сувли эритмаси муҳитида олиб борилган. Қайтарувчининг миқдори - 0,27 M ни, KBrO₃ миқдори- 6,7 · 10⁻² M ни, катализатор миқдори- 1 · 10⁻³ M ни ташкил қилган (7-расм). Кўп миқдордаги бромид иони Br⁻ реакцияни ингибирлаш хусусиятига эга эканлиги аниқланган.

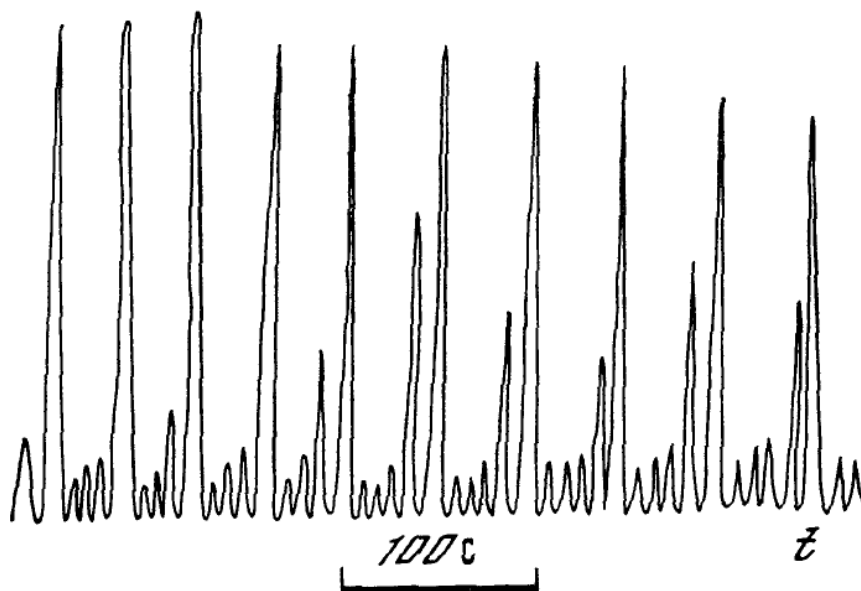
1-жадвал

№	Қайтарувчи	Тебраниш частотаси Гц 10 ⁻²	
		Се	Мп
1	Малон кислотаси	1,6	2,2
2	Броммалон кислотаси	0,9	3,1
3	Ацетондикарбон кислотаси	6	5
4	Лимон кислотаси	1,2	0,8
5	Олма кислотаси	1,1	3,3
6	Шавел-сирка кислотаси	16	9

1-жадвалда келтирилган охириги икки кислоталарининг реакция даврийлигига таъсири бирмунча алоҳида бўлиб, олма кислотасида даврий тебраниш мурракаб икки частоталик бўлиб, шавел-сирка кислотасида тебраниш сўниб бориш тартибида содир бўлади (8-расм).



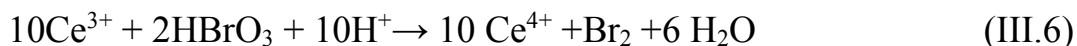
7-расм. Малон кислотаси иштирокида Ce^{4+} ионларининг миқдорини ўзгариши билан нур ютилишининг тебраниши.



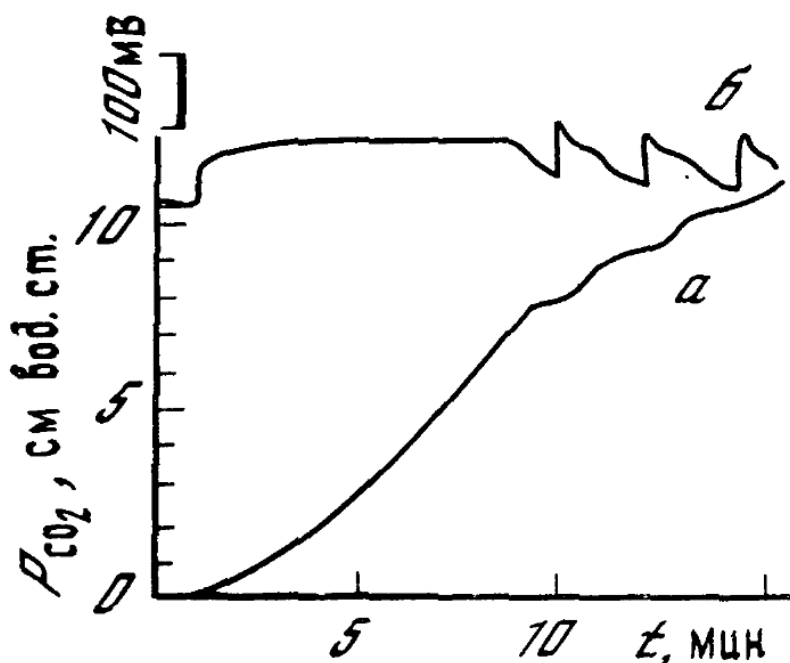
8-расм. Қайтарувчи сифатида олма кислотаси ишлатилганда икки частотали тебранишнинг содир бўлиши.

БЖ реакциясини ёпиқ системада олиб борилганда автотебраниш ҳолати бошланғич маҳсулотларни аралаштириш давриданок бошланмай,

қандайдир индукцион вақтдан сўнг содир бўла бошлайди. Дегн [8] айна реакциянинг бошланғич жараёнидаги оксидланиш-қайтарилиш потенциалини ва бир вақтда охирги маҳсулот – CO₂ газининг ажралиб чиқиш тезлигини ўрганган. 9-расмдан кўриш мумкинки, [Ce⁴⁺]/ [Ce³⁺] нисбати билан ифода этилувчи редокс – потенциалнинг индукцияси, охирги маҳсулотнинг катта тезликда ажралиб чиқишига қарамай, тахминан ўзгармас бўлиб қолган. Олинган натижадан хулоса қилиб айтганда, индукция давридаги катализаторнинг оксидланган ва қайтарилган кўринишлари ўртасидаги мувозанат динамик характерга эга эканлиги ҳамда брутто-жараёнлар тезлиги бирхил тезликда содир бўлиши тахмин қилинган:



Амалда реакция тенгламасида келтирилган эркин бром ҳосил бўлиши аниқланмаган, лекин малон кислотасининг бром-ва дибром малон кислоталари каби ҳосилалари ҳосил бўлган.



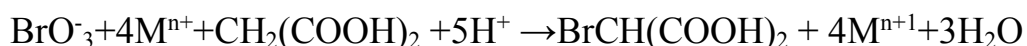
9-расм. Белоусов-Жаботинский реакциясида бир вақтда CO₂ газининг ажралиб чиқиши ва платина ҳамда платинаштирилган электродлар орасидаги потенциаллар фарқини вақтдан боғлиқлиги (25°C даги система

таркиби: 0,83 мМ Ce^{4+} , 44 мМ HBrO_3 , 33 мМ малон кислотаси, 3N ли H_2SO_4), а-ажралиб чиқаётган CO_2 газининг ҳажми; б- потенциаллар айирмаси.

БЖ реакциясининг содир бўлиш механизми жуда мураккаб эканлигига қарамай, унда содир бўлиши мумкин бўлган даврийликнинг кимёвий моҳиятини схематик равишда қуйидагича талқин қилиш мумкин: Реакция асосан икки босқичда - Ce^{3+} ни бромат билан оксидланиши ва Ce^{4+} ни малон кислотаси билан қайтарилиши орқали содир бўлади. (1.6) реакция давомида ҳосил бўлган бромид ион Br^- бошланғич босқичда Ce^{3+} нинг оксидланиш реакцияси натижасида ҳосил бўлган баъзи фаол заррачалар билан таъсирлашиб, маълум вақт ичида системадан йўқолади. Системадаги Br^- ионларининг миқдори оксидланиш-қайтарилиш жараёнини қайси йўналишда боришини, ҳисобан, калити вазифасини бажаради. Системада Br^- ионлари кўп бўлганда автокаталитик оксидланиш тўлиқ ингибирланган бўлади. Ce^{4+} ионларининг миқдори малон кислотаси томонидан қайтарилиши натижасида энг кам миқдоргача камаяди, табиийки, Ce^{3+} ионларининг миқдори ошиб боради, Br^- ионларининг камайиши яна қайтадан Ce^{3+} ионларининг оксидланишига ва Ce^{4+} ионларининг кескин кўпайишига олиб келади. Ce^{4+} ионларининг миқдори юқори чегарасига етиши билан Br^- ионларининг сони кескин ошади ва шу тариқа жараён қайта содир бўлаверади.

Юқоридагилардан келиб чиққан ҳолда, БЖ реакциясининг содир бўлиш механизмини шартли равишда икки асосий босқичдан иборат деб қараш мумкин:

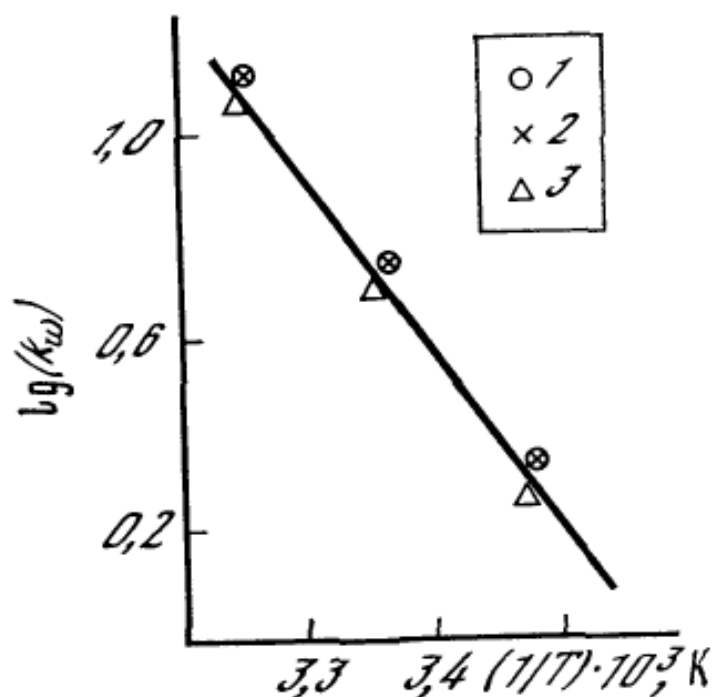
1) Бир вақтда броммалон кислотасининг ҳосил бўлиши билан бромат таъсирида катализаторни тез экзотермик оксидланиши:



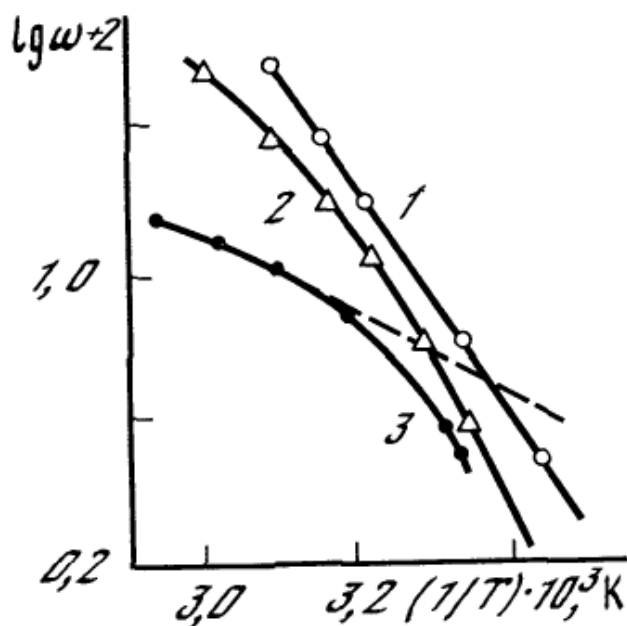
2) Катализаторни нисбатан секин қайтарилиши (броматни бромид билан реакцияси ҳам шу жумладан). Шу сабабли реакция кинетикасини бир томондан катализатор концентрацияси бўйича псевдобиринчи тартибли бир босқичли реакция сифатида қараш мумкин (чунки унинг концентрацияси бошқа компонентлар-никига нисбатан анчагина кичик). Псевдобиринчи тартибли реакция учун эффектив реакция доимийси k ни киритамиз, бунда $k = 1/w$; w - системадаги тебраниш частотаси.

Ce^{3+} , Mn^{2+} , Ru^{2+} катализаторлари учун k нинг қийматини ҳароратдан боғлиқлиги ўрганилган ($15\text{-}35^\circ\text{C}$). Катализатор концентрацияси $5 \cdot 10^{-4}$ М, H_2SO_4 нинг концентрацияси 1 М, KBrO_3 нинг концентрацияси $0,1$ М дан иборат бўлган. Берк системаларда тебраниш частотаси вақт ўтиши билан бирмунча ўзгариши мумкинлиги учун, k нинг қийматини ҳисоблаш учун 2- ва 3- тебранишлар оралиғи танланган.

Ўрганилган уччала катализатор учун бир хил активланиш энергияси қиймати олинган ($E_w = 67,5$ кЖ/моль) эффектив активланиш энтропияси ҳам бирхил натижа берган (10-расм). Катализатор концентациясини бир тартибга ўзгартирилганда ($5 \cdot 10^{-3}$ М) активланиш энергияси деярли ўзгармаган ($69,3$ кЖ/моль), лекин экспоненциал кўпайтувчининг қиймати камайган, шунинг учун 25°C да $5 \cdot 10^{-4}$ М концентрацияли катализатор учун $k = 5,3 \cdot 10^{-2}$ с $^{-1}$ бўлган.



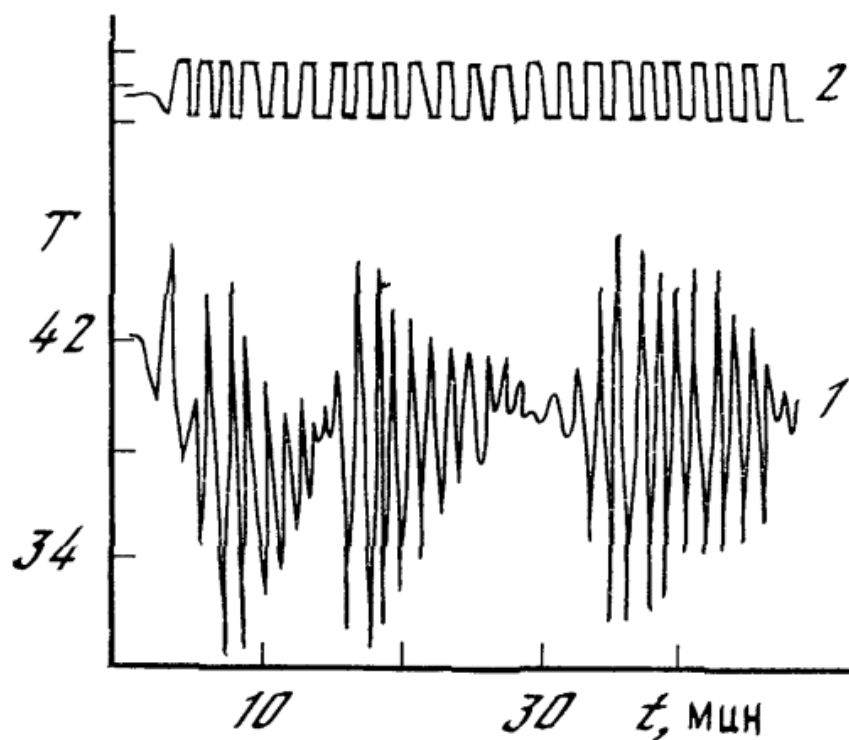
10-расм. Ce^{3+} , Mn^{2+} , Ru^{2+} катализаторлари учун k нинг қийматини ҳароратдан Аррениус боғлиқлиги (катализатор концентрацияси $5 \cdot 10^{-4}$ М)



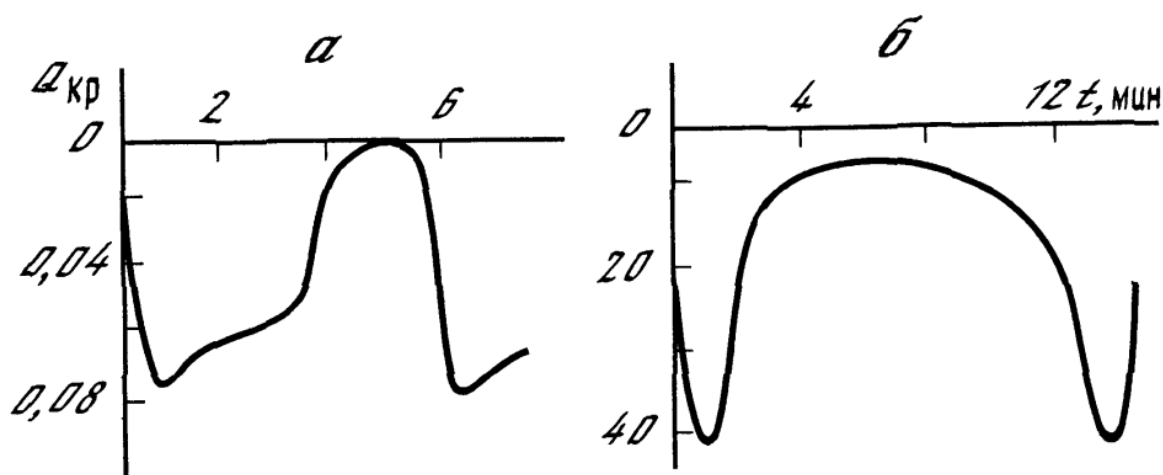
11-расм Белоусов – Жаботинский реакциясида тебраниш частотасини ҳароратдан боғлиқлиги. 1- ажратилган реактор, малон кислотаси 0,4 М, калий бромат 0,1 М, 2N H₂SO₄, Ce⁴⁺ 5·10⁻⁴ М, активланиш энергияси E_w= 59,5±10 кЖ/моль; 2- ажратилган реактор, малон кислотаси 0,05 М, калий бромат 0,05 М, 6 N H₂SO₄, Ce⁴⁺ 1·10⁻³ М, 3- оқувчан реактор, реагентлар концентрацияси иккинчи эгридаги каби; контакт вақти 16,5 м.)концентрация 5 · 10⁻³ М бўлганда эса k=1,5 · 10⁻² с⁻¹ бўлган.

Демак, катализаторнинг табиати реакциянинг макрокинетик қонуниятларига деярли таъсир этмас экан. Бунинг сабабини Марек [9] тушунтириб берган. Унинг фикрича, ҳароратдан Аррениус боғлиқлик реагентларнинг маълум концентрацияларда ва ҳароратнинг маълум интервалларида содир бўлади. 11-расмда Аррениус координаталарида тебраниш частотасини ажратилган реактор ҳажмида реагентларнинг турли концентрацияларида (1 ва 2 эгрилар) ва аралаштириш билан борадиган оқимдаги реакторда (3-эгри) ҳароратдан боғлиқлик натижалари келтирилган. Расмдан кўриниб турибдики, боғлиқлик чизиқсимон бўлмаган, охири ҳолда эса, эгрининг маълум қисми $w = aT^{\frac{3}{2}} + b$ тенгламасига бўйсиниши ва тебраниш жараёнини диффузион назоратига мос келади (қайд этилган боғлиқлик узукли чизиқ орқали кўрсатилган).

Агарда оқувчан реакторга реагентларни киритиш жараёнини аралаштириш ҳароратини ёки концентрацияни (масалан, Ce⁴⁺ ионини) даврийлик қонунларига кўра бошқарилса, реакторда тебраниш юрак уришидаги каби бўлиши кузатилади (12-расм).

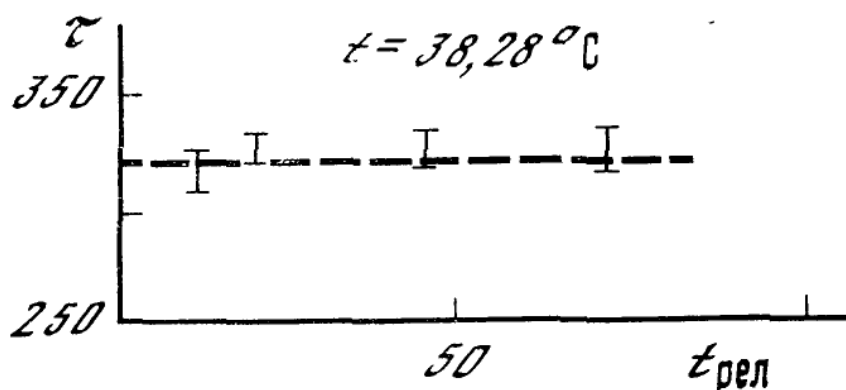


12-расм. Реакторга юборилаётган Se^{4+} ионларининг даврийлиги натижасида (2) тебраниш даврийлигининг вақтга боғлиқлиги (1).



13-расм. Белоусов-Жаботинский (а) ва Хафке-Жил (б) реакцияларининг термиклиги. а - малон кислотаси 0,2 М, калий бромат 0,005 М, H_2SO_4 1,5 М, Ce^{3+} 0,001 М, контакт вақти 3,8 мин; б- H_2O_2 3М, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1,4 М, Fe^{3+} 0,015 М, Контакт вақти 13,8 мин.

Кимёвий системада содир бўлаётган тебраниш жараёни ҳақиқатдан ҳам “кимёвий” факторлар таъсирида содир бўлаётгани ёки бирор термокинетик жараён натижасида содир бўлаётганини аниқлаш учун оқимда аралаштириш билан борадиган реактордан олинган натижалардан фойдаланиш мумкин. 13- расмда БЖ ва Хафке-Жил реакцияларининг этил спиртини водород пероксид билан Fe^{3+} иштирокида оксидланишининг термиклиги келтирилган. Натижалардан кўриниб турибдики, иккала реакция ҳам даврий равишда содир бўлади, лекин иккинчи реакциянинг термиклиги биринчидан икки тартибга кўпроқ. Агарда БЖ реакциясининг ҳажмда содир бўлишидаги тебраниш даврини реактордаги термик релаксация билан таққосланганда сезиларли фарқ кузатилмайди (14-расм). Лекин иккинчи реакцияда реактор иссиқлик релаксацияси вақти критик қийматга эришганда тебраниш дарров тўхтайдди. Бу деган сўз, иккинчи реакциядаги автотебранишнинг сабаби термокинетик ҳарактерга эга деб такидлаш мумкин.



14-расм. БЖ реакциясида тебраниш даврининг реакторни термик релаксациясидан боғлиқлиги. $E_w = 59,5$ 1- ажратилган реактор, малон кислотаси 0,4 М, калий бромат 0,1 М, 2N H_2SO_4 , $Ce^{4+} 5 \cdot 10^{-4}$ М, активланиш энергияси ± 10 кЖ/моль.

Жаботинскийларнинг бошқа ишларида [10] БЖ реакциясидаги автотебранишга УБ-нурланишнинг таъсири ўрганилган. Реакция 40⁰С да оқимдаги реакторда кучли аралаштириш орқали олиб борилган, тебраниш потенциометрик усулда амалга оширилган. Реакцион аралашма таркиби $Ce(SO_4)_2$, $KBrO_3$, малон, броммалон ва сульфат кислоталаридан иборат бўлган. Нурланишнинг тўлқин узунлиги $\lambda < 300$ нм бўлганда УБ – нурланишнинг системага таъсири сезиларли равишда бўлиб, доимий

тезликда бромид ионларини юбориб тургандаги каби бўлади. Ёпик системада доимий интенсивликдаги УБ-нурланишнинг таъсири вақт ўтиши билан кучайиб боради. Бунинг асосий сабаби нур таъсирида бромид (Br^-) ионларининг ажралиб чиқиши бўлиб, унинг манбаи деб бром ва малон кислоталарининг ўзаро таъсири натижасида ҳосил бўладиган броммалон кислотаси деб кўрсатилган.

Смоеснинг “Синергетик системалар динамикаси” мақоласида [11] БЖ реакцияси учун таркибида қолдиқ сифатида 0,05% атрофида натрий бромид тутган натрий бромат, қайтарувчи малон кислотаси, сульфат кислотаси ва катализатор сифатида икки валентли темирни $\text{Fe}(\text{o-phen})^{2+}_3$ таркибли 1,1-фенантролин(ортофенонтролин) *трис* -комплекси иштирокидаги реакциясида биринчи учта реагентнинг миқдоридан боғлиқ ҳажмий тебранишнинг содир бўлиши кузатилган. Реакция 24,9⁰С да тўлиқ гомогенликни сақлаш мақсадида интенсив аралаштириш орқали олиб борилган. Катализаторнинг миқдори $2,27 \cdot 10^{-3}$ моль/л ни ташкил этган. Олинган натижалар қуйидаги эмперик боғлиқлик орқали ифодаланган:

$$T = \alpha [\text{BrO}_3^-]^{-1,6} [\text{H}_2\text{SO}_4]^{-2,7} [\text{HOON}-\text{CH}_2-\text{COON}]^{-0,27}$$

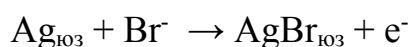
Бунда T -ҳажмий тебраниш даври; α - 0,22 с·(М/л).

Катализатор миқдори юқори бўлган ҳолларда ўрганилган T нинг кўпчилик қийматларида реакциянинг тебранма тартиби турғун бўлмайди. Сульфат кислотасининг юқори концентрациясида системанинг тебраниш рангининг интенсивлиги кичик амплитудалардан иборат бўлган ва синусоидал кўринишга эга бўлган, кислотанинг кичик миқдорларида тебраниш амплитудаси катта ва релаксацион ҳарактерга эга бўлган. Аралаштириш тўхтатилгандан кейин тебраниш давом этади ва унинг частотаси юқоридаги тебранишга мос келади.

БЖ системасидаги интенсив аралаштириш вақтида вақт бирлиги ичида ҳажмий тебраниш содир бўлиб туради, аралаштириш тўхтатилса реакция давомида вақт оралиғидаги турли фазовий ходисалар бир, икки ва уч ўлчамли кимёвий тўлқинлар, ҳаракатдаги спирал кўринишдаги кимёвий фаол тўлқинлар ва шу каби тузилмаларни ҳосил бўлиши кузатилади. Айни реакцияларда катализатор сифатида редокс-потенциали 0,9 дан 1,6 гача бўлган оксидловчи – қайтарувчи жуфтликдан фойдаланиш яхши натижа беради. Умуман олганда вақтий-фазовий жараёни визуал кузатиш учун ферроин (трис-ортофенантрол комплекси Fe^{2+})

катализаторидан фойдаланиш қулайроқдир. Чунки, ферроин 546 нм тўлқин узунлигида қизил-олов рангни беради, унинг оксидланган тури (трис-ортофенантрол комплекси Fe^{2+}) эса хаворангга эга.

Заикин ва Жаботинскийлар юқорида талқин қилаётган реакция давомида икки ўлчамли тузилмаларнинг ҳосил бўлишини биринчи маротаба Петри чашкасининг тагидаги эритманинг юпқа қаватида кузатганлар. Дастлаб, таркибида калий бромат, броммалон кислота ва ферроин тутган системада бошланғич ҳажмий тебраниш кузатилган. Қизил (қайтарилган) фонда биринчи тўлқинланиш бошлангандан сўнг маълум марказлардан хаворанг халқасимон тўлқинлар тарқала бошлаган (оксидланган ҳолати). Тўлқинлар томонидан эгалланмаган эритма юзасида ҳажмий тўлқинланиш давом этаверган, тўлқинланиш давом этиши натижасида ҳажмий тебраниш тўхтаган. Турли марказлардан ҳосил бўлаётган тўлқин частоталари турлича бўлиб, одатда 1 см/мин ни ташкил этган, тўлқин тарқалиш тезлиги 0,01 см/мин иборат бўлган. Турли марказлардан ҳосил бўлган тўлқинлар ўзаро тўқнашганда улар орасида аста тўлқинланиш частотаси камроқ бўлган марказ томон сурилган улар ўртасида ўзаро чегара чизиғи ҳосил бўлган. Вақт ўтиши билан юзанинг деярли барча қисми юқори частотага эга бўлган тўлқин томонидан эгалланиб борган. Реакция давомида керак вақтда сунъий равишда тўлқин ҳосил қилувчи марказларни ҳосил бўлишига сабабчи бромид ионларининг (Br^-) ошишига олиб келадиган агентлар, масалан, нихром симини тушириш орқали эришиш мумкин. Шу каби агент сифатида юзасида қуйидаги реакция содир бўлиши мумкин бўлган кумуш электроддан фойдаланиш ҳам мумкин:



Фиелд ва Ноеслар [12] БЖ реакциясида ҳосил бўладиган икки ўлчамли тўлқинларни ҳосил бўлишини 25⁰С да ўрганиб, тўлқин тарқалиш тезлиги V бир минутда бирнеча миллиметрдан иборат эканлигини ҳамда тўлқин тарқалиш тезлиги катализаторлар - малон ва броммалон кислоталарининг концентрацияларидан боғлиқ эмас эканлигини аниқлаганлар. Эмперик равишда тўлқин тарқалиш тезлигини концентрациялар кўпайтмаси $[H^+][BrO_3^-]$ дан боғлиқлигини аниқлаганлар:

$$V = - 0,832 + 27,87 [H^+]^{1/2}[BrO_3^-]^{1/2}$$

Тўлқин тарқалиш тезлигини юқоридаги катталиклардан тўғри пропорционал боғлиқлиги қуйидагича ифодаланган:

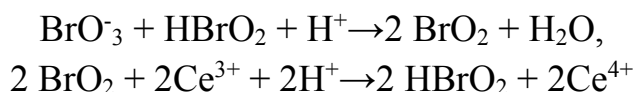
$$V \approx 24,75 [H^+]^{1/2}[BrO_3^-]^{1/2}$$

Лекин бу тенглама ҳамма вақт ҳам тўғри натижа бермаган.

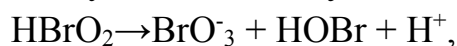
Фиелд ва Ноесларнинг бошқа ишларида [13,14] гомоген фазада содир бўладиган ҳаракатланувчи тўлқинларнинг ҳосил бўлиш механизми тўлиқ тушинтирилган. Тўлқин ҳосил бўлиш соҳаси, тахминан бромид ионларининг (Br^-) концентрацияси 10^{-6} М бўлгандаги қайтарувчан муҳитга тўғри келиб, бунда $HBrO_2$ кислотасининг автокаталитик кўпайиши асосий жараён бўлиб ҳисобланади:



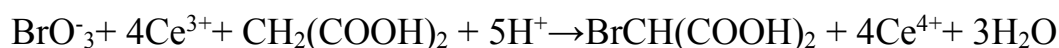
Умуман олганда, (III.7) реакция, асосан қуйидаги икки босқичли реакциядан ташкил топади:



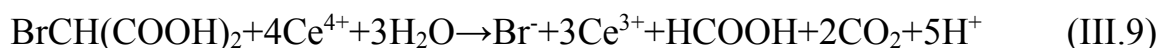
Реакция натижасида ҳосил бўлган $HBrO_2$ қуйидагича сарф бўлади:



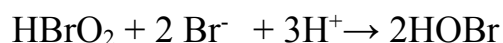
Натижада умумий жараённи қуйидагича ифодалаш мумкин:



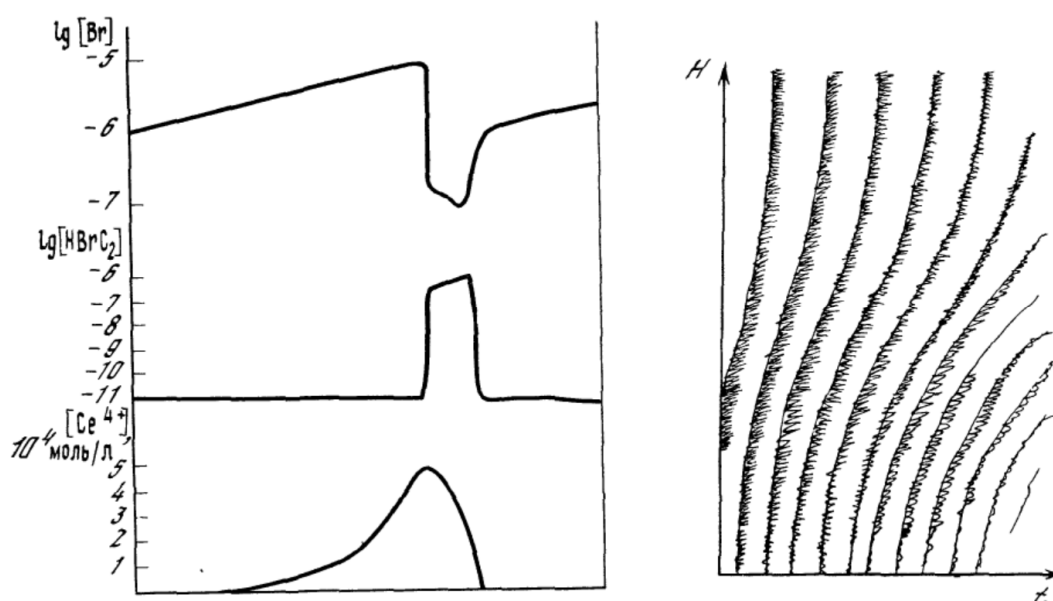
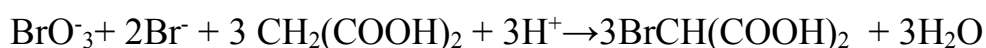
Тўлқинланиш содир бўлиши билан кўп миқдорда ҳосил бўлган катализаторнинг оксидланган тури ҳосил бўлаётган броммалон кислотаси билан таъсирлашади:



Айни реакциянинг тезлиги етарлича юқори бўлиб, ҳосил бўлаётган Br^- HBrO_2 нинг концентрациясини



тенглама бўйича камайтириши автокаталитик жараён натижасида ҳосил бўлишидан каттароқдир. Бир вақтда Br^- иони BrO_3^- иони билан лимитловчи босқичда реакцияга киришиб қуйидаги тенглама бўйича муҳитдан йўқолади:

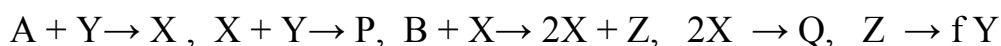


15-расм. Белоусов-Жаботинский системасида реакцияни тўлқинланиши давомида асосий компонентлар концентрациясини ўзгариши (тўлқин чапдан ўнгга қараб ўзгаради).

Копелл ва Ховордлар [15] БЖ системасидаги вақт оралиғидаги даврийликнинг мажбурий аралаштириш бўлмаганидаги икки асосий турларини анализини қилганлар [реагентлар -бромат, малон кислотаси, ферроин (редокс-индикатор сифатида), Ce^{4+} , сульфат кислота]; а) реакция вертикал найчада олиб борилганда горизонтал оксидланган соҳаларни ҳосил бўлишини ва уларни вертикал йўналишда тарқалиши; б) реакция юпқа қаватли суюқликда олиб борилса концентрик тўлқинларни (“икки ўлчамли”) ҳосил бўлишини кузатилган. Бу каби ҳодисанинг сабаби, иккинчи ҳолда, диффузион содир бўладиган хажмий реакцияда ҳосил

бўладиган триггер тўлқинларини ҳосил бўлиши, биринчи ҳолда эса система бўйлаб тарқалган турли табиатга эга бўлган мустақил тебранишлар натижасида содир бўладиган псевдотўлқинларнинг ҳосил бўлиши мумкин. Шунга кўра иккинчи ҳолда тўлқиннинг тарқалиши системанинг хосса градиентидан боғлиқ бўлмаган ҳолда, биринчи ҳолда эса тебраниш даврига таъсир этувчи битта ёки бир неча градиентлардан (масалан, айти системада Ce^{4+} , сульфат кислота ёки ҳарорат) боғлиқ бўлади. Ҳажмий тебраниш частотасининг ортиши система ҳароратининг ошиши, концентрацияни ошиши ва Ce^{4+} ионларининг миқдорини камайиши сабабли содир бўлиши таъкидланган.

Хастинг ва Муррейлар [16] БЖ реакциясида реагентларнинг хоссаларини ўзгариш механизмини аралашма аралаштирилганда Ce^{3+} ва Ce^{4+} ионларининг концентрацияларини вақт бирлиги орасида тебраниши орқали тушунтирганлар. Реакцияни қуйидаги схема бўйича тасаввур қилинган:



Бунда f – стехиометрик фактор; P ва Q - реакция маҳсулотли; $X = \text{HBrO}_2$, $Y = \text{Br}^-$, $Z = \text{Ce}^{4+}$, $A = \text{BrO}_3^- = B$.

Айти модел учун кинетик тенгламалар қуйидагича ифодаланади:

$$\dot{x} = k_1 A y - k_2 x y + k_3 B x - 2k_4 x^2,$$

$$\dot{y} = -k_1 A y - k_2 x y + f k_5 z,$$

$$\dot{z} = k_3 B x - k_5 z$$

бунда $k_1 \approx 1,34 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$, $k_2 \approx 1,6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$, $k_3 \approx 8 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$, $k_4 \approx 4 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$, $A = B = 6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, f ва k_5 мусбат катталиклар.

Айти системани ўрганиш шуни кўрсатдики, бу тенгламаларнинг ечими ўлчовсиз ечимга келган ҳолда, охириги тебраниш амплитудаси билан тебранма хоссага эга бўлиб, бўлмаганда битта даврий ечимга эга бўлиши керак.

Малон кислотаси, бромат иони, ортофосфор кислотаси ва катализатор сифатида Mn^{2+} дан фойдаланиб БЖ реакциясига хос тебранма реакция Прасадлар томонидан ўрганилган [17]. Улар тебраниш даврини

содир бўлиш даврини ҳароратдан боғлиқлигини қуйидагича ифодалаганлар:

$$t = A \exp (C/T)$$

бунда А ва С лар доимий катталиклар; Т- К да ифодаланган ҳарорат. Тебраниш даври қуйидаги эмперик тенгламага бўйсунди:

$$t_K = P \left[\frac{\alpha [MnSO_4] + \beta}{m_o [HOOC-CH_2-COOH] + c_o} \right] [KBrO_3]^{-1} [H_3PO_4]^{-2,5} \exp (C/T)$$

бунда P, α , β , m_o , c_o , C лар ўзгармас катталиклар. Аввалроқ кўриб чиқилган БЖ реакциясида катализатор сифатида Mn^{2+} иони ишлатилганда сульфат, нитрат ва ортафосфат кислоталаридан фойдаланилган.

Бер-Эли [18] лар ажратилган системада БЖ реакцияси учун қилинган ҳисоблашларни амалда текшириб кўрганлар. Реакцияда иштирок этаётган металллар каталитик ионлари ва асосий реагентлар – бромат ва малон кислоталари ажралиб чиқаётган углерод икки оксиди, оксидланиш фаоллигини камайиши, индукцион вақт ва тебраниш даврларининг функцияси сифатида ўрганилган. Айни усул содир бўлаётган кўпчилик жараён механизмини аввалдан башорат қилиш ва баъзан миқдорий қийматларини ҳам айтиб бериш мумкинлигини таъкидлаганлар (2-жадвал).

2-жадвал

Реакциялар	Тезлик доимийси
$\text{BrO}_3^- + \text{Br}^- + 2\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{HBrO}_2 + \text{HOBr}$	2,1 моль ⁻³ /с 10 ⁴ моль ⁻³ /с
$\text{HBrO}_2 + \text{Br}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{HOBr}$	2·10 ⁹ моль ⁻² /с 5·10 ⁻⁵ моль ⁻¹ /с
$\text{HBrO}_2 + \text{BrO}_3^- + \text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{BrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	10 ⁴ моль ⁻² /с 2·10 ⁷ моль ⁻¹ /с
$\text{Ce}^{3+} + \text{BrO}_2 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{HBrO}_2$	6,5·10 ⁵ моль ⁻² /с 2,4·10 ⁷ моль ⁻¹ /с
$2\text{HBrO}_2 \leftrightarrow \text{HOBr} + \text{BrO}_3^- + \text{H}^+$	4·10 ⁷ моль ⁻¹ /с 2·10 ⁻¹⁰ моль ⁻² /с
$\text{Ce}^{4+} + \text{HOOC—CHBr—COOH} \leftrightarrow n\text{Br}^- + \text{Ce}^{3+} +$ реакция маҳсулотлари	0,53 (n=0,46)

Илова: Биринчи ва иккинчи тезлик доимийлари тўғри ва тескари реакцияларга хос.

БЖ нинг даврий равишда содир бўладиган реакциясини Смоес [19] малон кислотаси, сульфат кислотаси, бромат ва жуда кам микдордаги бромид ва ферроин иштирокида амалга оширган ва реакциянинг гомоген тебраниш даври реагентларнинг дастлабки концентрациясидан боғлиқлигини аниқлаган:

$$t = C [\text{BrO}_3^-]_0^{-1/6} [\text{H}_2\text{SO}_4]^{-2,7} [\text{HOOC—CH}_2\text{—COOH}]_0^{-0,27}$$

Аmmo айни тенглама бўйича олинган натижалар ҳамма вақт бир хил бўлмаган. Реакция давомида бифуркацияланиш ҳодисаси, яъни реакция стационар ҳолатдан тебранма ҳолатга ўтиш ҳодисаси содир бўлган. Бунинг сабаби турғун бўлмаган якуний цикл ёки тўлқинланишни эгарсимон нуқтадан тугунсимон нуқтага ўтишида бўлиши мумкин. Юқорида қайд этилган реакцияларни турли усуллар ва ЭВМ орқали ҳисоблашлар натижасида БЖ реакциясининг механизмининг охириги варианты 3 –жадвалда келтирилган.

3-жадвал

Реакциялар	Тезлик доимийси
$\text{BrO}_3^- + \text{Br}^- + 2\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{HBrO}_2 + \text{HOBr}$	2,1 моль ⁻³ /с
$\text{HBrO}_2 + \text{Br}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{HOBr}$	1,0·10 ⁴ моль ⁻¹ /с
$\text{HOBr} + \text{Br}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2·10 ⁹ моль ⁻² /с
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH} \leftrightarrow (\text{OH})_2\text{C}=\text{CHCOOH}$	5·10 ⁻⁵ моль ⁻¹ /с
$\text{Br}_2 + (\text{OH})_2\text{C}=\text{CHCOOH} \leftrightarrow \text{Br}^- + \text{H}^+ + \text{CHBr}-(\text{COOH})_2$	8,0·10 ⁹ моль ⁻² /с
$\text{HOBr} + (\text{OH})_2\text{C}=\text{CHCOOH} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CHBr}-(\text{COOH})_2$	2,0·10 ⁻⁵ моль ⁻¹ /с
$\text{HBrO}_2 + \text{BrO}_3^- + \text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{BrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	3·10 ⁻³ моль с ⁻¹
$\text{Ce}^{3+} + \text{BrO}_2 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{HBrO}_2$	2,0·10 ² моль с ⁻¹
$\text{Ce}^{4+} + \text{BrO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{BrO}_3^- + 2\text{H}^+$	6,0·10 ⁴ моль ⁻¹ /с
$2\text{HBrO}_2 \leftrightarrow \text{HOBr} + \text{BrO}_3^- + \text{H}^+$	0
$\text{Ce}^{4+} + \text{CH}_2(\text{COOH})_2 \leftrightarrow \text{CH}-(\text{COOH})_2 + \text{Ce}^{3+} + \text{H}^+$	0
$\text{CH}-(\text{COOH})_2 + \text{CHBr}-(\text{COOH})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{Br}^- + \text{HOC}(\text{COOH})_2 + \text{CH}_2-(\text{COOH})_2 + \text{H}^+$	1,0·10 ⁴ моль ⁻² /с
$\text{Ce}^{4+} + \text{CHBr}-(\text{COOH})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	7,3·10 ⁻³ моль ⁻² /с

3-жадвал (давоми)

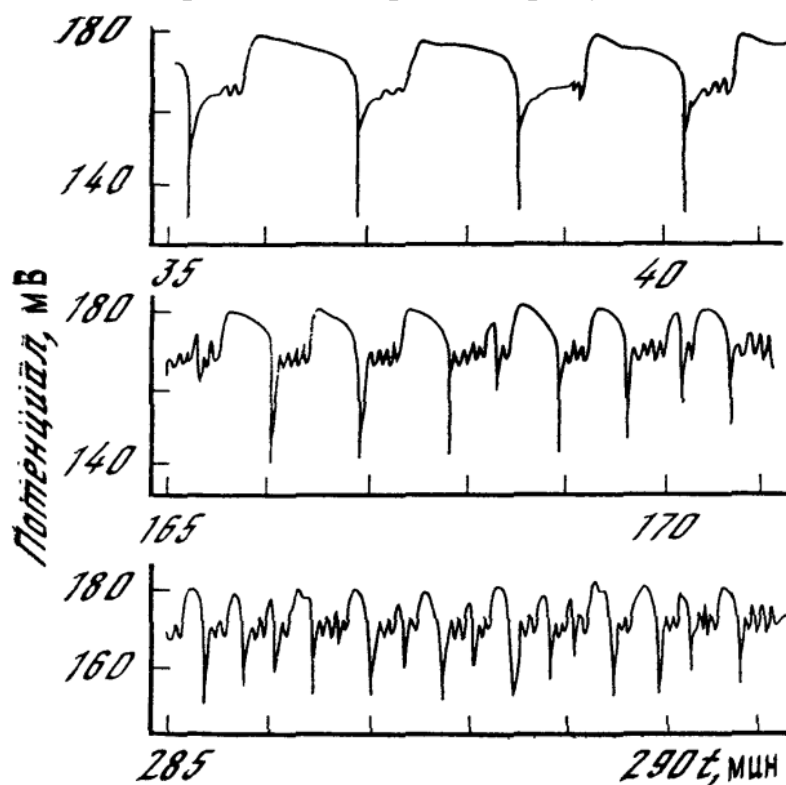
$\text{Br}^- + \text{HOC}(\text{COOH})_2 + \text{Ce}^{3+} + 2 \text{H}^+$	$1,0 \cdot 10^9 \text{ моль}^{-1}/\text{с}$
$2\text{HOC}(\text{COOH})_2 \rightarrow \text{HOCH}(\text{COOH})_2 + \text{O}=\text{CHCOOH} + \text{CO}_2$	$2,1 \text{ моль}^{-1}/\text{с}$
$\text{Ce}^{4+} + \text{HOCH}(\text{COOH})_2 \rightarrow \text{HOC}(\text{COOH})_2 + \text{Ce}^{3+} + \text{H}^+$	$5,0 \cdot 10 \text{ моль}^{-1}/\text{с}$
$\text{Ce}^{4+} + \text{O}=\text{CHCOOH} \rightarrow \text{O}=\text{CCOOH} + \text{Ce}^{3+} + \text{H}^+$	$1,8 \cdot 10^7 \text{ моль}^{-2}/\text{с}$
$2\text{O}=\text{CCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOOH} + \text{O}=\text{CHCOOH} + \text{CO}_2$	$6,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль}^{-1}/\text{с}$
$\text{Br}_2 + \text{HCOOH} \rightarrow 2\text{Br}^- + \text{CO}_2 + 2 \text{H}^+$	0
$\text{HOBr} + \text{HCOOH} \rightarrow \text{Br}^- + \text{CO}_2 + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	$1,8 \cdot 10^7 \text{ моль}^{-2}/\text{с}$
$2\text{HC}(\text{COOH})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2(\text{COOH})_2 + \text{HOCH}(\text{COOH})_2$	0
$\text{Br}_2 + \text{CHBr}(\text{COOH})_2 \rightarrow \text{Br}_2\text{CHCOOH} + \text{Br}^- + \text{CO}_2 + \text{H}^+$	0
$\text{HOC}(\text{COOH})_2 + \text{CHBr}(\text{COOH})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{Br}_2\text{CHCOOH} + \text{Br}^- + \text{HOCH}(\text{COOH})_2 + \text{HOC}(\text{COOH})_2 + \text{H}^+$	
Илова: Биринчи ва иккинчи тезлик доимийлари тўғри ва тескари реакцияларга хос.	

Юқорида кўриб чиқилган БЖ реакциясига хос бўлган барча амалий жараёнлардан келиб чиққан ҳолда олинган барча натижаларни реакциялар давомида содир бўлиши мумкин бўлган барча мураккабликларни ҳисобга олган ҳолда уларни уч ҳил гуруҳга бўлиш мумкин.

1. Одатда БЖ реакцияси гомоген шароитда содир бўлади деб ҳисобланади. Аммо реакциянинг боришини кескин ўзгаришига олиб келувчи аралаштириш, инерт газлар оқимини реакция муҳитидан ўтказиш кабиларни реакция жараёнига таъсири реакцияга гетероген факторларнинг

таъсири бўлаётганлигидан далолат беради. Масалан, сувли муҳитда $pH > 2,5$ бўлганда барча система билан мувозанат ҳолатига ўтиб улгурмаган Се нинг ҳосил бўлаётган гидроокисиди ёки сульфатлари бўлиши мумкин.

2. Реакция давомида реакциядаги тебранма жараённинг вақт ўтиши билан тебраниш даври каби тебраниш тартибини ўзгаришини ажратилган реакторларда реагентлар концентрацияларини ўзгариши билан содир бўлади, деб тахмин қилиш мумкин. Лекин ўтказилган амалиётлар шуни кўрсатдики, реагентлар миқдорини доимий ушлаб турилганда ҳам вақт бирлиги ичида тебраниш даврининг доимийлиги сақланиб қолмас экан. Шмиз ва бошқалар [20] томонидан БЖ реакциясини “идеал аралаштирувчи реактори” да $25^{\circ}C$ да олиб борилган. Системадаги гомогенлик шароити минутига 2500 мартаба айланувчи магнит аралаштиргичи ёрдамида амалга оширилган. Реакцияни бориш тартиби реакторга реагентларни $0,1-10 \text{ см}^3/\text{мин}$ тезликда юбориб туриш оралиғида ўрганилган. 16 – расмдан кўришиб турибдики, тебраниш харақтерига кўра тебранишлар вақт бирлиги оралиғида бир частотали тебранишдан тебраниш даврини бир ўлчамда ифода қилиб бўлмайдиган мураккаб кўринишдаги хаотик тартибдаги тебранишларга ўтади.



16-расм. БЖ системасидаги вақт оралиғида ностабил нодаврий тебранишнинг ривожланиши (бунда бромселектив электроди

потенциалини вақт функцияси сифатида олинган). Реакцион таркиб: малон кислотаси 0,3 М, бромат 0,14 М, бромид қолдиғи $3,5 \cdot 10^{-6}$ М, ферроин $1,25 \cdot 10^{-4}$ М, H_2SO_4 0,2 М, ҳарорат 25°C , аралаштиргич тезлиги $2,5 \cdot 10^3$ об/мин, реагентларни юбориш вақти 4 мл/мин.

3. Дастлаб, органик бирикмаларни даврийлик билан содир бўладиган БЖ реакцияларини кислотали муҳитда бромат-ионлари билан катализатор сифатида Се, Мп ва ферроин каби ионлар иштирокида олиб бориш асосий фактор деб ҳисобланган. Лекин кўпчилик ди- ва полифенол, бир ядроли ароматик аминлар, аминофеноллар, фенолкарбон кислоталари ва уларнинг ҳосилалари каби бирикмаларнинг оксидланиш реакцияларида металл катализаторлардан фойдаланиш шарт эмаслиги аниқланган.

IV. ЧИЗИҚСИЗ НОМУВОЗАНАТ ЖАРАЁНЛАР ТЕРМОДИНАМИКАСИ

Биз юкорида мураккаб механизмлар натижасида амалга ошадиган турли ходисалар ва реакцияларни ўз-ўзидан содир бўлиши ва уларга таъсир этувчи ва хатто таъсир эта олмайдиган факторлар ҳақида мукамал тўхталиб ўтган эдик. Табиатда содир бўладиган ҳар қандай жараёнларнинг бориш-бормаслиги, жараён йўналиши, системада мувозанат ҳолатининг қарор топиши ва бошқаларни классик термодинамика қонунлари орқали ҳал этилган ва бу қонуниятларни ўрганишда вақт катталиги инобатга олинмаган. Ўтган асримизнинг бошларидаёқ мураккаб жараёнларни ўз ичига олган ўз-ўзини бошқарувчи жараёнларни ўрганишда чизиқсимон бўлмаган термодинамика қонунларидан фойдаланиш ривожлана бошлади. Дастлаб, номувозанат жараёнларнинг чизиқли термодинамикаси ривожланди (НЖЧТ). Айни тушунча қонуниятлари жараён мувозанат ҳолатига яқин бўлган ҳолатлардагина ўз моҳиятига эга бўлган. Лекин бизни амалий жиҳатдан аҳамиятга эга бўлган ва мувозанат ҳолатидан узоқда бўлган реал кимёвий жараён қизиқтиради. НЖЧТ қонуниятлари амалий аҳамияти шундаки, у турли хусусиятга эга бўлган ўзаро боғланган икки жараённи бир вақтда содир бўлишини ўрганади. Бунинг учун НЖЧТ нинг асосий катталиклари сифатида **оқим** ва **куч** олинган. Куч – аниқ миқдорни ифодаловчи интенсив катталик бўлса, оқим – миқдор ёки ҳажмдан боғлиқ бўлган экстенсив катталикни ифода этади. НЖЧТ Онзагернинг ўзаро мувофиқлик тушунчаси орқали бир вақтда икки ўзаро боғланган жараённи мувозанатга яқин ҳолатда ўзаро боғлиқлигини аниқлаш имконини беради. Масалан, термопарада иссиқлик ва электр оқимлари ўзаро боғланганлигини ёки ярим ўтказгичдан иссиқлик ва модда ўтишидаги ўзаро боғлиқликни олишимиз мумкин. Умуман олганда, номувозанат жараёнларни содир бўлишига микроскопик ва макроскопик равишда яқинлашуви орқали кимё фанига қўшган катта ҳиссаси учун 1968 йилда Онзагер кимё соҳаси бўйича Нобель мукофатини олган.

Жараён содир бўлаётганда системанинг умумий энтропияси (dS) ни ўзгариши ўрганилаётган система ички энтропияси ($dS_{\text{ич}}$) ва ташқи муҳитдан иссиқлик билан бирга бериладиган ташқи энтропияси ($dS_{\text{таш}}$) фарқидан ташкил топади. Агарда қайтмас жараёнлар учун энтропия ўзгаришини вақтдан боғлиқлигини ҳисобга олсак системанинг умумий энтропиясини ўзгаришини қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_{\text{ич}}}{dt} - \frac{dS_{\text{таш}}}{dt} \quad (\text{IV.1})$$

Мувозанатдаги системаларда жараённи содир бўлишининг меъёри сифатида ажратилган системаларда энтропияни ошиши ёки ички энтропияни ошишига айтилади:

$$dS_{\text{ич}} > 0 \quad (\text{IV.2})$$

НЖЧТ қонуниятларига кўра, мувозанатга яқин бўлган номувозанат системаларда жараённинг содир бўлиш критерияси сифатида “ички энтропияни ишлаб чиқариш” катталиги ёки ички энтропияни ишлаб чиқаришни ошишига айтилади:

$$d_{\text{ич}}P > 0 \quad (\text{IV.3})$$

бунда $P = \frac{dS_{\text{ич}}}{dt}$ ички энтропияни ишлаб чиқиши ёки ички энтропиянинг ўзгариш тезлиги.

Материяни ўз-ўзидан ўзгариши системани мувозанат ҳолатидан узоқ бўлган ҳолатларидагина содир бўлади. Шунинг учун ҳам ўз-ўзидан содир бўладиган жараёнларни муҳокама қилиш учун НЖЧТ ўрнига номувозанат жараёнларни чизиксиз термодинамикаси (НЖЧЗТ) дан фойдаланиш таклиф қилинган. Демак, шунга асосан ўз-ўзича содир бўладиган жараёнлар учун чизиксиз дифференциал тенгламалардан фойдаланиш кераклиги таъкидланган. Шунини таъкидлаш лозимки, материяни ўз-ўзича содир бўлишини ифодаловчи чизиксиз дифференциал тенгламалар, одатда, чизикли термодинамикадан фарқли равишда аниқ ечимга эга бўлмайди. Материяни ўз-ўзидан содир бўлишида доимий равишда ўзгариши мумкин бўлган катталикларнинг турли қийматларида мавжуд бўладиган турғун (ёки турғун бўлмаган) стационар ҳолатларнинг тури ҳақида маълумотга эга бўлиш катта аҳамиятга эгадир. Бундай маълумотларни чизиксимон тенгламаларни аналитик ечимларига эга бўлмаган ҳолда бошқача усулда – термодинамик ва чизиксиз-динамик (тебраниш назариясига ва турғунлик назариясига асосланган ҳолда) усулдан фойдаланиб ҳал қилиш мумкин.

НЖЧЗТ да ажратилган системаларда стационар ҳолатни турғунлигининг меъёри сифатида мувозанат ҳолатидан узоқда бўлган

айни стационар ҳолат учун ортиқча ишлаб чиқарилган энтропия P ҳисобланади. Унинг қийматини Тейлор қаторига ёйилса

$$P = P_0 + \delta P + \frac{1}{2} \delta^2 P$$

бўлади, бунда

$$\delta_x P = \frac{1}{2} \delta^2 P \quad (\text{II.4})$$

ортиқча ишлаб чиқилган энтропия.

Ортиқча ишлаб чиқилган энтропиянинг ишораси системани мувозанат ҳолатидан узоқда бўлгандаги стационар ҳолатнинг турғунлигини ифодалайди, яъни $\delta_x P > 0$ бўлса стационар ҳолат турғун бўлади, $\delta_x P < 0$ бўлганда эса стационар ҳолат турғун бўлмайди.

НЖЧЗТ дан ташқари мувозанатдан йироқда бўлган стационар ҳолатнинг турғунлигини Ляпуновнинг турғунлик критерияси асосидаги динамиканинг чизиксизлик тушунчаси орқали хал қилиш мумкин. Иккинчи тушунчага кўра, системанинг ҳолати стационар ҳолатга нисбатан сурилганроқ ёки четланган ҳолат тушунилади. Агарда стационар ҳолат турғун бўлса вақт ўтиши билан четлашиш камайиб боради ва ниҳоят система ўзигинг асосий стационар ҳолатига эришади. Стационар ҳолат турғун бўлмаса вақт ўтиши билан четлашиш кучайиб боради ва система янги турғун стационар ҳолатга ўтади. Стационар ҳолатдан четлашишлар кучлироқ бўлганда, баъзан тебранма, аниқроғи автотебранма ҳолатига ҳам ўтиши мумкин.

Биз аввалги бўлимизда БЖ реакцияси асосида борадиган бир қатор реакцияларнинг тахминий содир бўлиш модели устида тўхталиб ўтган эдик. Айни моделга кўра реакция механизми реакция давомида турли концентрацияга эга бўлган икки оралиқ маҳсулотларнинг ҳосил бўлишидан боғлиқ бўлиб, иккинчи тартибли эркинлик даражасига эга бўлиши мумкин деб тахмин қилинган. Эркинлик даражаси иккига тенг бўлган системани вақт оралиғида стационар ҳолатдан четлашишини вақт (ордината ўқи) ва икки оралиқ моддалар концентрациялари орқали ифодаланган уч ўлчамли координаталардан фойдаланиб нуқталар орқали ифодаланган чизма кўринишида тасаввур қилиш мумкин. Агарда улар вақт оралиғида ўзгарсалар ҳолатни ифодаловчи нуқта уч ўлчамли фазода маълум траекторияни чизади. Айни троекторияни тушинишни

осонлаштириш учун уни икки модданинг концентрацияси орқали ифодаланган юзадаги икки ўлчамли координаталар орқали ифодалаш мумкин. Юзадаги бу каби чизма *фазовий диаграмма* деб аталади, юзадаги ҳажмий проекцияси эса – *фазовий тасвири* деб талади.

Стационар ҳолатдан, яъни мувозанат ҳолатидан узокда бўлган ва ЧзДТ системаси орқали ифодаланувчи система билан фазовий тасвири ўртасида маълум даражадаги ўзаро мувофиқлик мавжуд экан. Бази катталикларни ҳисобга олмаган ҳолда, катта бўлмаган четланишлар учун икки ЧзДТни эркинлик даражаси иккига тенг бўлган ҳолларда Тейлор қаторига ёйиш мумкин. Натижада кўзғолишни ифодаловчи стандарт ҳолатларда осон ечимга эга бўлган икки дифференциал тенглама ҳосил бўлади.

Вақт ичида кўзғолиш характерини ўзгариши билан эркинлик даражаси иккига тенг бўлган системанинг фазовий тасвири ўртасидаги мувофиқликни тушунтириш учун идеал маятникни кўриб чиқамиз. Шунини таъкидлаш лозимки, маятникнинг ишлаши физикавий нуқтаи назардан материяни

ўз-ўзини бошқаришга ҳеч қандай алоқаси йўқ, ҳамда маятникни оғишини “кўзғолиш” терминига таққослаш ҳам шунчаки қиёслаш мақсадида ишлатилади.

Дастлаб маятник тинч ҳолатда турибди дейлик (мувозанат ҳолатида). Маятникни бир томонга оғдириб, “кўзғолган” ҳолатни содир этамиз. Икки эркинлик даражаси сифатида t вақтда маятникни тинч ҳолатидан оғиш маркази x масофа оралиғида бўлсин ва унинг ҳаракатланиш тезлиги v бўлсин.

Физика курсидан мвълумки, маятникнинг мувозанат ҳолатидан кичикроқ четлашиш вақтидаги тезланиши уни четлашиш тезлигига пропорционалдир:

$$dv/dt = -\omega^2 x, \quad (IV.5)$$

бунда ω – маятникнинг тебраниш частотаси, олдидаги минус ишораси мувозанат ҳолатидан узоқлашган сари маятникнинг ҳаракат тезлигини камайишини кўрсатади. Умуман олганда

$$dx/dt = v \quad (IV.6)$$

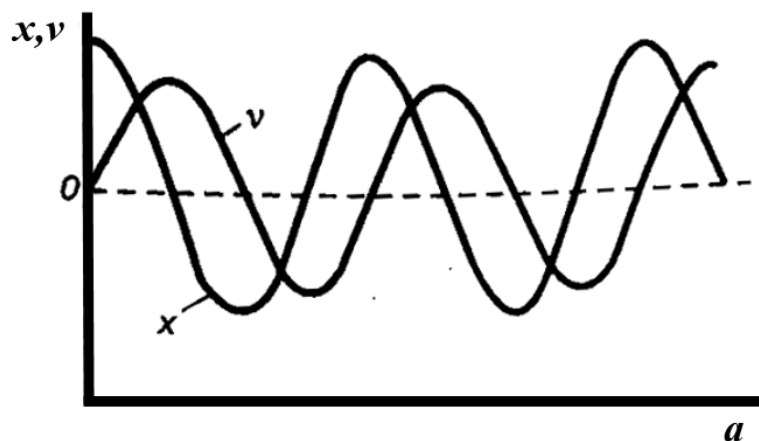
Икки чизиқли дифференциал тенгламалар системаси идеал маятникнинг математик моделини ифодалайди. Бу дегани формал равишда айнан маятникни мувозанат ҳолатидан $K = x_m$ катталиқка четлаштирган вақтимиздаги вақт оралиғидаги “қўзғолиш”ни ифодалайди. Бунда K – маятникни тўлиқ тебраниш амплитудаси.

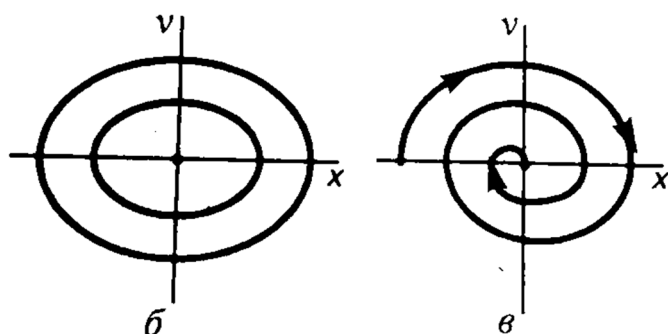
Идеал маятник модели учун, у икки дифференциал тенглама системасидан иборат бўлганлиги сабабли, фазовий тасвири яққол кўринишга эга бўлади. Тенгламалардан вақтни чиқариб юбориш учун (II.5) ни (II.6) га нисбатини оламиз, натижада ажралувчан ўзгарувчилардан иборат биринчи тартибли чизиқли дифференциал тенгламани ҳосил қиламиз:

$$dv/dx = -\omega^2 (x/v) \quad (IV.7)$$

Бу тенгламани v дан 0 гача ва x дан K гача интегралласак, маълум ўзгартиришлардан сўнг қуйидаги ҳосил бўлади:

$$\frac{x^2}{K^2} + \frac{v^2}{\omega^2} \times \frac{1}{K^2} = 1 \quad (IV.8)$$





17-расм. Идеал маятник мисолида эркинлик даражаси икки - x ва v бўлган (автотебраниш) системада вақт оралиғида қўзғолишларнинг (а) ва фазовий тасвирининг кўриниши (параллель цикл, эллипс) (б); маятникни сўнувчан тебранишига хос спирал кўринишидаги фазовий тасвири (в) ҳарактерлари ўртасидаги ўзаро боғлиқликларини тушунтириш.

17-расмдан кўришиб турибдики, кўриб чиқаётган маятник мисолимизда системанинг фазовий тасвири K ва $K\omega$ ярим ўқли эллипс кўринишида бўлади (17 расм,б). Тебраниш амплитудасининг турли қийматлари учун ($2K$) турли ўлчамдаги эллипслар ҳосил бўлади. Синергетикада ёпиқ шакллар (доира, эллипс ва бош.) кўринишидаги фазовий тасвирларини *чексиз цикл* (предельный) деб аталади. Эллипс айнан гармоник тебранишга хос бўлган чексиз циклни ифодалайди.

Системада содир бўлган қўзғолиш йўналишини ифодаловчи, вақт оралиғида ўзгарувчан $x(t)$ ва $v(t)$ қийматларини аниқлаш учун чизиқли дифференциал тенгламаларни стандарт ечиш усулларидадан фойдаланилади. Масалан, $x = Ge^{pt}$ кўринишидаги тенгламани ечимини қидириб кўрамиз. Демак

$$dx/dt = pGe^{pt} = v ; \quad dv/dt = p^2Ge^{pt}$$

бўлади. dv/dt ва x ларнинг қийматларини (IV.8) га қўйсак, баъзи қискартиришлардан сўнг (Ge^{pt} га бўлингандан сўнг)

$$p^2 = -\omega^2; \quad p = \pm i\omega$$

ҳосил бўлади. Натижада, x ва v лар учун қуйидаги хусусий ечимга эга бўламиз:

$$x_{1,2} = Ge^{\pm i\omega t} = G(\sin \omega t \pm i \cos \omega t);$$

$$v_{1,2} = \pm i\omega Ge^{\pm i\omega t} = \pm i\omega G(\sin \omega t \pm i \cos \omega t), \quad (IV.9)$$

Бунда G – масала шартидан келиб чиқадиган ўзгармас катталиқ.
 Масаланинг ечими, баъзи оралиқ амалларни ҳисобга олмаган ҳолда куйидагича бўлади:

$$x = K \cos(\omega t + \alpha); v = -K\omega \sin(\omega t) \quad (\text{IV.10})$$

Умуман олганда, юқоридаги тенгламалардан кўришиб турибдики, “кўзғолиш” ҳаракати у содир бўлгандан сўнг ω частотали автотебраниш характериға эға бўлар экан (17-расм, а). Агарда ишқаланиш билан содир бўладиган (спирал кўринишда) маятник ҳаракатини олсак, кўзғолиш ҳаракати ўчиб борувчан ҳарактерға эға бўлади ва аста сўниб бориб нолға тенг бўлиб қолади. Бу ҳолда жараённинг фазовий тасвири ўралиб борувчан спирал кўринишда бўлиб, мувозанат ҳолатини ифодаловчи “нукта” билан тугалланади. (17-расм, б). Турли жараёнлар давомида содир бўладиган ўз-ўзини бошқариш ҳолатлари жараённинг содир бўлишидан боғлиқ равишда мувозанатдан узоқда бўлган турли стационар ҳолатлар яқинида бир қатор фазовий тасвирлар ва кўзғолишнинг турли ҳаракатларини кузатиш мумкин. Бу каби масалаларни кейинроқ БЖ реакцияси мисолида кўриб чиқамиз.

Мувозанат ҳолатидан узоқда бўлган стационар ҳолатнинг турғунлигини ифодалаш учун, дастлаб таъкидлаб ўтганимиздек, термодинамик усулдан (НЖЧЗТ) ёки Ляпуновнинг меъёрларига асосланган чизиксиз-динамик усулдан фойдаланилади. Ляпунов усули термодинамик усулға нисбатан соддароқ ва тушунарлироқ бўлганлиги сабабли стационар ҳолатларнинг турғунлигини ўрганишда айнан шу усулдан фойдаланамиз.

Синергетик жараёнларни ўрганишда математик тушунчаға эға бўлган, жараёнларнинг содир бўлишида уларнинг ҳаракат турларини ўзгарувчан катталиқларға боғлиқ равишда ўзгаришини, яъни реал системани ҳаракатланиш ҳарактерини ўзгаришини ифодаловчи *бифуркация* тушунчаси катта аҳамиятға эға. Бу тушунча санчқи (вилка) маъносини билдиради, кенгроқ айтсак, бифуркацияланиш қонуниятларини билиш маълум физик-кимёвий жараёнларни ўрганишни анча енгиллаштиради, айнан бифуркацияланиш содир бўлганда янги шаклдаги ҳаракат турлари катталиқларини аввалдан башорат қилиш имконини беради. Жараёнларнинг ҳолатларини ифодаловчи

дифференциал тенгламаларни ечишда чизиксиз системанинг умумий ҳолати ва турғун стационар ҳолатлар сони ҳамда уларнинг содир бўлишини вақтдан боғлиқлик характери билиш керак бўлади.

Стационар ҳолат мувозанат ҳолатига яқин бўлганда бу ҳолатни ифодаловчи чизикли дифференциал тенглама битта турғун ечимга эга бўлади, яъни реал система битта стационар ҳолатга эга бўлади. Стационар ҳолат мувозанат ҳолатидан четлашган сари жараён чизиксиз дифференциал тенглама (ЧЗДТ) орқали ифодаланади. Дифференциал тенгламаларда доимий коэффициентлар ёки параметрлар мавжуд бўлади. Агарда ЧЗДТ тенгламадаги бирор катталиқ қийматини ошиб боришига кўра ва бошқа катталиқларни доимийлигида ечилса, оддий шароитда тенглама ечими бир хил бўлади. Бу ҳолда фақат текис эгри чизик орқали ифодаланган, масалан, стационар ҳолатдан четлашишни вақтдан боғлиқлиги каби миқдорий кўрсаткичларини ўзгаришини кўриш мумкин. Бу каби четлашишлар дастлабки вақт оралиғида ёки ташқаридан таъсир этадиган бирор куч натижасида содир бўлиши мумкин. Лекин маълум шароитларда баъзи ЧЗДТ ларда ўзгарувчан катталиқлар таъсирида содир бўладиган критик катталиқлар, аниқроқ қилиб айтганда бифуркацияланиш нуқтасига етганда ечимнинг шохланиши содир бўлиб, ечим кескин ҳолда сифат жиҳатидан бошқа кўринишга эга бўлиб қолади.

Катталиқлар қийматлари киритик ҳолатдан паст бўлган ҳолларда система турғун стационар ҳолатда бўлади, критик ҳолатдан юқори ҳолларда эса турғун бўлмаган ҳолларда бўлади. Катталиқларни критик ҳолат яқинида озгина ўзгариши системанинг ҳолатини кескин ўзгаришига, яъни ЧЗДТ ечимининг ўзгаришига сабаб бўлади.

Юқорида айтилганларни икки босқичдан иборат $A \rightarrow F$ кимёвий реакция мисолида тушунтирамиз:



бунда X – оралиқ модда; биринчи босқич икки томонлама автокаталитик равишда содир бўлади; реакция очиқ системада олиб борилади; A -дастлабки модданинг концентрацияси реакция давомида доимий ушлаб турилади. Мувозанат ҳолатдан узоқда бўлган стационар ҳолат A моддасини маълум идишдан юбориш тезлиги орқали бошқарилади.

Оралиқ модда бўйича (II.11) реакциянинг тезлиги қуйидагича ифодаланади:

$$dc_x/dt = k_1c_Ac_x - k_2c_x - k_{-1}c_x^2 \quad (\text{IV.12})$$

бунда c_A ва c_x - тегишли реагентлар концентрацияси.

Стационар ҳолатда $dc_x/dt = 0$ бўлади. Чунки вақт бирлиги оралиғида барча реагентларнинг концентрацияси доимийлигича қолади. Бундан

$$c_x(k_1c_A - k_2 - k_{-1}c_x) = 0 \quad (\text{IV.13})$$

ҳосил бўлади. X моддасини икки стационар ҳолати учун қуйидаги ибора ҳосил бўлади:

$$c_x^{S1} = 0,$$

$$c_x^{S2} = (k_1/k_{-1})[c_A - (k_2/k_1)] \quad (\text{IV.14})$$

Агарда бошланғич вақтда c_x нинг қиймати стационар ҳолатдагидан фарқ қилса унинг вақтга боғлиқлиги стационар ҳолатга яқинлашиши билан (II.12) дифференциал тенглама орқали аниқланади. (II.12) тенгламага бир қатор алгебраик ўзгартиришлар киритсак, у қуйидаги кўринишга келади:

$$-k_{-1}dt = dc_x/[c_x(c_x - \alpha)],$$

бунда

$$\alpha = (k_1/k_{-1})[c_A - (k_2/k_1)] \quad (\text{IV.15})$$

$1/[c_x(c_x - \alpha)] = (1/\alpha)[1/(c_x - \alpha) - 1/c_x]$ тенглигидан фойдалансак

$$- \alpha k_{-1}/dt = dc_x/(c_x - \alpha) - dc_x/c_x$$

ҳосил бўлади. Бу тенгламани 0 дан t гача ва c_x^0 дан c_x гача интегралласак

$$- \alpha k_{-1}t = \ln[(c_x - \alpha)/c_x^0] - \ln(c_x/c_x^0)$$

келиб чиқади, бунда c_x^0 - $t = 0$ бўлгандаги X оралиқ маҳсулотнинг концентрацияси. Бир қатор ўзгартиришлар киритилгандан сўнг (IV.12) тенгламанинг аналитик ечимини ҳосил қиламиз:

$$c_x = \alpha / (\beta e^{-yt} + 1) \quad (IV.16)$$

бунда

$$\beta = (c_x - \alpha) / c_x^0; \quad y = -\alpha k_{-1} \quad (IV.17)$$

Умуман олганда $\alpha \gg c_x^0$; $\alpha - c_x^0 \cong \alpha$.

Реакция давомида дастлабки модда концентрацияси доимий сақланишини инобатга олган ҳолда, C_A – бошланғич модда конценрациясига ўсиб борувчи қиймат берамиз. У ҳолда 0 дан k_2/k_1 ораликда (II.14) тенгламага кўра, иккинчи сиационар ҳолат c_x^{S2} манфий қийматга эга бўлади, яъни айна ҳолда ҳолат турғун бўлмай, деярли содир бўлмайди.

Агарда бошланғич даврда ($t=0$) оралик маҳсулот концентрацияси c_x^0 стационар ҳолатдагидан фарқ қилса, яъни $c_x^0 > c_x^{S1}$; $c_x^{S1}=0$, бўлса, $\alpha < 0$, $\beta < 0$, $y < 0$ эканлигини ҳисобга олсак, ҳамда (II.16) тенглама махражидаги бирни ҳисобга олмасак

$$c_x = (\alpha/\beta) e^{-yt}$$

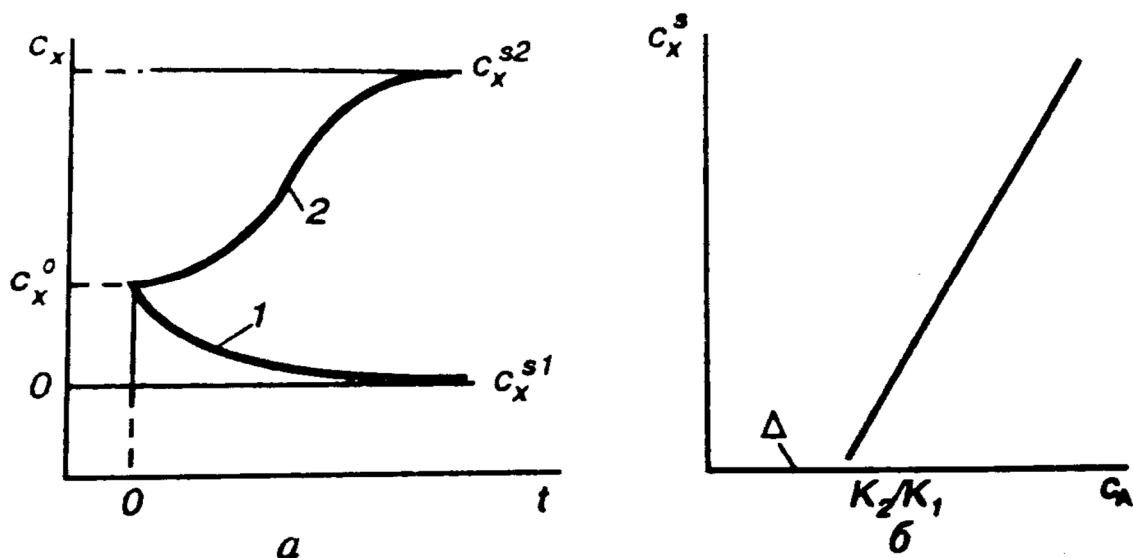
ҳосил бўлади. Бунда камайиб борувчи экспонентга эга бўлинади ва бу ҳолда c_x асимптотик равишда стоционар ҳолатга интилиб боради, яъни $c_x^{S1}=0$ бўлади (18,а-расм, 1-эгри). Лекин дастлабки модда концентрацияси k_2/k_1 га етгандан сўнг ҳолат нихоятда ўзгаради. $c_A = k_2/k_1$ бўлганда айна (II.11) кимёвий реакция модели учун бу қиймат критик қиймат бўлиб ҳисобланади. $c_A > k_2/k_1$ бўлганда $c_A - k_2/k_1 > 0$ бўлади ва мос равишда, $\alpha > 0, \beta > 0$,

$y > 0$ бўлади. Натижада (II.16) тенглама бўйича олинган эгри тўлқинсимон ҳарактерга эга бўлади (18,а-расм, 2-эгри). Демак, дастлабки c_x^{S1} стационар ҳолат турғун бўлмай, кейинги c_x^{S2} стационар ҳолат турғун бўлади. Қуйидаги тенгламалар (II.12) ва (II.14) тенгламаларнинг ечими ҳисобланади:

$$c_x = f(t, c_A) \quad \text{ва} \quad c_x^S = f(c_A).$$

Юқорида қайд этилганлардан кўриниб турибдики (18-расм, а ва б), охириги тенгликларнинг ечимига кўра c_A кичик миқдорга ўзгарганда

бифуркацияланиш нуктасида кескин ўзгариш содир бўлади. $c_A = k_2/k_1$ бўлганда иккала боғлиқлик сифат жиҳатидан бир-бирдан тубдан фарк қилади. Бифуркацияланиш нуктасида c_x ни вақтдан боғлиқлиги шохлана бошлайди, битта система икки йўл билан боради.



18- расм. (П.11) кимёвий реакцияда бифуркацияланиш:

a - c_A нинг икки концентрациясига мос келадиган (П.16) тенглама графиги; 1 - $c_A < k_2/k_1$; 2 - $c_A > k_2/k_1$;

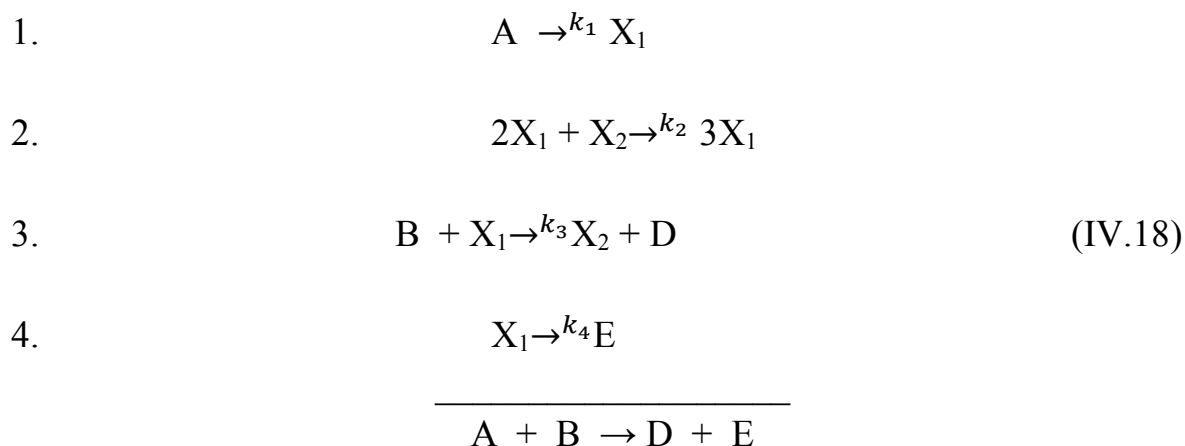
б - $c_A = k_2/k_1$ бўлгандаги бифуркацияланиш ($c_x - t$ вақт оралиғида оралик X модданинг концентрацияси), c_x^{s1} ва c_x^{s2} лар оралик X моддасининг икки стационар концентрацияси.

Шуни таъкидлаш лозимки, айти мисолимизда ўз-ўзини бошқариш ҳолати мавжуд эмас. Бу мисолни келтиришдан мақсад айти кимёвий реакцияни талқин қилишда ЧЗДТ дан фойдаланиш мумкинлигини кўрсатишдан иборат эди. Кўп ҳолларда бифуркацияланиш нуктасидан сўнг ўз-ўзини бошқариш содир бўлади.

Бифуркацияланиш мувозанат ҳолатидан узоқда бўлган стационар ҳолатларни ЧЗДТ ечими орқали аниқлашда ўзгарувчан катталикларнинг бошланғич қийматларини аниқлаш катта аҳамиятга эга. ЧЗДТ системасидаги тенгламаларни аниқлашдан асосий вазифа система ҳаракатини аниқловчи нотурғун нуктани аниқлашдан иборатдир.

Юқорида қилинган муҳокамаларни, дастлаб таъкидлаб ўтганимиздек, БЖ нинг тебранма кимёвий реакцияси асосида кўриб чиқамиз. Шуни айтиб ўтиш лозимки, БЖ нинг тебранма реакциясининг босқичларини содир бўлиш механизми чуқур ўрганилган эмас. Аммо бу

реакциянинг асосий моҳиятини реакция давомида тебраниш ҳодисасининг содир бўлишини тўртта оралик, Брюсселятор модели деб аталган босқичлар модели орқали тушинтириш мумкин:



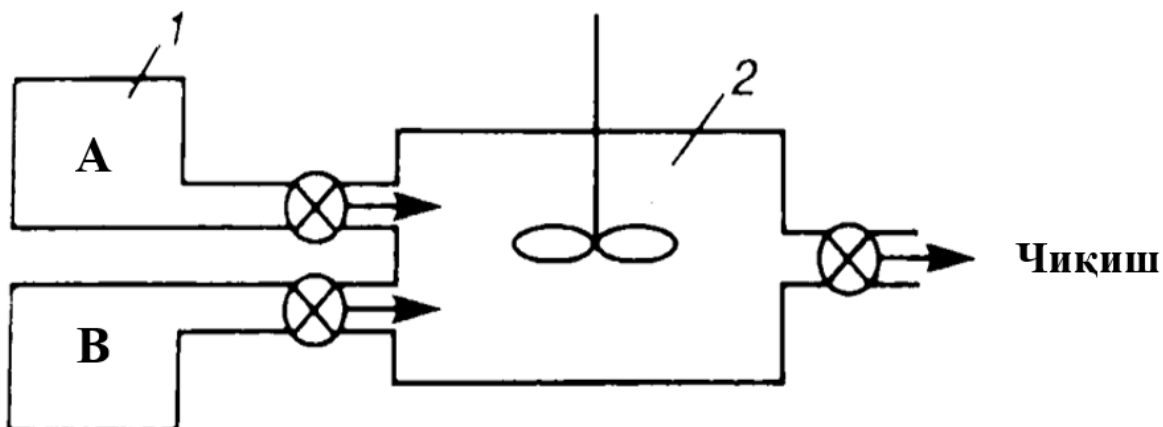
Бунда А ва В - дастлабки моддалар; D ва E – реакция маҳсулотлари; X₁ ва X₂- оралик маҳсулотлар. Реакцияда тебранма жараённинг содир бўлиши ва жараённинг ўз-ўзича содир бўлиш элементларини намоён бўлиши учун, реакциянинг бўлмаганда битта босқичи автокаталитик равишда содир бўлиши шарт. Биз кўриб чиқаётган моделда 2- босқич автокаталитик равишда содир бўлади.

Реакция давомида мувозанат ҳолатидан узоқда бўлган стационар ҳолатни сақлаш учун дастлабки моддалар концентрациясини доимий равишда ушлаб туриш керак. Бу деган сўз Брюсселятор моделига кўра реакция очиқ системада доимий равишда аралаштириб туриладиган реакторда олиб борилади (19-расм). Содир бўлаётган реакция босқичларининг барчаси бир томонлама борадиган реакциялар бўлиб, қуйидаги шартларга мос келиши керак:

- 1) барча реакция тезлик доимийлари бир-биридан кам фарқланиши керак;
- 2) стационар ҳолат мувозанат ҳолатидан етарли даражада узоқда бўлиши керак.

Системада стационар ҳолат содир бўлмагунча оралик моддалар концентрациялари ўзгарувчан катталиклар сифатида бўлади. Демак, стационар ҳолат содир бўлгандан кейин айна катталиклар, дастлабки моддалар функцияси бўлганлиги сабабли, ўзгармас катталикларга айландилар. Дастлабки моддалар концентрацияларини доимий ушлаб

туриш учун реагентлар резервуардан маълум тезликда тинимсиз юбориб турилади.



19- расм. БЖ реакциясини очик системада олиб бориш (брюсселятор модели).

Дастлаб оралик моддаларни ҳосил бўлиш тезлигини белгиловчи ифодаларни келтириб чиқарамиз. Оралик X_1 моддаси 1 ва 2 босқичларда ҳосил бўлса, 3 ва 4 босқичларда сарфланади, шунинг учун X_1 нинг ҳосил бўлиш ўртача тезлиги қуйидагича ифодаланади:

$$\frac{dc_1}{dt} = k_1c_1 + k_2c_2^2c_1 - k_3c_3c_1 - k_4c_1 \quad (\text{IV.19})$$

Бунда c_1 ва c_2 лар оралик моддалар концентрациялари.

Шу усул орқали X_2 -оралик модданинг ҳосил бўлиш ўртача тезлигини ифодалаш мумкин:

$$\frac{dc_2}{dt} = -k_2c_1^2 + k_3c_3c_1 \quad (\text{IV.20})$$

(II.19) ва (II.20) тенгламаларни соддалаштириш мақсадида τ , X_1 , X_2 , A ва B каби янги ўзгарувчан катталиклар киритамиз:

$$\tau = k_4t ;$$

$$X_1 = c_1\sqrt{k_2/k_4};$$

$$\begin{aligned} X_2 &= c_2 \sqrt{k_2/k_4}; \\ A &= c_A k_1 \sqrt{k_2/k_4}; \end{aligned} \quad (IV.21)$$

$$B = c_B k_3 k_4.$$

(II.21) дан фойдаланишни яна ҳам осонлаштириш учун t , c_1 , c_2 , c_A , c_B ларнинг ўрнига қуйидагиларни киритамиз:

$$t = \tau/k_4;$$

$$c_1 = X_1 \sqrt{k_2/k_4};$$

$$c_2 = X_2 \sqrt{k_2/k_4};$$

$$c_A = A \sqrt{k_2 k_4/k_1}; \quad (IV.22)$$

$$c_B = B/(k_3 k_4)$$

(II.21) ва (II.22) дагиларни ўз ўрнига қўйиб, бир ҳил катталикларни ўзаро қисқартирилса (II.19) ва (II.20) ларнинг ўрнига қуйидагилар ҳосил бўлади:

$$dX_1/dt = A - (B + 1)X_1 + X_1^2 X_2 \quad (IV.23)$$

$$dX_2/dt = BX_1 - X_1^2 X_2 \quad (IV.24)$$

Охирги тенгламалар X_1 ва X_2 ўзгарувчан катталикларга нисбатан чизиксиз дифференциал тенгламалар системаси бўлиб ҳисобланади, чунки даражадаги ўзгарувчилар йиғиндиси учга тенг бўлган $X_1^2 X_2$ кўпайтмадан иборат.

Стационар ҳолатда дастлабки A ва B моддаларининг концентрациялари доимий сақланганда X_1 ва X_2 оралиқ моддаларнинг концентрациялари ҳам доимий бўлиб сақланади ва уларнинг ҳосил бўлиш тезликлари нолга тенг бўлади:

$$dX_1/dt = 0 \text{ ва } dX_2/dt = 0$$

Бундан

$$A - (B + 1)X_1 + X_1^2 X_2 = 0$$

$$BX_1 - X_1^2 X_2 = 0 \quad (\text{IV.24})$$

эканлигини кўриш қийин эмас. Бу охириги тенгламаларни ечиш орқали стационар ҳолатдаги оралик моддаларнинг концентрацияларини аниқлаш мумкин:

$$X_1^S = A \quad \text{ва} \quad X_2^S = B/A \quad (\text{IV.25})$$

X_1^S ва X_2^S стационар ҳолатларни турғун ёки нотурғун эканликларини аниқлаш учун Ляпунов меъеридан фойдаланамиз. Бунинг учун x_1 ва x_2 қийматларини стационар ҳолат қийматларидан кичик миқдорга ўзгаришини (яъни кўзғолиш содир бўлишини) кўрамиз: $x_1 = X - X_1^S$ ва $x_2 = X_2 - X_2^S$. Бу тенгликга кўра, X_1^S ва X_2^S лар ўзгармас катталиклар бўлганлиги учун кўзғолиш тезлиги қуйидагига тенг бўлади:

$$dx_1/d\tau = dX_1/d\tau \quad \text{ва} \quad dx_2/d\tau = dX_2/d\tau, \quad (\text{IV.26})$$

Кўзғолиш ҳолати катта бўлмаганлигини ҳисобга олиб $X_1^2 X_2$ нинг кичик қийматли биринчи тартибли қийматлари билан чегараналамиз, яъни йиғиндидаги x_1 ва x_2 ларнинг даражадаги бирдан ортик қийматларини ҳисобга олмаймиз. У ҳолда (II.7) тенгламани ҳисобга олган ҳолда қуйидагини ҳосил қиламиз:

$$X_1^2 X_2 = (X_1^S + x_1)^2 (X_2^S + x_2) \cong AB + A^2 x_2 - 2Bx_1$$

Айни тенгламани ҳисобга олган ҳолда (II.23), (II.24) ва (II.26) тенгламалардан

$$\begin{aligned} dx_1/d\tau &= (B - 1)x_1 + A^2 x_2, \\ dx_2/d\tau &= -Bx_1 - A^2 x_2 \end{aligned} \quad (\text{IV.28})$$

ҳосил бўлади.

Ҳосил бўлган стационар ҳолатни турғун ёки нотурғун эканлигини ҳамда Брюсселятор моделида дастлабки А ва В моддаларнинг қандай концентрацияларида тебранма ҳолатни пайдо бўлишини башорат қилиш учун график усулидан фойдаланиш мумкин. Ҳосил бўлган стационар ҳолатдаги кўзғолиш даражасини икки оралик моддалар концентрацияларига нисбатан вақт оралиғида уч ўлчамли фазода x_1 , x_2 , τ ,

ёки X_1, X_2, τ координаталар бўйича ҳаракат қилаётган нуқта ҳаракатининг фазовий тасвири сифатида қараш мумкин. Содир бўлаётган ҳолатни соддароқ ифодалаш учун айна нуқта йўналишини $X_1- X_2$ ёки $x_1- x_2$ юзадаги чизма кўринишидаги проекциясидан фойдаланиш мумкин.

(II.23) тенгламани (II.24) га нисбати олинса вақт бирлигидан ҳоли бўлган фазовий тасвирнинг математик ифодасини топамиз:

$$\frac{dX_1}{dX_2} = \frac{A-(B+1)X_1+X_1^2X_2}{BX_2-X_1^2X_2} \quad (IV.29)$$

dX_1/dX_2 катталиги фазовий тасвирнинг ҳар бир нуқтасидаги фазовий йўналишнинг оғиш бурчагига тенг. Бу тенгламани ечиш анча катта қийинчиликларга олиб келиши сабабли биз уни мукамал ўрганмаймиз.

Стационар ҳолатлар (X_1^S, X_2^S) яқинидаги кичик содир бўладиган кўзғолишнинг фазовий тасвирини $x_1- x_2$ координаталари бўйича топиш учун (II.29) биринчи тартибли дифференциал тенгламалардан фойдаланиш мумкин. Биринчи тенгламадан иккинчи ҳосиласини оламиз:

$$d^2x_1/d\tau^2 = (B-1)^1(dx_1/d\tau) A^2 (dx_2/d\tau) \quad (IV.30)$$

(II.28) даги иккала тенгламаларнинг ўзаро йиғиндиларини олсак қуйидаги ҳосил бўлади:

$$dx_2/d\tau = - dx_1/d\tau - x_1$$

$dx_2/d\tau$ нинг қийматини (II.30) нинг ўнг томонига қўйсак ва баъзи ўзгартиришлар киритсак

$$d^2x_1/d\tau^2 + (A^2 - B + 1)(dx_1/d\tau) + A^2x_1 = 0$$

ҳосил бўлади.

Айни иккинчи тартибли чизикли дифференциал тенгламанинг ечими $x_1 = G_1 e^{p\tau}$ каби бўлишини топишимиз керак. $dx_1/d\tau = p G_1 e^{p\tau}$ ва $d^2x_1/d\tau^2 = p^2 G_1 e^{p\tau}$ ҳисобга олсак ва тенгламадаги $G_1 e^{p\tau}$ га қисқартирсак, маълум ўзгартиришлардан сўнг қуйидаги ҳосил бўлади:

$$p^2 + (A^2 - B + 1)p + A^2 = 0 \quad (IV.31)$$

Бу теглама (II.28) чизикли дифференциал тенгламаларга хос бўлган характеристик тенгламадир. Бу тенгламани (IV.28) тенгламанинг детерминанти орқали топиш мумкин.

Характеристик квадрат тенгламанинг ечими қуйидагича бўлади:

$$P_{1,2} = - (1/2)(A^2 - B + 1) \pm (1/2)\sqrt{(A^2 + 1 - B)^2 - 4A^2} \quad (IV.32)$$

ёки умумий кўринишда

$$P_{1,2} = (1/2)(T \pm \sqrt{T^2 - 4\Delta}) \quad (IV.33)$$

бўлади, бунда $T = A^2 + 1 - B$ ва $\Delta = A^2$. A ва B моддаларнинг концентрацияларига боғлиқ равишда, T ва Δ катталиклари ҳамда уларнинг ишоралари, p_1 ва p_2 ларнинг (II.33) даги илдизлари бир хил ёки ҳар хил қийматларга эга бўлиши ва ҳақиқий ёки мавҳум қийматларга эга бўлиши мумкин. Тенглама ечимидаги фарқлар содир бўлган стационар ҳолатнинг турғунлини ва фазовий тасвирини акс этади.

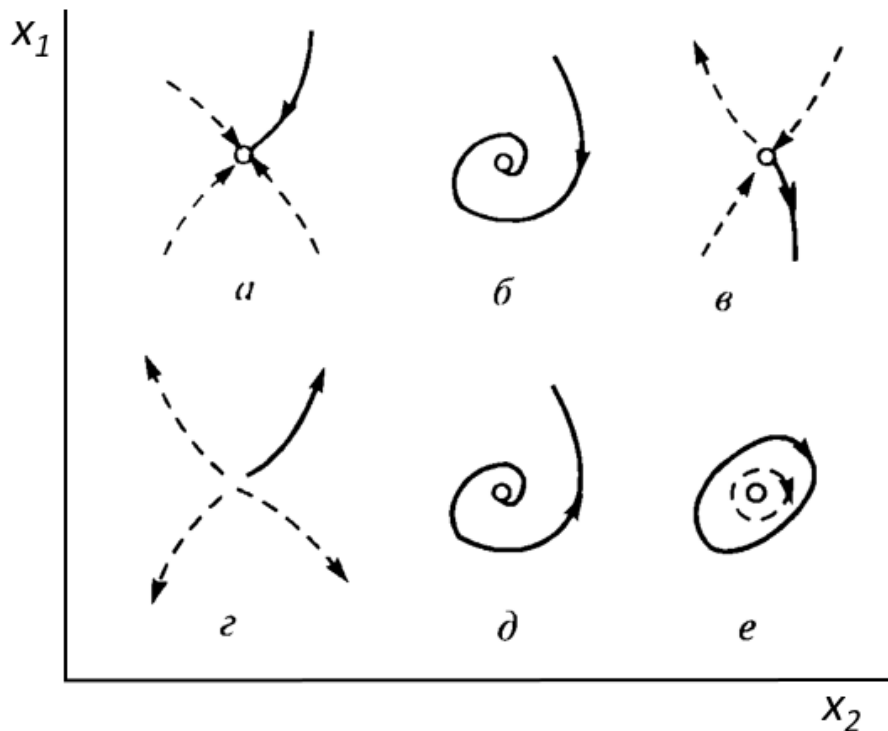
Шуни эслатиб ўтиш лозимки, p_1 ва p_2 ларнинг (II.33) даги илдизлари x_1 ва x_2 ларнинг $x_1 = G_1 e^{p_1 \tau}$ ва $x_2 = G_2 e^{p_2 \tau}$ кўринишдаги хусусий ечимлари орқали ифодаланган кўзғолишлардан боғлиқдир. Умумий ечим қуйидагидан иборатдир:

$$x_1 = G_{11} e^{p_1 \tau} + G_{12} e^{p_2 \tau} \text{ ва } x_2 = G_{21} e^{p_1 \tau} + G_{22} e^{p_2 \tau} \quad (IV.34)$$

Ўрганишлар шуни кўрсатдики, фазовий тасвир, стационар ҳолатнинг турғунлиги ва кимёвий реакциядаги концентрацион тебранишнинг содир бўлиш эҳтимолликлари ўртасида маълум боғлиқлик мавжуд экан. Бу ҳолат (II.29) тенгламани ечмасдан концентрациянинг қайси қийматларида концентрацион тебраниш содир бўлишини ҳал қилиш мумкин бўлади. Характеристик тенгламалар ечими билан фазовий тасвирларининг ўзаро мувофиқликларини кўриб чиқамиз. Ҳар бир τ вақт учун (II.34) тенгламадан x_1 ва x_2 ларнинг қийматларини топиб турли вақт оралиғи учун $X_1^S + x_1$, $X_2^S + x_2$ координаталарига кўра нукталарни X_1 ва X_2 фазовий юзага кўйиб чиқамиз. Натижада дастлаб (кўзғолмасдан аввал) X_1^S ва X_2^S стационар ҳолатидан вақт бирлиги оралиғида кўзғолиш қийматини ифодаловчи олтига фазовий тасвир ҳосил бўлади. Айни фазовий тасвирларни муҳокама қилиб чиқамиз.

- I. p_1 ва p_2 лар ҳақиқий манфий сонлар [чунки (II.33) да $T < 0$; $\Delta > 0$; $T^2 - 4\Delta > 0$] Фазовий тасвир турғун тугун каби тасаввур қилинади (20,а-расм). Система даврий бўлмаган сўнувчан тебранма ҳолатда

- асимптотик равишда стационар ҳолатга яқинлашиб келади ва турғун стационар ҳолат содир бўлади.
- II. p_1 ва p_2 лар ҳақиқий мусбат сонлар [$T > 0$; $\Delta > 0$; $T^2 - 4\Delta > 0$]. Фазовий тасвир – нотурғун тугун.(20-расм,*б*). Система ўз-ўзича кўзғолувчи ҳаракат қилиб, стационар ҳолатдан узоклашади. I ва II ҳолатларда даврий тебраниш содир бўлмайди.
- III. p_1 ва p_2 лар ҳақиқий манфий сонлар соҳаси бўлган комплекс сонлар ($T < 0$; $\Delta > 0$; $T^2 - 4\Delta < 0$). Фазовий тасвир – турғун фокус бўлиб, буралувчан спирал кўринишига эга (20,*в*-расм). Система даврий сўнувчан тебранма ҳаракат билан турғун стационар ҳолатга яқинлашиб келади.
- IV. p_1 ва p_2 лар ҳақиқий мусбат сонлар соҳаси бўлган комплекс сонлар ($T > 0$; $\Delta > 0$; $T^2 - 4\Delta < 0$). Фазовий йўналиш –турғун бўлмаган фокус, яъни ўсиб борувчи амплитудали буралиб очилаётган спиралдан иборат бўлади . Система бунда ўсиб борувчи амплитудали тебранишга эга бўлади (20-расм,*з*). (II.23) ва (II.24) тенгламалар чизиксиз тенгламалар бўлганлиги сабабли айти режимда тебраниш амплитудаси маълум вақтдан сўнг амалий жиҳатдан доимий қийматга эришади. Стационар ҳолат нотурғун бўлади.
- V. p_1 ва p_2 лар турли ишорали ҳақиқий сонлар ($T_1 > 0$; $T_2 < 0$; $\Delta_{1,2} < 0$; $(T^2 - 4\Delta)_{1,2} > 0$). Фазовий йўналиш –эгар кўринишда (20-расм,*д*). Бу ҳолда (II.33) тенгламадаги илдиз остидаги қиймат доимо бир хил ишорага эга бўлганлиги сабабли, Брюсселятор моделида бундай ҳолат содир бўлмайди ($p_1 p_2 = A^2$, лекин A^2 –димо мусбат қийматга эга).
- VI. p_1 ва p_2 лар ҳақиқий бўлмаган ўткинчи сонлар ($T = 0$; $\Delta = 0$; $T^2 - 4\Delta < 0$). Фазовий йўналиш- турғун марказ (20-расм,*е*). Бунда ўчмайдиган тебранишлар содир бўлади. Фазовий йўналиш эллипс кўринишидаги циклдан иборат бўлади.



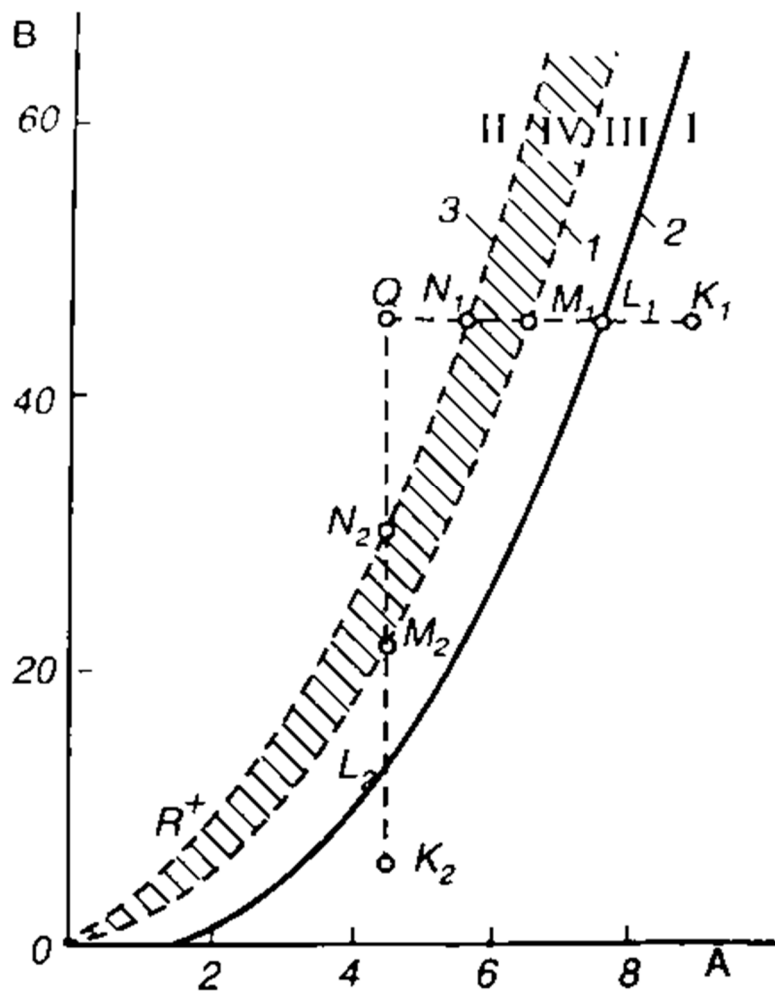
20-расм. Турли қўзғолиш ҳаракатларига мос келадиган (стационар ҳолатлардан четлашувчи) ва турли стационар ҳолатларга мос келадиган икки эркинлик даражасига эга системанинг фазовий тасвири: *a*-турғун тугун ; *б*- турғун бўлмаган тугун; *в*-турғун фокус; *г*- турғун бўлмаган фокус; *д*- эгар; *е*-турғун марказ.

Брюсселятор учун таклиф қилинган характеристик тенгламалардан бирининг ечимини топиш, кўриниб турибдики, A ва B дастлабки моддаларнинг доимий сақлаб турилган концентрацияларидан боғлиқ экан [(II.23) ёки (II.24) ларга қаранг]. A ва B моддаларининг концентрацияларига боғлиқ ҳолда A - B координаталари бўйича олинган чизма юзасини тўртта соҳага бўлинади (21-расм). 1-узукли эгри (унинг тенгламаси

$B = A^2 + 1$) системани турғун ва нотурғун стационар ҳолатларга бўлади; 2- эгри [унинг тенгламаси $B = (A - 1)^2$] турғун тугун (I) ва фокус (III) соҳаларини бир биридан ажратиб туради; 3- эгри (унинг тенгламаси $B = (A + 1)^2$) нотурғун тугун (II) ва фокус (II) соҳаларини ажратиб туради.

21- расмдаги QK_1 горизонтал чизиқ, агарда дастлабки B моддасининг концентрациясини доимийлигида фикран тассавур қилинаётган брюсселятор моделидаги берилган AW дастлабки модда концентрацияси оширилса N_1, M_1, L_1 нуқталарида кетма-кет нотурғун

тугунлар ҳолатидан нотурғун фокус ҳолатига ўтади. Шунга ўхшаш OK_2 тўғри чизиги c_A нинг доимий қиймати ва c_B нинг камайиб борувчи қийматларида системанинг фазовий тасвири N_2, M_2, L_2 нуқталарда юқоридаги тартибда ўзгаради.



21- расм. Брюсселятор моделида дастлабки A ва B моддаларнинг берилган доимий концентрацияларида стационар ҳолатни турли кўринишига мос келадиган соҳалари: I-турғун тугун; II- нотурғун тугун; III-турғун фокус ; II- нотурғун фокус.

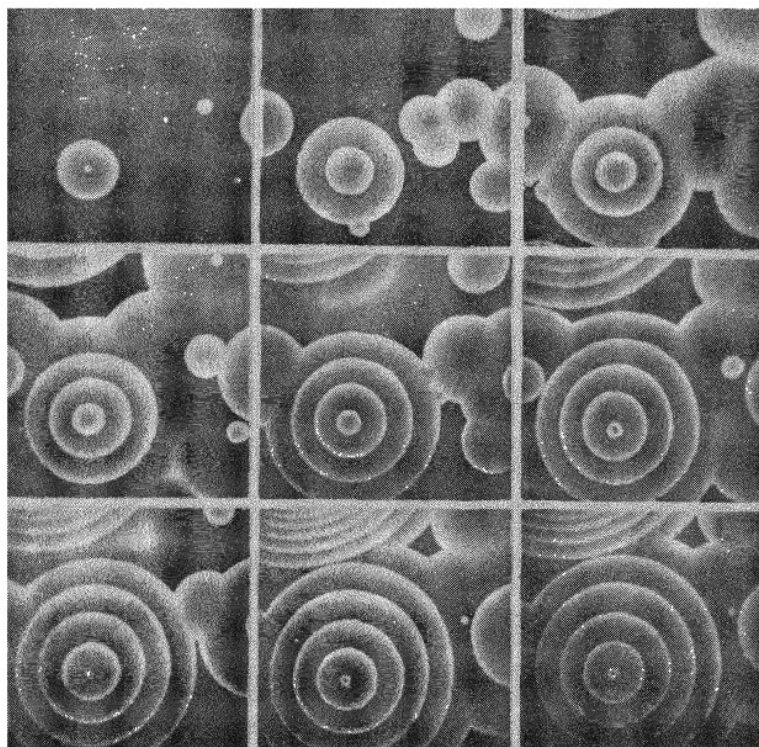
Брюсселятор моделидан шуни кўриш мумкинки, II ҳолатдагина (II юза) БЖ реакцияси учун турғун тебранма ҳолатни кузатиш мумкин.

Биз юқорида автотебраниш ҳолатларида қайсидир даражада мукамал тўхталиб ўтдик. Бу масalani яна ҳам ойдинлаштириш мақсадида автотебранишнинг бир тури бўлган автотўлқинланиш режими ҳақида бироз тўхталиб ўтамиз.

БЖ реакциясидаги автотўлқинланиш фазовий вақт бирлиги ичида содир бўладиган ўз-ўзини бошқарувчи жараёнларга яққол мисол бўла олади. Бу каби жараёнларнинг содир бўлиш ҳолатлари турлича бўлиши билан бирга, уларнинг турғунлиги ва ҳосил бўлаётган тузилмаларнинг қайтарувчанлиги ҳайратли ҳолатдир.

Турли турдаги автотўлқинланишларнинг мураккаб биологик системаларнинг фаолиятидаги аҳамияти жуда каттадир. Масалан, ҳаяжоннинг нерв толалари ва нейрон тармоқлари бўйлаб тарқалиши, юрак мушакларининг қисқариш механизми, майда қон томирларда қон оқиш жараёнини содир бўлиши, ички хужайралар ҳаракатчанлиги ва бошқалар. Шу билан бирга айни ҳодисани биз юқорида тўхталиб ўтган гетероген катализ реакцияларида, иссиқлик ишлаб чиқарувчи элементлар ёрдамида қайнаш жараёнида ва қаттиқ ҳолдаги физик муҳитларда кузатилган.

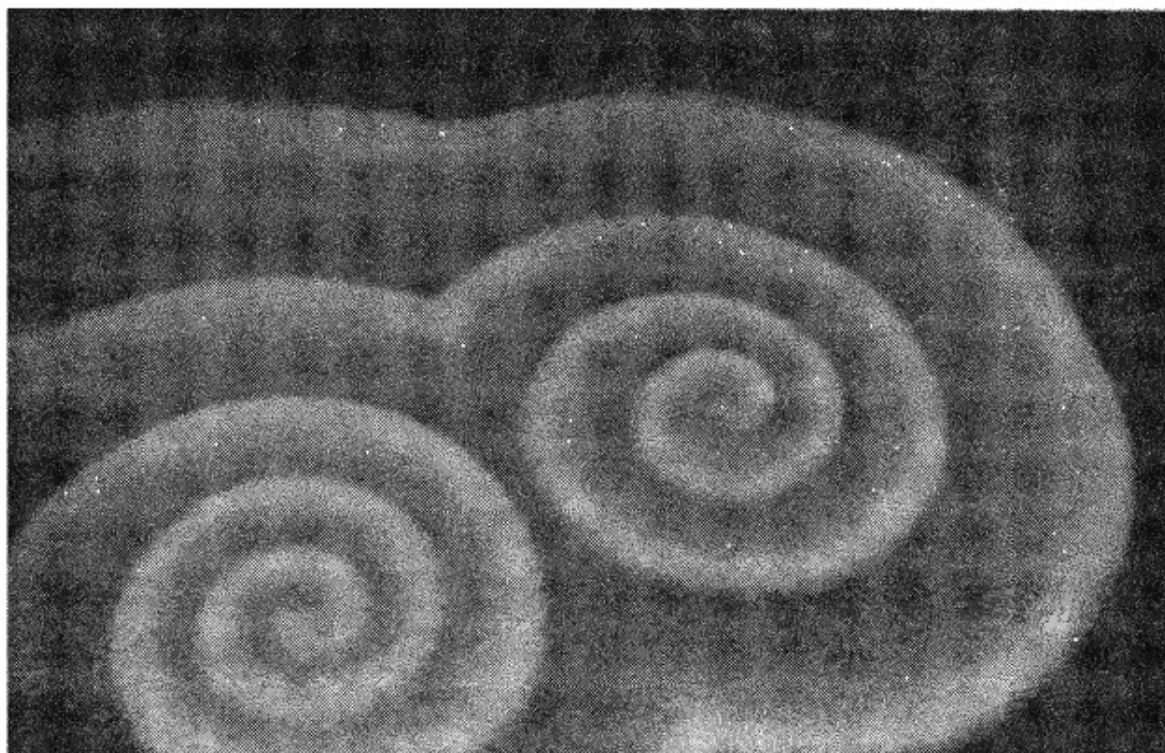
Якка тўлқин ҳолатининг ўзгариши, якка югурувчи импульслар, югурувчи импульсларнинг даврий кетма – кетлиги, етакчи марказлар, спиралсимон тўлқинлар ва бурама халқалар автотўлқинланиш режимининг асосий турларидир.



22-расм. БЖ реакцияси муҳитида содир бўладиган етакчи марказ (кадрлар ўртасидаги интервал – 30 с).

Тўлқин ҳолатининг ўзгаришига мисол қилиб стационар юзани ёнишини олишимиз мумкин. Тўлқин ҳолатининг ўзгаришидан югурувчи импульснинг фарқи муҳитнинг ҳолати ундан олдин ва ундан кейин бир хил бўлади. Бу ҳолда даврий таъсир этувчи манбаълар югурувчи импульсларни кетма-кетлигини таъминлаб берадилар. Автотўлқинланишнинг локал манбаи - етакчи марказлар ҳисобланади (22-расм).

Ясси тўлқин чегарасининг (фронтининг) узилиши натижасида 23-расмда тасвирланган буралувчан спирал кўринишидаги тўлқинлар ҳосил бўлади. Спирал кўринишдаги тўлқинларнинг алоҳида томонлари шундан иборатки, уларнинг тузилишлари ва айланиш частоталари аниқ ҳолда муҳит катталикларидан боғлиқ бўлиб, бошланғич шароитдан боғлиқ эмас.

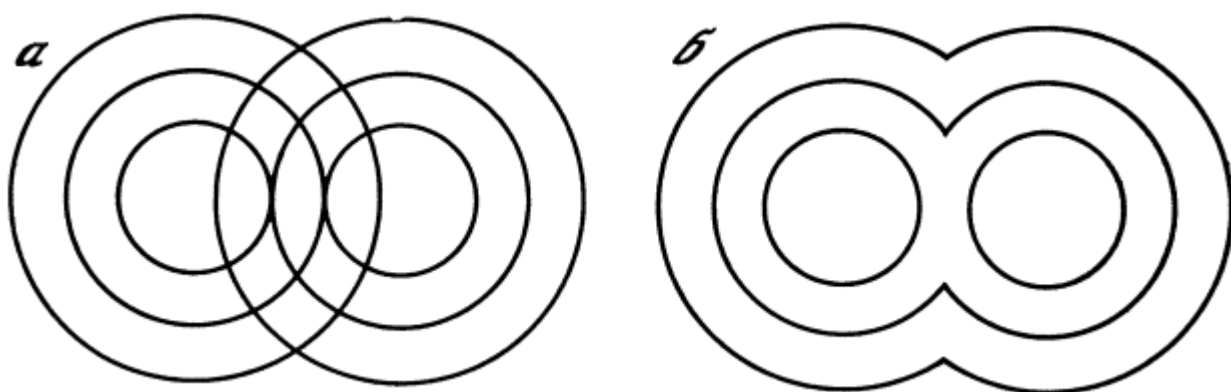


23-расм. БЖ реакцияси муҳитидаги спирал тўлқинлар.

Уч ўлчамли муҳитда спирал тўлқинланиш ўқи буралиб дастлабки учи билан боғланиши ва буралувчан халқа ҳосил қилиши мумкин.

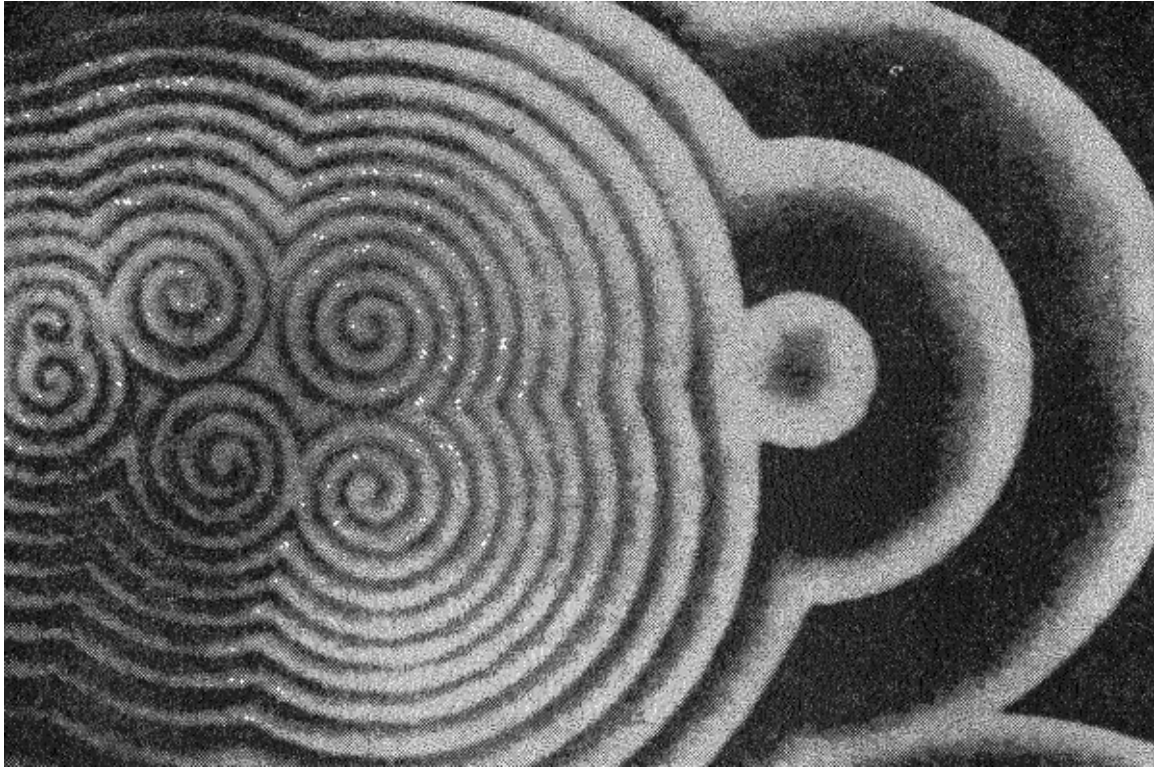
Қўзғолувчан муҳитдаги тўлқинлар тубдан чизиқли тўлқинлардан, солитон туридаги ечимлардан фарқ қилади. Агарда муҳит чизиқли тенглама орқали ифодаланса, унда тарқалаётган тўлқин учун суперҳолат принципи тўғри келади: икки тўлқин бир-бири билан тўқнашганда

уларнинг амплитудаларини оддий мослашиши ва интерференция ҳодисаси содир бўлади. Чизиксимон бўлмаган муҳит учун суперҳолат принципи бузилади – тўлқинлар бир-бири билан таъсирлаша бошлайди. Лекин ўзаро таъсирланиш тури турлича бўлиши мумкин. Изланишлар давомида яққалашган тўлқинлар (солитонларнинг) ўчмайдиган ва ташқаридан энергия берилмаган ўзгармас ночизиксимон муҳитда ўрганилган. Икки солитонларнинг ўзаро тўқнашиши натижасида суперҳолат принципи бажарилмайди, лекин тўқнашувдан сўнг тўлқинлар дастлабки ҳолатларига қайтадилар ва дастлаки йўналиш бўйича дастлабки тезлик билан ҳаракат қилаверадилар. Бундан фарқли равишда, икки ясси тўлқинларни қўзғолган номувозанат муҳитда бир-бирларини тўлиқ сўндириш ҳолати (аннигиляция) содир бўлади. 24-расмда ўзаро таққослаш мақсалида чизикли муҳитдаги (интерференция) ва қўзғолган системадаги (аннигиляция) икки манбаъдан чиққан тўлқинларнинг ўзаро таъсирланиш схемаси берилган.



24-расм. Чизикли тенгламалар (а) ва қўзғолган муҳит (б) орқали ифодаланган икки манбаъдан чиқаётган тўлқинлар тасвири.

Аннигиляция – тўлқинлар тўқнашгандаги синхронланиш, яъни тез даврий равишда ҳосил бўлаётган автотўлқинларни кичик частотали манбаъларни ёпиб кетишидир. 25-расмда қандай қилиб ревербераторлар БЖ реакцияси муҳитида бошқарувчи марказларни йўқотаётганлигини чизмаси келтирилган. 25-расмда эса айнан БЖ реакцияси давомида ҳосил бўладиган аннигиляция жараёнининг фото-тасвири келтирилган.



25-расм. Ревербераторлар томонидан бошловчи марказларнинг йўқотилиши.

V. ФРАКТАЛЛАР

Одатда, ҳаётимиздаги тузилмаларга оддий кўз билан қарасак уларнинг табиатдаги тузилишлари чизиксимон, доира, конуссимон, кўпқирралик тузилма, юза, квадрат юза ва уларнинг комбинациясидан иборат оддий шакллардан иборатдир. Аммо табиатдаги системалар шундай мураккаб ва тартибсизки уларни мавжуд усуллар орқали моделлаш мумкин эмас. Масалан, қандай қилиб тоғ тизмаларини ёки дарахт илдизларини тузилишини моделини тузиш ёнки ўсимлик ва жонли организмларни ташкил қиладиган конфигурацияларни турларини тушунтириш, организмда қон айланиш тизимини ва уни тананинг ҳар бир нуқтасига етиб бориши тизимини тушунтириш қандай мураккаб жараён эканлигини кўз олдимизга келтиришимиз мумкин.

Айни муаммоларни ҳал қилишда *фракталлар* ва математик *тартибсизлик* тушунчаларидан фойдаланиш мумкин. Биз юқорида қайд этган геометрик шаклларнинг юзаси ва ҳажмларини оддий 1,2,3... бутун сонлар орқали ифодалаш мумкин. Лекин табиатдаги баъзи бир хил тизимга эга бўлмаган мураккаб тузилмаларни каср сонлар орқали ифодаланган ўлчамлар, яъни фракталлар орқали ифодалаш мумкин. Фрактал сўзи латин тилидан олинган бўлиб (*fractus*) – *дарз кетган* деган маънони билдиради.

Фрактал ўлчови орқали меъёрлаштирилган хоссани ифодалаш учун “фрактал ёки фрактал объект” каби иборалардан фойдаланилади. Фрактал деб қандайдир даражада “бир-бирига ўхшаш”ликга эга бўлган тузилмаларга айтилади. Фракталларнинг бир-бирига ўхшашлиги турли даражаларда содир бўлиши мумкин, яъни ўзаро ўхшашлик даражаси бир биридан катта–кичиклиги билан фарқ қилиши мумкин (ёки ғаройиб аттрактор ностационар жараёнларда маълум вақт оралиғида ўз ҳолатини ўзгартириши мумкин).

Одатда табиатда учрайдиган фракталларга полимер молекулалари ва кластерларнинг тузилиши, ғоваксимон жисмлар тузилиши, фазода юлдузларнинг жойлашиши, булутлар шакли, қирғоқлар тузилиши, одам ва хайвонлар қон томирларининг тузилиши ва бошқалар мисол бўла олади. Шулар билан бирга фракталлик хоссасига номувозанат фазовий ўтишлар ҳам киради, масалан, моддаларни буг фазадан кристалланиши ёки металлларни эритмалардан дендритлар кўринишида электрохимёвий

ажратиш, ғоваксимон муҳитда суюқликларнинг ҳаракати, суюқликларни айна муҳитдан бошқа суюқлик ёрдамида сиқиб чиқариш, аэрозол ва гидрозоолларни агрегатланиши, металллар чириши ва шу кабилар киради.

Бир хил тузилишга эга бўлмаган системаларда ва тартибсиз муҳитларда эгилувчан тўлқинни тарқалишини маълум геометрик шакл орқали тушунтириб бўлмайди, лекин бу ҳолни фракталлар тушунчаси орқали ифодалаш мумкин. Кристалл пажарасидан иборат бўлган оддий системаларда эгилувчан тўлқиннинг тарқалишини фотонлар сифатида кўрилса, фрактал муҳитларда муҳитнинг фрактал ўлчови сифатида фрактонлар тушунчаси киритилган.

Фрактал ўлчов бирлиги фрактални миқдорий жиҳатдан тавсифловчи муҳим катталиқ ҳисобланади. Фрактални ифодаловчи бошқа хоссалари билан бир қаторда фрактал ўлчов бирлигини билиш маълум амалиётларни бажармай ҳисоблашлар орқали фрактал ҳақида маълумот олиш мумкин бўлади.

Фракталлар тузилишини ўрганишда *ўзаро ўхшашлик* иборасидан фойдаланилади. Агарда тўғри чизиқни N та бир хил бўлақларга бўлиб чиқсак, у ҳолда чизиқнинг ҳар бир бўлагини чизиқнинг умумий ўлчамини $1/r$ маротаба кичиклаштирилган нусҳаси сифатида қараш мумкин. Кўриниб турибдики, N ва r лар ўзаро $Nr = 1$ муносабати орқали ўзаро боғланган (26-расм). Агарда квадратнинг юзаси дастлабки квадратдан $1/r^2$ маротаба кичик бўлган N та бир хил квадратчаларга бўлсак, N ва r лар ўзаро $Nr^2 = 1$ муносабати орқали ўзаро боғланади. Агарда кубни дастлабки ҳажмидан $1/r^3$ маротаба кичик бўлган N та бир хил кубларга бўлсак, N ва r лар ўзаро $Nr^3 = 1$ муносабати орқали ўзаро боғланади. Шунини қайд этиб ўтиш лозимки, d объектнинг ўлчами, бир ўлчамли кесма, икки ўлчамли квадрат ёки уч ўлчамли кубдан иборат бўлишидан қатъий назар, Nr^d кўпайтмасидаги r ни d чи даражасига кўтарилган қиймати сифатида қараш мумкин, яъни

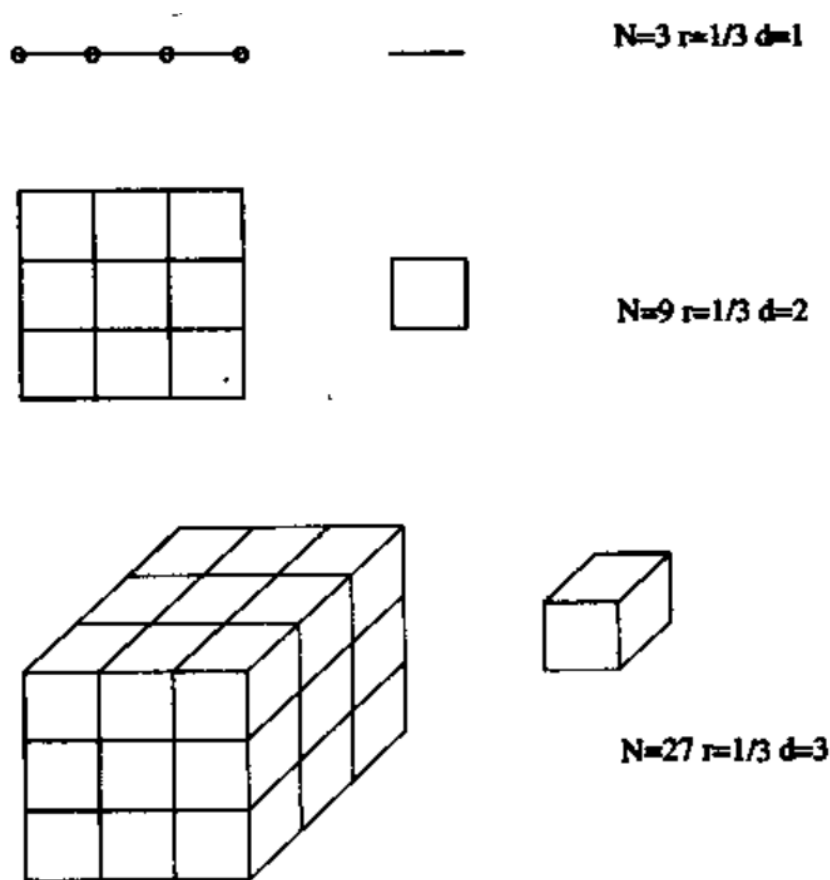
$$Nr^d = 1 \quad (III.1)$$

бўлади. 26- расмда келтирилган барча чизмалардаги бўлақлар бутун сонлар орқали ифодаланган. Ўрганилаётган тузилма бўлақлари ўлчами III.1. тенгликда каср сонлар орқали ифодаланиши мумкинми деган, яъни тузилма бўлақлари бир бирлари билан кесишмаган ҳолда N та турли d

ўлчамли бўлақлардан иборат бўлиши мумкинми деган савол туғилади. Ҳақиқадан ҳам шундай бўлиши мумкин экан ва улар ўзаро ўхшашлик *фракталлар* деб аталади. *d*-катталиги *фрактал* ўлчови ёки ўхшашлик ўлчови деб аталади. *d* нинг қиймати қуйидаги логарифмик муносабат орқали ифодаланади:

$$d = \frac{\log N}{\log 1/r} \quad (\text{III.2})$$

Логарифмни бирдан фарқланган ҳар қандай мусбат асос орқали олиш мумкин, масалан, 10 асоси бўйича ёки $e \approx 2,7183$ асоси бўйича олиш мумкин.

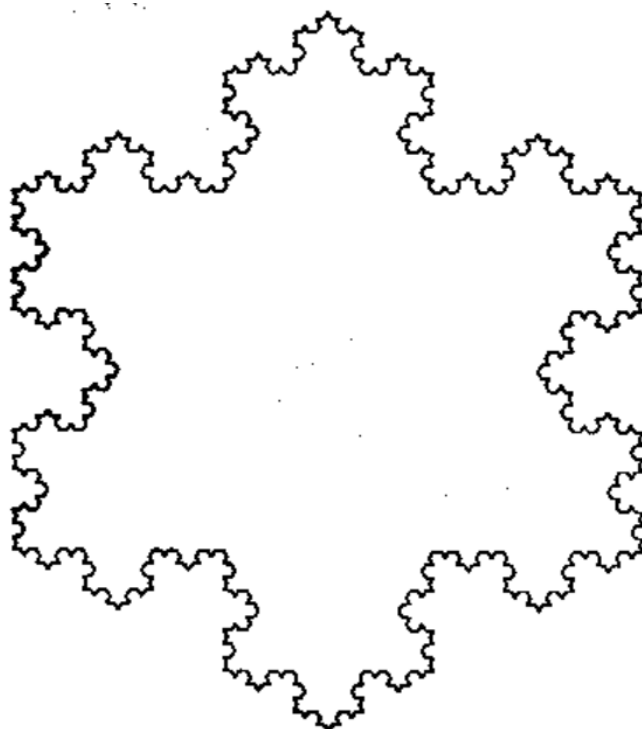


26-расм. Ўлчамлик ва ўхшашлик коэффициентлари ўртасидаги боғлиқлик.

Фракталларнинг содир бўлишига мисоллардан бири Гельгом фон Кохнинг қорпарчасидир. Кох томонидан 1904 йилда ўйлаб топилган қорпарчасининг қирралари ўлчами $d \approx 1,2618$ бўлган учта фракталдан иборат эгрилардан ташкил топган (29-расм). Қор парчанинг қирраларининг бир томони, бир хил равишда, тенг томонли учбурчакдан ташкил топади. Агарда учбурчак томонлари K_0

бошланғич кесмадан иборат бўлса (30-расм) ва учбурчакнинг бир томонини олиб ташлаб ҳар томонига биттадан кесма уласак K_1 шакл ҳосил бўлади ва бу амални расмда кўрсатилганидек кетма кет n мартаба қайтарсак n кадамли K_n шакли ҳосил бўлади. Натижада K эгриси келиб чиқади. Агарда K нинг уч мартаба кичиклаштирилган нусхасини олсак ($r = 1/3$), K эгриси $N=4$ бўлган худди шундай нусхалардан иборат шакл ҳосил бўлади. Демак, ўзаро ўхшашлик муносабати (III.1), N ва r ларнинг тегишли қийматлари учун бажарилади, фрактал ўлчами эса қуйидагича бўлади:

$$D = \log(4) / \log(3) \approx 1,2618.$$



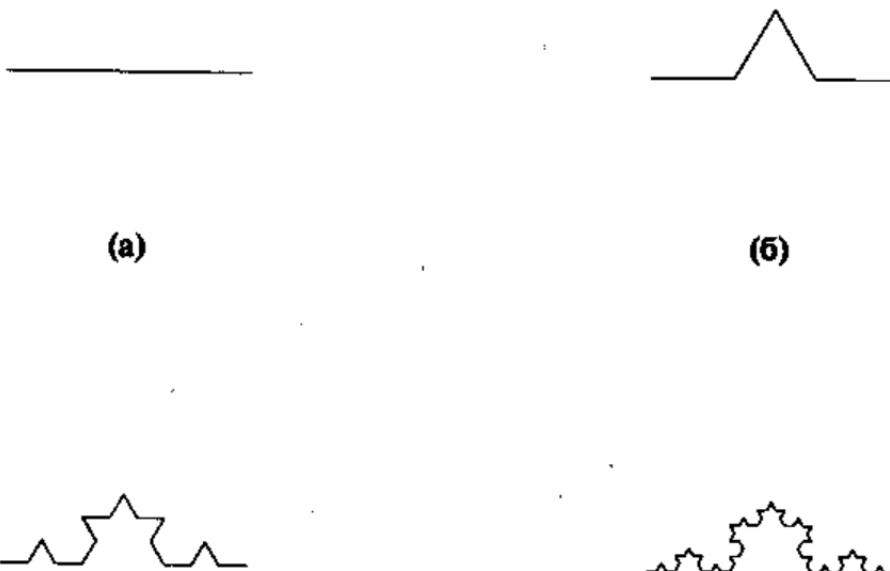
27-расм. Кох қор парчаси

Кохнинг қорпарчасининг яна бир аҳамиятли томони унинг чексиз узунлигидадир. Айни шу тушунча Кох теоремаси деб аталади: *Кохнинг қорпарчаси чегараси чексиз узунликга эгадир.*

Айни теоремани қуйидагича талқин қилиш мумкин. Ўзаро боғланиш натижасида ҳосил бўлган учта K бир хил фракталларнинг ҳар бири чексиз узунликга эга бўлишини айтиш кифоядир (28-расм). Агарда бошланғич бўлак бир хил K_0 узунликга эга дейлик, у ҳолда K_1 $4/3$ га тенг бўлади, K_2 эгрисининг узунлиги эса $4^2/3^2$ га тенг бўлади. Шу тариқа давом этдириш

натижасида n – қадамдан сўнг K_n эгриси учун $4^n/3^n$ узунликга эга бўлади. Демак, чексиз K эгрисининг узунлиги чексизликга тенг бўлади:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} 4^n / 3^n = \infty$$



28-расм. а) K_0 , б) K_1 , в) K_2 , г) K_3

Бирхилликга эга бўлган фракталларга яна бир мисол сифатида *Серпинский гиламини* кўриб чиқамиз. Айни модел поляк математиғи Вацлав Серпинский томонидан 1915 йида ўйлаб топилган (29-расм). Бунга кўра, дастлабки тузилма S_0 – ўзи эгаллаб турган соҳада тенг томонли учбурчакдан иборат. S_0 тузилмани тўртта шу каби кичикроқ учбурчакларга бўламиз (30-расм) ва уларни бир–бирлари билан бирлаштириб, ўртасидагидан рангни олиб ташлаймиз, натижада учта дастлабки шаклларнинг ўзаро боғланишидан ташкил топган янги шакл ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган шаклни S_1 деб атаймиз шу каби шакллардан учтасини , расмда кўрсатилгани каби, бир бири билан боғлаймиз , натижада янги S_2 шакл ҳосил бўлади ва бу жараённи n маротаба қайтарсак S_n шакллар мажмуасидан иборат S гиламини ҳосил қилади.

Ҳосил бўлган тузилмадан кўриниб турибдики, кейингиси биринчисидан икки баробар кичиклашган умуман бир бири билан кесишмайдиган $N = 3$ та шакллар нусхасидан иборат бўлади.

Бу шаклнинг ҳосил бўлиш ўхшашлик коэффициенти горизонтал бўйича ҳам, вертикал бўйича ҳам $r = 1/2$ га тенг бўлади. Демак, S қуйидаги ўлчамга эга бўлган ўзаро ўхшаш фракталдир:

$$D = \log(3) / \log(2) \approx 1,5850.$$

30- расмдан кўришиб турибдики, биринчи шакл асосида тузилган барча шаклларнинг юзаси биринчи шакл юзасига тенг. Биринчи қадамда биринчи шаклнинг майдони дастлабкидан $1/4$ қисмга камайган. Кейинги қадамда ҳар бирининг майдони дастлабки шаклнинг майдонининг $1/4^2$ га тенг бўлган учта учбурчакни олиб ташладик. Натижада олиб ташланган барча майдонларнинг хиссаси қуйидагидан иборат бўлади:

$$1/4 + 3(1/4^2) + 3^2(1/4^3) + \dots + 3^{n-1}(1/4^n) + \dots$$

Бу йиғинди бирга тенг. Ҳосил бўлган шакллардан кўришиб турибдики, ҳосил бўлган S тузилма, яъни гиламнинг юзасини ўзгариши нолга тенг, лекин қалинлигининг ўзгариши ҳам нолга тенг бўлади.

Менгер губкаси. Менгер губкасини уч ўлчамли гилам сифатида тасаввур қилиш мумкин. 31-расмда тасвирланган губка тузилмаси шу соҳада бир қатор аҳамиятли изланишларни олиб борган Карл Менгер номи билан аталган бўлиб, $N=20$ ва $r=1/3$ бўлган ўзаро ўхшаш фракталлардан иборат. Унинг ўлчами қуйидагича:

$$D = \log(20) / \log(3) \approx 2,726$$

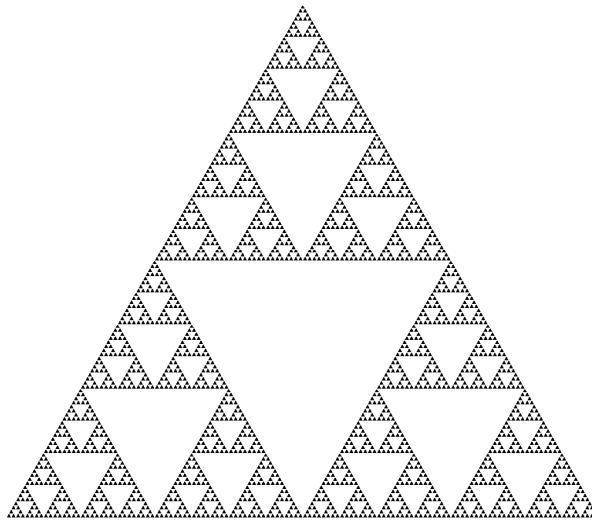
Менгер губкасининг ҳажмий ўзгариши ҳам нолга тенг. Бу шаклнинг тузилиши ва муҳокамасини ўқувчининг ўзига топширамиз.

Фракталлар тузилишига ҳос машқлар.

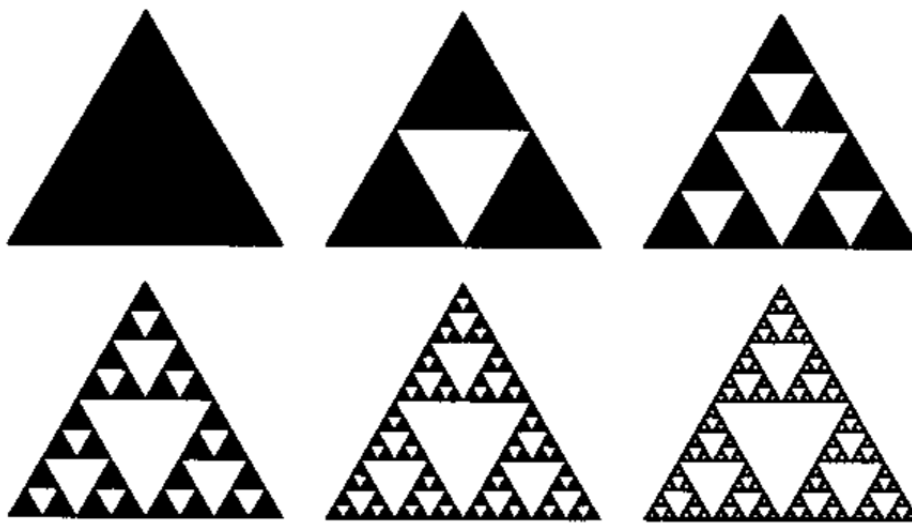
1. 32- расмда кўрсатилгани каби тузилган фракталларнинг касрий ўлчамини (ўзаро ўхшашлик ўлчамини) аниқланг.
2. 33- расмда кўрсатилгани каби тузилган фракталларнинг касрий ўлчамини (ўзаро ўхшашлик ўлчамини) аниқланг.
3. 33(а)- расмда кўрсатилгани каби, лекин у каби ўлчамга эга бўлган фрактални тузинг.
4. Серпинский гиламини тузишда чиқариб ташланган учбурчаклар майдонининг йиғиндиси дастлабки учбурчак майдонига тенглигини исботланг. *Кўрсатма:* қуйидаги тенгликдан фойдаланинг:

$$1/(1-x) = 1 + x + x^2 + \dots, \text{ бунда } |x| < 1.$$

5. 34 – расмда кўрсатигандек тузилган фрактални кўриб чиқамиз. Баъзан бу фрактални *Серпинский чанги* деб ҳам аталади. Тузилаётган вақтда чиқариб юборилган юзалар йиғиндисининг чексиз қаторини ёзинг.



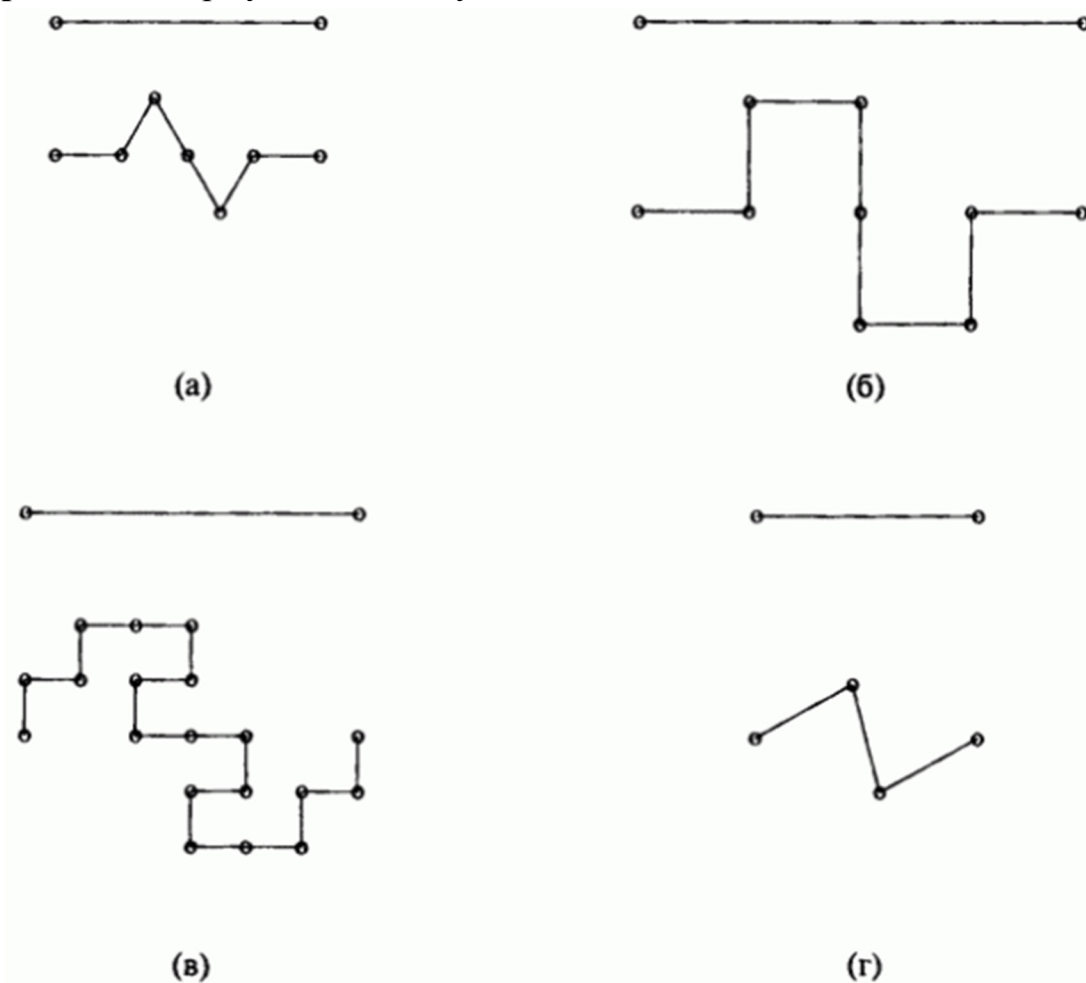
29-расм. Серпинский гилами.



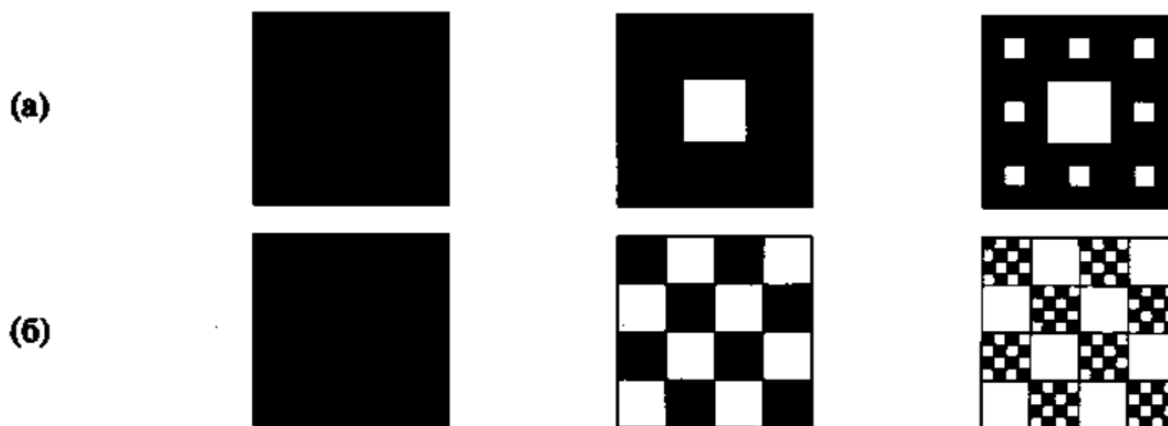
30-расм. Серпинский гиламининг тузилиши.



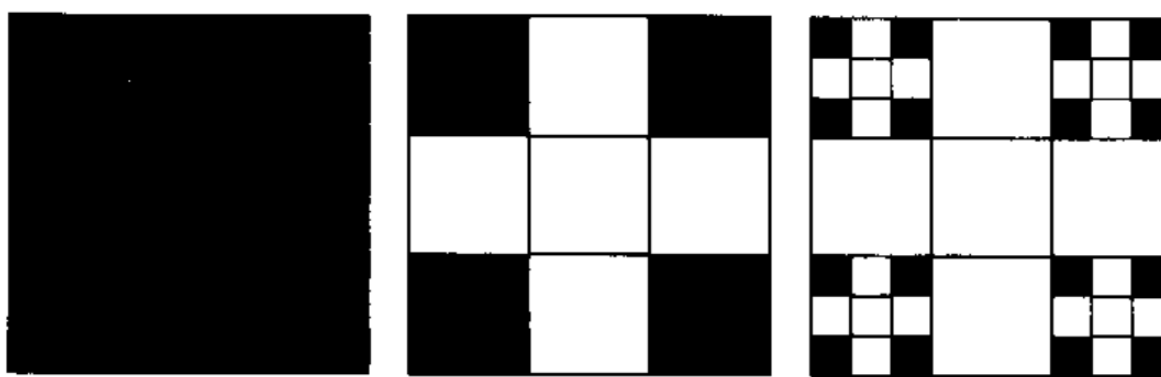
31-расм. Менгер губкасининг тузилиши.



32-расм. Биринчи машқ учун тузилма.



33-расм. Иккинчи машқ учун тузилма.



34-расм. Бешинчи машқ учун тузилма.

Амалий жиҳатдан фракталларнинг моҳиятини тушинтириш учун мукамалроқ равишда бир қатор физик-кимёвий жараёнлар натижасида содир бўладиган мисоллар устида тўхталиб ўтамиз.

1-мисол. Ғовак муҳитда бир суюқликни иккинчи суюқлик ёрдамида сиқиб чиқаришда фракталларни ҳосил бўлишини кузатиш мумкин. Бу ҳолда суюқликларнинг қовушқоқликлари ва сирт таранглиklarини бир бирларига нисбатан турлича бўлиши сабабли улар ўртасидаги чегарада иккинчи суюқлик турли қийматлардан иборат “қовушқоқ бармоқчалар” каби шакллар кўринишида сиқиб чиқарилади. Масалан, махсус ячейкада сув билан склероглутан аралашмасини сув билан сиқиб чиқарилганда ўлчами $d=1,7$ бўлган фрактал тузилма ҳосил бўлган (35-расм).

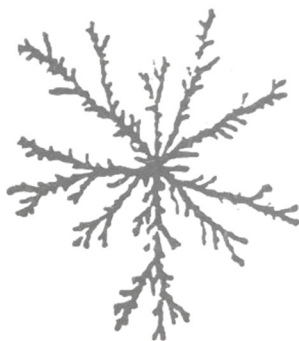
Келтирилган ҳодисанинг амалий аҳамиятини ернинг ғоваксимон қаърига ер ости сувининг ўрнига турли захарли чиқиндиларни босим остида юборишда кўриш мумкин. Агарда иккала суюқлик қовушқоқликлари бир-бирларига яқин бўлса, лекин ўзаро чегара таранглиги юқори бўлса, улар ўртасидаги чегара сфера кўринишига яқин

бўлади. Ғоваксимон муҳитда (тупроқда) иккинчи суюқликни тарқалиш соҳаси (V_2) радиуси R га тенг сфера ҳажми (V_0) га яқин бўлади:

$$V_2 = V_0 = \frac{4}{3}\pi R_0^3; R_0 = \left(\frac{4}{3}\pi\right)^{1/3} V_2^{1/3}; d = 3.$$

Агарда сиқиб чиқарилаётган биринчи суюқликнинг қовушқоқлиги сиқиб чиқараётган иккинчи суюқликнинг қовушқоқлигидан етарлича кичик бўлса ва чегара таранглиги кам бўлса ғоваксимон муҳитда улар ўртасидаги чегара қовушқоқ бармоқчалар кўринишидаги фракталлар кўринишига эга бўлади ҳамда иккинчи суюқликни қоваксимон муҳитда тарқалиш соҳаси нисбатан катталашади:

$$R_2 = V_2^{1/d}; 2 < d < 3; \text{ шунинг учун } R_2 > R_0 \text{ бўлади.}$$



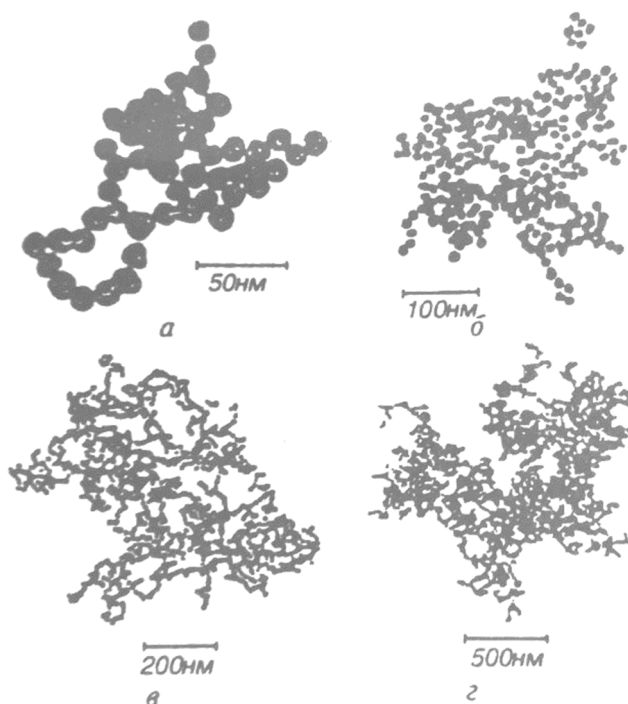
35-расм. Бир суюқликни (1-суюқлик:сув) иккинчи суюқлик орқали (2-суюқлик : склероглютанни сув билан аралашмаси) сиқиб чиқаришда ҳосил бўладиган фрактал модели.

2-мисол. Металчилик соҳасида металлларда ёриқларнинг ҳосил бўлиши натижасида уларни емирилиши ва турли кучларнинг таъсирида бу жараённи ёйилишини ҳозирги кунда фрактал тузилишнинг ўсиши сифатида қаралмоқда. Бунда ёриқ юзасини (S) намуна ўлчами (R) дан боғлиқлиги қуйидагичадир:

$$S \approx R^d$$

Бунда d - 2 дан катта бўлган фрактал ўлчами. Бундан шундай хулоса келиб чиқадики, намуна юзасида ҳосил бўлган ёриқни ўсиб боришини фрактал тузилма сифатида қаралади, оддий геометрик тузилма учун $d=2$ бўлади ва бирор зарарланган маҳсулотдан фойдаланилаётганда унга қанча микдорда куч қўйиш қийматини ҳисоблаб топиш мумкин бўлади.

3-мисол. Олтин коллоидадаги агрегатларнинг ҳосил бўлиши фракталланиш ҳодисасига мисол бўла олади. 36-расмда олтин кластерларини электрон микроскоп ёрдамида бир биридан 2, 5 ва 10 баробар катталаштириб олинган суратлари келтирилган. Расмдан кўриниб турибдики, кластерлар бир бирига ўхшаш шакллардан иборат. Ҳисоблашлар натижасида айти кластерларнинг фрактал ўлчова $d = 1,7$ га тенг эканлиги аниқланган.



36-расм. Олтин кластерларини электрон микроскоп ёрдамида бир биридан 2, 5 ва 10 баробар катталаштириб олинган суратлари

4- мисол. Қаттиқ жисмнинг нотекис юзасига (S) адсорбиланган модданинг моноқавати ҳам фрактал тузилмалар каторига киради. Молекулалар ўлчамининг камайиши билан, яъни ўлчаш масштабининг камайиши билан (уларни радиуси r га тенг сфера кўринишига эга деб фараз қилинади), S юзанинг қиймати ошиб боради. S нинг r дан боғлиқлигини қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$S = A r^{2-d} \quad (3 > d > 2 \text{ бўлади ва } 2 - d < 0 \text{ бўлади})$$

Бунда A – ўзгармас коэффициент. Агарда қаттиқ модда юзаси адсорбция вақтида оддий геометрик қонуниятларга бўйсунадиганда адсорбция, келтирилган муносабатдан кўриниб турганидек, адсорбцион молекулалар

ўлчамидан боғлиқ бўлмаган бўлар эди. Ҳақиқатдан ҳам $d = 2$ бўлганда $S = A r^{2-2} = A = \text{const}$ бўлади.

Кўриб чиқилганлар ҳақида яна ҳам мукаммал маълумотлар билан кетирилган адабиётлар орқали танишиш мумкин [21- 25].

Адабиётлар

1. Lord Rayleigh, Proc.Roy.Sos. London, 1921,A1, p.129.
2. Гервард Ю.Г., Франк-Каменецкий Д.А., Изв.АН СССР, ОХН, 1942, с.1840.
3. Азатян В.В., Борадулин Р.Р., Рубцов Н.М., Кинетика и катализ, 1980, 21с. 316.
4. Bray W.G. , JACS, 1921, 43, p.392.
5. Белоусов Б.П., Рефераты по радиационной медицине за 1958 год, М., 1959, с.145.
6. Жаботинский А.М., ДАН СССР, 1967, 157, с. 392.
7. Degn H. , Nature, 1967, 213, p. 589.
8. Marek M. , Dissipative structures in chemical systems – teoriy and experimont.- In: Synergetics. Far from equilibrium./Ed. F.Pacault, C.Vidal B. ; N.Y: Spring.-Verl., 1979, vol.3, p.12.
9. Вавилин В.А., Жаботинский А.М., Заикин А.Н., ЖФХ,1968, 42, с. 3091.
10. Smoes M.L. – Synergetics. Dinamics of synergetics sistems. B.; N.Y.: Spring.-Verl., 1980, 6, p. 80.
11. Field R.J., Noyes R.M. – JACS , 1974, 96, p. 2001.
12. Field R.J., Noyes R.M. – Nature, 1972, 237, p. 390.
13. Kopell N., Howard L.N. – Science, 1973, 180, p. 1171.
14. Hosting S.P., Murray J.D. –SIAM J. Appl. Math., 1975, 11, N 3, p. 417.
15. Prasad K., Prasad M.S. – Ind. J. Chem. Kinet., 1979, 18A, p. 398.
16. Bar-Eli K., Haddad S. – J. Phys. Chem., 1979, 83, N 23, p. 2944.
17. Smoes M.L. – J. Phys. Chem., 1979, 71, N 11, p. 4659.
18. Schmitz R.A., Graziani K., Hudson J.L. – J. Phys. Chem.,1977. 67, p. 3040.
19. Полак Л.С., Михайлов А.С. – Самоорганизация в неравновесных физико-химических системах, М. изд. «Наука», 1983.
20. Кронвер Р.М. – Фракталы и хаос в динамических системах. Основы теории., М. Постмаркет, 2000.
21. Стромберг А.Г., Сеченко Д.П. – Физическая химия, М. Выс.школа, 2001.
22. Акбаров Х.И., Тиллаев Р.С., Сагдуллаев Б.У. – Физикавий кимё, Т. «Университет», 2014.
23. Akbarov H.I., Sagdullayev B.U., Xoliqov A.J. – Fizikaviy kimyo, T. “Universitet”, 2019.

МУНДАРИЖА

	Кириш	3
I БОБ.	КИМЁВИЙ ТЕРМОДИНАМИКА	6
I.1.	Термодинамиканинг ривожланиш босқичлари, вазифалари ва қўлланилиш чегаралари.....	6
I. 2.	Асосий тушунчалар.....	14
I. 3.	Термодинамиканинг математик аппарати.....	19
I. 4.	Ички энергия ва термодинамиканинг биринчи қонуни.....	22
I. 5.	Ҳолат тенгламалари ва термик коэффициентлар.....	23
I. 6.	Термодинамиканинг биринчи қонуни ва калорик коэффициентлар.....	26
I. 7.	Термик ва калорик коэффициентлар орасидаги боғлиқлик.....	29
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.....	34
I. 11.	Газ ва қаттиқ жисмлар иссиқлик сиғимининг молекулалар ҳаракати билан боғлиқлиги.....	37
I. 12.	Энтальпия.....	39
I. 13.	Гесс қонуни.....	41
I. 14.	Кирхгофф қонуни.....	43
I. 15.	Жараёнларнинг ўз-ўзидан бориш имконияти ва йўналиши.....	45
I. 16.	Термодинамиканинг иккинчи қонуни.....	49
I. 17.	Каратеодори принципи ва энтропия.....	54
I. 18.	Карно цикли ва энтропия.....	55
I. 19.	Қайтар ва қайтмас жараёнлар учун термодинамиканинг иккинчи қонуни.....	62
I. 20.	Турли жараёнларда энтропиянинг ўзгариши.....	70
I. 21.	Жараённинг йўналиши ва мувозанат мезонлари. Термодинамик потенциаллар.....	77
I. 22.	Характеристик функциялар.....	81
I. 23.	Кимёвий потенциал.....	86
I. 24.	Газларнинг кимёвий потенциали. Учувчанлик.....	92
	ЧИЗИҚЛИ НОМУВОЗАНАТ ЖАРАЁНЛАР	
II. БОБ.	ТЕРМОДИНАМИКАСИ	106
II.1.	Номувозанат жараёнларнинг таснифланиши.....	106

II.2.	Компенсацияланмаган иссиқлик тушунчаси.....	110
II.3.	Оқим ва умумлашган кучлар. Энтропиянинг ҳосил бўлиш тезлиги.....	111
	Номувозанат жараёнлар термодинамикасининг постулатлари.....	114
II.5.	Онзагернинг ўзаролик муносабати.....	115
II. 6.	Компенсацияланмаган иссиқликнинг термодинамик функцияларнинг ўзгариши билан боғлиқлиги.....	117
II. 7.	Кимёвий ўзгарувчи, кимёвий мойиллик ва термодинамиканинг биринчи қонуни.....	119
III. БОБ	ЎЗ-ЎЗИДАН БОРАДИГАН ЖАРАЁНЛАР	122
IV. БОБ	ЧИЗИҚСИЗ НОМУВОЗАНАТ ЖАРАЁНЛАР ТЕРМОДИНАМИКАСИ	153
V. БОБ	ФРАКТАЛЛАР	176
	Адабиётлар.....	189

Бичими 84x60 1/(16.) «Times New Roman» гарнитураси.
Рақамли босма усулда босилди.
Шартли босма табағи: 16. Адади 100. Буюртма № 280.

Гувоҳнома “ 10-3719
“Тошкент кимё технологиялар институти” босмахонасида чоп этилган.
Босмахона манзили: 100011, Тошкент ш., Навоий кўчаси, 32-уй.