

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА
МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ
БУХОРО ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ**

Тасдиқлайман

Ўқув ишлари бўйича проректор

_____ Д.Қ. Дурдиев

Қайд рақами _____

«___» август 2019 йил

**ТАБИЙ ФАНЛАР ФАКУЛТЕТИ
КИМЁ КАФЕДРАСИ**

**Физикавий кимё фанидан
ЎҚУВ УСЛУБИЙ МАЖМУА**

**5140500 – Кимё таълим йўналиши учун
(III-IV семестрлар учун)**

Таълим соҳаси: 140000 – Табiiй фанлар

Таълим йўналиши: 5140500 – Кимё

Умумий ўқув соати – 530 соат

Маъруза – 68

Амалий машғулотлар – 34

Лаборатория машғулотлари – 170

Мустақил таълим соати – 258

Бухоро – 2019

Фаннинг ишчи ўқув дастур Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус таълим вазирлиги 2018-йил 25 августдаги 744-сонли буйруқ билан (буйруқнинг 6-илоvasи) тасдиқланган “Физикавий кимё” фан дастури асосида тайёрланган.

Ўқув услубий мажмуа “Кимё” кафедраси мажлисида муҳокама қилинган ва тасвир етилган (кафедра мажлисининг №1-сонли баённомаси, 01.08.2019).

МУАЛЛИФ:

Кимё кафедраси мудири., к.ф.н. доц. Ҳ.Т. Авезов

Такризчилар:

Б.Б. Умаров- БухДУ Кимё кафедраси профессори, к.ф.д.

В.Н.Ахмедов –БМТИ Табиий фанлар кафедраси доценти, т.ф.н..

Кафедра мудири _____ Ҳ.Т. Авезов

Кафедранинг 2019 йил _____ августдаги -сон йиғилиш қарори

Келишилган:

Факультет кенгаши раиси _____ доц. Ҳ.Т. Артикова

Факультет йиғилиши қарори № _____ « _____ » _____ 2019 й.

М У Н Д А Р И Ж А

I. Бўлим. Ўқув материаллари.....	
1.1. Маъруза матни.....	
1.2. Амалий машғулотлар.....	
II. Бўлим. Мустақил иш машғулотлари.....	
III. Бўлим. Глоссарий.....	
IV. Бўлим. Иловалар.....	
4.1. Фан дастури.....	
4.2. Ишчи фан дастури.....	
4.3. Тарқатма материаллар.....	
4.4. Тестлар.....	
4.5. Фан бўйича талабалар билимини баҳолаш ва назорат қилиш мезонлари.....	

“Физикавий кимё” фанидан маъруза ўқув материаллари

1-Мавзу. Кириш. Асосий термодинамик тушунчалар. Ўзбекистонда физик кимё фанининг ривожланиши.

Режа

1. Термодинамика ҳақида маълумот.
2. Термодинамик система ва атроф-муҳит.
3. Интенсив ва экстенсив катталиклар.
4. Қайтар ва қайтмас жараёнлар.
5. Иссиқлик сиғими.
6. Физик кимё фанининг ривожланиш тарихи.
7. Такрорлаш учун саволлар.

Таянч сўз ва иборалар: Термодинамика, компонент, система, интенсив ва экстенсив катталиклар, қайтар ва қайтмас жараёнлар, иссиқлик сиғими.

1.1. Маъруза машғулотининг уқитиш технологияси

Вақти - 2 соат	Талабалар сони: 61 нафар
Ўқув машғулотининг шакли:	Визуал маъруза, икки томонлама таҳлил.
Маъруза машғулотининг режаси:	1.Термодинамика ҳақида маълумот. 2.Термодинамик система ва атроф-муҳит. 3.Интенсив ва экстенсив катталиклар. 4.Қайтар ва қайтмас жараёнлар. 5.Иссиқлик сиғими. 6.Физик кимё фанининг ривожланиш тарихи.
Ўқув машғулотининг мақсади: Термодинамика. Термодинамик система ва атроф-муҳит. Эритмалар ва кўп компонентли системаларни термодинамик нуқтаи назардан характерлаш	
Педагогик вазифалар: - Система ва атроф муҳит деб нимага айтилади? - Термодинамика ҳақида маълумот беринг. - Интенсив ва экстенсив катталикларни тушунтиринг. - Қайтар ва қайтмас жараёнлар ҳақида маълумот беринг. - Иссиқлик сиғими ҳақида тушунча беринг. - Физик кимё фанининг ривожланишига хисса қўшган олимлар ҳақида тушунча берилади.	Ўқув фаолиятининг натижалари: Талаба: - Система ва атроф муҳит ҳақида билимларини мустаҳкамлайди. - Термодинамика ҳақида маълумотга эга бўлади - Интенсив ва экстенсив катталиклар ҳақида маълумот олади. - Қайтар ва қайтмас жараёнлар ҳақида билиб олади - Иссиқлик сиғими тўғрисида тушунчага эга бўлади. Физик кимё фанининг ривожланиш тарихини билиб олади.
Ўқитиш услуби ва техникаси:	Маъруза, ҳикоя, ахборот
Ўқитиш шакли:	Гуруҳий, коллектив
Ўқитиш воситалари:	Маъруза матни, проектор, ЎТВ/КТ график органазаер
Ўқитиш шарт-шароити:	Жиҳозланган аудитория

Маъруза машғулотининг технологик харитаси

Босқичлар вақти	Фаолият мазмуни	
	Ўқитувчи	талаба
1-босқич. Кириш (10 мин.)	1.1. Маъруза мавзуси ва режаси эълон қилинади.	1.1. Эшитадилар, ёзадилар, жавоб берадилар.
2-босқич. Асосий (60 мин.)	Термодинамика ҳақида маълумот. Термодинамик система ва атроф-муҳит. Интенсив ва экстенсив катталиклар. Қайтар ва қайтмас жараёнлар. Иссиқлик сиғими тўғрисида маълумот берилади.	2.1. Муаммоли саволларга эътибор берадилар. 2.2. Эшитадилар, ёзадилар.
3-босқич. Яқуний (10 мин.)	3.1. Мавзуга хулоса чиқаради. Асосий масала устида тўхталади. Фаол талабаларни баҳолайди. 3.2. Мустақил иш учун топшириқлар беради: муаммоли саволларга тайёргарлик кўриш.	3.1. Эшитадилар, саволларини беради ёзиб оладилар. 3.2. Топшириқларни ёзиб оладилар.

1. Термодинамика ҳақида маълумот.

Термодинамика XIX асрнинг биринчи ярмида энди ривожланаётган иссиқлик техникаси асосида вужудга келди. Термодинамика сўзи грекчадан олинган бўлиб, термос-иссиқлик, динамос-куч, қувват деган маънони англатади (Иссиқлик билан боғлиқ куч-энергия тўғрисидаги фандир).

Термодинамиканинг илк вазифаси иссиқлик машиналарида иссиқликнинг ишга айланиш қонуниятларини ва бу айланишнинг оптимал шароитларини ўрганишга қаратилган эди.

Термодинамикага асос солган Карно (1792-1832) айнан шу мақсадни кўзлаган (“Термодинамика” атамасини биринчи бор 1854 йил Томсон таклиф қилган). Кейинчалик термодинамика бу техник вазифа чегарасидан анча чиқиб кетди. Энди унинг диққат маркази физик ҳодисаларни ўрганишга қаратилди ва физикавий термодинамика вужудга келди. Унинг вазифаси материя ҳаракатининг иссиқлик шакллари қонуниятларини ўрганишдан иборат эди. Классик (фенемонологик) термодинамика макроскопик системаларда иссиқлик билан ишни ўрганади. У ҳарорат, босим ва ҳажм сингари системанинг умумий хоссаларини қараб чиқади. У индивидуал заррачаларнинг ҳаракати, уларга таъсир этувчи кучлар ва заррачаларнинг ўзаро таъсирини қараб чиқмайди.

Заррачалар катта гуруҳининг энергетик ҳолатини статистик термодинамика ўрганади. Термодинамиканинг бу соҳаси макроскопик заррачалар учун статистика қонунларини тадбиқ этади. Унда квант назариясининг математик услублари кенг қўлланилади.

Кимёвий термодинамика кимёвий реакцияларда энергиянинг ўзгаришини ва кимёвий системалар бажара оладиган фойдали иш қобилиятини ўрганади. У кимёвий реакцияларнинг иссиқлик эффектини, индивидуал моддалар ва аралашмаларнинг фазовий айланишини, кимёвий мувозанатни қараб чиқади.

Кимёвий мувозанат қонуниятларини билиш, ишлаб чиқариш амалиётидаги ва илмий тадқиқот ишларидаги кўпгина масалаларни тажриба ўтказмай туриб ечишга имкон беради. Улардан асосийси кимёвий реакцияни амалга ошириш шароитини белгилаш ҳамда у ёки бу йўналишда бориш-бормаслигини аниқлашдан иборат. Шунингдек, кимёвий термодинамика реакцияларининг бориш даражасини, унинг оптимал шароитини ҳамда реакция маҳсулоти унумини ошириш йўллариини излайди ва ўрганади.

Термодинамик система ва атроф-муҳит.

Термодинамиканинг тадқиқот объекти термодинамик система бўлиб ҳисобланади.

Атроф-муҳитдан ҳаёлан ёки амалда ажратиб олинган жисм ёки жисмлар гуруҳига система деб аталади.

Реакцион идиш, гальваник элемент ва ҳ.к. ларни система деб аташ мумкин. Системани ташкил этувчи жисмлар орасида иссиқлик, модда алмашинуви содир бўлса ҳамда система термодинамик параметрлар орқали ифодаланса, бундай системани термодинамик система деб аташ мумкин. Системанинг физик ва кимёвий хоссалари туплами шу системанинг ҳолати дейилади.

Система билан бевосита ёки билвосита контактда бўладиган барча нарсаларга атроф-муҳит деб қаралади. Шу нарса қабул қилинганки, атроф-муҳит шунчалик катта ўлчамга эгаки, унга бериладиган ёки ундан олинадиган иссиқлик унинг ҳароратини ўзгартирмайди.

Атроф-муҳит билан ўзаро таъсири характериға қараб очиқ, ёпиқ ва изоляцияланган системалар фарқланади.

Очиқ системалар атроф-муҳит билан модда ва энергия алмашина олади. Масалан, эритма солинган чинни косача. Ундан эритувчи буғланиши ва у атроф-муҳит томонидан иситилиши ёки совитилиши мумкин.

Атроф-муҳит билан модда алмашина олмайдиган, аммо энергия алмашина оладиган системаларга ёпиқ системалар дейилади. Масалан оғзи маҳкам ёпилган эритма солинган колба. Ундан эритувчи буғланмайди, лекин атроф-муҳит томонидан иситилиши ёки совитилиши мумкин.

Атроф-муҳит билан модда ҳам, энергия ҳам алмашинувадиган система-ларга изоляцияланган системалар дейилади.

Система ичида иссиқлик унинг иссиқроқ қисмидан совуқроқ қисмига берилиши, энергиянинг бир турдан иккинчи турга айланиши, концентрациянинг тенглашиши содир бўлиши мумкин. Аммо, системанинг ички энергияси доимий бўлиб қолаверади. Изоляцияланган системага термостатда содир бўлаётган кимёвий реакцияни мисол келтиришимиз мумкин. Кимёвий реакциянинг боришида энергиянинг ўзгариши термостатдаги иситгични улаш ёки узиб қўйиш билан компенсацияланади. Бунда система энергияси ўзгаришсиз қолади.

Системалар гомоген ва гетероген бўлиши мумкин. Агар системанинг хоссалари ўзаро фарқ қиладиган таркибий қисмлари чегара сирти билан ажралмаган бўлса-гомоген система (Бир фазадан иборат системаларга гомоген системалар дейилади), ажралган бўлса гетероген система (Гетероген системалар бир неча фазадан ташкил топади) дейилади. (масалан, муз-сув, сув-хлороформ, сув-гексан ва ҳ.к.).

Фаза- бу ўзининг барча нукталарида бир хил физикавий хоссалари билан характерланадиган ҳамда чегара сирти билан ажратилган гетероген системалар-нинг бир қисмидир.

Система билан ташқи муҳит орасида энергия алмашинуви турли шаклларда номоён бўлиши мумкин. Механик энергия, иссиқлик энергияси, электр ва нурланиш энергиялари бевосита ва билвосита бир-бирига айланиши мумкин. 1843 йилда Жоуль биринчи марта иссиқлик энергиясининг механик энергияга эквивалентлигини микдорий текширди. Бунда фақат иссиқлик энергиясининг (Қ) механик энергия (иш) га (А) айланадиган жараёнлар текширилди. Бундай айланишларга термомеханик айланишлар дейилади.

Интенсив ва экстенсив катталиклар.

Системанинг барча физикавий ва кимёвий хоссаларини яхлит тарзда унинг ҳолати дейилади. Системанинг ҳолати термодинамик параметрлар билан характерланади. Термодинамик параметрлар икки хил интенсив ва экстенсив бўлади.

Массага боғлиқ бўлмаган параметрларга интенсив параметрлар дейилади. Интенсив параметрларга ҳарорат, босим, зичлик, концентрация ва кимёвий потенциаллар кирази. Бу параметрларни бевосита экспериментал усулда ўлчаш мумкин.

Ҳарорат- термодинамик параметрларнинг энг муҳимларидан бири бўлиб, система ёки жисмнинг иссиқлик ҳолатини характерлайди. Турли ҳароратга эга бўлган икки жисм бири-бирига туташтирилганда иссиқликнинг юқори ҳароратга эга бўлган жисмдан паст ҳароратга эга бўлган жисмга ўтиши экспериментал усулда аниқланган.

Иссиқлик- иссиқлик алмашинуви жараёнининг энергетик характеристикаси бўлиб, бу жараёнда система оладиган ёки берадиган энергия миқдори билан ўлчанади. Ҳароратнинг бирлиги Кельвин (К) бўлиб, термодинамик ҳарорат шкаласи бўйича ўлчанади. Унинг Цельсий шкаласи бўйича нисбати қуйидагича:

$$T(K) = t^{\circ}K + 273,15 K$$

Босим- система ҳолатининг муҳим параметрларидан бири бўлиб, фақат системанинг ички хоссаларига боғлиқ бўлади. Босим системанинг ташқи муҳит билан ўзаро таъсирини характерлайди. Босимнинг бирлиги паскал (Па).

Ҳажм- ҳажм ҳам система ҳолатининг параметри бўлиб, системанинг макроскопик хоссаларини характерлайди. Жисмларнинг хоссалари солиштира (масса бирлигининг ҳажми) ёки моль (бир моль модданинг ҳажми) ҳажм билан характерланади. Ҳажмнинг бирлиги м³.

Массага боғлиқ бўлган параметрларга экстенсив параметрлар дейилади. Экстенсив параметрларга ҳажм, масса, иссиқлик сифими, ички энергия, энтальпия, энтропия ва термодинамик потенциаллар киради.

Системанинг яхлит олгандаги экстенсив хоссаси уни ташкил этувчилар экстенсив хоссалари йиғиндисидан иборат бўлади. Аксинча, интенсив хоссалар системанинг табиати билан белгиланади.

Бевосита ўлчаш мумкин бўлган параметрлар (интенсив) га система ҳолатининг асосий параметрлари дейилади.

Бевосита ўлчаш мумкин бўлмаган параметрлар (ички энергия, энтальпия, энтропия, термодинамик потенциаллар) га система ҳолати асосий параметрларининг функцияси (ҳолат функцияси) деб қаралади.

Шуни қайд этиб ўтиш жоизки, системанинг термодинамик параметрлари унинг айна ҳолатини характерлайди. Шунинг учун система бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтганда унинг хоссаларининг ўзгариши система босиб ўтган йўлга боғлиқ бўлмасдан, унинг дастлабки ва охириги ҳолати билан, яъни икки ҳолатдаги термодинамик параметрлар қиймати билан белгиланади.

Атроф-муҳит ҳам система сингари тегишли хоссалар, яъни параметрларга эга бўлиб уларга ташқи параметрлар дейилади. Одатда ташқи параметрлардан босим (Р) ва ҳарорат (Т) инобатга олинади. Босим система бажарган ёки система устидан бажарилган иш билан, ҳарорат эса иссиқлик алмашинуви билан боғлиқ.

Система ҳолати параметрларининг ҳар қандай ўзгаришига жараён дейилади. Жараённинг характери ташқи параметрларга боғлиқ равишда турлича бўлиши мумкин.

Термодинамик жараёнлар.

Агар системада муайян давр ичида термодинамик параметрлардан бири ўзгарса, термодинамик жараёнлар содир бўлганлигидан далолат беради. Агар термодинамик жараёнда системанинг кимёвий таркиби ўзарса, у ҳолда бу жараёнга кимёвий реакция дейилади.

Табиатда учрайдиган барча жараёнларни иккига бўлиш мумкин.

1. Ўз-ўзидан борадиган жараёнлар.

2. Ўз-ўзидан бормайдиган жараёнлар.

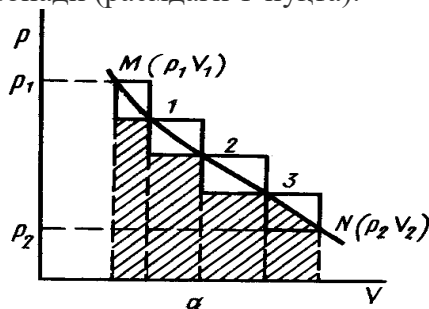
Ўз-ўзидан борадиган жараёнлар деб шундай жараёнларга айтиладики, уларнинг бориши учун ташқаридан энергия талаб этилмайди (масалан, газларнинг кенгайиши).

Ўз-ўзидан бормайдиган жараёнларнинг содир бўлиши учун энергия талаб этилади (масалан, газ аралашмасини компонентларга ажратиш).

Ўз-ўзидан борадиган жараён изоляцияланган системада борса, бу жараён оқибатда мувозанат ҳолатигача боради.

Мувозанат ҳолатидаги системада вақт ўтиши билан ўзгариш содир бўлмайди.

Кимёвий термодинамикада мувозанатдаги ва мувозанатда бўлмаган қайтар ва қайтмас жараёнлар катта аҳамиятга эга. Бу тушунчаларнинг моҳиятини тушуниш учун поршенли цилиндрдаги газнинг кенгайишини қараб чиқайлик. Айтайлик, поршен устига бир хил массадаги тўртта тарози тошчаси қўйилган. Тошчаларнинг умумий массаси $P_{\text{ташқи}}$ га тенг. Агар цилиндрдаги газ босими ($P_{\text{ички}}$) ташқи босим ($P_{\text{ташқи}}$) га тенг бўлса, поршен ҳаракатланмайди. Бу бошланғич мувозанат ҳолати бўлиб 1-расмда М нуқта билан белгиланган. Поршен устидан битта тош олинса $P_{\text{ташқи}}$ камаяди ва газнинг ҳажми кенгайди. Янги мувозанат ҳолати қарор топади (расмдаги 1-нуқта).



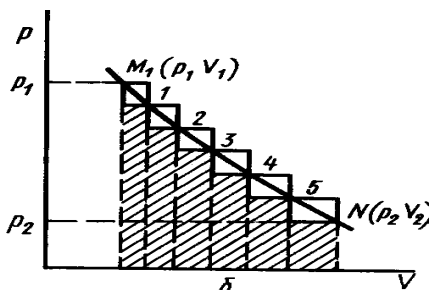
1- расм.

Иккинчи, учинчи ва тўртинчи тошлар ҳам бирин-кетин олиб қўйилганда ташқи босим билан цилиндр ичидаги газ ҳажмининг ўзгариши юқоридагидек ўзгаради. Бу ҳолатлардаги мувозанатлар тегишлича 2,3,Н билан белгиланган. Газнинг М нуқтадан Н нуқтагача босими ва ҳажми ўзгариши пастки МН синиқ чизик билан ифодаланган. Бу чизик билан абциссалар ўқи орасидаги майдон газнинг кенгайиши натижасида олинган иш A_K га тенг.

$$A_K = \sum P_{\text{ташқи}} \cdot \Delta V_{\text{и}}$$

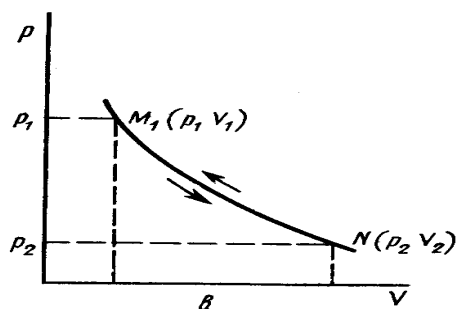
бунда $\Delta V_{\text{и}}$ – битта тош олиб қўйилганда ҳажмнинг ўзгариши. Энди тошлар бирин-кетин поршен устига қўйилса, газ сиқила бошлайди. Газнинг сиқилиш жараёни юқоридаги эгри чизик билан абциссалар орасидаги майдон сиқилиш иши A_K га тенг. Расмдан кўриниб турибдики, $A_K > A_K$. Булар орасидаги фарқ юқориги ва пастки эгри чизиклар орасидаги майдонга тенг бўлиб, системани бошланғич ҳолатига қайтариш учун бажарилган ишни кўрсатади. Агар жараённинг тўғри ёки тескари йўналишда боришида ташқи муҳитда ёки системада қандайдир ўзгариш бизни мисолимизда A_K нинг A_K га нисбатан ўзгариши) содир бўлса, у ҳолда жараённи мувозанатда эмас деб ҳисоблаш мумкин.

Агар тўртала тошни массалари уларникидан икки марта кичик бўлган саккизта тошча билан алмаштирилса $P_{\text{ташқи}}$ ўзгармайди. Тошчаларни бирин-кетин поршен устидан олинса, босим ва ҳажмнинг ўзгариши пастки синиқ чизик (2-расм) билан белгиланади. Аммо, бунда мувозанат ҳолатига мувофиқ келадиган нуқталар сони ошади (М,1,2,3,4,5,6,7,Н). Бунда кенгайиш иши ошади, сиқилиш иши эса камаяди. Демак, $A_K - A_K$ орасидаги фарқ ҳам камаяди.



2- расм.

Агар поршен устига чексиз кичик массадаги тошчалар қўйилса, у ҳолда МН чизигида чексиз кўп сондаги нуқталар ҳосил бўлади. Бунда юқориги ва пастки синиқ чизиклар битта яхлит текис чизикқа айланади (3-расм). Бунда $A_K - A_K = 0$ бўлади. Бу вазиятда сиқилиш ва кенгайиш жараёнлари чексиз секин кечади. Бундай жараёнга мувозанатдаги жараён дейилади.



3- расм.

Мувозанатдаги жараён учун максимал иш, икки томонлама йўналиш ва қайтарлик хосдир.

Қайтар жараён деб мувозанатдаги шундай жараёнга айтиладики, системада ёки атроф-муҳитда энергетик ўзгариш содир бўлмасдан системани чексиз кичик куч таъсирида бошланғич ҳолатга келтириш мумкин.

Айтайлик, газ поршен остида сақланмоқда. Ташқи босим чексиз кичик миқдорда ички босимдан кичик бўлса, газ кенгаяди. Агар ташқи босим чексиз кичик миқдорда оширилса газ сиқилади. Ана шундай жараёнга термодинамик қайтар жараён дейилади.

Қайтмас жараён деб мувозанатда бўлмаган жараёнга айтилади. Бундай жараёнга чексиз кичик миқдор куч таъсир эттирилганда ўзгариш содир бўлмайди. Қайтмас жараён учун бир томонлама йўналиш ва кам иш бажариш характерли.

Шуни таъкидлаш лозимки, термодинамик қайтар жараён кимёвий қайтар жараёндан фарқ қилади. Кимёвий қайтарлик жараён йўналишини характерласа, термодинамик қайтарлик жараёни амалга ошириш усулини характерлайди. Термодинамик жараён системада энергетик ўзгаришларни келтириб чиқаради.

Иссиқлик сиғими.

Жисм иситилганда оладиган иссиқликни миқдорий характерлаш учун иссиқлик сиғими тушунчаси киритилган.

Муайян бирликдаги модда миқдорининг ҳароратини 1К га ошириш учун сарфланадиган иссиқлик миқдorigа иссиқлик сиғими дейилади.

Чин иссиқлик сиғими (C) деганда жисм чексиз кичик миқдорда олган иссиқлик (δQ) нинг унинг тегишлича ошган ҳароратига бўлган нисбати тушинилади: $C = \delta Q / dT$

1 г моддани 1 К га иситиш учун сарфланадиган иссиқлик миқдorigа солиштирма ($C_{\text{сол}}$), 1 моль моддани 1 К га иситиш учун сарфланадиган иссиқлик миқдorigа эса моляр иссиқлик сиғими дейилади ($C_{\text{моль}}$). Улар орасидаги боғлиқлик қуйидаги тенглама орқали ифодаланади:

$$C_{\text{моль}} = C_{\text{сол}} \cdot M$$

Бунда M – моляр масса.

Баъзан ўртача иссиқлик сиғими $\bar{C}$ қўлланилади. T_1 дан T_2 гача ҳароратлар интервалидаги ўртача иссиқлик сиғими деб 1 моль модда олган иссиқлик (Q) нинг жисм ҳароратининг ўзгариши (ΔT) га бўлган нисбатига айтилади.

$$\bar{C} = \frac{Q}{\Delta T}$$

Айни ҳароратлар интервалида бу нисбат доимий бўлади.

Моляр иссиқлик сиғими Ж/(моль•К) да, солиштирма иссиқлик сиғими Ж/(г•К) да ифодаланади. Чин иссиқлик сиғими модда табиатига, ҳароратга ва жараён ўтказиладиган шароитга боғлиқ. Агар системада ҳажм ўзгармас бўлса, у ҳолда унинг ҳароратини бир бирликка ошириш учун сарфланадиган иссиқлик миқдорини қуйидаги тенглама ифодалайди:

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT}$$

Бунда C_V – изохорик иссиқлик сиғими.

Агар система сиқилса ёки кенгайса, аммо босим доимий бўлиб қолса, у ҳолда $C_p = \frac{\delta Q_p}{dT}$. Бунда C_p – изобарик иссиқлик сифими.

Термодинамика биринчи қонунига биноан:

$$\delta Q_v = dU \quad \delta Q_p = dH \text{ бўлади.}$$

Агар бир ёки бир неча ўзгарувчилар доимий бўлгани ҳолда бошқалари ўзгарса, у ҳолда $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$ $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ бўлади.

Доимий ҳажмдаги ва доимий босимдаги иссиқлик сифимлари худди X ва U сингари система ҳажмини ўзгартириш учун керак бўладиган иш катталиги билан фарқ қилади. $p = \text{конст}$ бўлган жараёнда иш бажарилади. Шунинг учун система ҳароратини бир бирликка ошириш учун кўпроқ иссиқлик миқдори талаб этилади. Шу сабабдан $K_p > K_v$: $K_p = K_v + R$

Бунда R – универсал газ доимийси.

Улар орасидаги фарқ $K_p - K_v = R$ – ҳарорат бир бирликка оширилганда бир моль идеал газнинг изобарик кенгайиш ишига тенг. Суюқликлар ва қаттиқ моддалар иситилганда ҳажмнинг ўзгариши жуда кичик бўлгани учун $K_p \approx K_v$ бўлади.

Физик – кимёнинг ривожланиш тарихи

Физик – кимёнинг фан сифатида пайдо бўлиши ХВІІІ асрнинг ўрталарига тўғри келади. Дунёда биринчи марта физик-кимё курсини М.В.Ломоносов ташкил этган (1752-1754 й). Ўзининг физик-кимёвий тадқиқотлари асосида Ломоносов кимёга ўзгача таъриф берди. У моддаларнинг хоссаларини табиатдаги барча ўзгаришлар материя ҳаракати билан боғлиқ деб ифодалайди. У биринчи марта моддалар массасининг сақланиш қонунини таърифлади ва бу қонун табиатнинг умумий қонуни сифатида эътироф этилди.

Ломоносов таълимоти унинг материалистик қарашлари билан белгиланади. У ўзининг ишларида атомистик нуқтаи-назардан ёндашиб иссиқликнинг синтетик табиатга эга эканлиги ҳақида хулоса чиқарди. Бу хулоса Ломоносовга абсолют 0 ҳарорат мавжудлигини исботлашга имкон берди. Қайсики, бу ҳароратда заррачаларнинг тебранма ҳаракати тўхтайтиди. Шунга боғлиқ равишда иссиқликнинг ўз-ўзидан совуқ жисмдан иссиқ жисмга ўтиши мумкин эмаслиги аниқланди. Бу хулоса термодинамика иккинчи қонунининг таърифларидан биридир.

Эритмаларнинг хоссаларини текшириб туриб Ломоносов биринчи марта эритма концентрациясининг ошиши унинг музлаш ҳароратининг пасайишига олиб келишини аниқлади.

ХВІІІ асрнинг охирида физик-кимёнинг кейинги ривожланишида Лавуазье, Лаплас (1779-1784 й) лар томонидан иссиқлик сифими ва реакцияларнинг иссиқлик эффектини ўрганиш тадқиқотлари катта аҳамиятга эга бўлди.

1800 йилда кимёвий мувозанат ва унга реакцияга киришувчи моддаларнинг концентрацияга таъсири тушунчалари фанга киритилди (М.Бертло).

ХІХ асрнинг 1-чи ярмида Ломоносовнинг атомистик тушунчалари Ж.Дальтон, Гей-Люссак, А.Авогадро ишларида ривожлантирилди.

Г.Деви, М.Фарадей, И.Я.Берцелиус тадқиқотлари натижасида электролиз қонунлари (Фарадей қонунлари, 1830 й) яратилди. Рус олими Гесс томонидан кашф этилган (1840 й) термокимёнинг асосий қонуни ҳам шу вақтларга тўғри келади.

Физик кимё курсини ўқитиш биринчи марта (1865 й) Харьков университетида ташкил қилинди. Шу даврдан буён физик-кимё курси барча олий ўқув юрларида доимо ўқитилиб келинмоқда.

Физик-кимёнинг ривожланишида Д.И.Менделеевнинг ишлари, 1-чи навбатда у яратган даврий қонун (1869 й) катта аҳамиятга эга бўлди. Даврий қонун турли кимёвий элементларнинг ягона табиатга эга эканлигини исботлаб берди.

Д.И.Менделеевнинг даврий қонуни ҳозирги даврда ҳам кимёвий элементлар ва улар бирикмаларининг хоссаларини системалаштиришда асос бўлиб хизмат қилмоқда.

Д.И.Менделеев ишлари эритмалар ҳосил бўлишида кимёвий ўзаро таъсирларнинг ролини кўрсатиб беради. Унинг газлар босимини тадқиқот қилиш ишлари эса идеал газларнинг ҳолат тенгламаси яратилишига сабаб бўлди.

1867 йилда Н.Н.Бекетов ишлардан сўнг швед олимлари К.Гульдберг ҳамда П.Ваагелар томонидан массалар таъсири қонуни таърифланди. Сўнгра Я.Вант-Гофф томонидан кинетик қонунларнинг математик ифодаси ишлаб чиқилди. Н.А.Меншуткин томонидан (1887 й) эритмалардаги кимёвий реакциялар кинетикаси ўрганилди ва эритувчининг роли аниқланди.

С.Аррениус томонидан (1887 й) электролитик диссоциланиш назарияси яратилди ҳамда кимёвий реакция тезлигига ҳароратнинг таъсири ўрганилди (1889 й).

Мувозанатнинг термодинамик назарияси ривожланишига Ж.Гиббснинг роли бекиёс бўлди. У термодинамик функцияларнинг умумий назариясини яратди ва фазалар қонунларини келтириб чиқарди. Шунингдек, Гиббс статистик термодинамикага асос солди (1873-1878 й).

1881 – 1885 йилларда А. Ле-Шателье принципи таърифланди. Шунингдек, электролитик диссоциланишнинг микдорий назарияси яратилди.

XX аср бошларида моддалар тузилиши ҳақидаги таълимот тўғрисида қатор кашфиётлар қилинди (В.Томсон, М.Планк, П.Н.Лебедев, А.Беккерел, П.Кюри, М.Складовская-Кюри ишлари). Шундай қилиб, XX аср бошларида физик-кимёнинг фан сифатидаги асосий йўналишлари белгиланди.

XX асрда физик-кимёнинг ривожланиши статистик ва квант механикасининг пайдо бўлиши, спектрларнинг ўрганилиши янги экспериментал услубларнинг яратилиши, чуқур вакуум, юқори босим ва паст ҳароратларнинг олиниши туфайли жадаллашди. Бу даврнинг улкан ютуқларидан бири Э.Резерфорд (1911 й) томонидан атомнинг ядро модели яратилиши бўлди.

Такрорлаш учун саволлар

1. «Термодинамик» сўзи нима маънони англатади ва ўрганади?
2. Система ва унинг турлари ҳақида маълумот беринг.
3. Термодинамик параметрлар ва атроф-муҳит ҳақида маълумот беринг.
4. Термодинамик жараёнлар қандай бўлади?
5. Мувозанат ва номувозанат жараёнларга мисоллар келтиринг.

$1\Phi = 5/9K$ ва Фаренгейтдан Цельсийга ўтиш $C = 5/9 (\Phi - 32)$ муносабат орқали амалга оширилади.

2-, 3-Мавзулар. Идеал газ қонунлари. Реал газлар

Режа

1. Газ қонунлари.
2. Ҳолат тенгламалари ва термик коэффициентлар.
3. Газларнинг кинетик назарияси. Больцман тенгламаси.
4. Газ молекулалари тезликларининг тақсимланиши ҳақида Максвелл қонуни.
5. Газларнинг иссиқлик сизими.
6. Реал газлар.
7. Такрорлаш учун саволлар.

Таянч сўз ва иборалар: Газ қонунлари, ҳолат тенгламалари, термик коэффициентлар, газларнинг кинетик назарияси, больцман тенгламаси, газ молекулалари тезликларининг тақсимланиши ҳақида Максвелл қонуни, иссиқлик сизими. Реал газлар.

1.1. Маъруза машғулотининг уқитиш технологияси

Вақти - 2 соат	Талабалар сони: 61 нафар
Ўқув машғулотининг шакли:	Визуал маъруза, икки томонлама таҳлил.
Маъруза машғулотининг режаси:	1. Идеал газ қонунлари. 2. Ҳолат тенгламалари ва термик коэффициентлар. 3. Газларнинг кинетик назарияси. Больцман тенгламаси. 4. Газ молекулалари тезликларининг тақсимланиши ҳақида Максвелл қонуни. 5. Газларнинг иссиқлик сифими.
Ўқув машғулотининг мақсади Газ қонунлари. Ҳолат тенгламалари ва термик коэффициентлар. Газларнинг кинетик назарияси. Больцман тенгламаси. Газ молекулалари тезликларининг тақсимланиши ҳақида Максвелл қонуни. Газларнинг иссиқлик сифими ҳақида маълумот бериш	
Педагогик вазифалар: - Газ қонунлари ҳақида маълумот бериш. - Ҳолат тенгламалари ва термик коэффициентларни тушунтириш - Газларнинг кинетик назарияси. Больцман тенгламаси асослаб бериш. - Газ молекулалари тезликларининг тақсимланиши ҳақида Максвелл қонунини изоҳлаш. - Газларнинг иссиқлик сифими, реал газлар ҳақида нималар биласиз?	Ўқув фаолиятининг натижалари: Талаба: - Газ қонунлари ҳақида маълумот ва қўникмаларни бойитади - Ҳолат тенгламалари ва термик коэффициентларни тўғрисида маълумотга эга бўлади - Газларнинг кинетик назарияси. Больцман тенгламасини ўрганадилар. - Максвелл қонунини билиб олади - Газларнинг иссиқлик сифими, реал газлар Реал газлар ҳақида тушунчага эга бўлади.
Ўқитиш услуби ва техникаси:	Маъруза, ҳикоя, ахборот
Ўқитиш шакли:	Гуруҳий, коллектив
Ўқитиш воситалари:	Маъруза матни, проектор, ЎТВ/КТ график органазаер
Ўқитиш шарт-шароити:	Жиҳозланган аудитория

Маъруза машғулотининг технологик харитаси

Босқичлар вақти	Фаолият мазмуни	
	Ўқитувчи	талаба
1-босқич. Кириш (10 мин.)	1.1. Маъруза мавзуси ва режаси эълон қилинади.	1.1. Эшитадилар, ёзадилар, жавоб берадилар.
2-босқич. Асосий (60 мин.)	Газ қонунлари. Ҳолат тенгламалари ва термик коэффициентлар. Газларнинг кинетик назарияси. Больцман тенгламаси. Газ молекулалари тезликларининг тақсимланиши ҳақида Максвелл қонуни. Газларнинг иссиқлик сифими, реал газлар тўғрисида маълумот берилади.	2.1. Муаммоли саволга эътибор берадилар. 2.2. Эшитадилар, ёзадилар.
3-босқич. Яқуний (10 мин.)	3.1. Мавзуга хулоса чиқаради. Асосий масала устида тўхталади. Фаол талабаларни баҳолайди. 3.2. Мустақил иш учун топшириқлар беради: саволларга тайёргарлик қўриш.	3.1. Эшитадилар, саволлар беради ёзиб оладилар. 3.2. Топшириқларни ёзиб оладилар.

Идеал газ ҳолат тенгламаси ёрдамида газнинг массаси ва босими, ҳажми ёки ҳарорат каби учта параметрлардан биттаси ўзгармас бўладиган жараёнларни тадқиқ этиш мумкин. Газ ҳолатининг битта параметри ўзгармас бўлган ҳолдаги қолган икки параметрларнинг ўртасидаги миқдорий боғланишларга **газ қонунлари** дейилади.

Бойль - Мариотт қонуни

Макроскопик жисмлар ҳолатининг ҳарорат ўзгармай турадиган шароитдаги ўзгариш жараёнига **изотермик** жараён деб аталади. Газ ҳароратини ўзгартирмай сақлаб туриш учун газ термостат деб аталувчи катта система билан иссиқлик алмашилиб туриши керак. Акс ҳолда сиқилганда ёки кенгайганда газнинг ҳарорати ўзгаради. Агар атмосфера ҳавосининг ҳарорати мана шу жараён юз берадиган вақт давомида сезиларли равишда ўзгармаса, атмосфера ҳавосини термостат дейиш мумкин.

Агар маълум бир массали газнинг ҳарорати ўзгармаса, газ босими билан ҳажмининг кўпайтмаси ўзгармас бўлади.

$T = \text{конст}$ бўлганда $PV = \text{конст}$ (1), яъни P қанча ортса, V шунча камаяди.

Бу қонунни инглиз олими Р.Бойль (1627-1691 йй) ва ундан кейин француз олими Э.Мариотт (1620-1684 йй) тажрибада исботлаб берганлар. Шу сабабли бу қонун Бойль - Мариотт қонуни деб юритилади.

Бойль - Мариотт қонуни - ўзгармас ҳароратда газнинг босими ҳажмига тескари пропорционал бўлади.

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1} \quad (1)$$

Гей - Люссак қонуни

Термодинамик система ҳолатининг босими ўзгармай турадиган шароитдаги ўзгариш жараёнига **изобарик** жараён дейилади.

$P = \text{конст}$ бўлганда $\frac{V}{T} = \text{конст}$ (2), яъни (T) ҳарорат ортса, (V) ҳажм ҳам ортади.

Агар маълум бир массали газнинг босими ўзгармаса, газнинг ҳажмининг ҳароратга нисбати ўзгармайди. Бу қонунни француз олими Ж.Гей-Люссак (1778-1850йй) 1802 йилда тажриба йўли билан аниқлаган ва бу қонунни Гей-Люссак қонуни деб атаймиз.

Гей - Люссак қонуни - ўзгармас босимда газларнинг ҳажми ҳароратга тўғри пропорционал бўлади. Қўзғалувчан поршенли цилиндр ичида газнинг кенгайишини изобарик жараён деб ҳисоблаш мумкин. Бу қонун асосида қуйидаги тенгламани келтириб чиқарамиз:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (2)$$

Шарль қонуни

Термодинамик система ҳолатининг ҳажм ўзгармай турадиган шароитдаги ўзгариш жараёнига **изохорик** жараён дейилади.

Идеал газнинг ҳолат тенгламасига асосан газнинг ҳажми ўзгармас бўлган ҳар қандай ҳолатда босимнинг ҳароратга нисбати ўзгармайди:

$V = \text{конст}$ бўлганда $\frac{P}{T} = \text{конст}$ (3), яъни (T) ҳарорат ортса, (P) босим ҳам ортади.

Агар маълум бир массали газнинг ҳажми ўзгармаса, газнинг босимининг ҳароратга нисбати ҳам ўзгармайди.

Бу қонунни француз физиги Ж.Шарль (1746-1823 йй) 1787 йилда тажрибада исботлаган ва у ҳозирда Шарль қонуни деб аталади.

Шарль қонуни - ҳажм ўзгармас бўлганда ҳарорат босимга тўғри пропорционал.

$V = \text{конст};$

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (3)$$

Газ билан боғлиқ бўлган ҳисоблашларда, кўпинча берилган шароитдан н.ш. га ёки аксинча ўтиш керак бўлади. Бу ўринга Бойль-Мариотт ва Гей-Люссакнинг бирлашган газ қонунидан келиб чиқадиган формуладан фойдаланиш қулайдир.

$$\frac{V_0 P_0}{T_0} = \frac{V_1 P_1}{T_1} \quad (4)$$

Бу ифода орқали бир газнинг бирор бир берилагн шароитдан, унинг нормал шароитдаги ҳажмини ҳисоблаб топишга бағишланган.

$$V_0 = \frac{P_1 V_1 T_0}{T_1 P_0} \quad (5)$$

Менделеев - Клапейрон қонуни исталган шароит учун газларнинг параметрини ва миқдори, массаси ва молекуляр массасини топишга бағишланган.

$$PV = nRT \quad \text{ёки} \quad PV = \frac{m}{M} RT \quad (6)$$

Бу ерда Р- газнинг босими (кПа, мм.с.м. уст),

V- унинг ҳажми (литрда),

n- модда миқдори (моль),

P- универсал газ доимийлиги,

T- абсолют ҳарорат (Келвин),

m- газнинг массаси (грамм),

M- моляр масса (грамм/моль).

Р нинг қиймати босим бирлигига боғлиқ бўлиб, (ҳажм литрларда ифода-ланганда) у қуйидагича қийматларга эга бўлади: $P = PV/T$

[P]=кПа бўлса, $P = 8,314 \text{ Ж/ (моль} \cdot \text{К)}$ бўлади;

[P]=атм бўлса, $P = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм/ (моль} \cdot \text{К)}$;

босимни миллиметр симоб устунда олинса $P = 62,4$ га тенг бўлади.

Дальтоннинг парциал босимлар қонуни.

Бир-бири билан кимёвий реакцияга киришмайдиган газлар ўзаро исталган нисбатда аралаша олади. Натижада газларнинг гомоген аралашмаси Ҳосил бўлади. Бундай аралашмадаги ҳар қайси газ ўзининг мустақиллигини йўқот-майди, шунинг учун аралашманинг физикавий хоссалари (солиштира оғирлиги, иссиқлик сиғими ва бошқа хоссалари) аддитив (лотинча аддитио-қўшилмоқ сўзидан олинган) бўлади. Бу хоссаларни компонентларнинг хосса-ларидан ҳисоблаб чиқариш мумкин. Масалан, газлар аралашмасининг умумий босими айрим-айрим газларнинг парциал босими йиғиндисига тенг:

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + P_4 + \dots + P_n$$

P – газлар аралашмасининг босими; $P_1, P_2, P_3, P_4 \dots + P_n$ – айрим газларнинг парциал босими. Бу қонун Дальтоннинг парциал босимлар қонуни деб аталади.

Аралашмадаги газнинг парциал босими аралашма эгаллаган ҳажмда шу газнинг ёлғиз ўзи кўрсатадиган босимига тенг.

Ҳолат тенгламалари ва термик коэффициентлар

Системанинг ҳолат тенгламаларини топиш физикавий кимёнинг асосий вазифаларидан бири эканлиги юқорида алоҳида такидлаб ўтилди. Ҳолат тенгламаси системанинг термодинамик тенгламалари ва унинг фазалари билан ҳамбарчас 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, Берто ва бошқа тенгламалар. Вақт ўтиши билан массаси ва таркиби доимий ва бир жинсли энг содда системанинг ҳолатини аниқлаш учун урта мустақил ўзгарувчидан иккитасини билиш кифоядир. Мураккаброқ системаларда мустақил ўзгарувчиларга концентрация, электр заряди, электростатик поенциал, 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 қуйидагича

$$\phi(p, V, T) = 0 \quad (1)$$

Ушбу тенгламани ҳажмга нисбатан ечсак:

$$V = \phi_1(p, T) \quad (2)$$

Иккита ўзгарувчининг тўлиқ дифференциалини топамиз:

$$dV = (\partial V / \partial p)_T dp + (\partial V / \partial T)_p dT \quad (3)$$

$V = \text{конст}$ шартини киритамиз ($dV = 0$):

$$(\partial V / \partial p)_T dp + (\partial V / \partial T)_p dT = 0 \quad (4)$$

(4) ни dT га бўламиз:

$$(\partial V / \partial p)_T \cdot (\partial p / \partial T)_V + (\partial V / \partial T)_p = 0 \quad (5)$$

(5) ни қуйидаги кўринишга келтирамиз:

$$(\partial V / \partial p)_T + (\partial p / \partial T)_V = -(\partial V / \partial T)_p \quad (6)$$

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

$$(\partial V / \partial p)_T (\partial p / \partial T)_V (\partial T / \partial V)_p = -1 \quad (7)$$

(7) тенглама умумий характерга эга. Худди шундай ифодалар ўзаро функционал боғланган хоҳлаган учта ўзгарувчига олиниши мумкин. (7) тенглама идеал газ ҳолат тенгламасининг дифференциал кўриниши бўлиб, унга кирувчи хусусий ҳосилалар фазаларнинг маълум муҳим хоссалари билан боғланган. Масалан, жисмнинг термик кенгайиш коэффициенти α хусусий ҳосилалар билан қуйидагича боғланган:

$$\alpha = (\partial V / \partial T)_p \cdot 1 / V_0 \quad (8)$$

бу ерда V_0 —стандарт T_0 температурадаги (одатда 0°C) фазанинг ҳажми.

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

$$\beta = (\partial p / \partial T)_V \cdot 1 / p_0 \quad (9)$$

$$\gamma = -(\partial V / \partial p)_T \cdot 1 / V_0 \quad (10)$$

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

V_0 -берилган температура ва p_0 бўлгандаги жисмнинг ҳажми.

(8-10)тенгламалардан (7) тенгламага хусусий ҳосилаларнинг қийматларини куйсак α , β ва γ термик коэффициентлар орасидаги ўзаро муносабатни келтириб чиқарамиз:

$$\beta p_0 \gamma V_0 / \alpha V_0 = 1 \quad (11)$$

V_0 ва V_0 катталиклар қаттиқ жисм ва суюқликлар учун оддий температураларда яқин, шу сабабли қисқартирилиши мумкин ва $p_0 = 1$ да

$$\beta \gamma / \alpha = 1 \quad (12)$$

муносабат келиб чиқади. (12) тенглама термик коэффициентлар орасидаги муносабатни кўрсатади ва уларнинг икkitаси тажрибада топилса (одатда α ва β), учинчисини ушбу тенгламадан ҳисобласа бўлади.

Термик коэффициентларни билиш идеал газ қонунларини ва абсолют температуранинг 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.

Газларнинг кинетик назарияси. Больцман тенгламаси.

Газларнинг кинетик назариясидан келиб чиқадиган фаразлар:

1) газ жуда кўп миқдордаги майда молекулалардан иборат бўлиб, бу заррачаларнинг катталиги икки молекула орасидаги масофадан анча кичик, улар ҳамма вақт тез ва тартибсиз ҳаракатда бўлади.

2) газ молекулалари бир-бирига таъсир кўрсатмайди. Газ молекулаларини мутлоқ эластик (тўқнашганда ўз тезлигини ўзгартирмайди) шарлар деб қараш мумкин.

3) бу заррачалар бир-бири билан тўқнашмагунча тўғри чизик бўйлаб ҳаракат қилади.

4) молекулаларнинг ҳажми идиш ҳажмига қараганда жуда кичик бўлади.

Газларнинг кинетик назариясининг асосий тенгламаси $P = \frac{nm\bar{u}^2}{3V}$

П –босим, n-миқдори, m-массаси, $\bar{u}$ -тезлиги, V-ҳажми.

Газнинг абсолют ҳарорати газ молекуласининг кинетик энергияси (E) га тўғри

пропорционал бўлади. $E = \frac{3}{2}RT$

Битта молекула учун $E = \frac{3}{2} \frac{R}{N} T$ ёки $E = \frac{3}{2} kT$

$k = \frac{R}{N}$ бу Больцман тенгламаси ҳисобланади.

Газ молекулалари тезликларининг тақсимланиши ҳақида Максвелл қонуни.

Газлардаги кўпчилик молекулалар ҳаракат қиладиган (маълум ҳароратда) тезлик эҳтимоли энг кўптезлик дейилади ва u_0 билан ифодаланади.

Максвелл қонуни u_0 ва $u > u_0$ тезликлар оралиғида ҳаракат қиладиган молекулалар сони (dN) ни аниқлаш учун имкон беради. Максвелл қонуни қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$dN = N \sqrt{\frac{2M^3}{\pi R^3 T^3}} e^{-\frac{Mu^2}{2RT}} u^2 du$$

Газларнинг иссиқлик сиғими.

Газларнинг иссиқлик сиғими, улар қандай шароитда қиздирилишига қараб турлича бўлади.

1 моль газни маълум ва ўзгармас ҳажмда 1⁰С қиздирсак, сарф бўлган иссиқлик ўзгармас ҳажмдаги иссиқлик сиғими C_V дейилади.

1 моль газни маълум ва ўзгармас босимда 1⁰С қиздирсак, сарф бўлган иссиқлик ўзгармас босимдаги иссиқлик сиғими C_P дейилади. Бунда C_V га қараганда C_P ортиқ бўлади. Чунки иккинчи сафар атмосфера босимига қарши иш бажариш учун ҳам қўшимча иссиқлик берилади. $C_P = C_V + A$

П ўзгармаганда газ кенгайишида бажарилган иш: $A = P\Delta V$ яъни $A = P(V_2 - V_1)$.

$PV = RT$ бўлса $A = RT$ бўлади. $A = P(T_2 - T_1)$ ёки $A = P(T + 1 - T)$ бунда $A = P$ тенг бўлади.

Демак, $K_P = K_V + P$ ёки $K_P - K_V = P$ Майер тенгламаси.

Бир атомли газларнинг молекуляр-кинетик назария асосида топилган иссиқлик сиғимлари:

$$C_V = \frac{3}{2}R = 12,47 \text{ Ж/мол К}$$

$$C_P = K_V + P \text{ яъни } K_P = \frac{3}{2}R + P \text{ ёки } K_P = \frac{5}{2}R = 20,786 \text{ Ж/мол К}$$

Икки атомли газларнинг молекуляр-кинетик назария асосида топилган иссиқлик сиғимлари: $C_V = \frac{5}{2}R$ $K_P = \frac{7}{2}R$

Уч атомли газларнинг молекуляр-кинетик назария асосида топилган иссиқлик сиғимлари: $C_V = \frac{6}{2}R$ $K_P = \frac{8}{2}R$ тенг бўлади.

Реал газ ҳолатининг тенгламаси

Идеал газ учун мўлжалланган Клайперон тенгламасини реал газларга қўлланилганда анча ноаниқликлар келиб чиқади. Баъзи газлар оддий атмосфера шароитидаёқ идеал газ тенгламасидан 2-3 % га фарқ кидиши мумкин. Юқори босимда, ҳароратда реал газ билан идеал газ орасидаги тафовут сезиларли даражада ортиб боради. Жаҳон олимлари томонидан

реал газ ҳолатини ҳарактерловчи жуда кўп (150 дан ортиқ) тенгламалар таклиф қилинган. Лекин тенгламалар етарли аниқликга ва умумийликка эга эмас.

Реал газ ҳолатини нисбатан яхшироқ ҳарактерловчи тенглама 1873 йилда голланд физиги Ван-дер-Ваальс томонидан таклиф қилинган.

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = RT$$

Ван-дер Ваальс тенгламаси идеал газ тенгламаси ($PV = RT$) дан иккита тузатмаси билан фарқ қилади:

$\frac{a}{V^2}$ - молекулаларнинг ўзаро тортишиш кучини ва «b» - молекулаларнинг эгаллаган

ҳажмини ҳисобга олинганлиги билан.

Бу ерда "a" ва "b" коэффицентларини Ван-дер-Ваальс фақат газнинг табиатига боғлиқ, ўлчамларига боғлиқ эмас деб тушунтиради.

Кейинги пайтларда юқори босим билан ишловчи иссиқлик машиналарининг тез ривожланиши сабабли Ван-дер-Ваальс тенгламаси етарли аниқлик бермай қолди. Шунинг учун олимлар М. П. Вукалович ва И. Н. Новиковлар юқоридаги тенгламани янада ривожлантириб ва унга аниқлик киритиб 1946 йилда ўз тенгламаларини таклиф қилдилар:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \left[1 - \frac{A_1 T}{V - b} - \frac{A_2 T}{(V - b)^2}\right]$$

бу ерда: $A_1(T)$ ва $A_2(T)$ - ҳароратининг маълум функциялари.

Бу тенглама сув буғлари учун олинган тенглама бўлиб, ҳолат тенгламасини аниқ ифодалайди.

4-Мавзу. Кимёвий термодинамика. Термодинамиканинг I қонуни

Режа

1. Кимёвий термодинамиканинг вазифаси.
2. Термодинамиканинг биринчи қонуни ва математик ифодаси.
3. Термодинамиканинг I-қонунининг изотермик, изохорик ва изобарик жараёнлар учун ифодаси.
3. Калорик коэффицентлар.
4. Термик ва калорик коэффицентлар.

Таянч сўз ва иборалар: Термодинамиканинг биринчи қонуни, изотермик, изохорик, изобарик жараёнлар, Калорик коэффицентлар, термик ва калорик коэффицентлар.

1.1. Маъруза машғулотининг уқитиш технологияси

Вақти - 2 соат	Талабалар сони: 61 нафар
Ўқув машғулотининг шакли:	Визуал маъруза, икки томонлама таҳлил.
Маъруза машғулотининг режаси:	Кимёвий термодинамиканинг вазифаси. Термодинамиканинг биринчи қонуни ва математик ифодаси. Термодинамиканинг I-қонунининг изотермик, изохорик ва изобарик жараёнлар учун ифодаси. Калорик коэффицентлар. Термик ва калорик коэффицентлар
Ўқув машғулотининг мақсади : Кимёвий термодинамиканинг вазифаси. Термодинамиканинг биринчи қонуни ва математик ифодаси. Термодинамиканинг I-қонунининг изотермик, изохорик ва изобарик жараёнлар учун ифодаси. Калорик коэффицентлар. Термик ва калорик коэффицентлар. ҳақида маълумот бериш	

Педагогик вазифалар: Кимёвий термодинамиканинг вазифаси тўғрисида билим бериш. Термодинамиканинг биринчи қонуни ва математик ифодаси ўрганиш. Термодинамиканинг I-қонунининг изотермик, изохорик ва изобарик жараёнлар учун ифодаси ҳақида тушунча бериш. Калорик коэффициентлар. Термик ва калорик коэффициентлар ҳақида маълумот бериш.	Ўқув фаолиятининг натижалари: Талаба: Кимёвий термодинамиканинг вазифаси тўғрисида билим олади. Термодинамиканинг биринчи қонуни ва математик ифодаси ўрганади. Термодинамиканинг I-қонунининг изотермик, изохорик ва изобарик жараёнлар учун ифодаси ҳақида тушунчага эга бўлади. Калорик коэффициентлар. Термик ва калорик коэффициентлар ҳақида маълумот олади.
Ўқитиш услуби ва техникаси:	Маъруза, ҳикоя, ахборот
Ўқитиш шакли:	Гуруҳий, коллектив
Ўқитиш воситалари:	Маъруза матни, проектор, ЎТВ/КТ график органазаер
Ўқитиш шарт-шароити:	Жиҳозланган аудитория

Маъруза машғулотининг технологик харитаси

Босқичлар вақти	Фаолият мазмуни	
	Ўқитувчи	талаба
1-босқич. Кириш (10 мин.)	1.1. Маъруза мавзуси ва режаси эълон қилинади.	1.1. Эшитадилар, ёзадилар, жавоб берадилар.
2-босқич. Асосий (60 мин.)	Кимёвий термодинамиканинг вазифаси тўғрисида билим бериш. Термодинамиканинг биринчи қонуни ва математик ифодаси ўрганиш. Термодинамиканинг I-қонунининг изотермик, изохорик ва изобарик жараёнлар учун ифодаси ҳақида тушунча бериш. Калорик коэффициентлар. Термик ва калорик коэффициентлар тўғрисида маълумот берилади.	2.1. Муаммоли саволларга эътибор берадилар. 2.2. Эшитадилар, ёзадилар.
3-босқич. Якуний (10 мин.)	3.1. Мавзуга хулоса чиқаради. Асосий масала устида тўхталади. Фаол талабаларни баҳолайди. 3.2. Мустақил иш учун топшириқлар беради: муаммоли саволларга тайёргарлик кўриш.	3.1. Эшитадилар, саволларини беради ёзиб оладилар. 3.2. Топшириқлар-ни ёзиб оладилар.

Энергия (грекча. енергия – таъсир, фаолият) – материя барча кўринишлари ҳаракати ва ўзаро таъсирининг умумий сифат кўрсаткичи бўлиб ҳисобланади. Энергия система хоссасининг ажралмас қисмидир. Кинетик ва потенциал энергиялар фарқланади. Кинетик энергия ҳаракат энергияси бўлса, потенциал энергия эса система заррачаларининг ҳолат ва ўзаро таъсир энергиясидир. Система иккита ҳолатининг потенциал энергиялари фарқи ишга тенг бўлади. Демак, иш тушунчасининг физикавий маъноси система икки хил ҳолати ёки икки хил даражаси потенциал энергиялари фарқидан иборат экан.

Системада бажариладиган иш системани ташкил этувчилар энергияси ўзгариши ҳисобидан амалга ошади. Бу энергияга ички энергия дейилади.

Ички энергия У система энергиясининг умумий заҳирасини характерлайди.

Ички энергияга қуйидагилар киради: 1) барча заррачаларнинг айланма, тебранма ва илгариланма ҳаракати энергияси; 2) заррачалар орасидаги ўзаро таъсир (тортилиш, итарилиш) потенциал энергияси; 3) ички молекуляр кинетик энергия; 4) атомларнинг ички

энергияси; 5) ядро ичидаги энергия; 6) гравитацион энергия; 7) ёруғлик энергияси. Ички энергиянинг қиймати модда табиатига, унинг массасига ва система ҳолатининг параметрларига боғлиқ бўлади. Одатда ички энергияни 1 моль моддага нисбатан ҳисобланади ва унга моляр ички энергия дейилади. Моляр ички энергия жоуль/моль да ифодаланади. Модданинг ички энергия захирасини тўлиқ аниқлаб бўлмайди. Чунки системани ички энергиясидан тўлиқ айрилган ҳолатга ўтказиш мумкин эмас. Шунинг учун термодинамикада ички энергиянинг ўзгариши (ΔU) кўриб чиқилади. Система ички энергиясининг ўзгариши унинг охири ва бошланғич ҳолатидаги ички энергиялари фаркидан иборат бўлади:

$$\Delta U = U_{\text{охир}} - U_{\text{даст.}}$$

Ички энергиянинг чексиз кичик ўзгариши dU билан белгиланади. Ички энергия ҳолат функцияси бўлганлиги сабабли унинг ўзгариши жараён йўлига боғлиқ бўлмасдан фақат системанинг бошланғич ва охири ҳолатига боғлиқ бўлади. Шунинг учун dU тўлиқ дифференциал бўлади.

Термодинамика биринчи қонуни.

Термодинамика биринчи қонунини қараб чиқишдан олдин нолинчи қонунга тўхталиб ўтсак.

Термодинамика нолинчи қонуни ҳароратни термометр орқали ўлчашга асосланган.

Агар икки жисм ҳарорати бир-биридан кескин фарқ қилса (масалан, чўғланган металл ва совуқ сув), улар ўзаро туташтирилганда бир жисм қизий бошласа, иккинчиси совийди. Бу ҳолат системада ҳар қандай макроскопик ўзгаришлар тўхтамагунча давом этади. Бундай пайтда икки жисм бир-бири билан термодинамик мувозанатда турибди ва уларнинг ҳарорати бир хил деб айтиш мумкин. термодинамик мувозанат нафақат икки жисм туташтирилганда, балки бир неча жисм туташтирилганда ҳам қарор топади.

1931 йил Р.Фаулер термодинамик мувозанат қонунини таърифлади:

Агар А ва В системаларнинг ҳар бири С система билан ўзаро иссиқлик мувозанатида бўлса, у ҳолда А ва В системалар ҳам ўзаро иссиқлик мувозанатида бўлади. Яъни, $T_1 = T_2$, $T_2 = T_3$ бўлса, у ҳолда $T_1 = T_3$ бўлади.

Бу таъриф термодинамика нолинчи қонуни деб ном олди ва табиатнинг асосий қонунларидан бири бўлиб ҳисобланади.

Бундан кўринадики, ҳароратни фақат мувозанат ҳолати учун аниқлаш мумкин.

Термодинамикани биринчи қонунининг таърифи.

Термодинамика биринчи қонунининг бир неча таърифи мавжуд:

Изоляцияланган системанинг энергияси доимий бўлади.

Агар изоляцияланган система энергияси атроф-муҳит билан таъсирлаш-масдан ошса, у ҳолда биринчи турдаги абадий двигател яшаш мумкин бўлар эди. Биринчи турдаги абадий двигател деганда энергия олмасдан иш бажара оладиган двигател тушунилади.

Аммо биринчи қонуннинг иккинчи таърифига асосан,

биринчи турдаги абадий двигател яшаш мумкин эмас.

Изоляцияланган системадаги энергиянинг доимийлиги энергиянинг бир турдан иккинчи турга айланишини инкор этмайди. Бундай айланишларда энергия йўқ бўлмайди ва янгидан пайдо бўлмайди ҳам. Энергиянинг сақланиш қонунига асосланиб биринчи қонуннинг яна бир таърифини келтирамыз.

Энергия исиз йўқ бўлмайди ва йўқдан бор бўлмайди. Унинг бир турдан иккинчи турга айланиши қатъий эквивалент миқдорида бўлади.

Энергиянинг сақланиш қонунидан қуйидаги тенглама келиб чиқади:

$$Q = \Delta U + W$$

бунда Q – системага берилган иссиқлик миқдори; ΔU – ички энергиянинг ошиши; W – система томонидан бажарилган иш.

Шуни қайд этиб ўтиш лозимки, Q ва W – иссиқлик ва ишнинг абсолют қийматлари бўлиб, уларнинг ўзгариши эмас. Чунки иссиқлик ва иш ҳолат функцияси ҳисобланмайди ҳамда уларни ΔQ ва ΔW кўринишида ифодалаш мумкин эмас.

Чексиз кичик элементар жараёнлар учун тенглама қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$\delta Q = dU + \delta W = dU + p dV + \delta W^1$$

бунда $p dV$ – системанинг ташқи босимга қарши бажарган иши (кенгайиш иши), δW^1 – қолган барча турдаги элементар иш. δW^1 нинг катталигини фойдали иш деб юритилади. Кимёвий термодинамикада фақат кенгайиш иши инобатга олиниб, δW^1 нинг иши нолга тенг деб ҳисобланади. Шунинг учун

$$\delta W = p dV, \text{ ундан } \delta Q = dU + p dV$$

Биринчи ва охириги тенгламалар термодинамика биринчи қонунининг математик ифодаси ҳисобланади. Бу тенгламалардан шундай хулоса келиб чиқадики, системага берилган ёки системадан олинган иссиқлик миқдори система ички энергиясининг ўзгаришига ҳамда система томонидан ёки система устидан бажарилган ишга тенг бўлади.

Термодинамика биринчи қонунининг изотермик, изохорик ва изобарик жараёнлар учун ифодаси.

Изотермик жараёнда бир жисмдан иккинчи жисмга иссиқликнинг берилиши доимий ҳароратда амалга оширилади. агар газ идеал бўлса, у ҳолда 1 моль газнинг ички энергияси газ эгаллаган ҳажмга ва босимга боғлиқ бўлмасдан фақат ҳароратга боғлиқ бўлади. Шунинг учун $U = \text{конст}$ бўлганда термодинамика биринчи қонуни тенгламаси қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$\delta Q_T = \delta W = p dV$$

Ифодани интеграллаганимиздан сўнг у қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$Q_T = W = p dV$$

Демак, изотермик жараёнда системага берилган иссиқлик миқдори тўла–тўқис кенгайиш ишига айланади. 1 моль газ учун $p = RT/V$ бўлади. Бу ифодани юқоридаги ифодага қўйиб интегралласак, 1 моль идеал газнинг изотермик кенгайиши учун қуйидаги тенгламага эга бўламиз:

$$\delta Q_T = RT dV/V; \quad Q_T = RT \ln(V_2/V_1) = RT \ln(p_1/p_2)$$

Изохорик жараёнда системанинг ҳажми доимий бўлади. $dV = 0$ бўлганда системанинг кенгайиш иши ҳам $dW = p dV = 0$ бўлади. У ҳолда

$$\delta Q_{ox} = dU$$

$$Q_V = \int_{bosh} dU = \Delta U$$

Демак, $V = \text{конст}$ бўлганда системага берилган иссиқликнинг ҳаммаси ички энергиянинг ошиши учун сарф бўлади.

Изобарик жараёнда $p = \text{конст}$ бўлади. У ҳолда биринчи қонуннинг математик ифодаси қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$\delta Q_p = dU + d(pV) = d(U + pV) = dH$$

$$Q_p = \int_{bosh} dH = H_{ox} - H_{bosh} = \Delta H$$

Изобар жараённинг иссиқлик миқдори энтальпия ўзгаришининг ўлчови ҳисобланади.

Ҳолат тенгламалари ва термик коэффициентлар

Системанинг ҳолат тенгламаларини топиш физикавий кимёнинг асосий вазифаларидан бири эканлиги юқорида алоҳида такидлаб ўтилди. Ҳолат тенгламаси системанинг термодинамик тенгламалари ва унинг фазалари билан ҳамбарчас боғланган. Аммо уни аниқ кўринишда термодинамиканинг асосий тенгламаларидан чиқариб бўлмайди. Ҳолат тенгламаси тажриба йўли билан ёки статистик физика усулларида алоҳида молекулаларнинг тузилиши ва ҳоссаларини ифодаловчи катталиклар орқали келтириб чиқарилади. Энг содда ҳолат тенгламалари паст босимлардаги газлар учун чиқарилган: Клапейрон-Менделеев, Ван-дер-Ваальс, Бертелло ва бошқа тенгламалар. Вақт ўтиши билан массаси ва таркиби доимий ва бир жинсли энг содда системанинг ҳолатини аниқлаш учун учта мустақил ўзгарувчидан

иккитасини билиш кифоядир. Мураккаброқ системаларда мустақил ўзгарувчиларга конценрация, электр заряди, электростатик поенциал, магнит майдонининг кучланганлиги ва бошқалар кириши мумкин.

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

$$f(p, V, T) = 0 \quad (\text{И. 12})$$

Ушбу тенгламани ҳажмга нисбатан ечсак:

$$V = f_1(p, T) \quad (\text{И. 13})$$

Иккита ўзгарувчининг тўлиқ дифференциалини топамиз:

$$dV = (\partial V / \partial p)_T dp + (\partial V / \partial T)_p dT \quad (\text{И. 14})$$

$V = \text{конст}$ шартини киритамиз ($dV = 0$):

$$(\partial V / \partial p)_T dp + (\partial V / \partial T)_p dT = 0 \quad (\text{И. 15})$$

(И. 15) ни dT га бўламиз:

$$(\partial V / \partial p)_T \cdot (\partial p / \partial T)_V + (\partial V / \partial T)_p = 0 \quad (\text{И. 16})$$

(И. 16) ни қуйидаги кўринишга келтирамыз:

$$(\partial V / \partial p)_T + (\partial p / \partial T)_V = -(\partial V / \partial T)_p \quad (\text{И. 17})$$

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

$$(\partial V / \partial p)_T (\partial p / \partial T)_V (\partial T / \partial V)_p = -1 \quad (\text{И. 18})$$

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

$$\alpha = (\partial V / \partial T)_p \cdot 1 / V_0 \quad (\text{И. 19})$$

бу ерда V_0 –стандарт T_0 температурадаги (одатда 0°C) фазанинг ҳажми.

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

$$\beta = (\partial p / \partial T)_V \cdot 1 / p_0 \quad (\text{И. 20})$$

$$\gamma = -(\partial V / \partial p)_T \cdot 1 / V_0 \quad (\text{И. 21})$$

бу ерда p_0 –стандарт босим (одатда 1 атм);

V_0 –берилган температура ва p_0 бўлгандаги жисмнинг ҳажми.

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

$$\beta p_0 \gamma V_0 / \alpha V_0 = 1 \quad (\text{И. 22})$$

V_0 ва V_0 катталиклар қаттиқ жисм ва суюқликлар учун оддий температураларда яқин, шу сабабли қисқартирилиши мумкин ва $p_0 = 1$ да

$$\beta \gamma / \alpha = 1 \quad (\text{И. 23})$$

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

Термик коэффициентларни билиш идеал газ қонунларини ва абсолют температуранинг 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 хилнатижага олиб келади.

Ҳолат тенгламалари ва термик коэффициентлар

Системанинг ҳолат тенгламаларини топиш физикавий кимёнинг асосий вазифаларидан бири эканлиги юқорида алоҳида такидлаб ўтилди. Ҳолат тенгламаси ситеманинг термодинамик тенгламалари ва унинг фазалари билан ҳамбарчас 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, Вандер-Ваальс, Бертло ва бошқа тенгламалар. Вақт ўтиши билан массаси ва таркиби доимий ва бир жинсли энг содда системанинг ҳолатини аниқлаш учун учта мустақил ўзгарувчидан икkitасини билиш кифоядир. Мураккаброқ системаларда мустақил ўзгарувчиларга конценрация, электр заряди, электростатик поенциал, 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 кўйидагича

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

Ушбу тенгламани ҳажмга нисбатан ечсак:

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

Иккита ўзгарувчининг тўлиқ дифференциалини топамиз:

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

$V=\text{const}$ 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 куйидаги кўринишга келтирамиз:

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

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

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

(I. 18) тенглама умумий характерга 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 куйидагича боғланган:

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

бу ерда V_0 —стандарт T_0 температурадаги (одатда 0°C) фазанинг ҳажми.

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

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

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

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

V_0 -берилган температура ва p_0 бўлгандаги жисмнинг ҳажми.

(I.19-I.21)тенгламалардан (I.18) тенгламага хусусий ҳосилаларнинг қийматларини куйсак 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 температураларда 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 икkitаси тажрибада топилса (одатда α ва β), учинчисини ушбу тенгламадан ҳисобласа бўлади.

Термик коэффициентларни билиш идеал газ қонунларини ва абсолют температуранинг 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 хилнатижага олиб келади.

Термодинамиканинг биринчи қонуни ва калорик коэффицентлар

Системанинг ҳолатини аниқлаш ва термодинамиканинг биринчи қонунини (I.9-I.11) тенгламалардагидан бошқачароқ кўринишда аналитик ифодалаш учун калорик коэффицентлардан 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 $dU \equiv \delta Q - \delta A$ га қўйсак:

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

Агар фақат кенгайиш иши бажарилса $\delta A=pdV$:

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

Мустақил ўзгарувчилар дифференциали олдидаги коэффицентларни $\square$ ва C_V лар билан белгиласак:

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

(I. 27) ва (I. 28) лардан:

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

$(\partial Q/\partial V)_T$ 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 $\square$ ни кенгайишнинг яширин иссиқлиги дейилади. Ушбу атама теплород замонининг қолдигидир, ундан фойдаланиш керак эмас. $\square$ калорик коэффицент бўлиб, ўзгармас температурада 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) ва (I. 25) тенгламалардан

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

бу ерда $(\partial U/\partial V)_T=\square-p$ 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 оламиниз, 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 температурада системанинг босимини бир бирлик ўзгартириш учун керак бўлган иссиқлик миқдори бўлиб, катта манфий қийматларни қабул қилади.

$\square$, h , C_V , C_p , χ , λ лар калорик коэффицентлар дейилади. Улар мустақил равишда физик маънога эга бўлган ҳолда термодинамик ҳулосалар ва ҳисобларда жуда фойдалидир.

$$\text{Шундай қилиб,} \quad \delta Q=ldV+C_V dT=hdp+C_p dT \quad (I. 33)$$

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

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

(34) даги dV нинг қийматини (33) га қўйсак:

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

ва

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

Бундан

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

ёки 1 ўрнига (29) ни қўйсак:

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

(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.

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 характерловчи турли катталиклар орасида ўзаро боғлиқликни топишга имконият беради. Термик ва калорик коэффициентлар ўртасидаги боғлиқликни кўриб чиқамиз.

Мустақил ўзгарувчилар деб V ва T ларни қабул қиламиз.

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

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

$$(I. 41)$$

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

dU ва dS ларнинг тўлиқ дифференциаллигини ҳисобга олиб, қуйидагича ёзиш мумкин (хусусий ҳосилаларнинг йиғиндиси тўлиқ дифференциал беради: уларнинг ўрнини алмаштириш мумкин):

(I. 41) дан: $(\partial C_v / \partial V)_T = \partial (l - p)_v / \partial T = (\partial l / \partial T)_v - (\partial p / \partial T)_v \quad (I. 43)$

(I. 42) дан: $(\partial / \partial T)(l / T)_v = \partial (C_v / T)_T / \partial V$ ёки $[T(\partial l / \partial T)_v - l] / T = (\partial C_v / \partial V)_T \quad (I. 44)$

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

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

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

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

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 учун (I. 47) дан:

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

(I. 48) ва (I. 40) тенглама қуйидаги кўринишни олади: $\delta Q = p dV + C_v dT$ (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 келиб чиқади, яъни идеал газнинг иссиқлик сиғими ҳажмдан боғлиқ эмаслиги келиб чиқади.

Мустақил ўзгарувчилар p ва T бўлганда $\delta Q = h dp + C_p dT \quad (I. 52)$

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

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

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

Биринчи қонунга биноан $h = l (\partial V / \partial p)_T$ эканлигини эътиборга олиб, (I. 46) ва (I. 47) тенгламани ҳисобга олсак $H = T(\partial p / \partial T)_v (\partial V / \partial p)_T \quad (I. 56)$

Аммо, $(\partial p / \partial T)_v (\partial V / \partial p)_T (\partial T / \partial V)_p = -l$, ундан $(\partial p / \partial T)_v (\partial V / \partial p)_T = -(\partial V / \partial T)_p$ ва

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

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

Такрорлаш учун саволлар

1. Ички энергияга қандай энергиялар мисол бўлади?
2. Иссиқлик билан иш орасида фарқни тушунтиринг?
3. Энтальпия, термодинамиканинг биринчи қонуни ҳақида маълумот беринг ва мисоллар келтиринг.
4. Металлга кислота таъсир эттириб бир атмосфера босимда 35 литр водород олинди. Газнинг атмосфера босимига қарши бажарган ишини ҳисобланг. а) $1 \cdot \text{атм. да}$, б) калорияда, в) жоулда

Жавоби: а) $35 \cdot 1 \cdot \text{атм. да}$ б) 847 кал. в) 3540 жоул.

5. 3 моль сув буғининг 330 К да $0,5 \cdot 10^5$ Па дан $0,2 \cdot 10^5$ Па гача изотермик қайтар кенгайиш ишини ҳисобланг. Жавоби: $7,54 \cdot 10^3$ жоул.

5-Мавзу. Идеал газнинг турли жараёнлардаги кенгайиш иши, жараён иссиқлиги ва ички энергиянинг ўзгариши

Режа

1. Идеал газнинг турли жараёнлардаги кенгайиш иши.
2. Пуассон тенгламалари.
3. Иссиқлик сизими ва унинг температурага боғлиқлиги.
4. Газ ва қаттиқ жисмлар иссиқлик сизимини молекулаларнинг ҳаракати билан боғлиқлиги. Энтальпия.
5. Гесс қонуни ва ундан келиб чиқадиган хулосалар. Термокимё.
6. Ҳосил бўлиш ва ёниш иссиқликлари.
7. Реакция иссиқлик эффектнинг ҳароратга боғлиқлиги. Кирхгоф тенгламаси.

Таянч сўз ва иборалар: Идеал газ, кенгайиш иши, Пуассон тенгламалари, Иссиқлик сизими, температура, Газ ва қаттиқ жисмлар иссиқлик сизими, Энтальпия. Гесс қонуни ва ундан келиб чиқадиган хулосалар. Термокимё. Ҳосил бўлиш ва ёниш иссиқликлари. Реакция иссиқлик эффектнинг ҳароратга боғлиқлиги. Кирхгоф тенгламаси.

1.1. Маъруза машғулотининг уқитиш технологияси

Вақти - 2 соат	Талабалар сони: 61 нафар
Ўқув машғулотининг шакли:	Визуал маъруза, икки томонлама таҳлил.
Маъруза машғулотининг режаси:	Идеал газнинг турли жараёнлардаги кенгайиш иши. Пуассон тенгламалари. Иссиқлик сизими ва унинг температурага боғлиқлиги. Газ ва қаттиқ жисмлар иссиқлик сизимини молекулаларнинг ҳаракати билан боғлиқлиги. Энтальпия. Гесс қонуни ва ундан келиб чиқадиган хулосалар. Термокимё. Ҳосил бўлиш ва ёниш иссиқликлари. Реакция иссиқлик эффектнинг ҳароратга боғлиқлиги. Кирхгоф тенгламаси.

Ўқув машғулотининг мақсади : Идеал газ, кенгайиш иши, Пуассон тенгламалари, Иссиқлик сиғими, температура, Газ ва қаттиқ жисмлар иссиқлик сиғими, Энтальпия, Гесс қонуни ва ундан келиб чиқадиган хулосалар. Термокимё. Ҳосил бўлиш ва ёниш иссиқликлари. Реакция иссиқлик эффектининг ҳароратга боғлиқлиги. Кирхгоф тенгламаси ҳақида маълумот бериш.	
Педагогик вазифалар: Идеал газ деб нимага айтилади? Пуассон тенгламалари, кенгайиш иши деганда нимани тушунасиш? Энтальпия ҳақида нима биласиз? Иссиқлик сиғими ва унинг температурага боғлиқлиги ҳақида маълумот беринг. Гесс қонуни ва ундан келиб чиқади-ган хулосалар. Термокимё ҳақида тушунча бериш. Ҳосил бўлиш ва ёниш иссиқликлари. Реакция иссиқлик эффектининг ҳароратга боғлиқлиги. Кирхгоф тенгламасини талабаларга тушинтириш.	Ўқув фаолиятининг натижалари: Талаба: Идеал газ ҳақида маълумот оладилар. Пуассон тенгламалари, кенгайиш иши ҳақида куникма ҳосил қилади. Энтальпияни урганадилар. Иссиқлик сиғими ва унинг температурага боғлиқлиги ҳақида билиб оладилар. Гесс қонуни ва ундан келиб чиқадиган хулосалар. Термокимё ҳақида маълумотга эга бўлади. Ҳосил бўлиш ва ёниш иссиқликлари. Реакция иссиқлик эффектининг ҳароратга боғлиқлиги. Кирхгоф тенгламасини ўрганадилар.
Ўқитиш услуби ва техникаси:	Маъруза, ҳикоя, ахборот
Ўқитиш шакли:	Гуруҳий, коллектив
Ўқитиш воситалари:	Маъруза матни, проектор, ЎТВ/КТ график органазаер
Ўқитиш шарт-шароити:	Жиҳозланган аудитория

Маъруза машғулотининг технологик харитаси

Босқичлар вақти	Фаолият мазмуни	
	ўқитувчи	талаба
1-босқич. Кириш (10 мин.)	1.1. Маъруза мавзуси ва режаси эълон қилинади.	1.1. Эшитадилар, ёзадилар, жавоб берадилар.
2-босқич. Асосий (60 мин.)	Идеал газ, кенгайиш иши, Пуассон тенгламалари, иссиқлик сиғими, температура, газ ва қаттиқ жисмлар иссиқлик сиғими, энтальпия тўғрисида маълумот берилади.	2.1. Муаммоли саволларга эътибор берадилар. 2.2. Эшитадилар, ёзадилар.
3-босқич. Яқуний (10 мин.)	3.1. Мавзуга хулоса чиқаради. Асосий масала устида тўхталади. Фаол талабаларни баҳолайди. 3.2. Мустақил иш учун топшириқлар беради: муаммоли саволларга тайёргарлик кўриш.	3.1. Эшитадилар, саволларини беради ёзиб оладилар. 3.2. Топшириқларни ёзиб оладилар.

Идеал газнинг турли жараёнлардаги кенгайиш иши
 Изобарик жараён учун:

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

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

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

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

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

$$dU=C_VdT \quad (I. 63)$$

$$\delta Q_p=C_VdT+pdV \quad (I. 64)$$

Изотермик жараёнучун:

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

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

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

Адиабатик жараёнучун:

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

$$\Delta U=nC_V(T_2-T_1) \quad (I. 69)$$

$$Q_S=0 \quad (I. 70)$$

$$W_S=nC_V(T_1-T_2) \quad (I. 71)$$

Изохорик жараёнда кенгайиш иши бажарилмайди

$$W_V=0 \quad (I. 72)$$

идеал газнинг ички энергияси фақат температуранинг функциясидир. Жоуль қонуни бўйича

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

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:

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

Пуассон тенгламалари

Идеал газнинг адиабата тенгламасини чиқариш учун $\delta Q= pdV+C_VdT$ дан $\delta Q=0$ бўлганлигисабабли $-nC_VdT=pdV$ тенгламадан:

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

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

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

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

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

(I. 78) ни интегралласак:

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

хосил бўлади.

Худди шу йўл билан

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

тенгламасини чиқарамиз.

(I. 79) ни (I. 80) га бўлсак,

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

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

Иссиқлик сиғими ва унинг температурага боғлиқлиги

Термокимёвий ва термодинамик ҳисобларда газсимон, қаттиқ ва суюқ жисмларнинг иссиқлик сиғимларидан фойдаланилади. Бир бирлик моддани 1 К 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 $\sim 6,4$ кал/(г.атом.град)га тенглигини кўрсатади. Аммо, Дюлонг ва Пти қонуни жуда ҳам тахминийдир. Бундан ташқари, Дюлонг ва Пти бўйича иссиқлик сиғими температурага боғлиқ эмас. Ушбу қонун фақат юқори температуралардагина тўғри натижаларга олиб келади. Температура пасайганда, айниқса абсолют ноль яқинида, кристалл моддаларнинг иссиқлик сиғими C_V кескин камаяди. Жуда паст температураларда 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 каттик моддалар учун C_v ни етарли аниқликда ҳисоблаш мумкин. C_v нинг қийматларидан эмпирик тенгламалар ёрдамида C_p ни топиш мумкин (масалан, $C_p = C_v + \alpha T^{3/2}$ тенгламадан).

Сууюқликлар учун иссиқлик сиғими назарияси ҳозирги кунгача яратилмаган бўлиб, фақат айрим қонуниятлар мавжуд. Сууюқликларнинг иссиқлик сиғими қаттик моддаларникидан юқорирокдир. Сууюқликлар кичик температуралар оралигида мавжуд бўлганлиги сабабли, уларни иссиқлик сиғимларининг температурага 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 миқдорининг температуранинг чексиз кичик ортишига нисбати чин моляр иссиқлик сиғими дейилади:

$$C = \delta Q / dT, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \quad (\text{I. 82})$$

1 моль моддага берилган маълум миқдордаги иссиқликнинг $T_2 - T_1$ температураларнинг фарқига нисбати T_1 дан T_2 гача бўлган температуралар 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 унинг ички энергиясининг ортишига тенг:

$$Q_v = \Delta U \quad (\text{I. 84})$$

Ўзгармас босимда жисмга узатилган иссиқлик миқдори унинг энтальпиясининг ортишига тенг:

$$Q_p = \Delta H \quad (\text{I. 85})$$

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, температура бўйича хусусий ҳосилани тўлиқ дифференциал билан алмаштириб бўлади ва n моль модда учун:

$V = \text{const}$ да:

$$dQ_v = dU = n C_v dT \quad (\text{I. 87})$$

$p = \text{const}$ да:

$$dQ_p = dH = n C_p dT \quad (\text{I. 88})$$

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 кўрилатган температуралар оралигида иссиқлик сиғимини ўзгармас деб (тақрибан) ҳисобласак:

$$Q_v = \Delta U = n C_v (T_2 - T_1); Q_p = \Delta H = n C_p (T_2 - T_1) \quad (\text{I. 90})$$

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 температура бўйича ($p = \text{const}$ да) хусусий ҳосила оламиз (1 моль модда учун):

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

келиб чиқади.

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

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

ҳосил қиламиз ва (I. 91) қийматларни (I. 92) га қўйсақ:

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

чиқади.

Қаттиқ ва суюқ моддалар учун $C_p - C_v$ фарқ кичик, чунки уларнинг ҳажмлари температура 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-хадлар орасидаги фарқ нолга тенг.

1 моль идеал газнинг ҳолат тенгласини T бўйича дифференциалласак:

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

келиб чиқади.

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 температурага боғлиқлигини билиш керак. Иссиқлик сиғимини турли температуралар учун тажрибада аниқланади ёки назарий ҳисобланади.

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

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

$$\text{ёки} \quad C_p = a + bT + c'T^2 + dT^3 \quad (I. 96)$$

бу ерда a, b, c, c', d -эмпирик константалар.

Газ ва қаттиқ жисмлар иссиқлик сиғимини молекулаларнинг ҳаракати билан боғлиқлиги

Идеал газнинг ўзгармас ҳажмдаги моляр иссиқлик сиғимини қуйидагича ифодалаш мумкин:

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

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

Электронларнинг юқориқ энергияли поғонага ўтиши нисбатан юқори температураларда содир бўлади (2000 К дан катта). Бундай температуралар билан амалда дуч келмаганлигимиз сабабли (80) даги охирги қўшилувчини эътиборга олмасак бўлади.

Молекуляр-кинетик назарияга биноан 1 моль газ учун 1 та эркинлик даражасига тўғри келадиган иссиқлик сиғими $1R/2$ 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 $3R/2$ га тенг (илгариланма ҳаракат учун). Чизикли бўлмаган кўп атомли молекулалар 3 та илгариланма эркинлик даражасидан ташқари, 3 та айланма эркинлик даражасига эга. Шунинг учун кўп атомли чизикли бўлмаган молекулалардан иборат газнинг моляр иссиқлик сиғими $6R/2$ га тенг.

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

Шундай қилиб, чизикли бўлмаган молекулаларнинг моляр иссиқлик сиғими

$$C_v = 3R + C_{\text{тебр.}} \quad (I. 98)$$

ва чизикли молекулалар учун

$$C_v = 5R/2 + C_{\text{тебр.}} \quad (I. 99)$$

Молекуладаги атомларнинг тебранма ҳаракати билан боғлиқ бўлган газнинг иссиқлик сиғими $C_{\text{тебр.}}$ квант механика қонунларига бўйсунади ва энергиянинг эркинлик даражалари

бўйича тенг тақсимланиш қонунига бўйсинамайди (жуда кичик температурада молекуланинг айланма ҳаракати ҳам молекуляр-кинетик назарияга бўйсинамайди).

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

Энтальпия

Фақат кенгайиш иши бажариладиган жараёнлар учун термодинамиканинг 1-қонунидан:

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

$V = \text{const}$ да (I. 100) ни интегралласак:

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

$p = \text{const}$ да (I. 101) ни интеграллаб, ўзгартириш киритсак:

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

Қавс ичидаги ифодани H билан белгиласак:

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

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:

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

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

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

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

H функциясининг тўлиқ дифференциалини топиш учун (I. 103) тенгламани дифференциаллаймиз:

$$dH = dU + p dV + V dp \quad (I. 106)$$

dU нинг ўрнига (I.100) тенгламадан, сўнгра δQ нинг ўрнига $\delta Q = h dp + C_p dT$ тенгламадан қийматларини қўйиб қуйидагини оламиз:

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

Агар босим ўзгармас бўлса

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

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 тутади.

6-Мавзу. Термодинамика иккинчи қонуни

Режа

1. Термодинамика иккинчи қонунининг таърифлари
2. Каратеодори принципи ва энтропия.
3. Қайтар жараёнлар учун термодинамиканинг иккинчи қонуни.
4. Карно цикли ва энтропия.
5. Максимал иш тушунчаси.
6. Энтропиянинг тартибсизлик ўлчови эканлиги.

Таянч сўз ва иборалар: Термодинамика иккинчи қонунининг таърифлари, Каратеодори принципи, энтропия, Карно цикли. Максимал иш тушунчаси. Энтропиянинг тартибсизлик ўлчови эканлиги.

1.1. Маъруза машғулотининг уқитиш технологияси

Вақти - 2 соат	Талабалар сони: 61 нафар
Ўқув машғулотининг шакли:	Визуал маъруза, икки томонлама таҳлил.
Маъруза машғулотининг режаси:	Термодинамика иккинчи қонунининг таърифлари. Каратеодори принципи ва энтропия. Қайтар жараёнлар учун термодинамиканинг иккинчи қонуни. Карно цикли ва энтропия. Максимал иш тушунчаси. Энтропиянинг тартибсизлик ўлчови.
Ўқув машғулотининг мақсади Термодинамика иккинчи қонунининг таърифлари, Каратеодори принципи, энтропия, Карно цикли. Максимал иш тушунчаси ҳақида маълумот бериш	
Педагогик вазифалар: Термодинамика иккинчи қонунининг таърифларини ўрганиш. Каратеодори принципи ва энтропия. Қайтар жараёнлар учун термодинамиканинг иккинчи қонуни. Карно цикли ва энтропия. Максимал иш тушунчасини билиш. Энтропиянинг тартибсизлик ўлчови эканлиги ўргатиш.	Ўқув фаолиятининг натижалари: Талаба: Термодинамика иккинчи қонунининг таърифларини ўрганиш. Каратеодори принципи ва энтропия. Қайтар жараёнлар учун термодинамиканинг иккинчи қонуни. Карно цикли ва энтропия. Максимал иш тушунчасини билиш. Энтропиянинг тартибсизлик ўлчови эканлиги ҳақида маълумот эгаллайдилар.
Ўқитиш услуби ва техникаси:	Маъруза, ҳикоя, ахборот
Ўқитиш шакли:	Гуруҳий, коллектив
Ўқитиш воситалари:	Маъруза матни, проектор, ЎТВ/КТ график органазаер
Ўқитиш шарт-шароити:	Жиҳозланган аудитория

Маъруза машғулотининг технологик харитаси

Босқичлар вақти	Фаолият мазмуни	
	Ўқитувчи	талаба
1-босқич. Кириш (10 мин.)	1.1. Маъруза мавзуси ва режаси эълон қилинади.	1.1. Эшитадилар, ёзадилар, жавоб берадилар.
2-босқич. Асосий (60 мин.)	Термодинамика иккинчи қонунининг таърифлари, Каратеодори принципи, энтропия, Карно цикли тўғрисида маълумот берилади.	2.1. Муаммоли саволларга эътибор берадилар. 2.2. Эшитадилар, ёзадилар.
3-босқич. Яқуний (10 мин.)	3.1. Мавзуга хулоса чиқаради. Асосий масала устида тўхталади. Фаол талабаларни баҳолайди. 3.2. Мустақил иш учун топшириқлар беради: муаммоли саволларга тайёргарлик кўриш.	3.1. Эшитадилар, саволларини беради ёзиб оладилар. 3.2. Топшириқларни ёзиб оладилар.

Термодинамика иккинчи қонунининг таърифлари

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 постулот ҳисобланади. Термодинамиканинг иккинчи қонунини назарий келтириб чиқариб бўлмайди, у термодинамиканинг биринчи қонунидек, барча инсоният тажрибасининг умумлашуvidан иборатдир. Термодинамиканинг иккинчи қонунинг исботи бўлиб ундан келиб чиқадиган барча хулосаларнинг ҳозиргача тажрибада тасдиқланиб келиши хизмат қилади. Термодинамиканинг иккинчи қонуни системада айни температура, босим ва концентрацияларда қайси жараён ўз-ўзидан кета олишини, унинг қанча иш бажаришини, айни 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 микро-системалардаги ҳар қандай жараёнларга тегишли бўлса, иккинчи қонун –энергиянинг сочилиш қонуни-статистик табиатга эга ва кўп сонли заррачалардан иборат, яъни статистика қонунларига бўйсунувчи, 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 ҳам айтиб ўтган. XIX-асрнинг охирида Максвелл, Больцман ва Гиббслар термодинамика иккинчи қонунининг статистик характерини ўрнатдилар ва статистик механикага асос солдилар. Термодинамиканинг иккинчи қонунини асослаш двигателларнинг сифатини яхшилаш уринишлари билан ҳам боғлиқ. Абадий двигателни қуриш мумкин эмаслиги аниқ бўлгандан сўнг, олимларни 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 фикри). Термодинамика биринчи қонуни, яъни энергетик баланс нуқтаи назаридан бундай двигателни қуриш мумкин. Бу ғояни амалга ошишининг аҳамияти абадий двигател яратиш билан баробар бўлар эди. Ҳақиқатдан ҳам, одамзот океан сувларида, атмосферада ва ер қобуғида мужассамлашган иссиқлик энергиясининг чексиз захираларини ишга айлантириш имкониятига эга бўлганда эди, бу абадий двигател қуриш билан тенг аҳамиятли бўларди. Масалан, океанларнинг сувларини 0,01 град га совутиш ҳисобига ер шаридаги саноат корхоналарини 1500 йил давомида таъминлайдиган энергияга эга бўлар эдик. Шунинг учун ҳам бундай машинани иккинчи тур абадий двигател 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 хисобига даврий равишда ишлайдиган машинани, яъни иккинчи тур абадий двигателъни қуриб бўлмайди ёки иккинчи тур абадий двигателъ, яъни ҳеч қандай қўшимча энергия сарф қилмай туриб, фақат атрофдаги муҳитнинг иссиқлиги хисобига иш бажарувчи машинанинг бўлиши мумкин эмас (Оствальд таърифи). Умумий таърифдан қуйидаги ҳулоса 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 ҳулосалар келиб чиқади. Масалан, изотермик циклнинг иши нолга тенгдир, акс ҳолда ушбу жисмнинг иссиқлигини ишга айлантириш, яъни иккинчи тур абадий двигателъ қуриш мумкин бўлиб қолади. Термодинамиканинг биринчи қонуни икки хил маъноли таърифларга эга бўлса, яъни “ҳеч нарсадан иш пайдо бўла олмайди” ва “иш ҳеч қандай иссиз 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 ҳулоса 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 айланиш 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 кузатиловчи энергиянинг сочилиш қонуни, деб ҳам таърифлашимиз мумкин. Термодинамика иккинчи қонунининг ушбу таърифидан нотўғри ҳулосаларга келиш ҳам мумкин, масалан, термодинамиканинг иккинчи қонунини чексиз системаларга қўллаганда. Бутун оламни ёки бирор планетани чегараланган термодинамик система деб қабул қилиш ва унга термодинамиканинг иккинчи қонунини қўллаш нотўғри бўлади, чунки энергиянинг иссиқликка тўлиқ айланиши ва иссиқликнинг ўз-ўзидан ишга айлана олмани сабабли оламда ҳаракат тўхтайдди, температура ошиб кетиб иссиқлик ҳалокатига олиб келади, деган нотўғри фикрлар туғилади.

Термодинамика иккинчи қонунидан термодинамик системаларда янги ҳолат функциясининг мавжудлиги келиб чиқади. Термодинамик жараёнларнинг анализи уларни тўлиқ ифодалаш учун термодинамиканинг биринчи қонуни кифоя эмаслигини кўрсатди (биринчи қонунига кўра энергиянинг сақланиш қонунига бўйсинган жараёнларгина бориши мумкин). Аммо тажриба кўрситишича, биринчи қонунига бўйсинган ва $\Delta U = Q - W$ тенгламага риоя қилган айрим жараёнлар амалда бормайди. Бу эса, системада қандайдир ноъмалум функция ёки ҳолат параметрининг мавжудлиги ҳақидаги ҳулосага 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.

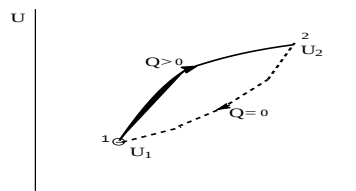
Аслида термодинамиканинг иккинчи қонуни иссиқлик машиналари учун таърифланган ва уларнинг ишида ушбу қонун айниқса яққол кўринади. Шу сабабдан ҳозир

ҳам термодинамика иккинчи қонуни қараб чиқишни иссиқлик машиналарини анализ қилишдан бошланади (Карно цикли). Бу эса, иккинчи қонун ҳақида фақат иссиқлик машиналари ишини ифодалайдиган хусусий қонуният каби фикр туғдиради. Аслида эса, бу табиатнинг умумий қонуни бўлиб, энергиянинг сақланиш қонунидан кейинги фундаментал қонундир. Термодинамиканинг иккинчи қонунини иссиқлик машиналарини анализ қилмасдан ҳам таърифлаш мумкин (Каратеодори принципи).

Каратеодори принципи ва энтропия

Термодинамиканинг иккинчи қонуни иссиқлик машиналарини анализ қилмасдан ҳам чиқариш мумкин. Термодинамик системада янги ҳолат функцияси борлигини Каратеодори принципи (айрим ҳолатларга адиабатик етиша олмаслик) яхши тушунтиради. Қуйидаги жараёни кўриб чиқамиз.

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:



Жараён йўли

И.1-расм. Каратеодори принципини келтириб чиқариш учун

(I. 125)

$$Q = \Delta U + W_1$$

$$0 = -\Delta U + W_2$$

(I. 126)

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

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

Шундай қилиб, циклик жараёнинг 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 жараёни 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 $\Delta S = f(K)$ келиб чиқади.

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 С энтропия деб атади. Термодинамиканинг 2-қонуни ва энтропия тушунчаси иссиқлик машиналарининг ишини анализ 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

ўтаммз. Уни исслиқлик машиналарини анализидан ҳоли равншда ҳам келтириб чиқариш мумкинлигини Каратеодори принциида кўрдик. Аммо Карно циклининг анализи бизга термодинамика 2-қонунининг аналитик ифодасини беради ва энтропия тушунчасининг туб маъносини англашга олиб келади.

Термодинамиканинг 2-қонунини 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 ҳоссалари ҳақидаги постулот кўринишида таърифлаш ва ундан ҳулоса сифатида янги ҳолат функцияси - С энтропиянинг мавжудлигини келтириб чиқариш керак эди. Бундай постулот сифатида юқорида келтирилган таърифлар хизмат қилади. Аммо ушбу таърифларнинг ҳеч бирида энтропия ҳақида ҳеч қандай сўз йўқ. Термодинамика иккинчи қонуни туб маъносининг, яъни янги ҳолат функциясининг, фанга киритилиши бошланғич постулотдан анча узун мулоҳазалар юритиш орқали амалга оширилади. Постулотнинг ўзидан эса янги ҳолат функциясининг мавжудлиги ҳақида ҳулоса чиқариб бўлмайди. Бундан ташқари, биринчи қараганда бир-бирига умуман ўхшамаган қатор таъкидлашлар борки, уларнинг ҳаммаси ўзаро эквивалент бўлиб, термодинамика иккинчи қонунининг таърифи бўла олади. Бундай ҳолат келиб чиқишининг сабаби, ҳақиқатда ҳам бошланғич постулотларга нисбатан улардан келиб чиқадиган $\delta Q = T dS$ (И. 129) ҳулосанинг аҳамияти юқорироқ эканлигидадир. Энтропияни бевосита ўлчаб бўлмаслик кўшимча қийинчиликларни яратади. Термодинамикада энтропия ҳақидаги ахборотларнинг бирдан-бир манбаи (И. 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 суммар катталиқ сифатида қабул қилиш осон. Энергиядан ўлароқ энтропия алоҳида заррачаларнинг ҳоссаларини эмас, балки молекулаларнинг статистик тўплами ҳоссаларини намоён қилади. Алоҳида заррача энтропияга эга эмас. Мана шу сабабга кўра С энтропия назарий физиканинг энг мураккаб параметрларидан бири ҳисобланади.

Энтропиянинг янги термодинамик параметр сифатидаги математик ҳоссалари унинг иссиқлик алмашиниш ходисаларида 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 интенсив ва экстенсив параметрлари билан бир хил боғлангандир.

Энтропияни янги ҳолат функцияси сифатида белгиловчи термодинамиканинг асосий тенгламаси (И.129), юқорида таъкидлаганимиздек, анча мураккаб усулда олинган. Энтропияни бевосита ўлчаб бўлмаганлиги сабабли, (И. 129) тенглама билан ифодаланувчи аввал номаълум бўлган табиат қонунининг мавжудлиги, ушбу қонундан келиб чиққан ҳулосалардан фойдаланиб, иссиқлик машиналари назариясида очилган. Математикнуқтаи назардан С ҳолат функцияси мавжудлигининг зарурий ва етарли шарти қуйидагича $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$

(И. 130)

Бундай ёзув интеграл остидаги ифода қандайдир функциянинг дифференциали эканлигини билдиради. Бунда $\oint \delta Q$ интеграли нольга тенг бўлмаган хоҳлаган қийматларни қабул қилиши мумкин. Интегралларни цикл бўйича кўриб чиқиш ўрганаётган системаларнинг ҳоссаларини 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 қўлланилаётган 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 коэффициентини ҳақидаги тадқиқоти 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).

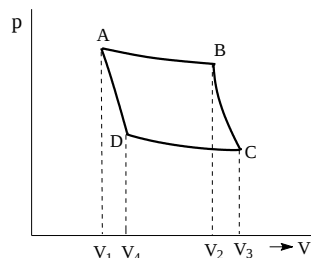
Умуман, иссиқлик ишга айлана олади. Аммо, иситгичдан олинган иссиқликни ишга батамом айлантириб бўлмайди, чунки иссиқликнинг бир қисми совутгични иситиш учун сарф бўлади. Демак, иссиқлик ишга айланаётган пайтда иситгич совуши билан бирга, бирор совутгич, иссиқликнинг ишга айланмайдиган қисми ҳисобига, исиши ҳам шарт. Буни Карно цикли анализида 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: АВ эгри
2. Газнинг адиабатик кенгайиши: ВС эгри
3. Газнинг изотермик сиқилиши: СД эгри
4. Газнинг адиабатик сиқилиши: ДА эгри

Жараёнда 1 моль идеал газ қатнашяпти.

Бошланғич ҳолатда (А) газнинг температураси T_1 босими p_1 ва ҳажми V_1 бўлсин. Температураси T_1 бўлган иситгичдан олинаётган иссиқлик ҳисобига



И.2-расм. Карно цикли.

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 АВ $V_2 V_1$ юзага тенгдир. Ушбу жараён АВ изотерма билан кўрсатилган.

В нуктага 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 температураси T_2 га тушади, ҳажм эса V_3 бўлиб қолади. Температуранинг камайиши унча катта бўлмагани учун бу интервалда иссиқлик сифими C_V ни ўзгармас деб олиш мумкин. У ҳолда ички энергиянинг ўзгариши:

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

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

Иш BCV_3V_2 юзага тенгдир. Жараён ВС адиабата билан ифодаланган.

Газга температураси T_2 бўлган совутгични келтирамиз ва уни шу температурада СД 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

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

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

Адиабатик сиқиш вақтида бажарилган иш W_4 газнинг ички энергиясини оширишга кетади: $W_4 = \Delta U = C_V(T_1 - T_2)$ ($W_4 < 0$: $\Delta U > 0$) (I. 135)

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

Тўрттала жараённи умумлаштирсак, улар тўлиқ айланма жараённи ташкил этади ва шунинг учун газнинг ички энергияси ўзгармайди. Иситгичдан олинган ва совутгичга берилган иссиқликлар айримаси бажарилган умумий ишга тенгдир $W = Q_1 - Q_2 = W_1 + W_2 + W_3 + W_4$ (I. 136)

W_2 билан W_4 катталиқ жихатдан тенг, аммо ишора жихатидан қарама-қарши эканлигини ҳисобга олсак: $W = Q_1 - Q_2 = W_1 + W_3$ (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: $T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$ (I. 139)

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

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

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

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

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

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:

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

$Q_1 - Q_2$ иситгичдан олинган иссиқликнинг ишга айланган қисмини кўрсатади. Унинг Q_1 га бўлган нисбати фойдали иш коэффиценти (ФИК) η дейилади. Бинобарин, (I. 143) ифоданинг ўнг қисми ҳам фойдали иш коэффицентидир. Шунинг учун $\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{W}{Q_1}$

(I. 144) бўлади.

ФИК 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 температураси T_2 абсолют нолга эриша олмайди (термодинамиканинг 3-қонуни бўйича). Демак, идеал газ учун Карно циклида машинанинг фойдали иш коэффиценти фақатгина T_1 ва T_2 температураларигага боғлиқ экан (Карно леммаси).

Кейинчалик Клаузиус (I. 144) ифоданинг (I. 130) га эквивалент эканлигини ва фойдали иш коэффиценти билан янги ҳолат функцияси бўлган энтропиянинг алоқадорлигини кўрсатиб берди. Энтропиянинг хоссаларини ўрганаётганда ёпиқ контур бўйича интегралдан (I.130) иссиқлик машинасининг фойдали иш коэффицентига (I. 144), ўтишимизнинг маъноси ҳам янги ҳолат функциясининг мавжудлигини тажрибада тасдиқлашдан иборат эди. Клаузиус 1864 йил идеал газлар учун олинган муносабатлар иссиқлик машиналарида қўлланган бошқа моддалар учун ҳам адолатли эканлигини ўзининг теоремасида таъкидлади: қайтар ишлайдиган иссиқлик машинасининг фойдали иш коэффиценти қўлланилаётган модданинг табиатига боғлиқ бўлмасдан, фақат иситгич ва совутгичнинг температураларигага боғлиқ.

Олинган натижаларнинг универсал характерга эга эканлигини тасдиқлаш учун эса термодинамиканинг иккинчи қонунини таърифлаш зарурияти туғилган. Иккинчи тур абадий двигателнинг мумкин эмаслигини Клаузиус (1850 йил) ўз-ўзидан маълум нарсга деб ўйлаган

ва фақат 1864 йилдагина табиатнинг номаълум бўлган умумий қонуни ҳақида гап кетаётганлигини тушуниб етган. Клаузиус термодинамиканинг иккинчи қонунини қуйидагича таърифлади: қуйи температурали жисмлардан температураси юқорироқ жисмларга компенсацияланмаган иссиқликнинг ўтиши мумкин эмас. Ҳозирги кунда бошқа таърифлар ҳам кўп, лекин улардан энг соддаси Томсонга тегишли: температураси энг кичик бўлган жисмни совутишга асосланиб даврий равишда ишлайдиган иссиқлик машинасини қуриш мумкин эмас. Освальд эса уни янада қисқартирди: иккинчи тур абадий двигателънинг бўлиши мумкин эмас.

7- Мавзу. Қайтмас жараёнлар учун термодинамиканинг иккинчи қонуни

Режа

1. Тўлиқ қайтмас жараёнлар. Қайтмас ўз-ўзидан боровчи жараёнлар учун термодинамика иккинчи қонунининг ифодалари.
2. Қайтар ва қайтмас жараёнлар учун термодинамиканинг 2- қонуни
3. Турли жараёнларда энтропиянинг ўзгариши.
4. Термодинамика 1- ва 2- қонунларининг умумлашган тенгламаси.

Таянч сўз ва иборалар: Тўлиқ қайтмас жараёнлар. Қайтмас ўз-ўзидан боровчи жараёнлар учун термодинамика иккинчи қонунининг ифодалари. Қайтар ва қайтмас жараёнлар учун термодинамиканинг 2- қонуни. Турли жараёнларда энтропиянинг ўзгариши. Термодинамика 1- ва 2- қонунларининг умумлашган тенгламаси.

1.1. Маъруза машғулотининг уқитиш технологияси

Вақти - 2 соат	Талабалар сони: 61 нафар
Ўқув машғулотининг шакли:	Визуал маъруза, икки томонлама таҳлил.
Маъруза машғулотининг режаси:	- Тўлиқ қайтмас жараёнлар. Қайтмас ўз-ўзидан боровчи жараёнлар учун термодинамика иккинчи қонунининг ифодалари. - Қайтар ва қайтмас жараёнлар учун термодинамиканинг 2- қонуни - Турли жараёнларда энтропиянинг ўзгариши. - Термодинамика 1- ва 2- қонунларининг умумлашган тенгламаси.
Ўқув машғулотининг мақсади Тўлиқ қайтмас жараёнлар. Қайтмас ўз-ўзидан боровчи жараёнлар учун термодинамика иккинчи қонунининг ифодалари. Қайтар ва қайтмас жараёнлар учун термодинамиканинг 2- қонуни. Турли жараёнларда энтропиянинг ўзгариши. Термодинамика 1- ва 2- қонунларининг умумлашган тенгламаси ҳақида маълумот бериш	
Педагогик вазифалар: Тўлиқ қайтмас жараёнлар. Қайтмас ўз-ўзидан боровчи жараёнлар учун термодинамика иккинчи қонунининг ифодаланишини ўрганиш. - Қайтар ва қайтмас жараёнлар учун термодинамиканинг 2- қонуни ва Турли жараёнларда энтропиянинг ўзгариши ҳақида маълумот бериш. - Термодинамика 1- ва 2- қонунларининг умумлашган тенгламаси ҳақида тушунчага эга бўлиш.	Ўқув фаолиятининг натижалари: Талаба: Тўлиқ қайтмас жараёнлар. Қайтмас ўз-ўзидан боровчи жараёнлар учун термодинамика иккинчи қонунининг ифодаланиши ҳақида маълумотга эга бўлади. - Қайтар ва қайтмас жараёнлар учун термодинамиканинг 2- қонуни ва Турли жараёнларда энтропиянинг ўзгариши ҳақида маълумот оладилар. - Термодинамика 1- ва 2- қонунларининг умумлашган тенгламаси ҳақида тушунчага эга бўладилар.

Ўқитиш услуби ва техникаси:	Маъруза, ҳикоя, ахборот
Ўқитиш шакли:	Гуруҳий, коллектив
Ўқитиш воситалари:	Маъруза матни, проектор, ЎТВ/КТ график органазаер
Ўқитиш шарт-шароити:	Жиҳозланган аудитория

Маъруза машғулотининг технологик харитаси

Босқичлар вақти	Фаолият мазмуни	
	Ўқитувчи	талаба
1-босқич. Кириш (10 мин.)	1.1. Маъруза мавзуси ва режаси эълон қилинади.	1.1. Эшитадилар, ёзадилар, жавоб берадилар.
2-босқич. Асосий (60 мин.)	Термодинамика, система, қайтар ва қайтмас жараёнлар учун термодинамика 2- қонуни, Турли жараёнларда энтропиянинг ўзгариши тўғрисида маълумот берилади.	2.1. Муаммоли саволларга эътибор берадилар. 2.2. Эшитадилар, ёзадилар.
3-босқич. Якуний (10 мин.)	3.1. Мавзуга хулоса чиқаради. Асосий масала устида тўхталади. Фаол талабаларни баҳолайди. 3.2. Мустақил иш учун топшириқлар беради: муаммоли саволларга тайёргарлик кўриш.	3.1. Эшитадилар, саволларини беради ёзиб оладилар. 3.2. Топшириқлар-ни ёзиб оладилар.

Қайтар ва қайтмас жараёнлар учун термодинамиканинг 2- қонуни

Қайтар жараёнлар учун энтропиянинг иссиқликка боғлиқлигини кўриб чиқамиз.

Термодинамиканинг 1-қонунидан $\delta Q_{\text{қайтар}} = dU + \delta W_{\text{қайтар}}$ (I. 145)

Агар фақат ташқи босимга қарши механик иш бажарилса

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

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

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

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

$$\text{Идеал газ учун } pV = nRT \text{ дан } \frac{p}{T} = \frac{nR}{V}.$$

У ҳолда (I. 147) тенглама 1 моль идеал газ учун

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

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 кўриниб турибди.

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

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

Агар математик нуқтаи назардан термодинамиканинг биринчи қонуни ички энергия ҳолат функцияси эканлиги ҳақидаги хулосага 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 хулоса қайтар циклик жараёнда бажарилган иш максимал эканлигидан келиб чиқади. (I. 152)тенглама “абсолют температура” тушунчасининг ҳам аниқ мазмунини кўрсатиш имкониятини беради. δQ катталиқ тўлиқ дифференциал эмас, dS эса, термодинамиканинг иккинчи қонунига биноан, системанинг бир қийматли ҳолат функциясининг тўлиқ дифференциалидир. Шу муносабат билан $1/T$ катталиқ интегралловчи кўпайтирувчи бўлиб, температураларнинг термодинамик шкаласини аниқлаб беради. Термодинамиканинг иккинчи қонуни температуранинг энг қуйи чегараси $T=0$ ва бу температурада фойдали иш коэффициентини $\eta=1$ 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.

(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

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

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

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

Қайтар жараёнлар учун термодинамиканинг 2-қонунини энтропиянинг мавжудлиги ва сақланиб қолиши ҳақидаги қонун дейиш мумкин. Қайтар жараёнларда изоляцияланган системаларда (I. 150)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 жисмларнинг суммар энтропияси ўзгармайди.

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

Маълум миқдордаги модданинг энтропияси молекуланинг мураккаблашиши билан ортади. Масалан, 298 К ва 0,1013 МПа да 1 моль СО (г) нинг энтропияси 197,4 га CO_2 (г) ники эса, 213 Ж/(моль·К) га тенг. Системанинг энтропияси температура ортиши билан ҳам ортади.

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

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

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

Кўринишдаги тенгламаларни ёзсак ва айланма жараён учун (I. 158) дан (I. 159) ни айирсак:

$$\delta Q_{кайтмас} - \delta Q_{кайтмас} = \delta W_{кайтмас} - \delta W_{кайтмас} \quad (I. 160)$$

ифодани оламиз ушбу ифода 0 га тенг, катта ёки кичик бўлиши мумкин. Агар иккала жараён (тўғри ва тесқари) қайтар бўлса, (I. 160) тенглама нолга тенг бўлади, чунки қайтар жараённи тўғри ва тесқари йўналишларда ўтказилганда системанинг ўзида ҳам, атроф муҳитда ҳам ҳеч қандай ўзгаришлар бўлмайди.

Агар (I. 160) тенгламанинг иккала тарафи нолдан катта бўлса, айланма жараённинг бирдан-бир натижаси атроф муҳитдан иссиқликнинг ютилиши ва система томонидан эквивалент миқдорда иш бажарилиши бўлади, яъни иссиқликнинг ишга тўлиқ ўтиши кузатилади, бу эса термодинамиканинг 2-қонунига зиддир (Томсон). Агар (I. 160) тенгламада иккала томон нолдан кичик бўлса, бу ҳол термодинамиканинг 2-қонунига зид бўлмайди, чунки бирдан-бир натижа ишнинг иссиқликка тўлиқ ўтиши бўлади. Шундай қилиб, 2-қонуннинг бевосита натижаси ва жараёнларнинг қайтмаслигини белгиловчи 2 та тенгсизлик қуйидагилардир:

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

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

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

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

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

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

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

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

Қайтмас ўз-ўзидан боровчи жараёнлар учун изоляцияланган системада $\delta Q_{кайтмас}=0$ ва (I. 164) ва (I. 163) тенгсизликлардан $dS > 0$ ва $\Delta S > 0$ (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): $\Delta S > \frac{Q_{\text{кайтмас}}}{T}$ ва $T\Delta S > Q_{\text{кайтмас}}$ (I. 167)

Қайтмас жараёнларни тутувчи айланма жараёнлар учун $\oint \frac{\delta Q_{\text{кайтмас}}}{T} < 0$ (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.

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

деб умумлаштиришимиз мумкин.

Изоляцияланган системалар учун $\delta Q=0$ бўлгани учун (I. 169)дан $dS \geq 0$; $\Delta S \geq 0$ (I. 170)

(I. 169)ифодага δQ нинг қийматини қўйсак, термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонунларининг умумлашган ифодасини оламиз.

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

Системада қайтмас (чексиз кичик) жараён борса, унинг энтропияси dS , биринчидан атроф мухитдан 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 жараённинг қайтмаслигининг ўлчовидир:

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

Қайтар жараёнда $dS_i = 0$ бўлади.

Энтропия жараёнларнинг бориш-бормаслиги ва йўналишининг ҳамда изоляцияланган ёки адиабатик-изоляцияланган системаларда термодинамик мувозанат ҳолатининг ўлчовидир. Агар изоляцияланган системада ўз-ўзидан боровчи 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 тўхтади 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:

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

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

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

нинг максимуми шarti кўринишида ёзиш мумкин.

Турли жараёнларда энтропиянинг ўзгариши

Қайтмас жараёнларда энтропиянинг ўзгариши жараённинг иссиқлиги билан тенгсизликлар билан 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 ҳаёлан қайтар ўтказиладиган босқичларга бўлиш ва қайтар жараёнлар тенгламаларидан энтропиянинг ўзгаришини ҳисоблаш керак. Барча босқичлар энтропия ўзгаришларининг суммасидан қайтмас жараёндаги энтропиянинг ўзгаришини оламиз.

Турли жараёнлардаги энтропиянинг ўзгаришларини ҳисоблаш учун, уни системанинг бошқа параметрлари билан боғланишини топиш зарур. Термодинамика иккинчи қонуни (I.

129) тенгласига мувофиқ жараён иссиқлиги $\delta Q = TdS$. (I. 129)ни термодинамика 1-қонуни (I. 11)тенгласига 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 ҳулосалар олиш мумкин. Энтропияни системанинг бошқа параметрлари билан (p , V , T) боғловчи ифодаalar билан танишамиз. Ўзгарувчилар сифатида S , V , T ларни қабул қиламиз: $\phi(S, V, T) = 0$ (айлана бўйича 3 та хусусий ҳосилаларнинг кўпайтмаси доимо -1 га 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. 176) 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 ҳулосаларни қарама-қарши тенглаб: $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right) = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$ (I. 179)

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

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \text{ қийматини (I. 177) га қўйиб: } \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = -1 \quad (\text{I. 181})$$

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

(I. 182) тенглама ($T = \text{const}$ да) системанинг изотермик кенгайишида энтропиянинг ортишини ҳисоблашга имкон беради: $\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$ (I. 183)

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

бундан $S = R \ln V + S_0$ (I. 184) бу ерда S_0 –интеграллаш доимийси, уни термодинамиканинг 2 та қонуни асосида аниқлаб бўлмайди. 3-қонун керак !!!

Идеал газнинг изотермик кенгайишида энтропиянинг ортиши:

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

$$\text{Агар } C_V = \text{const бўлса (I. 185) тенглама ўрнига } \Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{I. 186})$$

деб ёзиш мумкин. Идеал газ учун $C_V = C_p - R$ ва $\frac{T_1 V_1}{T_2 V_2} = \frac{p_1}{p_2}$ 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)

$$187) \text{ тенгламалардан } \Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (\text{I. 188})$$

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

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

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

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

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:

$$\Delta S = -R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (\text{I. 194}) \quad (\text{I. 191}) \text{ тенгламадан: } \Delta S = S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{I. 195})$$

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

Хохлаган модда иштирокидаги изотермик жараён ($T=\text{const}$) учун, масалан, фазавий ўтиш учун $\Delta S = \frac{Q_{\text{кайтар}}}{T}$ тенгламадан $\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{ф.утиш}}}{T}$ (I. 196)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (I. 202) \quad \Delta S = -\int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \quad (I. 203)$$

(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 кўриниб 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 температурага боғлиқ эмас, унда $V=\text{const}$ да:

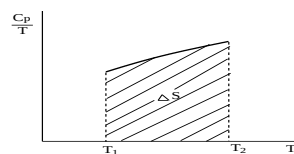
$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{ва} \quad S = C_V \ln T + \text{const} \quad (I. 208)$$

$p=\text{const}$ да:

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

Идеал бўлмаган газлар учун C_V ва C_p температурага боғлиқ, шунинг учун энтропияни (I. 207) тенгламаларни график ёрдамида интеграллаш йўли билан топилади:

Юқорида келтирилган ифодалардан кўриниб 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. 3-расм. Система қиздирилганда ($p=\text{const}$) энтропиянинг ортишини график ёрдамида ҳисоблаш усули.

Статистик термодинамика муаммолари.

1. Энтропиянинг физик маъноси ички энергиянинг физик маъноси сингари эмас. Энтропиянинг характерли хусусияти шундан иборатки, барча табиий жараёнларда у бир хилда ошиб боради. Бизнинг тушунчамизга кўра у биз қўлга киритиб бўлмайдиган энергия.

Бу муаммони 1877 йилда Л.Больцман ҳал қилди. У иссиқлик назариясига статистик тушунча киритиб, системанинг ҳар бир ҳолати учун термодинамик эҳтимоллик ёзди. Қайсиким, системада тартибсизлик қанча ката бўлса у ҳам шунча катта бўлади.

Энтропиянинг ошиб боришига бундай ёндашиш шуни билдирадики, система бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга (термодинамик эҳтимоллиги катта бўлган) ўз-ўзидан ўтади.

Масалан, мембрана билан ажратилган икки хил газни олайлик. Агар мембрана олиб ташланса газлар дарҳол диффузия орқали бир-бирига аралашиб кетади. Бу қайтмас жараёнга яққол мисолдир. Бу газларнинг ҳар бири аввалги эгаллаган жойига қайтиш эҳтимоли йўқ. Демак система дастлаб эҳтимоллиги кам бўлган ҳолатда бўлган. Шунинг учун молекулалар дарҳол аралашиб кетган. Шундай қилиб, қайтмас жараёнлар эҳтимоллик энг юқори бўлган ҳолатгача, яъни энтропия қиймати максимум бўлганча давом этади.

Статистик тушунчалар системанинг классик параметрларидан фарқ қиладиган параметрларга таянади.

Агар биз олдин кўриб ўтган параметрларни макроскопик параметрлар десак, статистик термодинамикада микроскопик параметрлар қўлланилади.

Мабодо системанинг макроскопик параметрлари (босим, ҳарорат, системанинг кимёвий таркиби) маълум бўлса системанинг микроскопик ҳолатини аниқлаш мумкин. Бу параметрлар қандайдир маънода ўртача ифода беради. Чунки улар ҳар бир заррача билан системани алоҳида олиб қарамасдан уларнинг умумий хоссасини характерлайди.

Ҳар бир заррачанинг нисбий характеристикаси маълум бўлса системанинг микроскопик ҳолатини аниқлаш мумкин.

Қоидага кўра айни макроскопик ҳолатга жуда кўп сондаги микроскопик ҳолатлар тўғри келади. Бу ҳолатлар макроскопик ҳолатда бир-биридан фарқ қилмайди. Бундан ташқари вақтнинг турли оралиқларида макроскопик параметрлар ўзгармасдан келиши мумкин, микроскопик параметрлар эса ўзгаради.

Шундай қилиб босим ва ҳароратнинг қийматини ва система кимёвий таркибини белгилаб системанинг макроскопик ҳолати аниқланган ҳисобланади. Шу вақтда эса микроскопик масштабда системадаги ҳар бир атом ёки молекуланинг тезлиги, ҳолати номаълум бўлиб қолади. Масалан, t_1 вақтда n молекула в тезликка эга бўлса, t_2 вақтда шу n молекула v_1 ва v_2 тезликка эга бўлади. Шу вақт ичида эса бошқа молекулалар в тезликка эга бўлади. Системанинг умумий энергияси доимий сақланиб қолинади, унинг макроскопик параметрлари ўзгармаслиги мумкин. Аммо ҳар бир молекуланинг энергияси исталган вақтда ўзгариб туради.

8- Мавзу. Термодинамиканинг 2-қонуни статистик асослаш

Режа

1. Больцман тенгламаси. Система ҳолатининг термодинамик эҳтимоллиги билан унинг энтропияси орасидаги боғланиш.
2. Статистик термодинамика муаммолари. Микро- ва макросистемалар.
3. Энтропиянинг статистик талқини. Больцман тақсимооти. Ансамбллар.
4. Термик ва калорик коэффицентлар орасидаги боғлиқлик.

Таянч сўз ва иборалар: Больцман тенгламаси. Система ҳолатининг термодинамик эҳтимоллиги билан унинг энтропияси орасидаги боғланиш. Статистик термодинамика муаммолари. Микро- ва макросистемалар. Энтропиянинг статистик талқини. Больцман тақсимооти. Ансамбллар. Термик ва калорик коэффицентлар орасидаги боғлиқлик.

1.1. Маъруза машғулотивнинг уқитиш технологияси

Вақти - 2 соат	Талабалар сони: 61 нафар
Ўқув машғулотивнинг шакли:	Визуал маъруза, икки томонлама таҳлил.
Маъруза машғулотивнинг режаси:	Больцман тенгламаси. Система ҳолатининг термодинамик эҳтимоллиги билан унинг энтропияси орасидаги боғланиш. Статистик

	термодинамика муаммолари. Микро- ва макросистемалар. Энтропиянинг статистик талқини. Больцман тақсимоти. Ансамбллар. Термик ва калорик коэффициентлар орасидаги боғлиқлик.
Ўқув машғулотининг мақсади Больцман тенгламаси. Система ҳолатининг термодинамик эҳтимоллиги билан унинг энтропияси орасидаги боғланиш. Статистик термодинамика муаммолари. Микро- ва макросистемалар. Энтропиянинг статистик талқини. Больцман тақсимоти. Ансамбллар. Термик ва калорик коэффициентлар орасидаги боғлиқлик ҳақида маълумот бериш	
Педагогик вазифалар: Больцман тенгламаси. Система ҳолатининг термодинамик эҳтимоллиги билан унинг энтропияси орасидаги боғланиш. Статистик термодинамика муаммолари. Микро- ва макросистемалар. Энтропиянинг статистик талқини. Больцман тақсимоти. Ансамбллар. Термик ва калорик коэффициентлар орасидаги боғлиқлик ҳақида тушунчага эга бўлиш.	Ўқув фаолиятининг натижалари: Талаба: Больцман тенгламаси. Система ҳолатининг термодинамик эҳтимоллиги билан унинг энтропияси орасидаги боғланиш. Статистик термодинамика муаммолари. Микро- ва макросистемалар. Энтропиянинг статистик талқини. Больцман тақсимоти. Ансамбллар. Термик ва калорик коэффициентлар орасидаги боғлиқлик ҳақида тушунчага эга бўладилар.
Ўқитиш услуби ва техникаси:	Маъруза, ҳикоя, ахборот
Ўқитиш шакли:	Гуруҳий, коллектив
Ўқитиш воситалари:	Маъруза матни, проектор, ЎТВ/КТ график органазаер
Ўқитиш шарт-шароити:	Жихозланган аудитория

Маъруза машғулотининг технологик харитаси

Босқичлар вақти	Фаолият мазмуни	
	Ўқитувчи	талаба
1-босқич. Кириш (10 мин.)	1.1. Маъруза мавзуси ва режаси эълон қилинади.	1.1. Эшитадилар, ёзадилар, жавоб берадилар.
2-босқич. Асосий (60 мин.)	Больцман тенгламаси. Система ҳолатининг термодинамик эҳтимоллиги билан унинг энтропияси орасидаги боғланиш. Статистик термодинамика муаммолари. Микро- ва макросистемалар. Энтропиянинг статистик талқини. Больцман тақсимоти. Ансамбллар. Термик ва калорик коэффициентлар орасидаги боғлиқлик тўғрисида маълумот берилади.	2.1. Муаммоли саволларга эътибор берадилар. 2.2. Эшитадилар, ёзадилар.
3-босқич. Яқуний (10 мин.)	3.1. Мавзуга хулоса чиқаради. Асосий масала устида тўхталади. Фаол талабаларни баҳолайди. 3.2. Мустақил иш учун топшириқлар беради: муаммоли саволларга тайёргарлик кўриш.	3.1. Эшитадилар, саволларини беради ёзиб оладилар. 3.2. Топшириқлар-ни ёзиб оладилар.

Статистик термодинамика муаммолари.

1.Энтропиянинг физик маъноси ички энергиянинг физик маъноси сингари эмас. Энтропиянинг характерли хусусияти шундан иборатки, барча табиий жараёнларда у бир хилда ошиб боради. Бизнинг тушунчамизга кўра у биз кўлга киритиб бўлмайдиган энергия.

Бу муаммони 1877 йилда Л.Больцман ҳал қилди. У иссиқлик назариясига статистик тушунча киритиб, системанинг ҳар бир ҳолати учун термодинамик эҳтимоллик ёзди. Қайсики, системада тартибсизлик қанча ката бўлса у ҳам шунча катта бўлади. Энтропиянинг ошиб боришига бундай ёндашиш шуни билдирадики, система бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга (термодинамик эҳтимоллиги катта бўлган) ўз-ўзидан ўтади.

Масалан, мембрана билан ажратилган икки хил газни олайлик. Агар мембрана олиб ташланса газлар дарҳол диффузия орқали бир-бирига аралашиб кетади. Бу қайтмас жараёнга яққол мисолдир. Бу газларнинг ҳар бири аввалги эгаллаган жойига қайтиш эҳтимоли йўқ. Демак система дастлаб эҳтимоллиги кам бўлган ҳолатда бўлган. Шунинг учун молекулалар дарҳол аралашиб кетган. Шундай қилиб, қайтмас жараёнлар эҳтимоллик энг юқори бўлган ҳолатгача, яъни энтропия қиймати максимум бўлганча давом этади.

Статистик тушунчалар системанинг классик параметрларидан фарқ қиладиган параметрларга таянади.

Агар биз олдин кўриб ўтган параметрларни макроскопик параметрлар десак, статистик термодинамикада микроскопик параметрлар қўлланилади.

Мабодо системанинг макроскопик параметрлари (босим, ҳарорат, системанинг кимёвий таркиби) маълум бўлса системанинг микроскопик ҳолатини аниқлаш мумкин. Бу параметрлар қандайдир маънода ўртача ифода беради. Чунки улар ҳар бир заррача билан системани алоҳида олиб қарамасдан уларнинг умумий хоссасини характерлайди.

Ҳар бир заррачанинг нисбий характеристикаси маълум бўлса системанинг микроскопик ҳолатини аниқлаш мумкин.

Қоидага кўра айни макроскопик ҳолатга жуда кўп сондаги микроскопик ҳолатлар тўғри келади. Бу ҳолатлар макроскопик ҳолатда бир-биридан фарқ қилмайди. Бундан ташқари вақтнинг турли оралиқларида макроскопик параметрлар ўзгармасдан келиши мумкин, микроскопик параметрлар эса ўзгаради.

Шундай қилиб босим ва ҳароратнинг қийматини ва система кимёвий таркибини белгилаб системанинг макроскопик ҳолати аниқланган ҳисобланади. Шу вақтда эса микроскопик масштабда системадаги ҳар бир атом ёки молекуланинг тезлиги, ҳолати номаълум бўлиб қолади. Масалан, т, вақтда n молекула в тезликка эга бўлса, t_2 вақтда шу n молекула v_1 ва v_2 тезликка эга бўлади. Шу вақт ичида эса бошқа молекулалар в тезликка эга бўлади. Системанинг умумий энергияси доимий сақланиб қолинади, унинг макроскопик параметрлари ўзгармаслиги мумкин. Аммо ҳар бир молекуланинг энергияси исталган вақтда ўзгариб туради.

Энтропиянинг статистик талқини.

Л.Больцман 1877 йилда статистик термодинамикани яратиб статистик тушунчалар иссиқлиги назариясини фанга киритди. Статистик термодинамикага мувофиқ микроскопик ҳолатлар сони ёки бошқача қилиб айтганда макроскопик ҳолатга мувофиқ келадиган термодинамик эҳтимоллик ҳолатининг аниқ қийматлари билан аниқланиб Ω ҳарфи билан ифодаланади. Масалан иккита бир хил тангани ўхшаш томонларини бир тарафга қилиб битта комбинация орқали ётқизиш мумкин. Демак бундай ҳолатни амалга ошириш сони 1 га тенг. Агар бир танга юза томони билан иккинчиси орқа томони билан ётган бўлса юза-орқа ҳолатни амалга ошириш учун 2 усулдан фойдаланиш мумкин. аммо яна ўша ҳолат юза-орқани ҳосил қиламиз. Шундай қилиб юза-юза ҳолати учун Ω 1 га тенг бўлса юза-орқа ҳолати учун Ω 2 га тенг. Агар тангалар ташланса юза-орқа ҳолатни амалга ошириш эҳтимоллиги анча катта бўлади.

Демак, система микроскопик масштабда эҳтимоллиги кўп бўлган ҳолат томон ўз-ўзидан интилади.

Худди шунингдек эриган каттик модда молекулалари тасодифан эритувчи молекулалари орасига тарқалади. Эритувчи ёки эрмаган моддага нисбатан эритмада микроскопик ҳолатларни амалга ошириш эҳтимоллиги анча катта. Эритма ҳажмининг қандайдир қисмига эриган модда заррачаларининг йиғилиш эҳтимоллиги жуда кам. Чунки бундай ҳолат кам сондаги макроскопик ҳолатларга мувофиқ келади.

Идеал газнинг бўшлиққа кенгайиши кўпроқ сондаги микроскопик ҳолатларга олиб келади. Чунки молекулалар фазода кўпроқ сондаги ҳолатларни эгаллаши мумкин.

3. Агар изоляцияланган системада жараён ўз-ўзидан содир бўлса, микроскопик ҳолатларнинг сони Ω ошади. Худди шу нарсани система энтропияси ҳақида ҳам айтиш мумкин.

Изоляцияланган системада борадиган жараёнлар энтропия ошиши билан содир бўлади. Ўз навбатида барча табиий жараёнларда система эҳтимоллиги кам бўлган ҳолатдан эҳтимоллиги катта бўлган ҳолатга, яъни термодинамик эҳтимоллиги энг катта бўлган ҳолатга томон интилади. Шунини текшириб, Л. Больцман кўрсатдики, система энтропияси унинг эҳтимоллик ҳолати функциясидир:

$$S = f(\Omega)$$

Функциянинг бу кўринишини топиш учун иккита ҳар хил ҳолатларга эга бўлган икки газни тасаввур қиламиз. Уларнинг энтропияси S_1 ва S_2 , термодинамик эҳтимоллиги эса Ω_1 ва Ω_2 бўлсин. Системани яхлит деб қарасак унинг энтропияси ҳар иккала энтропиялар йиғиндисидан иборат бўлади:

$$S = S_1 + S_2$$

Эҳтимоллик назариясига кўра бир-бирига боғлиқ бўлмаган икки ҳодисанинг содир бўлиш эҳтимоллиги улар эҳтимолликлари кўпайтмасига тенг:

$$\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2$$

Юқоридаги тенгламаларни бир вақтда қониқтирадиган битта функция мавжуд:

$$S = K \cdot \ln \Omega$$

Бунда K – Больцман доимийси.

Шундай қилиб, статистик термодинамиканинг асосий хулосасини чиқариш мумкин:

Системанинг энтропияси унинг эҳтимоллик ҳолати логарифмига пропорционал бўлади.

Больцман формуласи система ҳолати эҳтимоллиги билан боғлиқ энтропиянинг статистик моҳиятини очиқ беради. Термодинамиканинг иккинчи қонунини қуйидагича таъриф бериш мумкин:

Изоляцияланган система эҳтимоллиги катта бўлган ҳолат томон яъни кўп сонли микроскопик ҳолатларга мувофиқ келадиган макроскопик ҳолат томон интилади.

Энтропиянинг камайиши билан борадиган жараёнлар ҳам бор-ку, деган савол туғилиши табиий. Ҳа, бунга жуда кўп мисоллар келтириш мумкин. Масалан, рудалардан металл қазиб олиш ва улардан машиналар яратиш ёки лифтларнинг юқorigа кўтарилиши, автомобилларининг тоққа кўтарилиши ва ҳ.к. Энтропиянинг камайиши билан борадиган барча жараёнлар инсон фаолияти билан боғлиқ.

У ҳолда ақлий ҳаёт энтропияни тескари томонга буриши мумкин эканда, деган фикр пайдо бўлади. Аммо бу ерда ҳамма нарса инобатга олинмаган.

Инсонлар ҳаёт фаолиятини давом эттириш учун овқатланадилар ва биокимёвий реакциялар натижасида чиқадиган энергиядан фойдаланадилар. Машиналарга энергия бериш учун эса кўмир, нефть ёқилади, металл ишлаб чиқариш учун гидроэлектростанциялар энергиясидан фойдаланади. Инсоннинг энтропияни камайитишга йўналтирилган барча фаолияти энтропия ошиши билан борадиган жараёнлар ҳисобига амалга оширилади.

Энтропия ошиши билан бўладиган фаолият доимо энтропия камайиши билан бўладиган фаолиятдан катта бўлади. Умумий охириги натижа—энтропия ошади.

Шундай қилиб, тартибсизлик қанча катта бўлса, система энтропияси шунча катта бўлади. Энтропия—системадаги тартибсизликнинг ўлчовидир.

Больцман тақсимоти.

Изоляцияланган системада В ҳажмда Н молекула идеал газ бор деб ҳисоблаймиз. Система изоляцияланган бўлса У нинг қиймати доимий бўлади. Бу газнинг муайян ҳолатдаги статистик оғирлиги W ни аниқлаймиз.

Спектрларни ўрганиш натижалари шуни кўрсатадики, атом ва молекулаларнинг ички ҳолати энергиянинг дискрет қиймати билан боғлиқ. Ҳар бир молекуланинг энергиялари қийматлари минималдан максимал қийматгача дискрет қаторни ташкил этади: $\varepsilon_m : \varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$, $\varepsilon_m \cdot \varepsilon_0 < \varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \varepsilon_3 < \dots < \varepsilon_m$. Шунингдек, бу эҳтимолликнинг ҳар бир қийматига молекуланинг бир неча турли ҳолатлари мувофиқ келади деб ҳисоблаймиз. Масалан, ε_0 энергияга эга бўлган молекула g_0 ҳолатларга, ε_1 энергияга эга бўлган молекула g_1 ҳолатларга эга бўлиши мумкин. $g_0, g_1, \dots, g_m$ сонлари энергия даражаларининг карралиги дейилади.

Айтайлик, Н молекуладан N_0 таси ε_0 энергияга, N_1 таси ε_1 энергияга, N_m молекулалар ε_m энергияга эга бўлсин. Бундай ҳолатлар қуйидаги тенгламаларни қаноатлантириши керак:

$$\sum_{i=0}^m N_i = N \quad \text{ва} \quad \sum_{i=0}^m \varepsilon_i N_i = U$$

$N_0, N_1, \dots, N_m$ сонларининг яхлитлиги газ молекулаларининг муайян энергетик даражада тақсимланганлигини билдиради. Бу сонларнинг ҳар бири эса алоҳида олинганда тегишли энергетик ҳолатни тўлдирувчи қатор дейилади.

Энергия бўйича газ молекулаларининг муайян тақсимланишини амалга оширувчи микроҳолатлар сонини санаймиз. Дастлаб ҳар бир энергетик даражада молекуланинг битта ҳолати мос келади деб ҳисоблаймиз. У ҳолда бу сон қуйидагича бўлади.

$$\frac{N!}{N_0! N_1! \dots N_m!}$$

Энди ε_0 энергияга эга бўлган N_0 молекулалар g_0 ҳолатдалигини инобатга оладиган бўлсак, $g_0^{N_0} g_1^{N_1} \dots g_m^{N_m} \frac{N!}{N_0! N_1! \dots N_m!}$ тенгламага, яъни тўлиқ сондаги макро-ҳолатларга эга бўламиз.

$$\text{Бундан } W = \frac{g_0^{N_0} g_1^{N_1} \dots g_m^{N_m}}{N_0! N_1! \dots N_m!} \text{ келиб чиқади.}$$

Юқоридаги тенгламани Больцман-Планк тенгламасига қўйсак шу ҳолатдаги газнинг энтропиясини аниқлайдиган формулага эга бўламиз:

$$S = R \sum_{i=0}^m (N_i \ln g_i - \ln N_i!)$$

Стилинг формуласидан $N! \cong N^N e^{-N}$ фойдаланганимизда юқоридаги ифода қуйидагича бўлади:

$$S = R \sum_{i=0}^m (N_i \ln g_i + N_i - N_i \ln N_i)$$

Шунингдек, Больцман тақсимоти учун тенгламани келтирамиз:

$$N_i = N \frac{e^{-\varepsilon_i / RT}}{\sum e^{-\varepsilon_i / RT}}$$

Бунда N_i – и даража тўлишининг ўртача сони,

$\varepsilon_i - i$ даража энергияси,

Асосий термодинамик катталиклар учун статистик ифода

Исталган термодинамик катталик учун ўртача қиймат келтириб чиқариш мумкин. Масалан, ички энергияни U олайлик, и система ε_i энергияга эга бўлганда p_i унинг

эҳтимоллиги бўлсин. Энергиянинг ўртача қийматини ички энергия сифатида қабул қилайлик:

$$U = \sum p_i \varepsilon_i \quad p_i = \frac{N_i}{N} \text{ бўлса, } U = \frac{1}{Q} \sum_{\varepsilon_i} \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i} \text{ бўлади.}$$

Бундан $U = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{V,N}$ келиб чиқади. β нинг қийматини аниқлаш учун статистик

механика нисбатини термодинамика биринчи ва иккинчи қонуни билан таққослаймиз. Яъни $dU = TdS - pdV$

Агар N доимий бўлганда V ва T ўзгарса, статистик механика ёрдамида dU ни ҳисоблаш мумкин:

$$dU = \sum E_i dp_i + \sum p_i dE_i$$

Тенгламадаги биринчи аъзо энергия даражасига таъсир этмайди ҳамда энергетик даражаларда энергиянинг кўчиши билан боғлиқ бўлади. Иккинчи аъзоси эса энергия даражаларининг ўзгариши билан боғлиқ. Бу эса система устидан бажарилган ишга мувофиқ келади.

Биринчи аъзога Больцман тенгламасини логарифмик кўринишда киритсак,

$$E_i = - \frac{1}{\beta} (\ln p_i + \ln Q)$$

юқоридаги тенглама қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$dU = - \frac{1}{\beta} d(\sum \ln p_i) - p dV \quad \text{инобатга олиб, } \ln Q \sum p_i = 0 \text{ дан}$$

тенгламани қисқартирамиз: $dU = - \frac{1}{\beta} d(\sum \ln p_i) - p dV$

Бунда p_i и ҳолат босими бўлиб қуйидагига тенг: $p_i = - \left(\frac{\partial E_i}{\partial V} \right)_N$

Бу нисбат шунга асосланганки, и ҳолат энергияси dE_i га ўзгариши учун система устидан бажарилган иш $-p_i dV = dE_i$ га тенг бўлади. 3 эса қуйидагига тенг:

$$p = \sum p_i \cdot p_i$$

$dU = - \frac{1}{\beta} d(\sum \ln p_i dp_i) - p dV$ тенгламани термодинамика биринчи қонуни билан

таққослайдиган бўлсак, $dq = \frac{1}{\beta} d(\sum \ln p_i dp_i) - p dV$ бўлади.

Статистик механиканинг бу тенгламаси термодинамика иккинчи қонунидаги $dk = TdS$ га аналог бўлади. Демак, β ҳарорат T га тескари пропорционал бўлади: $\beta = \frac{1}{RT}$

Бунда пропорционаллик коэффициенти R ҳарорат бирлиги ўлчамига боғлиб бўлади. Кўпинча Больцман доимийси ($R = R/N_A$) қўлланилади.

Қайтар жараён учун $dS = dk/T$ бўлганлиги учун $S = -R \sum_i p_i \ln p_i$ ифодага эга

бўламиз. Шундай қилиб энтропия фақат турли ҳолатларнинг эҳтимоллиги p_i га боғлиб бўлади. Эҳтимолликлар бирдан кичик катталиклар бўлганлиги учун энтропия албатта мусбат бўлади. Агар фақат битта эҳтимоллик ҳолати (масалан, абсолют нолдаги кристалл) бўладиган бўлса, $S = 0$ бўлади.

Аралашин энтропияси.

Агар бир хил босим ва ҳароратга эга бўлган икки газ бирлаштирилса, улар ўз-ўзидан газ фаза макроскопик бир жинсли бўлгунича бир-бирига диффузияланади. Идеал газ молекулалари орасида ўзаро таъсир бўлмаганлиги учун аралашин пайтида энергия ўзгармайди. Аралашин энтропия ўзгариши ҳисобидан ўз-ўзидан содир бўлади. Энтропиянинг бу ўзгариши ҳар қайси газга дастлабки ҳажмдан аралашма умумий ҳажмигача

изотермик кенгайиш имконияти берилгандаги энтропиянинг ўзгаришига тенг бўлади. Ҳар қайси газ учун энтропиянинг ўзгаришини қуйидаги тенглама орқали ҳисоблаш мумкин.

Масалан, биринчи газ учун
$$\Delta S_1 = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}$$

Бунда n_1 – биринчи газнинг моллар сони, V_1 – газнинг бошланғич ҳажми, $V_1 + V_2$ – газ аралашмасининг ҳажми.

Иккала газнинг аралашуш энтропияси қуйидагига тенг:

$$\Delta S_{\text{аралашуш}} = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

Ҳар иккала идеал газнинг моляр улушлари X_1 ва X_2 қуйидаги тенгламалар орқали ифодаланади:

$$X_1 = n_1 / (n_1 + n_2) = V_1 / (V_1 + V_2)$$

$$X_2 = n_2 / (n_1 + n_2) = V_2 / (V_1 + V_2)$$

Шунинг учун $\Delta S_{\text{аралашуш}} = R(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2)$ бўлади.

Агар $n_1 + n_2 = 1$ бўладиган бўлса, энтропиянинг ўзгариши моляр катталиқ бўлади ва юқоридаги тенглама қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$\Delta \bar{S}_{\text{аралашуш}} = -R(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2)$$

Аралашуш энтропияси мусбат бўлади. Чунки, $X_1 < 1$, $X_2 < 1$. Шундай экан, изоляцияланган системада бир газнинг иккинчисига диффузияси энергия ўзгармасада, ўз-ўзидан содир бўлади.

1 моль и компонентларнинг аралашиб идеал эритма ҳосил қилиши учун юқоридаги тенгламани умумлаштирган ҳолда қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\Delta \bar{S}_{\text{аралашуш}} = -R \sum_i X_i \ln X_i$$

Мисол. Стандарт шароитда 1 моль водород ва 1 моль азотнинг ара-лашишида энтропиянинг ўзгаришини ҳисобланг. Газлар идеал деб ҳисоблансин.

Ечиш.

$$\Delta S = -2,303R(n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2) = -(2,303 \cdot 8,314) \cdot (\ln 0,5 + \ln 0,5) = 11,52 \text{ Ж} / \text{К}$$

Идеал газларнинг термодинамик хоссалари.

Газ фазадаги молекула энергиянинг ҳар хил турига эга бўлади: илгариланма, айланма, тебранма ва электрон. Қандайдир ҳолатда молекуланинг тўлиқ энергиясини бу турли энергияларнинг йиғиндиси деб айтиш мумкин:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{илг}} + \mathcal{E}_{\text{айл}} + \mathcal{E}_{\text{тебр}} + \mathcal{E}_{\text{эл}}$$

Умумий тақсимланиш даражасида айланма ва тебранма энергиялар электрон ҳолатга боғлиқ бўлади. Аммо одатдаги ҳароратда ҳолат бўйича молекуляр йиғиндини ҳисоблашда фақат асосий электрон ҳолат ёки энергиялари бир-бирига яқин бўлган электрон ҳолатлар гуруҳини инобатга олиш кифоя қилади.

Юқоридаги тенгламани $q_a = \sum_i e^{-\mathcal{E}_{a_i} / RT}$ формулага қўйсақ қуйидагига эга бўламиз: $q = \sum e^{-\mathcal{E}_{\text{илг}} / RT} \sum e^{-\mathcal{E}_{\text{айл}} / RT} \sum e^{-\mathcal{E}_{\text{тебр}} / RT} \sum e^{-\mathcal{E}_{\text{эл}} / RT}$ ёки

$$q = q_{\text{илг}} q_{\text{айл}} q_{\text{тебр}} q_{\text{эл}}, \text{ бундан}$$

$$q_{\text{илг}} = \sum e^{-\mathcal{E}_{\text{илг}} / RT} \text{ ва х.к.}$$

Бу даражада каноник ансамбл ҳолати бўйича йиғинди қуйидагича бўлади:

$$Q = \frac{1}{N!} (q_{\text{илг}} q_{\text{айл}} q_{\text{тебр}} q_{\text{эл}})^N = Q_{\text{илг}} Q_{\text{айл}} Q_{\text{тебр}} Q_{\text{эл}} \text{ ёки}$$

$$\ln Q = \ln Q_{\text{илг}} + \ln Q_{\text{айл}} + \ln Q_{\text{тебр}} + \ln Q_{\text{эл}}$$

$$\text{Бунда } Q_{улг} = \frac{q_{улг}^N}{N!} \quad Q_{айл} = \frac{q_{айл}^N}{N!} \quad Q_{тебр} = \frac{q_{тебр}^N}{N!} \quad Q_{эл} = \frac{q_{эл}^N}{N!}$$

Илгариланма ҳолат бўйича йигинди.

Квант механикасида идеал газнинг а х б х к ўлчамли идишдаги молекула-лари энергиялари даражаси

$$E = \frac{n_x^2 h^2}{8ma^2} + \frac{n_y^2 h^2}{8mb^2} + \frac{n_z^2 h^2}{8mc^2}$$

тенглама бўйича ҳисобланадиган даражага мувофиқ келади.

м массадаги молекулаларнинг квант ҳолатлари энергияси учун бу тенгламани $q_a = \sum_i e^{-\varepsilon_{a_i} / RT}$ формулага қўйсақ қуйидагига эга бўламиз:

$$q_{улг} = \sum_{n_1=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} \sum_{n_3=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{h^2}{8mRT} \left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2} \right) \right] = \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left(-\frac{h^2 n^2}{8ma^2 RT} \right) \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left(-\frac{h^2 n^2}{8mb^2 RT} \right) \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left(-\frac{h^2 n^2}{8mc^2 RT} \right)$$

Бу йиғиндиларни ҳисоблашда шуни назарда тутиш лозимки, макроскопик идишларда даража кўрсаткичлари кичик бўлади. Йиғиндиларда кетма-кет келадиган аъзолар унча катта бўлмаган қийматлар билан фарқ қилади. Шунинг учун йиғиндини интеграл билан алмаштириш мумкин:

$$\int_0^{\infty} e^{-h^2 x^2 / RT 8ma^2} dx = (2\pi m RT)^{1/2} a / h$$

Шу усулда топилган интегралларни юқоридаги тенгламага қўйсақ (абк=В эканлигини инобатга олган ҳолда) молекуляр йиғинди учун илгариланма энергиянинг ҳиссасини қуйидаги тенгламага мувофиқ ҳисоблаймиз:

$$q_{улг} = \frac{(2\pi m RT)^{3/2} V}{h^3}$$

Электрон қўзғалмаган пайтда бир атомли газ учун бу ифода қуйидагича бўлади:

$$Q_{улг} = \frac{(2\pi m RT)^{3/2} V^N}{h^{3N} N!} = \frac{(2\pi RT m)^{3N/2} V^N C^N}{h^{3N} N^N}$$

Бир атомли идеал газнинг термодинамик хоссаси.

Юқоридаги тенгламадан бир атомли идеал газнинг барча термодинамик хоссаларини ҳисоблаш мумкин. Яъни,

$$p = \frac{NRT}{V}, \quad U = \frac{3}{2} NRT, \quad H = \frac{5}{2} NRT, \quad C_p = \frac{5}{2} NR, \quad S = NR \ln \left[\frac{(2\pi m RT)^{3/2} V e^{5/2}}{h^3 N} \right]$$

$$A = -NRT \ln \left[\frac{(2\pi m RT)^{3/2} V e}{h^3 N} \right], \quad G = -NRT \ln \left[\frac{(2\pi m RT)^{3/2} V}{h^3 N} \right]$$

Айланма ҳолат бўйича йигинди.

Қаттиқ икки атомли молекуланинг айланма энергияси учун ифода қуйидагича:

$$\varepsilon_{айл} = \frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I}$$

Бунда 1-айланма квант сон, I-икки атомли молекуланинг инерция моменти.

Айланма энергия фақат I га боғлиқ бўлсада, қаттиқ рататорнинг ҳолати I квант сони ва қўшимча M квант сонлари билан белгиланади. I ва M бутун сонлар бўлиб, -I ва +I оралиғида бўлади. Шундай қилиб ҳар қайси I квант сон қиймати учун M нинг 2I+1 қиймати мавжуд. Бошқача қилиб айтганда айланма даража (2I+1) лар қаррали бўлади. Бундан келиб чиққан ҳолда айланма йиғинди қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$q_{a\ddot{u}l} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)e^{-J(J+1)h^2/8\pi^2IRT}$$

Инерция моменти катта бўлган молекулалар учун энергия даражалари одатда бирига шунчалик яқин бўладики, 10-100 К дан юқори ҳароратда уларни узлуксиз деб қабул қилиш мумкин. Шунинг учун йиғинди интеграл билан алмаштирилса бўлади:

$$q_{a\ddot{u}l} = \int_0^{\infty} (2J+1)e^{-J(J+1)h^2/8\pi^2IRT} dJ$$

(2И+1)дИ ифода И(И+1) = И² +И нинг дифференциали бўлганлиги учун интеграл ости ифодаларини $8\pi^2IRT/h^2$ га кўпайтириш ва бўлиш орқали тенгламани интеграллаш мумкин:

$$q_{a\ddot{u}l} = \frac{8\pi^2IRT}{h^2} \int_0^{\infty} e^{-u} dU = \frac{8\pi^2IRT}{h^2}$$

Агар икки атомли молекулада ҳар иккала атом бир хил бўлса, у ҳолда йиғиндини аниқлашда икки марта кўп қийматлар инобатга олинган. Шунинг учун ҳақиқий натижа йиғиндиси иккига бўлиш орқали олинади.

$$q_{a\ddot{u}l} = \frac{8\pi^2IRT}{\sigma h^2}$$

бунда σ – симметрия сони бўлиб, молекулада ҳар иккала атом бир хил бўлса иккига, ҳар хил бўлса бирга тенг бўлади.

Тебранма ҳолат бўйича йиғинди.

Тебранма ҳолат бўйича йиғиндини ҳисоблашда тебранма энергияни асосий ҳолат ($V=0$) дан бошлаб саналади. Бу тенгламани соддалаштиради. Чунки, ноль энергия инобатга олинмайди ($h\nu_0/2$).

$$\varepsilon_{теб} = h\nu, \quad \nu = 0, 1, 2, \dots, \text{ Шунинг учун } q_{теб} = \sum_{\nu=0}^{\infty} e^{-h\nu/RT} = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots,$$

$$\text{Бунда } x = e^{-h\nu/RT} \quad x < 1 \text{ бўлганда } \frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots$$

$$e^{-h\nu/RT} < 1 \text{ бўлгани учун}$$

$$q_{теб} = \frac{1}{1-e^{-h\nu/RT}} = \frac{1}{1-e^{-\theta_v/T}}$$

Бунда θ_v -тебранма характеристик ҳарорат.

$$\theta_v = h\nu/P = h\kappa\bar{\nu}/P$$

Қандайдир тебранишнинг характеристик ҳарорати (θ_v) деганда тебранма квант энергияси RT бўлган ҳарорат тушунилади.

Кўп атомли молекулаларнинг тебранишни нормал тебранишлар ёрдамида аниқлаш мумкин. Чизикли бўлмаган Н атомли молекулалар учун 3Н-6 нормал тебранишлар, чизикли молекулалар учун 3Н-5 нормал тебранишлар мавжуд. Гармоник тебранишларда тебранишнинг ҳолат бўйича йиғиндиси кўп атомли молекулалар учун қуйидаги кўринишда ёзилади:

$$K_{теб} = K_1 K_2 \dots K_{3Н-6}$$

Бунда ҳар қайси кўпайтувчи битта нормал тебранишга тегишли. Чунки, нормал тебранишлар мустақил бўлиб ҳисобланади.

Электрон ҳолат бўйича йиғинди.

Электрон ҳолат бўйича йиғинди ($q_{эл}$) да фақат йиғиндининг биринчи аъзоси кўриб чиқилади.

$$q_{эл} = q_0 e^{-\varepsilon_0/RT} + q_1 e^{-\varepsilon_1/RT} + \dots,$$

Чунки биринчи кўзғолган даража асосий ҳолатлар $((\epsilon_1 - \epsilon_0) \gg RT)$ жуда юқорида жойлашган. Аммо, баъзи молекулалар, масалан NO , NO_2 , O_2 қуйи электрон ҳолатга эга бўлади.

Атомлар учун асосий ҳолатдаги энергия нолга тенглаштирилган. Демак, $\epsilon_0 = 0$ бўлса, $\kappa_{эл} = \kappa_0$ бўлади.

Икки атомли молекулалар учун энергиянинг ҳисоблаш а молекулани атомларга ажратиш энергиясидан бошланади. Демак $\epsilon_0 = D_0$, яъни молекуланинг атомларга диссоциланиш энергиясига тенг. Молекуланинг атомларга диссоциланиш энергияси экспериментал усулда топилади. Шунинг учун юқоридаги тенгламани қуйидаги кўринишда ифодалаш мумкин: $q_{эл} = q_0 e^{D_0 / RT}$

Ансамбллар

Биз юқорида кўриб ўтган мисолларимиздан кўрдиккий системанинг таркибига кирувчи атомнинг фақатгина гармоник тебранма ҳаракат туринигина ҳисобга олган ҳолимизда жуда кўп миқдордаги квант ҳолатида бўлиши мумкин экан ва бу ҳолатлар бир қатор квант сонлари орқали ифода этилади. Агарда битта атом ўрнига N та атомдан ташкил топган ва кўп миқдордаги квант сонлари орқали ифодаланувчи турли квант ҳолатидаги системани оладиган бўлсак унинг илгариланма ҳаракат ҳолатини $n = 3N$ умумлаштирилган координаталар сони билан ифодалаш мумкин бўлар эди. Албатта бунда барча атомлар алоҳида заррачалар сифатида қаралиши ва улар асосий электрон ҳолатида бўлиши керак. Агарда N та атом учун гармоник илгариланма ҳаракатдан ташқари тебранма ва айланма ҳаракатлар ҳам инобатга олинса ҳамда электрон кўзғалиши ҳам ҳисобга олинса n нинг қиймати ниҳоятда катта бўлади. Натижада N та атомли идеал газдан иборат системанинг ҳолатини ифодалаш учун жуда кўп миқдордаги квант сонларидан фойдаланиш керак бўлар эди.

Агарда биз бир моль идеаль газнинг термодинамик катталикларини, масалан, босимини, ҳажминини, ёки ҳароратини ҳисобламоқчи бўлсак айни газ молекулаларнинг турли микроҳолатларини аниқлашимиз ва уларни шу катталикларга қандай ҳисса қўша олишини ҳисоблаб топишимиз керак бўлади. Бу масалани Гиббс ансамбллар концепсияси орқали ҳал қилиш мумкинлигини кўрсатиб берди.

Ансамбллар уч хил турда бўлади, улар микрокононик, кононик ва макрокононик, ансамбллар деб аталади. Микрокопоник ансамбллар ажратилган булиб, улар бир хил N, V ва E га эга булади. Кононик ансамбллар берк системалар каби ташки муҳит билан энергия алмаша олади N ва V лар доимий булади. Макрокононик ансамбл очик изотермик системалардан ташкил топган булиб, системаларнинг ҳажми, заррачалар сони ва ҳарорати бир хил бўлади.

Биз ўрганаётган газнинг термодинамик хоссасини аниқлаш учун, аввалги кўриб чиққан мисолларимизга мос равишда кононик ансамблдан фойдаланамиз. Кононик ансамблни 4-расмда келтирилган чизма орқали мушунтириш мумкин (чизмада ансамблнинг фақат 10 та системаси берилган). Чизмадаги ҳар бир катак бир хил ҳажм ва заррачалар сонига эга, лекин системаларнинг энергиялари турлича бўлиши мумкин. Агарда айни ансамбл T ҳароратдаги термостат билан ўзаро таъсирланишда бўлса маълум вақтдансўнг ансамбл системалари $E_1, E_2, E_3, \dots$ ва ҳокозо энергияларга эга бўлиш эҳмолигига эгадирлар. Системаларнинг турли энергияга эга булишликлари уларнинг турли микроҳолатларини ифода этади.

V, N, E_1	V, N, E_2	V, N, E_3	V, N, E_4	V, N, E_5
V, N, E_6	V, N, E_7	V, N, E_8	V, N, E_9	V, N, E_{10}

4-расм η -системадан иборат кононик ансамбл.

Ансамбл системаларининг ҳолатидан келиб чиққан ҳолда унинг ўртача энергиясини ва босимини ҳисоблаш учун статистик термодинамиканинг постулатларидан фойдаланамиз.

Биринчи постулат. Вақт бирлиги оралигида ўртачалаштирилган энергия, босим ёки бошқа катталиклар қийматлари ансамбл системалари сонини чексизликка интилгандаги шу катталиклар бўйича олинган ўртача қийматга тенг.

Бу постулатга кўра ансамбл катталикларини ҳисоблаш учун уларнинг ҳар-бир квант ҳолатидаги қийматларини ва ҳар-бир системанинг шу қийматга қўшаётган ҳиссаларини билиш керак.

Ўрганилаётган ансамбл системалари бизни қизиқтираётган V, N ва T ларга мос келадиган, биз юқорида кўриб чиққан кристалл атомлари ўртасида квантлар тақсимотида бўлгани каби, турли квант ҳолатлари бўйича турлича тақсимланган бўлишлиги мумкин.

Фараз қилайликки ансамблдаги системалардан бири E_1 энергияга, иккинчиси E_2 , учинчиси E_3 , ва х.к. энергияларга эга бўлса шу энергияларга тўғри келадиган системалар сони N_1, N_2, N_3 , ва хоказо билан белгилансиндейлик ва энергиялар қиймати $E_1 \rangle E_2 \rangle E_3 \rangle \dots$ тартибда жойлашган дейлик. Аммо ансамбл системаларининг энергиялари ва бир хил энергияга эга бўлган системалар сонини бир тизмга сола олганимиз билан орқали биз ҳали ҳеч қандай термодинамик катталиклар ҳақида маълумот ололмаймиз. Ансамбл бўйича ўртачалаштирилган бу миқдорлар ансамблдаги ҳар-бир квант ҳолатига мос келувчи системалар сонидан боғлиқ бўлиб ансамблнинг қайси аъзоси қандай ҳолатда бўлишидан боғлиқ эмас.

Алоҳида олинган ҳар-бир системанинг квант ҳолатини ифодалаб бера оладиган даражада ансамблни тўлиқ ёритилиши системалар термодинамик ҳоссаларини аниқлашдан ҳам кўра кўпроқ маълумотларни бериши мумкин. Ансамбл бўйича олинган бу ҳоссалар ҳар-бир квант ҳолатидаги системалар сонидан боғлиқ бўлиб, қайси система қандай ҳолатда эканлигиндан боғлиқ эмас. Ансамблни қандайдир i ҳолатдаги N_i системалар сони орқали ифодалаш ансамблнинг ҳолат синфини белгилайди. Бизнинг юқоридаги келтирилган тақсимотимиздаги $E_1, E_2, E_3 \dots$ энергияга эга бўлган $N_1, N_2, N_3 \dots$ системалар сони алоҳида ҳолат синфларини ташкил этадилар. Ансамблнинг системалар сони қанчалик кўп бўлса системаларни айтиб бир-хил ҳолат синфларига йиғилиш эҳтимоллиги яна ҳам ошади.

Аниқланаётган термодинамик катталиклар айнан энг кўп учровчи ҳолат синфлари ўз ҳиссаларини қўшадилар. Ансамблдаги ҳар-бир қийматига эга бўлиши мумкин, аммо, умумий ҳолда, тақсимотлар қуйидаги тенгликларни қониқтиришлари шарт:

$$\sum_i N_i = N \text{ (ИИИ.9)}$$

$$\sum_i N_i E_i = \varepsilon \text{ (ИИИ.10)}$$

бунда N - ансамбл системаларининг умумий сони, ε - ансамблнинг умумий энергияси.

Ўрганилаётган ансамблнинг термодинамик ҳоссаси унинг ҳолат синфи орқали ифодаланишини ҳисобга олган ҳолда биз ўрганаётган босим, энергия ёки бошқа катталикларни ҳисоблаш учун ансамбллар концепсиясининг иккинчи постулати зарур бўлади.

Иккинчи постулат: ажратилган системада маълум заррачалар сонига, ҳажм ва энергиясига мос келадиган барча квант ҳолатлари тенг эҳтимолликка эга.

Иккинчи постулатнинг маъноси шундан иборатки, 4-расмда келтирилган ансамблнинг барча системалари маълум вақт оралигида $E_1, E_2, E_3 \dots$ энергияларга эга бўлиши эҳтимоллигига эга. Содда қилиб айтганда биз буни лоторея ўйинига таққослашимиз мумкин, яъни ҳар-бир сотиб олинган лоторея патталари катта ёки кичик ютуқларга эга бўлиш эҳтимоллигига эгадир.

Биз дастлабки мисолларимизда (ИИИ.1) тенглама ёрдамида турли тақсимотлар ичида энг кўп эҳтимолликка эга бўлган тақсимотни аниқлашга эришган эдик. Ансамблда заррачалар ўрнини $E_1, E_2, E_3 \dots$ энергияга эга бўлган системалар сони N билан алмаштирсак (11) тенглама қуйидагича бўлади:

$$W = \frac{N}{N_1! N_2! N_3! \dots N_n} \quad (\text{ИИИ.11})$$

бунда $N_1, N_2, N_3 \dots N_n$ лар $E_1, E_2, E_3 \dots$ энергияга эга бўлган системалар сони.

Юқорида айтилганлардан хулоса қилсак, ансамблнинг системалар сонини чексизликка интилиши билан кристалл атомларидан каби энг куп микрохолоатларга эга бўлган қандайдир бир таксимот мавзулар бўлиб, у орқали барча термодинамик катталикларни ҳисоблаш имкониятини берар экан.

9- Мавзу. Термодинамик потенциаллар. Характеристик функциялар

Режа.

1. Термодинамик потенциаллар. Характеристик функциялар.
2. Изотермик ва изохорик-изотермик потенциаллар.
3. Гиббс ва Гельмгольд энергиялари. Гиббс-Гельмгольд тенгламалари.
4. Кимёвий потенциал.

Таянч сўз ва иборалар: Термодинамик потенциаллар. Характеристик функциялар. Изотермик ва изохорик-изотермик потенциаллар. Гиббс ва Гельмгольд энергиялари. Гиббс-Гельмгольд тенгламалари. Кимёвий потенциал.

1.1. Маъруза машғулотининг уқитиш технологияси

Вақти - 2 соат	Талабалар сони: 61 нафар
Ўқув машғулотининг шакли:	Визуал маъруза, икки томонлама таҳлил.
Маъруза машғулотининг режаси:	Термодинамик потенциаллар. Характеристик функциялар. Изотермик ва изохорик-изотермик потенциаллар. Гиббс ва Гельмгольд энергиялари. Гиббс-Гельмгольд тенгламалари. Кимёвий потенциал.
Ўқув машғулотининг мақсади	Термодинамика, компонент, система, Гиббс ва Гельмгольд энергиялари. Кимёвий потенциал ҳақида маълумот бериш
Педагогик вазифалар:	Ўқув фаолиятининг натижалари: Талаба: Гиббс ва Гельмгольд энергиялари ҳақида маълумот беринг. Кимёвий потенциал деганда нимани тушунасиз? уни моҳиятини билиб оладилар.
Ўқитиш услуби ва техникаси:	Маъруза, ҳикоя, ахборот
Ўқитиш шакли:	Гуруҳий, коллектив
Ўқитиш воситалари:	Маъруза матни, проектор, ЎТВ/КТ график органазаер
Ўқитиш шарт-шароити:	Жиҳозланган аудитория

Маъруза машғулотининг технологик харитаси

Босқичлар вақти	Фаолият мазмуни	
	Ўқитувчи	талаба
1-босқич. Кириш (10 мин.)	1.1. Маъруза мавзуси ва режаси эълон қилинади.	1.1. Эшитадилар, ёзадилар, жавоб берадилар.
2-босқич. Асосий (60 мин.)	Термодинамика, компонент, система, Гиббс ва Гельмгольд энергиялари. Кимёвий потенциал. Фаоллик ва учувчанлик тўғрисида маълумот берилади.	2.1. Муаммоли саволларга эътибор берадилар. 2.2. Эшитадилар, ёзадилар.

3-босқич. Якуний (10 мин.)	3.1. Мавзуга хулоса чиқаради. Асосий масала устида тўхталади. Фаол талабаларни баҳолайди. 3.2. Мустақил иш учун топшириқлар беради: муаммоли саволларга тайёргарлик кўриш.	3.1. Эшитадилар, саволларини беради ёзиб оладилар. 3.2. Топшириқларни ёзиб оладилар.
---	---	---

Гиббс ва Гельмгольц энергиялари.

Маълумки, реакциянинг ўз-ўзидан бориши мумкинлиги тўғрисида хулоса чиқариш учун икки омил-энергия ва энтропияни инобатга олиш керак.

а) Энергия. Барча системалар ўзининг потенциал энергиясини минимумга келтиришга интилади. Кимёвий системаларда ўзгармас босимда реакция амалга оширилса энергиянинг ўзгариши энтальпиянинг ўзгариши билан белгиланади. Экзотермик реакцияларда система энтальпияси минимумга келгунча энергия йўқотади.

б) Барча системалар максимал тартибсизлик томон интилади. Мисол тариқасида метаннинг ёнишини олсак, бу реакцияда энтальпиянинг ўзгариши энтропия ўзгаришига нисбатан анча юқори.

Демак, бу реакциянинг ҳаракатлантирувчи кучи бўлиб, энтальпиянинг ўзгариши ҳисобланади. Аммо эндотермик реакцияларда ҳаракатлантирувчи куч сифатида энтропиянинг ўзгариши хизмат қилади. Бу реакциялар энергия ютилиши ёки чиқишидан қатъий назар ўз-ўзидан содир бўлади.

Қандай қилиб бу икки омилни мувофиқлаштириш мумкин? Яъни, қандай қилиб бу икки омилнинг таъсирини бир вақтнинг ўзида инобатга олиш мумкин? Бу вазифани термодинамик потенциаллар: Гельмгольц (А) энергияси (изохорик-изотермик потенциал) ва Гиббс (G) энергияси (изобарик-изотермик потенциал) бажаради.

Ўзгармас ҳароратда ёпиқ системада борадиган жараённи қараб чиқайлик.

Термодинамика иккинчи қонунига мувофиқ қуйидаги ўзгаришлар содир бўлиши мумкин:

Қайтар жараён

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{қайтар}}}{T}$$

$$Q_{\text{қайтар}} - T\Delta S = 0$$

Агар жараён ўзгармас босимда содир бўлса, у ҳолда:

Қайтар жараён

$$Q_p - T\Delta S = 0 \quad \text{ёки}$$

$$\Delta H - T\Delta S = 0$$

$H - TS$ функция G ҳарфи билан белгиланиб Гиббс энергияси деб аталади:

$$G = H - TS$$

Бу функцияни изобарик-изотермик ёки изобарик потенциал ҳам дейилади.

Гиббс энергияси (G) ҳолат функцияси бўлиб ҳисобланади. Шунинг учун унинг ўзгариши (ΔG) қуйидагича бўлади:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T \quad \Delta T = 0 \text{ бўлганда}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ бўлади.}$$

Демак, бу тенгламани юқоридаги тенгламаларга қўядиган бўлсак,

Қайтар жараён

$$\Delta G = 0$$

$\Delta G = 0$ мувозанат мезони бўлса, $\Delta G < 0$ қайтмас жараён мезони бўлади.

Агар жараён ўзгармас ҳарорат ва ўзгармас ҳажмда содир бўлса, яъни

$\Delta U = Q_v$, унда:

Қайтар жараён

$$\Delta U - T\Delta S = 0$$

$U - TS$ функция A ҳарфи билан белгилаб Гельмгольц энергияси деб аталади.

Қайтмас жараён

$$\Delta S > \frac{Q_{\text{қайтмас}}}{T}$$

$$Q_{\text{қайтмас}} - T\Delta S < 0$$

Қайтмас жараён

$$Q_p - T\Delta S < 0 \quad \text{ёки}$$

$$\Delta H - T\Delta S < 0$$

Қайтмас жараён

$$\Delta G < 0$$

Қайтмас жараён

$$\Delta U - T\Delta S < 0$$

$$A = U - TS$$

Бу функцияни изохорик-изотермик ёки изохорик потенциал ҳам дейилади.

Гиббс ва Гельмгольд энергияларининг камайиши жараённинг фойдали ишига (W^*) тенг ёки ундан катта бўлади:

$$\begin{aligned}TdS &\geq dU + pdV + \delta W^1 \\G = U + pV - TS &= A + pV \\-\Delta G &= -\Delta A - p\Delta V \\-\Delta G &\geq W^1 - p\Delta V \geq W^*\end{aligned}$$

Гиббс ва Гельмгольд энергиялари системанинг иш бажариш қобилиятини характерлайди. Яъни, улар изобарик-изотермик (ΔG) ёки изохорик-изотермик (ΔA) жараёнларда энергиянинг ишга айландиган қисмини белгилайди. Гиббс ва Гельмгольд энергияларини эркин энергия деб ҳам юритилади.

Ҳар икала термодинамик потенциал ҳолат функцияси бўлиб, реакцияда иштирок этаётган моддалар табиатига, уларнинг массасига ва ҳароратга боғлиқ бўлади. Бундан ташқари Гиббс энергияси босимга, Гельмгольд энергияси система ҳажмига ҳам боғлиқ. Термодинамик потенциалларнинг абсолют қийматлари номаълум. Ҳисоблашлар учун одатда уларнинг ўзгариши (ΔA ва ΔG , кж/моль) инobatга олинади.

Ёпиқ системаларда термодинамик потенциалларнинг тўлиқ ва хусусий дифференциаллари. Жараёнларнинг бориш критериялари.

Гельмгольднинг тенгламаси ($A = U - TS$) ни дифференциалласак қуйидаги ифодага эга бўламиз:

$$dA = dU - TdS - SdT$$

$$TdS \geq dU + pdV; TdS \geq dU + \delta W \text{ тенгламага мувофиқ:}$$

$dU - TdS \leq -pdV$ бўлади. Шунинг учун Гельмгольд функциясининг дифференциали қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$dA \leq -pdV - SdT$$

Тенгламадан кўриниб турибдики, Гельмгольд энергияси система ҳолати-нинг параметрлари $-V$ ва T га боғлиқ. Гельмгольд энергиясининг V ва T бўйича хусусий дифференциал тенгламаси:

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V dT$$

ҳолат параметрлари ўзгарганда A нинг қандай ўзгаришини кўрсатади.

Агар $T = \text{const}$ бўлса, $dA = -pdV$, $dA = \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T dV$ бўлади.

Шунинг учун $-pdV = \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T dV$ ёки $\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = -p$ келиб чиқади.

Агар $V = \text{const}$ бўлса, $-SdT = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V dT$ ёки $\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -S$

Бу тенгламалар шуни кўрсатадики, ҳажм бир бирликка ўзгарганда Гельмгольд энергиясининг заҳираси p бирликка камаяди. Буни шу билан изоҳлаш мумкинки, ўзгармас ҳароратда ҳажм ошиши билан системанинг иш бажариш қобилияти камаяди. Ҳарорат бир бирликка ўзгарганда эса Гельмгольд энергиясининг заҳираси S бирликка камаяди. Ўзгармас ҳажмда ҳароратнинг ошиши ҳам заррачаларнинг тартибсиз ҳаракатини ошириб, системанинг иш бажариш қобилиятини камайтиради.

Гиббс функциясини дифференциаллаганда қуйидаги ифода келиб чиқади:

$$dG = dA + pdV + Vdp$$

Бу тенгламага $dA \leq -pdV - SdT$ формуладаги dA нинг қийматини қўйсак:

$$dG \leq Vdp - SdT \text{ га эга бўламиз.}$$

Гиббс энергияси система ҳолатининг параметрлари p ва T га боғлиқ. Шунинг учун уни, $dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp$ тенглама орқали ифодаланади.

$p = \text{const}$ ва $T = \text{const}$ бўлганда охириги икки тенгламадан қўйидагиларни ҳосил қиламиз: $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = V$, $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = -S$

Бу тенгламалар шуни кўрсатадики, босим бир бирликка ошганда Гиббс энергиясининг захираси V бирликка ошади. Ҳарорат бир бирликка ошганда эса Гиббс энергиясининг захираси S бирликка камаяди.

Агар жараён изохорик ва изотермик бўлса, $dA \leq 0$ бўлади.

Бундай шароитда Гельмгольц энергияси қайтар жараёнларда ўзгармайди ва қайтмас жараёнларда камаяди.

Изобарик ва изотермик жараёнда эса $dG \leq 0$ бўлади.

Изобарик-изотермик шароитда қайтар жараёнлар Гиббс энергияси ўзгар-майди, қайтмас жараёнларда эса камаяди. Бундан шу хулоса келиб чиқадики, A ва G қийматларининг T ва V ёки T ва p ўзгармас бўлган шароитдаги ўзгариш қийматларига қараб ўз-ўзидан борадиган жараёнларнинг йўналиши ҳақида фикр юритиш мумкин.

Гиббс-Гельмгольц тенгламалари. $A = U - TS$, $G = H - TS$ тенгламалари билан $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S$, $dG = dA + pdV + Vdp$ тенгламаларини бирлаштириб, изотермик шароитларда системанинг эркин энергия захирасини ҳарактерлайдиган Гиббс-Гельмгольц тенгламаларини ҳосил қиламиз:

$$A = U + T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V \quad G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

Бу тенгламалар асосида термодинамик потенциаллар ўзгариши учун ифодалар оламиз: $\Delta A_r = \Delta U_r + T\left(\frac{\partial \Delta A_r}{\partial T}\right)_V$ $\Delta G = \Delta H_r + T\left(\frac{\partial \Delta G_r}{\partial T}\right)_p$

Бу тенгламалар ҳам Гиббс-Гельмгольц тенгламалари деб юритилади. Улар изотермик жараёнларда ΔG_r ёки ΔA_r ни ΔH_r ёки ΔU_r билан энтропияни қўлламасдан боғлашга имкон беради.

$\left(\frac{\partial \Delta A_r}{\partial T}\right)_V = -\Delta S_V$ $\left(\frac{\partial \Delta G_r}{\partial T}\right)_p = -\Delta S_r$ бўлгани учун Гиббс-Гельмгольц тенгламаларини қўйидагича ифодалаш мумкин: $\Delta A_r = \Delta U_r - T\Delta S_r$ $\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$

Кўпинча реакциялар бориши жараёнида Гиббс-Гельмгольц функциялари ўзгаришини ҳисоблашда охириги тенгламалардан фойдаланилади.

2. Кимёвий потенциал.

Умумий кўринишда система ички энергиясининг ўзгариши нафақат иссиқлик бериш ёки иссиқлик олиш ёки иш бажариш натижасида, балки система компонентлари массаси ўзгариши натижасида ҳам содир бўлади.

Системадаги моддалар массасининг ўзгариши система ички энергиясининг ўзгаришига олиб келади:

$$U = f(V, S, m_1, m_2, \dots, m_i)$$

Агар массанинг муайян бирлиги система ички энергиясини μ га ўзгартирса, у ҳолда dm масса ўзгариши система ички энергиясини μdm га ўзгартиради. Унда ички энергиянинг умумий ўзгариши қўйидагича бўлади:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV - \mu dm \\ \text{Агар } V \text{ ва } T \text{ ўзгармас бўлса:} \\ -(TdS - dU) &= \mu dm \\ -(TdS - dU) &= dA \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial m}\right)_{v,T} = \mu \text{ бўлади.}$$

Демак, ўзгармас ҳажм ва ўзгармас ҳароратда система массаси бир бирликка ўзгарганда μ Гельмгольц энергиясининг ўзгариши бўлади.

$$\text{Ўзгармас босим ва ҳароратда эса } \left(\frac{\partial G}{\partial m}\right)_{p,T} = \mu$$

Бу ерда μ -система массаси бир бирликка ўзгаргандаги Гиббс энергиясининг ўзгариши.

$$dU = TdS - pdV - \mu dm \text{ тенгламага мувофиқ}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial m}\right)_{s,p}$$

μ – кимёвий потенциал бўлиб, система компонентлари массаси ўзгариши билан система ички энергиясининг ўзгаришини белгилайдиган катталиқдир.

Кимёвий потенциал система ҳолатининг функцияси бўлиб, унинг қиймати ҳарорат, босим (ёки ҳажм) ва концентрацияга боғлиқ.

Агар компонентлар массаси граммларда ифодаланса, кимёвий потенциал солиштирма дейилиб $\mu_{\text{сол}}$ билан, молларда ифодаланса моляр кимёвий потенциал дейилиб, μ_M билан белгиланади.

Фаоллик ва учувчанлик.

Идеал газнинг индивидуал ҳолатидаги кимёвий потенциални қуйидагича ҳосил қилиш мумкин:

$$dG = d\mu_i = \frac{RTdp_i}{p_i}$$

бу тенгламани ўзгармас ҳароратда интегралласак,

$$\mu = RT \ln p_i + \text{const}$$

Const – интеграллаш доимийси бўлиб, танланган стандарт ҳолатга боғлиқ. $p = 1,033 \cdot 10^5 \text{ Па}$ стандарт босим деб қабул қилингани учун $\text{Const} = \mu_i^0$ бўлади.

$$\text{унда } \mu = \mu_i^0 + RT \ln p_i$$

Бу ерда p_i - индивидуал газ босим, μ_i^0 - стандарт кимёвий потенциал.

Индивидуал ҳолатдаги реал газ учун кимёвий потенциал ифодаси қуйидагича бўлади:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i$$

бу ерда f_i - учувчанлик (босим ўрнида).

Учувчанлик идеал газлар тенгламадаги реал газнинг босими бўлиб ҳисобланади.

$$f = \nu p$$

Пропорционаллик коэффициенти ν ни учувчанлик коэффициенти деб юритилади.

$$p \rightarrow 0 \quad \nu \rightarrow 1 \text{ бўлганда}$$

Газ аралашмаларида учувчанлик ўрнига концентрацияга боғлиқ бўлган фаоллик a_i қўлланилади.

$$a = \nu \cdot c$$

ν – фаоллик коэффициенти.

У ҳолда реал эритмаларда кимёвий потенциал учун ифода қуйидагича бўлади:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

Бу ерда $\mu_i^0 - a_i = 1$ бўлгандаги стандарт кимёвий потенциал.

Такрорлаш учун саволлар.

1. Изохорик-изотермик ва изобарик-изотермик потенциаллар қандай вазифани бажаради?
2. Гельмгольц энергияси қайтар ва қайтмаси жараёнларда қандай ўзгаради?
3. Гиббс-Гельмгольц тенгламаларини тушунтиринг.
4. Фаоллик ва учувчанлик коэффициент ҳақида маълумот беринг.

10 – Мавзу. Кимёвий мувозанат. Массалар таъсири қонуни

Режа:

1. Массалар таъсири қонуни. Мувозанат константаси.
2. Мувозанатга таъсир этувчи омиллар. Ле – Шателье принципи.
3. Кимёвий реакциянинг изотерма тенгламаси.
4. Кимёвий мойиллик.
5. Учувчанлик(фугитивлик) ва активлик.
6. Такрорлаш учун саволлар.

Таянч сўз ва иборалар: Мувозанат турлари. Массалар таъсири қонуни. Мувозанатга таъсир этувчи омиллар. Ле – Шателье принципи. Кимёвий реакциянинг изотерма тенгламаси. иссиқлик сизими. Кимёвий мойиллик. Учувчанлик(фугитивлик) ва активлик.

1.1. Маъруза машғулотининг уқитиш технологияси

Вақти - 2 соат	Талабалар сони: 61 нафар
Ўқув машғулотининг шакли:	Визуал маъруза, икки томонлама таҳлил.
Маъруза машғулотининг режаси:	Массалар таъсири қонуни. Мувозанат константаси. Мувозанатга таъсир этувчи омиллар. Ле – Шателье принципи. Кимёвий реакциянинг изотерма тенгламаси. Кимёвий мойиллик. Учувчанлик(фугитивлик) ва активлик.
Ўқув машғулотининг мақсади Массалар таъсири қонуни. Мувозанат константаси. Мувозанатга таъсир этувчи омиллар. Ле – Шателье принципи. Кимёвий реакциянинг изотерма тенгламаси. Кимёвий мойиллик. Учувчанлик(фугитивлик) ва активлик ҳақида маълумот бериш	
Педагогик вазифалар: Мувозанат турлари. Массалар таъсири қонуни деб нимага айтилади? Мувозанатга таъсир этувчи омиллар деганда нимани тушунасиш? Ле – Шателье принципи ҳақида нима биласиз? Кимёвий реакциянинг изотерма тенгламаси ҳақида маълумот беринг.	Ўқув фаолиятининг натижалари: Талаба: Мувозанат турлари. Массалар таъсири қонунин урганадилар. Мувозанатга таъсир этувчи омиллар ҳақида тушунчага эга бўлади. Ле – Шателье принципи ҳақида маълумла олади. Кимёвий реакциянинг изотерма тенгламаси ҳақида маълумотша эга бўлади.
Ўқитиш услуби ва техникаси:	Маъруза, ҳикоя, ахборот
Ўқитиш шакли:	Гуруҳий, коллектив
Ўқитиш воситалари:	Маъруза матни, проектор, ЎТВ/КТ график органазаер
Ўқитиш шарт-шароити:	Жиҳозланган аудитория

Маъруза машғулотининг технологик харитаси

Босқичлар вақти	Фаолият мазмуни	
	Ўқитувчи	талаба
1-босқич. Кириш (10 мин.)	1.1. Маъруза мавзуси ва режаси эълон қилинади.	1.1. Эшитадилар, ёзадилар, жавоб берадилар.
2-босқич. Асосий (60 мин.)	Мувозанат турлари. Массалар таъсири қонуни. Мувозанатга таъсир этувчи омиллар. Ле – Шателье принципи. Кимёвий	2.1. Муаммоли саволларга эътибор берадилар.

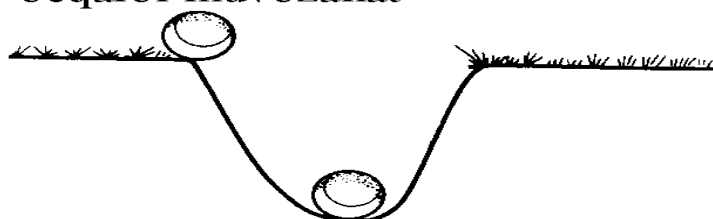
	реакциянинг изотерма тенгламаси. иссиқлик сифими. тўғрисида маълумот берилади.	2.2. Эшитадилар, ёзадилар.
3-босқич. Якуний (10 мин.)	3.1. Мавзуга хулоса чиқаради. Асосий масала устида тўхталади. Фаол талабаларни баҳолайди. 3.2. Мустақил иш учун топшириқлар беради: муаммоли саволларга тайёргарлик кўриш.	3.1. Эшитадилар, саволларини беради ёзиб оладилар. 3.2. Топшириқларни ёзиб оладилар.

Массалар таъсири қонуни. Кимёвий реакциянинг изотерма тенгламаси.

“Мувозанат” сўзи системанинг шундай ҳолатини билдирадики, бу ҳолатда системага кўрсатилаётган қарама-қарши таъсирлар тенглашади. Мувозанат бўлиши мумкин барқарор ва беқарор. Барқарор мувозанатга чуқурча тубида ётган коптокни мисол келтирса бўлади (11-расм). Агар уни у ёки бу томонга тўртсак у тезда барқарор мувозанат ҳолатига келади. Бундан фарқли ўлароқ чуқурча лабида ётган копток беқарор мувозанатда бўлади. Унга озгина туртки берилса у чуқур ичига тушиб кетиб қайтиб дастлабки ҳолатига келмайди. Ҳар иккала ҳолатда ҳам мувозанат статик характерга эга. Яъни, бундай мувозанат ҳаракатсиз (11-расм).

Кимёда кўпинча динамик мувозанатга дуч келамиз. Барча кимёвий реакциялар бир вақтнинг ўзида икки йўналишда-реакция маҳсулотларининг ҳосил бўлиши (тўғри реакция) ҳамда маҳсулотларнинг дастлабки моддаларга айланиши (тескари реакция) боради.

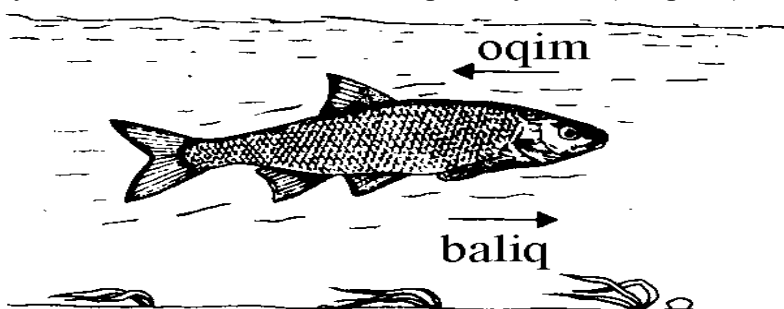
beqaror muvozanat



barqaror muvozanat

11- расм. Статик мувозанат.

Кимёвий қайтарлиги учун реакциялар охиригача бормайди. Реакция тезлиги концентрацияга тўғри пропорционал бўлгани учун вақт ўтиши билан тўғри ва тескари реакцияларнинг тезликлари тенглашади ва мувозанат қарор топади. Бу мувозанат динамик характерга эга. Динамик мувозанатга эскалаторга тескари ҳаракатланаётган одам ёки сув оқимида тескари сузаётган баликни мисол келтириш мумкин (12- расм).



12- расм.

Агар ҳар иккала ҳолатда ҳам ҳаракатлар тенглашса одам ва балиқ гўёки юрмаётгандай туюлади.

Кимёвий мувозанатда эса тўғри ва тескари реакциялар тезиклари тенглашади: Масалан,



$$v_{\text{тўғри}} = K[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]$$

$$v_{\text{тескари}} = K[\text{HI}]^2 \text{ бўлади.}$$

Мувозанат қарор топгандан сўнг $v_{\text{тўғри}} = v_{\text{тескари}}$.

У ҳолда $K[H_2] \cdot [I_2] = K[HI]^2$ ёки $K_{\text{тўғри}}/K_{\text{тескари}} = [HI]^2/([H_2] \cdot [I_2])$

Бу ерда $K_{\text{тўғри}}$ ва $K_{\text{тескари}}$ тўғри ва тескари реакцияларнинг тезлик константалари бўлиб, улар концентрацияга боғлиқ бўлмай ўзгармас ҳароратда доимийдир. Шунинг учун уларнинг нисбатлари ҳам доимий бўлиб, унга (K_M) мувозанат константаси дейилади.

$$K_M = \frac{K_{\text{тўғри}}}{K_{\text{тескари}}} = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

Умумий кўринишда: $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$

$$K_M = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Мувозанат константаларининг доимийлигини 1942 йилда Тейлар ва Крист исбот қилишган.

K_M ни классик константа деб аталади. Реал системалар учун моддаларнинг концентрациялари уларнинг мувозанатдаги активликлари билан алмаштирилади.

$$K_a = \frac{(a_c)^{v_c} \cdot (a_d)^{v_d}}{(a_a)^{v_a} \cdot (a_b)^{v_b}}$$

K_a – термодинамик константа.

Бу тенгламалар массалар таъсири қонунинг математик ифодаси бўлади.

Бу қонун 1865 йилда Бекетов томонидан кашф этилиб, 1867 йилда Гульберг ва Вааге томонларидан қуйидагича таърифланган:

Реакция маҳсулотларининг мувозанатдаги активлик коэффициентлари (концентрациялари) нинг уларнинг стехиометрик коэффициентларига тенг даражалари кўпайтмасининг реакция маҳсулотларининг худди шундай кўпайтмаларига бўлган нисбати доимий бўлиб, кимёвий мувозанат константаси дейилади.

Мувозанат константалари реагентлар табиатига ва ҳароратга боғлиқ бўлиб, концентрацияга, активликка, босимга боғлиқ эмас.

Газ моддалар моллар сони ўзгармайдиган реакциялар учун K_M ўлчовсиз бўлиб, қолган реакцияларда K_M концентрация ўлчовига эга бўлади.

Газ моддалар иштирок этадиган реакциялар учун мувозанат константаси газларнинг концентрацияси билан эмас, балки уларнинг парциал босимлари орқали ифодаланади. Бундай ҳолларда мувозанат константаси K_p билан белгиланади. Газнинг концентрациясини унинг босими орқали идеал газ ҳолат тенгламасидан фойдаланиб ифодалаш мумкин:

$$pV = nRT \quad n/V = p/RT = (1/RT)p$$

Масалан, $H_2 + I_2 \leftrightarrow 2HI$ тенгламанинг мувозанат константаси қуйидагича бўлади:

$$K_p = (p_{HI}^2 / p_{H_2} \cdot p_{I_2})_{\text{мув}}$$

1. *Мувозанатга таъсир этувчи омиллар.*

1884 йилда Ле-Шателье мувозанат ҳолатига таъсир этувчи омиллар сифат жиҳатдан акс эттирадиган умумий принципни таърифлади:

Ле-Шателье принципи:

Агар барқарор ҳолатда мувозанатда турган системага шу мувозанатни белгилайдиган омиллардан бирини ўзгартирган ҳолда таъсир этирилса системага шу таъсир камаядиган жараён тезлашади ва мувозанат ўша йўналишга қараб силжийди.

Кимёвий мувозанатга концентрация, босим ва ҳарорат таъсир этади. Буларнинг таъсирини бирма-бир қараб чиқайлик.

Концентрация.

Мувозанат константасининг катталиги реакциянинг тугалланганлик даражасини билдиради. Агар мувозанат константаси катта бўлса, демак реакция маҳсулотларининг концентрацияси реагентлар концентрациясига нисбатан катталигидан далолат беради. Бундай пайтда реакция мувозанати ўнгга силжиган дейилади. Аксинча, мувозанат константаси кичик бўлса, мувозанат чапга силжиган бўлади.

Агар мувозанатда турган системага концентрациялар ўзгартирилса, мувозанат ҳам ўзгаради. Фақат мувозанат константаси ўзгармай қолади.

Босим.

Газлар иштирок этмайдиган системалардаги мувозанатга босимнинг таъсири унчалик сезиларли эмас. Шунинг учун биз газ моддалари иштирокидаги системаларга босимнинг таъсирини қараб чиқамиз.

Босимнинг ўзгариши мувозанат константасига таъсир этмайди. Аммо босимнинг ўзгариши мувозанат ҳолатига таъсир кўрсатади.

$N_2O_{4(g)} \leftrightarrow 2NO_{2(g)}$ системадаги мувозанатга босимнинг таъсирини кўриб чиқайлик. Бу реакциянинг мувозанат константаси қуйидагича:

$$K_p = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}}$$

Бу ерда p_{NO_2} ва $p_{N_2O_4}$ газларнинг парциал босимлари.

Улар системадаги умумий босим билан қуйидагича боғланган:

$$p_{NO_2} = x_{NO_2} * p \quad p_{N_2O_4} = x_{N_2O_4} * p$$

x – ҳар қайси газнинг моляр улушлари. Бу ифодани мувозанат константаси тенгламага қўйсак:

$$K_p = \left(\frac{x_{NO_2}^2 * p^2}{x_{N_2O_4} * p} \right)_{\text{мўл}} = \left(\frac{x_{NO_2}^2 * p}{x_{N_2O_4}} \right)_{\text{мўл}}$$

Ўзгармас ҳароратда бу тенгламанинг ўнг томони ҳам ўзгармас бўлиши керак. Демак, системада умумий босим ошса $\frac{x_{NO_2}^2}{x_{N_2O_4}}$ нисбат камайиши керак. Бу демак, x_{NO_2} нинг улуши камайиб $x_{N_2O_4}$ нинг улуши ошади. Бошқача қилиб айтганда тескари реакция тезлашади.

Ҳарорат.

Концентрация ва босимдан фарқ қилиб, ҳароратнинг ўзгариши мувозанат константасига таъсир кўрсатади. Яна шуни қайд этамизки, ҳароратнинг ошиши реакция тезлигини ҳам оширади.

3 – жадвалда аммиак синтезининг тўрт хил ҳароратдаги мувозанат константалари келтирилган. Бу мувозанат константаси қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$K_p = \left(\frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3 * p_{N_2}} \right)_{\text{мўл}}$$

шуни қайд этиб ўтиш лозимки, бу мувозанат константасининг бирлиги атм^{-2} . Жадвалда келтирилган қийматлар шуни кўрсатадики, ҳарорат ошиб бориши билан экзотермик реакциянинг мувозанат константаси камаяди.

Шундай қилиб, мувозанатга концентрация, босим ва ҳарорат таъсир этиб, уни у ёки бу томонга силжитади.

Катализатор эса мувозанатга таъсир этмайди. Қайтар реакцияларда у тўғри ва тескари реакцияларнинг тезликларини бир хилда оширади. Бундан ташқари катализатор реагентлар ва реакция маҳсулотларининг концентрациясига таъсир этмайди. Шу сабабдан у мувозанат константасига ва мувозанат ҳолатига таъсир этмайди. Катализатор фақатгина мувозанат қарор топишини тезлаштиради, холос.

3- жадвал.

Аммиак синтези жараёнида мувозанатдаги аралашма таркибининг ҳарорат ва босимга боғлиқлиги

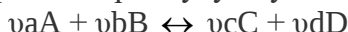
Т, К	Муайян босим (мПа) да аммиакнинг миқдори (%)			
	0,1	10,0	30,0	100
573	-	52,0	71,0	92,0

673	0,44	25,1	47,0	79,8
723	0,23	16,4	35,8	69,8
773	0,13	10,6	26,4	57,5
823	0,08	6,8	19,1	41,2
873	0,05	4,5	13,8	31,4

3. Кимёвий реакциянинг изотерма тенгламаси.

Юқорида кўриб ўтилганидек, кимёвий реакция мувозанат қарор топганча давом этади. Реагентларнинг дастлабки таркибига боғлиқ равишда ёки тўғри реакция ёки тесқари реакция ўз-ўзидан боради. Реакциянинг мумкин бўлган йўналишини реагентлар дастлабки таркиби билан боғлашга изотерма тенгламаси имкон беради.

Изотерма тенгламасини келтириб чиқариш учун қуйидаги реакцияни қараб чиқамиз:



Реакция газ фазада ўзгармас босим ва ҳароратда ҳамда мувозанат бўлмаган шароитда борсин. Айтайлик, аралаштириш пайтида реакциянинг барча иштирокчилари шундай миқдорда бўлсинки, ν_A ва ν_B моль дастлабки моддалар камайганда ν_C ва ν_D моль маҳсулотлар ҳосил бўлсин. Системанинг умумий босими ва таркиби ўзгармасин. Реакция жараёнида Гиббс энергиясининг ўзгариши қуйидагича ифодаланади:

$$\Delta G = \sum (\mu_i^* \nu_i)_{\text{маҳсулот}} - \sum (\mu_i^* \nu_i)_{\text{дастлабки}} = (\nu_C \mu_C + \nu_D \mu_D - \nu_A \mu_A + \nu_B \mu_B) =$$

$$= (\nu_C \mu_C^0 + \nu_D \mu_D^0 - \nu_A \mu_A^0 + \nu_B \mu_B^0) + RT(\nu_C \ln p_C + \nu_D \ln p_D - \nu_A \ln p_A + \nu_B \ln p_B)$$

Агар системада мувозанат қарор топса у ҳолда $\Delta G = 0$ бўлиб, юқоридаги тенгламамиз қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$\nu_C \mu_C^0 + \nu_D \mu_D^0 - \nu_A \mu_A^0 + \nu_B \mu_B^0 = RT(\nu_C \ln p_C + \nu_D \ln p_D - \nu_A \ln p_A + \nu_B \ln p_B)$$

тенгламанинг ўнг томони $-RT \ln K_p$ ни билдиради. Уни биринчи тенгламага қўядиган бўлсак,

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{p_C^{\nu_C} \cdot p_D^{\nu_D}}{p_A^{\nu_A} \cdot p_B^{\nu_B}} - \ln K_p \right)$$

Худди шундай тартибда Гельмгольц энергиясининг ўзгариши учун тенглама келтириб чиқарамиз:

$$\Delta A = RT \left(\ln \frac{C_C^{\nu_C} \cdot C_D^{\nu_D}}{C_A^{\nu_A} \cdot C_B^{\nu_B}} - \ln K_C \right)$$

Бу тенгламалар кимёвий реакцияларнинг изотерма тенгламалари ёки Я.Вант Гофф (1886) тенгламалари дейилади. Бу тенгламалар термодинамик потенциал (ΔG_r ёки ΔA_r) ўзгариши билан мувозанат константаси ва реакцияни ўтказиш шароити орасидаги боғлиқликни кўрсатади. Қавс ичидаги биринчи аъзо моддаларнинг дастлабки парциаль босими ва концентрацияси бўлиб ҳисобланади.

Изотерма тенгламасидан фойдаланиб тегишли шароитдаги Гиббс ва Гельмгольц энергияларини ҳисоблаш, яъни ўз-ўзидан борадиган жараённинг йўналишини аниқлаш мумкин бўлади.

Тўғри реакция ўз-ўзидан бориши учун термодинамик потенциалнинг ўзгариши манфий бўлиши керак. Бу эса қуйидаги шароитда боради:

$$\ln \frac{p_C^{\nu_C} \cdot p_D^{\nu_D}}{p_A^{\nu_A} \cdot p_B^{\nu_B}} < \ln K_p \quad \text{агар} \quad \ln \frac{p_C^{\nu_C} \cdot p_D^{\nu_D}}{p_A^{\nu_A} \cdot p_B^{\nu_B}} > \ln K_p \quad \text{бўлса тесқари реакция ўз-ўзидан}$$

боради. Мувозанат қарор топган пайтда эса $\ln \frac{p_C^{\nu_C} \cdot p_D^{\nu_D}}{p_A^{\nu_A} \cdot p_B^{\nu_B}} = \ln K_p$ бўлади.

Мисол. 1 молдан хлор, кислород, водород хлорид ва 2 моль сув буглари 1000К ва $1,033 \cdot 10^5$ Па босимда аралаштирилганда $2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} = 4\text{HCl}_{(г)} + \text{O}_2$ реакцияси қайси йўналишда боради. $\lg K_p = 7,8$

Дальтон қонуни бўйича, $p_i = p(n_i / \sum n_i)$ $\sum n_i = 1+1+1+2 = 5$

$$\Delta G = 2,3RT \left(\lg \frac{p_{\text{HCl}}^4 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{Cl}_2}^2 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^2} - \ln K_p \right) = 2,3 \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \left(\lg \frac{(1/5)^4 \cdot (1/5)}{(1/5)^2 \cdot (2/5)^2} - 7,8 \right) = -996,2 \text{ кЖ / моль}$$

Демак реакция тўғри йўналишда боради.

Такрорлаш учун саволлар.

1. Массалар таъсири қонунининг кинетик ҳулосаси нимадан иборат?
2. Кимёвий реакция шароитида мувозанатнинг динамик эканлигини экспериментал йўл билан қандай исботлаш мумкин?
3. Кимёвий реакциянинг изотерма тенгламасига қандай катталиклар киради?
4. Стандарт эркин энергиянинг ўзгариши билан мувозанат константаси қандай боғланган?
5. Кимёвий реакция изотермаси ёрдамида қандай масалалар ечиш мумкин?

11 -Мавзу. Термодинамиканинг учинчи қонуни

Режа.

1. Нернстнинг иссиқлик теоремаси.
2. Планк постулати. Абсолют энтропия. Планк постулатидан келиб чиқадиган ҳулосалар.
3. Термодинамиканинг учинчи қонуни. Мутлоқ энтропия.
4. Такрорлаш учун саволлар.

Таянч сўз ва иборалар: Нернстнинг иссиқлик теоремаси. Планк постулати. Абсолют энтропия. Планк постулатидан келиб чиқадиган ҳулосалар Термодинамика, компонент, система, Термодинамиканинг учинчи қонуни. Мутлоқ энтропия. иссиқлик сизими.

1.1. Маъруза машғулотининг уқитиш технологияси

Вақти - 2 соат	Талабалар сони: 61 нафар
Ўқув машғулотининг шакли:	Визуал маъруза, икки томонлама таҳлил.
Маъруза машғулотининг режаси:	Нернстнинг иссиқлик теоремаси. Планк постулати. Абсолют энтропия. Планк постулатидан келиб чиқадиган ҳулосалар. Термодинамиканинг учинчи қонуни. Мутлоқ энтропия.
Ўқув машғулотининг мақсади	Термодинамика, компонент, система, Термодинамиканинг учинчи қонуни. Мутлоқ энтропия. иссиқлик сизими ҳақида маълумот бериш
Педагогик вазифалар: Ички энергия деб нимага айтилади? Иссиқлик ва иш деганда нимани тушунасиз? Мутлоқ энтропия ҳақида нима биласиз? Термодинамика учинчи қонуни ҳақида маълумот беринг.	Ўқув фаолиятининг натижалари: Талаба: Ички энергия тўғрисида эга бўлган билим ва кўникмаларни бойитади Иссиқлик ва иш тўғрисида маълумотга эга бўлади Мутлоқ энтропия ҳақида маълумотга эга бўладилар. Термодинамика учинчи қонуни ҳақида билиб олади

Ўқитиш услуби ва техникаси:	Маъруза, ҳикоя, ахборот
Ўқитиш шакли:	Гуруҳий, коллектив
Ўқитиш воситалари:	Маъруза матни, проектор, ЎТВ/КТ график органазаер
Ўқитиш шарт-шароити:	Жиҳозланган аудитория

Маъруза машғулотининг технологик харитаси

Босқичлар вақти	Фаолият мазмуни	
	Ўқитувчи	талаба
1-босқич. Кириш (10 мин.)	1.1. Маъруза мавзуси ва режаси эълон қилинади.	1.1. Эшитадилар, ёзадилар, жавоб берадилар.
2-босқич. Асосий (60 мин.)	Термодинамика, компонент, система, Термодинамиканинг учинчи қонуни. Мутлоқ энтропия. иссиқлик сифими тўғрисида маълумот берилади.	2.1. Муаммоли саволларга эътибор берадилар. 2.2. Эшитадилар, ёзадилар.
3-босқич. Яқиний (10 мин.)	3.1. Мавзуга хулоса чиқаради. Асосий масала устида тўхталади. Фаол талабаларни баҳолайди. 3.2. Мустақил иш учун топшириқлар беради: муаммоли саволларга тайёргарлик кўриш.	3.1. Эшитадилар, саволларини беради ёзиб оладилар. 3.2. Топшириқларни ёзиб оладилар.

1. Термодинамиканинг учинчи қонуни.

1902 йил Ричардс айрим кимёвий реакцияларда ҳарорат пасайиши билан ΔS нинг киймати нолга яқинлашиб боришини кузатди. Кейинчалик Нернст (1906 й) турли ҳароратларда моддаларнинг энтропиясини аниқлаб шундай хулосага келдики, абсолют нолга яқин ҳароратда кўпгина жараёнларнинг энтропияси эътиборга олинмас даражада кичик бўлади. Кейинчалик Планк (1912), Льюис ва Рендал (1923) ўзларининг постулатларини илгари сурдилар. Яъни, абсолют ноль ҳароратда кристалл панжарасида ҳеч қандай нуқсони бўлмаган тоза кристалл моддаларнинг энтропияси ҳам нолга тенг бўлади:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, V, \dots) = 0$$

Планкнинг бу постулати шундай муҳим аҳамиятга эгаки, у термодинамика учинчи қонуни деб ном олади.

Льюис ва Рендалнинг таърифи бўйича: агар абсолют ноль ҳароратда кристалл ҳолатдаги ҳар бир элементнинг энтропияси ҳам нолга тенг бўладиган бўлса, у ҳолда исталган модданинг энтропияси охириги қийматга эга ва у мусбат бўлади. аммо, абсолют ноль ҳароратда модда идеал кристалл ҳолатда бўлгандагина унинг энтропияси нолга тенг бўлади.

Идеал бўлмаган кристаллларнинг энтропияси нолдан катта бўлади.

Масалан, углерод (ИИ) оксид кристалларининг абсолют нолдаги (ҳисоблашларга асосан) энтропияси $4,6 \text{ ж}/(\text{К} \cdot \text{мол})$ га тенг. Абсолют ноль ҳароратда нолга тенг бўлмаган бу ҳолат, эҳтимолки, кристалл панжаранинг тартибсиз тузилганлигига боғлиқдир.

Қаттиқ СО да молекулаларнинг ориентацияси СО, СО, СО, СО, СО кўринишда эмас, балки СО, ОС, СО, СО, ОС кўринишда бўлади. Агар молекулалар ориентацияси манна шундай тасодифий бўлса, бундай кристаллни СО ва ОС молекулаларининг тенг улушларидан ташкил топган аралаш кристалл деб ҳисоблаш мумкин. Аралашиш энтропияси формуласидан фойдаланиб ҳисобласак,

$$\Delta \bar{S}_{\text{арал}} = -R \left(\frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} \right) = 8,314 \cdot 2,303 \cdot 0,301 = 5,77 \text{ ж} / \text{моль} \cdot \text{К}$$

Жисмларнинг ҳарорати пасайган сари уларнинг релаксация даври ошиб боради ва абсолют нолга яқинлашган сари кучаяди. Шунинг учун жисмни мувозанатда совитиш орқали абсолют нолга яқинлашиш мумкин. Аммо унга эришиб бўлмайди. Бунга абсолют нолга эришиб бўлмаслик принципи дейилади.

Шуни қайд этиб ўтиш лозимки, абсолют нолга эришиб бўлмаслик принципи термодинамика учинчи қонунининг ҳулосаси ҳисобланади.

Адиабатик магнитсизлантириш усули билан ҳозирги пайтгача 10^{-6} К ҳарорат олинган. Бу рекорд натижа балким яна янгиланиши мумкин. Аммо ҳеч қачон абсолют нолга эришиб бўлмайди.

Термодинамика учинчи қонунининг муҳим ҳулосаларидан яна бири абсолют нолга яқин ҳароратда иссиқлик сиғимининг ҳароратга боғлиқлигидир.

Маълумки,

$$\left(\frac{dS}{dT}\right)_V = \frac{C_V}{T}; \quad \left(\frac{dS}{dT}\right)_P = \frac{C_P}{T} \quad \text{булади.}$$

Термодинамика учинчи қонунига мувофиқ абсолют ноль ҳароратга яқин ҳароратда система энтропиясининг ўзгармас ҳажм $S(T_1 V = V_0)$ ва ўзгармас босим $S(T_1 p = p_0)$ да ҳароратга боғлиқлиги қуйидагича бўлади:

$$S(T_1 V_0) = \int_0^T \frac{C_V(T_1 V_0)}{T} dT$$

$$S(T_1 p_0) = \int_0^T \frac{C_P(T_1 p_0)}{T} dT$$

$T = 0$ га яқин ҳароратда бир жинсли система иссиқлик сиғимининг ҳароратга боғлиқлигини қуйидаги кўринишда ифодалаш мумкин:

$$C_B(T) = AT^n$$

бунда A – мусбат доимийлик, n – муайян сон. Термодинамика учинчи қонунига мувофиқ n мусбат сон бўлиши ($n > 0$) керак. Чунки барча бир жинсли системалар абсолют нолга яқинлашган сари иссиқлик сиғимлари C_B ва K_n чегарасиз камайиб боради:

$T \rightarrow 0$ да $C_B(T) \rightarrow 0$, $K_n(T) \rightarrow 0$ бўлади.

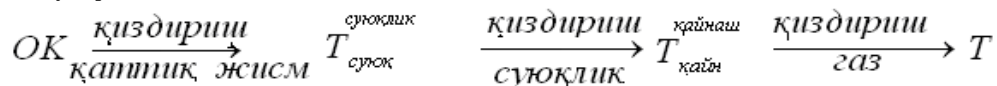
Кристалл жисмлар учун n учга тенг (Дебайнинг кублар қонуни). Қатламли кристаллар (масалан, графит) учун Тарасовнинг кўрсатишича $n = 1$ бўлади.

2. Мутлоқ (абсолют) энтропия.

Термодинамика учинчи қонуни барча тоза моддалар учун абсолют энтропияни исталган ҳароратда аниқлашга имкон беради.

$S_0 = 0$ га нисбатан аниқланган энтропияга абсолют энтропия дейилади.

Масалан, 1 моль модданинг ўзгармас босимдаги ҳарорати абсолют нолдан (модда «идеал кристалл» ҳолатида) T ҳароратгача (модда газ ҳолатида) ошсин. Унда қуйидаги жараёнлар содир бўлади:



Энтропиянинг ўзгариши бу жараёнларда қуйидагича бўлади:

$$\Delta S = S_T - S_0 = \int_{OK}^{T_{\text{суюк}}} \frac{C_p(\text{каттик})}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{суюк}}}{T_{\text{суюк}}} + \int_{\text{суюк}}^{T_K} \frac{C_p(\text{суюк})}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{қайнаш}}}{T_{\text{қайн}}} + \int_{T_K}^T \frac{C_p(\text{газ})}{T} dT$$

Абсолют нолда тоза кристалл модданинг энтропияси ҳам нол бўлгани учун,

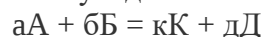
$$S_T = \int_{OK}^{T_{\text{суюк}}} \frac{C_p(\kappa)}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{суюк}}}{T_{\text{суюк}}} + \int_{T_{\text{суюк}}}^{T_{\text{қайн}}} \frac{C_p(\epsilon)}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{қайн}}}{T_{\text{қайн}}} + \int_{T_{\text{қайн}}}^T \frac{C_p(\varepsilon)}{T} dT$$

бунда S_T – тоза модданинг атмосфера босими ва T ҳароратдаги абсолют энтропияси.

Шундай қилиб, модданинг қаттиқ, суюқ ва газ ҳолатдаги иссиқлик сиғимлари ҳамда суюқланиш, қайнаш ва буғланиш энтальпия ўзгаришлари маълум бўлса, исталган тоза модданинг Т ҳароратдаги абсолют энтропиясини ҳисоблаш мумкин.

Абсолют энтропия асосан 298 К ва 101,325 кПа босим (стандарт ҳолат) да келтирилиб ж/(К•мол) да ифодаланади. Шуни қайд этиб ўтиш лозимки, қаттиқ моддалар учун абсолют энтропия ўртача 40 - 60 ж/(К•мол) га тенг. Олмос учун бу қийматнинг 2,4 ж/(К•мол) эканлиги унинг жуда қаттиқ ва тартибли структурага эга бўлганидан далолат беради. Суюқликлар ва газлар учун абсолют энтропия 60 – 380 ж/(К•моль) оралиғида бўлади.

Тоза моддаларнинг абсолют энтропиясини ҳисоблаш мумкин экан, табиийки, уларнинг бу қийматларидан фойдаланиб кимёвий реакциялардаги абсолют энтропия ўзгаришини ΔS ҳам ҳисобласа бўлади. Энтропия ҳолат функцияси ҳисобланади ва унинг ўзгариши реакция маҳсулотларининг абсолют энтропияси билан дастлабки моддаларнинг абсолют энтропиялари фарқига тенг бўлади. Масалан, Т ҳароратда борадиган қуйидаги реакция



учун энтропиянинг ўзгариши қуйидагича:

$$\Delta S_T = cS_{T(C)} + dS_{T(D)} - aS_{T(A)} - bS_{T(B)}$$

ёки умумий кўринишда

$$\Delta S_T = \Sigma S_{T(\text{маҳс})} - \Sigma S_{T(\text{реагент})}$$

4- жадвал.

25 °С даги абсолют (мутлоқ) энтропиялар [$\overline{S^0}$ жоул/(к•мол)]

Ноорганик моддалар

O ₂ (г)	205,02	S(мон)	32,55	PCl ₃ (г)	311,66	Ag(к)	42,70
O ₃ (г)	237,65	SO ₂ (г)	248,53	PCl ₅ (г)	352,7	AgCl(к)	96,10
H ₂ (г)	130,58	SO ₃ (г)	256,23	C(олм.)	2,44	Fe(к)	27,15
H ₂ O(г)	188,72	H ₂ S(г)	205,64	C(грф.)	5,69	Fe ₂ O ₃ (к)	89,95
H ₂ O(с)	69,94	N ₂ (г)	191,49	CO(г)	197,90	Fe ₃ O ₄ (к)	146,44
He(г)	126,04	NO(г)	210,61	CO ₂ (г)	213,64	Al(к)	28,32
Cl ₂ (г)	222,94	NO ₂ (г)	240,45	Pb(к)	64,89	Al ₂ O ₃ (к)	50,98
HCl(г)	186,67	NH ₃ (г)	192,50	PbO ₂ (к)	76,56	UF ₆ (г)	379,74
Br (г)	245,34	HNO ₃	155,60	PbSO ₄ (к)	147,27	UF ₆ (к)	227,81
Br (с)	152,29	P(г)	163,09	Hg(г)	174,89	Ca(к)	41,63
HBr(г)	198,47	P(к.ок)	43,35	Hg(с)	77,40	CaO(к)	39,74
HI(г)	206,33	NaCl(к)	72,38	KF(к)	466,56	CaCO ₃ (к)	92,88
S(ромб)	31,88	)	63,59	KCl(к)	82,67	Na(к)	51,04
)		K(к)					

Органик моддалар

CH ₄ (г)	186,19	н-С ₆ H ₁₄ (г)	386,81	Бутен-1(г)	307,44
C ₂ H ₆ (г)	229,50	н-С ₇ H ₁₆ (г)	425,26	C ₂ H ₂ (г)	200,82
C ₃ H ₈ (г)	269,91	н-С ₈ H ₁₈ (г)	463,67	CH ₂ O(г)	218,65
н-С ₄ H ₁₀ (г)	310,03	C ₆ H ₆ (г)	269,20	CH ₃ COH(г)	265,68
изоС ₄ H ₁₀ (г)	294,63	C ₆ H ₆ (с)	172,80	CH ₃ OH(с)	126,77
н-С ₅ H ₁₂ (г)	348,40	C ₂ H ₄ (г)	219,45	C ₂ H ₅ OH(с)	160,66

Сувли эритмадаги ионлар

H ⁺	65,29	I ⁻	109,37	PO ₄ ³⁻	-217,56	Mg ²⁺	-117,99
OH ⁻	-75,84	S ²⁻	22,17	CO ₃ ²⁻	-53,13	Ca ²⁺	-55,23
F ⁻	-74,89	SO ₄ ²⁻	17,15	Zn ²⁺	-106,48	Li ⁺	14,22
Cl ⁻	-10,2	HS ⁻	61,08	Cd ²⁺	-61,08	Na ⁺	125,52
ClO ₄ ⁻	182,00	NO ₃ ⁻	146,44	Cu ²⁺	-98,74	K ⁺	102,5
Br ⁻	80,71	NH ₄ ⁺	112,84	Ag ⁺	73,93		

газ фазадаги атомлар

H	114,61	Br	174,91
F	158,64	I	180,68
Cl	165,08	C	157,98
N	153,19		

Такрорлаш учун саволлар

1. Термодинамиканинг учинчи қонуни ва уни математик ифодасини тушунтиринг.
2. Қайси вақтда энтропия қиймати нолга интилади?
3. Мутлоқ энтропияни қачон ҳисоблаш мумкин? У суюқлик ва газларда нечага тенг бўлади?

12-мавзу. Мувозанат константасини ҳисоблаш усуллари

Режа

1. Мувозанат константасини Темкин ва Шварцман усулида ҳисоблаш.
2. Нернстнинг иссиқлик теоремаси.
3. Планк постулотига асосланиб термодинамик функцияларнинг стандарт қийматлари бўйича мувозанат константасини ҳисоблаш.

Таянч сўз ва иборалар: *Мувозанат константасини Темкин ва Шварцман усулида ҳисоблаш. Нернстнинг иссиқлик теоремаси. Планк постулотига асосланиб термодинамик функцияларнинг стандарт қийматлари бўйича мувозанат константасини ҳисоблаш.*

1.1. Маъруза машғулотининг уқитиш технологияси

Вақти - 2 соат	Талабалар сони: 61 нафар
Ўқув машғулотининг шакли:	Визуал маъруза, икки томонлама таҳлил.
Маъруза машғулотининг режаси:	Мувозанат константасини Темкин ва Шварцман усулида ҳисоблаш. Нернстнинг иссиқлик теоремаси. Планк постулотига асосланиб термодинамик функцияларнинг стандарт қийматлари бўйича мувозанат константасини ҳисоблаш.
Ўқув машғулотининг мақсади	Мувозанат константасини Темкин ва Шварцман усулида ҳисоблаш. Нернстнинг иссиқлик теоремаси. Планк постулотига асосланиб термодинамик функцияларнинг стандарт қийматлари бўйича мувозанат константасини ҳисоблаш ҳақида маълумот бериш
Педагогик вазифалар: Мувозанат константасини Темкин ва Шварцман усулида ҳисоблашни ўрганиш. Нернстнинг иссиқлик теоремаси. Планк постулотига асосланиб термодинамик функцияларнинг стандарт қийматлари бўйича мувозанат константасини ҳисоблаш ҳақида маълумотга эга бўлиш.	Ўқув фаолиятининг натижалари: Талаба: Мувозанат константасини Темкин ва Шварцман усулида ҳисоблашга оим кўникмага эга бўлиш. Нернстнинг иссиқлик теоремаси. Планк постулотига асосланиб термодинамик функцияларнинг стандарт қийматлари бўйича мувозанат константасини ҳисоблаш ҳақида маълумотга эга бўладилар.
Ўқитиш услуби ва техникаси:	Маъруза, ҳикоя, ахборот
Ўқитиш шакли:	Гуруҳий, коллектив
Ўқитиш воситалари:	Маъруза матни, проектор, ЎТВ/КТ график органазаер
Ўқитиш шарт-шароити:	Жиҳозланган аудитория

1. Маъруза машғулотининг технологик харитаси

Босқичлар вақти	Фаолият мазмуни	
	ўқитувчи	талаба
1-босқич. Кириш (10 мин.)	1.1. Маъруза мавзуси ва режаси эълон қилинади.	1.1. Эшитадилар, ёзадилар, жавоб берадилар.
2-босқич. Асосий (60 мин.)	Мувозанат константасини Темкин ва Шварцман усулида ҳисоблаш. Нернстнинг иссиқлик теоремаси. Планк постулотига асосланиб термодинамик функцияларнинг стандарт қийматлари бўйича мувозанат константасини ҳисоблаш тўғрисида маълумот берилади.	2.1. Муаммоли саволларга эътибор берадилар. 2.2. Эшитадилар, ёзадилар.
3-босқич. Яқуний (10 мин.)	3.1. Мавзуга хулоса чиқаради. Асосий масала устида тўхталади. Фаол талабаларни баҳолайди. 3.2. Мустақил иш учун топшириқлар беради: муаммоли саволларга тайёргарлик кўриш.	3.1. Эшитадилар, саволларини беради ёзиб оладилар. 3.2. Топшириқлар-ни ёзиб оладилар.

Нернст гипотезасидан қатор муҳим хулосалар чиқади, уларни тажрибада текшириш мумкин. Масалан, Нернст бўйича, идеал кристалл моддалар учун:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dQ}{dT} \right) = 0, \quad \text{аммо} \quad \frac{dQ}{dT} = -\Delta C \quad (\text{ИИ. 63})$$

яъни конденсацияланган системаларда кимёвий жараёнлар $T=0$ да иссиқлик сиғимининг ўзгаришсиз боради: $\Delta C=0$. Бунинг маъноси шуки, абсолют нолда иссиқлик сиғимлари аддитив катталиқдир ва ушбу шароитларда Нейман ва Коппнинг қондасига (молекуляр иссиқлик сиғими атом иссиқлик сиғимларининг суммасига тенг) риоя қилинади. Нернст фақатгина $\Delta C = 0$ эмас, балки $C_{V\text{ва}} K_{\text{пл}}\text{лар}$ ҳам конденсацияланган системаларда $T=0$ да нолга тенг бўлиши керак, деган фикрни таклиф қилди. Охирги таклиф тажрибада тасдиқланган ва иссиқлик сиғимининг квант назариясига ҳам зид эмас. Бу эса, Нернст гипотезасини квант назарияси ёрдамида асослаш мумкин эканлигини кўрсатади. $\lim_{T \rightarrow 0} C_V = \lim_{T \rightarrow 0} C_P = 0$ деган хулосадан Нернст абсолют ноль температурага етишиш мумкин эмаслигини айтади (унга жуда яқин келиш мумкин).

Нернст гипотезасининг жуда ҳам муҳим хулосаси, юқорида таъкидлаганимиздек, $\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dW}{dT} \right) = 0$ эканлигидир. $\frac{dW}{dT} = \Delta S$ бўлгани учун $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$ бўлади, демак $T=0$ да конденсацияланган системалардаги барча жараёнлар энтропиянинг ўзгаришсиз боради.

Нернстнинг ушбу хулосаси 1912 йил Планк томонидан ривожлантирилди. Планк бўйича фақат ΔC эмас, балки ҳар қандай модданинг конденсацияланган ҳолатдаги энтропияси $T=0$ да нолга тенг. Планк ўзининг постулотини қўйидагича таърифлади: индивидуал кристалл модданинг идеал каттик жисм кўринишидаги энтропияси абсолют нолда нолга тенгдир. Планк постулотларнинг математик кўриниши қўйидагича:

$$T=0 \text{ да } C_0=0; \lim_{T \rightarrow 0} |S| \rightarrow 0 \quad (\text{ИИ. 64})$$

Ушбу постулот моддаларнинг абсолют энтропияларини ҳоҳлаган температурада ҳисоблашга имкон бери.

Нернстнинг иссиқлик теоремасини, яъни термодинамиканинг 3-қонунини Планк постулотининг маҳсули (ёки Планк постулотидан келиб чиқадиган хулоса) деб қараш мумкин. Демак, Планк постулоти Нернст теоремасига қараганда кенгроқ термодинамик умумлаштиришдир. Планкнинг ушбу тахмини (постулоти) тажрибада тасдиқланади ва

статистик нуктаи назардан асосланади. Ҳақиқатдан, абсолют нолда идеал кристаллда панжараларнинг тугунларида заррачаларнинг жойлашиши биттагина тартибда бўлиши мумкин, демак, бундай ҳолатнинг термодинамик эҳтимоллиги 1 га тенг. Шунинг учун, Больцманга биноан, системанинг энтропияси нолга тенг. Планк постулати турли моддаларнинг энтропиясининг абсолют қийматларини ҳисоблашга имконият беради.

$(\frac{\partial S}{\partial T})_p = \frac{C_p}{T}$ тенгламани интеграллаб, энтропиянинг температурага боғлиқлиги учун

$$S = S_0 + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (\text{III. 65})$$

ни оламиз, аммо, Планк бўйича кристалл моддалар учун $C_0=0$, шунинг учун уларнинг абсолют энтропиясининг қиймати

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (\text{III. 66})$$

га тенг бўлади ва бундан юқорида айtilган $\lim_{T \rightarrow 0} C_p \rightarrow 0$ эканлиги келиб чиқади. Агар ушбу шарт бажарилмаса $T=0$ да (III. 66) тенгламада интеграл остидаги ифода чексизга интилади. Планк постулати бўйича эса, $T \rightarrow 0$ да энтропия ҳам нолга интилиши шарт. Демак, $T=0$ да $C_p=0$ бўлар эди, бунинг бўлиши мумкин эмас, демак, ҳеч қандай жараёнлар температурани абсолют нолгача пасайтира олмайди. Бу абсолют нолга эриша олмаслик принципи бўлиб, ушбу принцип қуйидаги билан боғлиқ: барча моддаларнинг иссиқлик сиғимлари абсолют нолга яқинлашганда чексиз кичик бўлиб қолади, шунинг учун маълум сондаги операциялар ёрдамида температурани абсолют нолгача камайтириб бўлмайди. Ҳозирги пайтда 0,00001 К атрофидаги температурага эришилган.

Қаттиқ жисмларнинг иссиқлик сиғимларини температурага боғлиқлик маълумотларидан фойдаланиб (абсолют нолга яқин температурагача) (III. 66) тенгламадан энтропиянинг қийматини топиш мумкин. Кристалл жисмларнинг абсолют энтропияси қийматларини била туриб, бошқа агрегат ҳолатларда бўлган моддаларнинг энтропиясини ҳисоблаш қийин эмас. Масалан, буғнинг T температурадаги энтропияси қуйидаги сумма кўринишида ифодаланиши мумкин:

$$S_{\text{буғ}} = \int_0^{T_{\text{суюқланиш}}} \frac{C_p}{T} dT + \frac{Q}{T_{\text{суюқланиш}}} + \int_{T_{\text{суюқланиш}}}^{T_{\text{қайнаш}}} \frac{C_{p_{\text{суюқланиш}}}}{T} dT + \frac{\lambda}{T_{\text{қайнаш}}} + \int_{T_{\text{қайнаш}}}^T \frac{C_{p_{\text{буғ}}}}{T} dT \quad (\text{III. 67})$$

Биринчи қўшилувчи қаттиқ жисмнинг суюқланиш температурасидаги $T_{\text{суюқланиш}}$ энтропиясининг қийматини беради, иккинчиси –суюқланишдаги энтропиянинг ортишини (Q –яширин суюқланиш иссиқлиги –ҳозир ушбу атама эскиган), учинчиси –суюқликни $T_{\text{суюқланиш}}$ дан $T_{\text{қайнаш}}$ гача қиздирилганда энтропиянинг ортишини ($C_{p_{\text{суюқлик}}}$ –суюқликнинг иссиқлик сиғими), тўртинчиси –суюқликнинг буғга айланишидаги энтропиянинг ортиши (λ –яширин буғланиш иссиқлиги), бешинчиси –буғни $T_{\text{қайнаш}}$ дан берилган T гача қиздирилгандаги энтропиясининг ортиши ($C_{p_{\text{буғ}}}$ –буғнинг иссиқлик сиғими). Фазавий ўтишдаги энтропиянинг ортишини (суюқланиш ва қайнаш) термодинамикани 2-қонунининг тенгламасидан ҳисобланади, чунки фазавий ўтиш температураларида жараён термодинамик қайтар ўтади.

Ҳозирги вақтда (III. 52) тенгламадан турли моддалар энтропияларининг абсолют қийматлари кал/(г-моль. град) ларда (энтропия бирликларида) ҳисобланган.

Нернстнинг гипотезасидан $T=0$ да

$$(\frac{\partial F}{\partial T})_v = (\frac{\partial G}{\partial T})_p = (\frac{\partial U}{\partial T})_v = (\frac{\partial H}{\partial T})_p = 0 \quad (\text{III. 68})$$

эканлиги келиб чиқади.

Бошқа катталикларнинг (масалан, кенгайишнинг) температура коэффициентлари ҳам нол қийматларни қабул қилади. Нернст гипотезасининг барча

хулосалари тажрибада тасдиқланганлиги сабабли, уни Нернстнинг иссиқлик қонуни дейишади. Ушбу қонун кимёвий реакцияларнинг мувозанат константаларини ҳисоблашда алоҳида аҳамиятга эгадир.

Мувозанат константаларини ҳисоблаш усуллари

Вант-Гоффнинг кимёвий реакциянинг изобарик тенгламаси $\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}$

ўзгармас умумий босимда мувозанат константасининг температурага боғлиқлигини кўрсатади. Ушбу тенглама $K_p = e^{-\Delta G / RT}$ (ёки $\Delta G = -RT \ln K_p$) тенгламадан келиб чиққан бўлишига қарамасдан кимёвий термодинамиканинг асосий тенгламалари қаторига киритилган.

Мувозанат константасининг температурага боғлиқлиги кўп ҳолларда жуда кучли ифодаланади. Бундай далиллар кимёвий таъсирлашувлар таъсирлашаётган моддаларнинг табиатигагина боғлиқ, деган аввалги тушунчаларни тубдан ўзгартириб юборди, бу эса кимёвий термодинамика ютуқларининг яққол ифодаси бўлди. Термодинамиканинг тенгламалари моддаларнинг маълум реакцияларга киришиш қобилияти уларнинг табиатидан ташқари жараёнларни олиб бориш шароитларига (температура ва босим) боғлиқлигини миқдорий жиҳатдан ифодалайди. Агар реакцияни олиб бориш шароитлари кўрсатилмаган бўлса, модданинг кимёвий ҳоссалари билан боғлиқ бўлган кимёвий реакцияга кириш қобилияти ҳақидаги тушунчалар ҳеч қандай маънога эга бўлмасдан қолди. Кимё учун жуда ҳам муҳим бўлган бундай ҳулоса термодинамикани назарий кимёнинг зарурий таркибий қисмига айлантирди.

Термодинамик маълумотлар асосида мувозанат константасини бир неча усулларда ҳисоблаш мумкин. Агар T температура ва ΔG° катталиги маълум бўлса, ҳисоблаш учун $\Delta G^\circ_T = -RT \ln K_p$ тенгламанинг ўзи кифоядир. Аммо бундай маълумотлар айрим температуралар учун бўлмаслиги мумкин. Бундай ҳолларда Вант-Гоффнинг изобарик тенгламасини интеграллаш йўлидан борилади. K_p катталигининг бирор температурадаги қиймати маълум бўлиб, унинг бошқа бир температурадаги қийматини аниқлаш керак бўлган ҳолларда Вант-Гофф тенгламасини интеграллаш зарур бўлади. Бундай ҳисоблар учун бирор температурада реакциянинг иссиқлик эффектини, реагентларнинг иссиқлик сиғимларини ва уларнинг температурага боғлиқлигини билиш керак. Бундай ҳисоб-китоблар жуда ҳам узун ва кўп вақтни талаб қилади. Улар Темкин М.И. ва Шварцман Л.А. лар томонидан таклиф қилинган маҳсус ёрдамчи жадвалларни қўллаш туфайли анча соддалаштирилиши мумкин. Бу жадваллар ΔH°_{298} ва ΔC°_{298} катталиклар ва иссиқлик сиғимларининг температурага боғлиқлиги маълум бўлса реакция эркин энергиясининг ўзгаришини ҳисоблаш имкониятини беради. Вант-Гофф тенгламасини интеграллаш амалий нуктаи-назардан қулайдир. Аввал бу усулдан жуда кенг фойдаланилган. Аммо охириги вақтда мувозанат константаларининг аниқ ҳисобларини бошқа йўл билан олиб боришни авзалроқ кўришади.

Реагентларнинг иссиқлик сиғимларини ифодаладиган мураккаб полиномлар ўрнига термодинамик функцияларнинг стандарт жадвалларидан кенг фойдаланилади. Бу ҳолларда мувозанат константаларини ҳисоблашда бошланғич $\Delta G^\circ_T = -RT \ln K_p$ тенгламанинг ўзи кифоядир. Ҳисобларни ўтказиш учун зарур бўлган Гиббснинг стандарт энергияси $G^\circ_T = H^\circ_T - TS^\circ_T$ стандарт H°_T ёки C°_T ларга нисбатан температурага кучлироқ боғлиқ. Бу эса оралик температуралар учун ҳисобларни ўтказишда ноқулайликлар келтириб чиқаради. Шу сабабли ҳозирги вақтда маълумотномалардаги жадвалларда Гиббс энергияси ўрнига келтирилган Гиббс энергияси

$$\Phi = -\frac{G^\circ_T - H^\circ_0}{T} \quad (\text{ИИ. 69})$$

ёки

$$\Phi = -\frac{G_T^0 - H_{298}^0}{T} \quad (\text{ИИ. 70})$$

нинг (температураларнинг 0 дан 298 К гача оралиғидаги тажрибавий маълумотлар бўлмаганда) қийматлари берилади.

Мувозанат константасини Темкин ва Шварцман усулида ҳисоблаш

Кимёвий реакцияларнинг мувозанат константасини тақрибий ҳисоблаш учун Темкин ва Шварцман усулидан фойдаланса бўлади. Бу усулда энтропия S_{298}^0 ва энтальпия ΔH_{298}^0 ларнинг стандарт қийматларидан фойдаланиб, стандарт шароитдаги изобарик потенциалнинг юқори температуралардаги ўзгариши қуйидаги тенгламадан топилади:

$$\Delta G^0 = \Delta X_{298}^0 - T \Delta C_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT + \int_{298}^T \Delta C_p dT = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (\text{ИИ. 71})$$

Бу тенгламанинг охири аъзосини иссиқлик сифимининг температурага қараб ўзгаришини $\Delta C_p = f(T)$ кўрсатувчи тенгламадан фойдаланиб аниқлаймиз:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \frac{\Delta c'}{T^2} \quad (\text{ИИ. 72})$$

Бу тенгламани (1) тенгламага қўйиб, интеграллаганимиздан сўнг қуйидаги тенгламани келтириб чиқарамиз:

$$\Delta G^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 - (M_0 \Delta a + M_1 \Delta b + M_2 \Delta c + M_{-2} \Delta c') T \quad (\text{ИИ. 73})$$

M_0, M_1, M_2, M_{-2} ларнинг қийматларини Тёмкин ва Шварцманлар аниқлашган ва бу қийматлар маълумотномада берилган. (ИИ. 73) тенгламада:

$$M_0 = \ln \frac{T}{298,2} - 1 + \frac{298,2}{T}; \quad (\text{ИИ. 74})$$

$$M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298,2^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298,2^n}{n} \quad (\text{ИИ. 75})$$

бу ерда $n=1,2$ ва-2 гатенг.

Кимёвий реакциянинг мувозанат константасини $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p$ тенгламадан топамиз.

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_T^0}{RT} \quad \text{ёки} \quad \lg K_p = -\frac{G_T^0}{T} * \frac{1}{2,303 * R} = -\frac{\Delta G_T^0}{4,575 T} = \frac{1}{4,575} * \left[\frac{\Delta H_{298}^0}{T} - \Delta S_{298}^0 - (\Delta a_0 M_0 + \Delta b_1 M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2}) \right] \quad (\text{ИИ. 76})$$

Мувозанат константасини Нернстнинг иссиқлик теоремаси ва Планк постулотига асосланиб термодинамик функцияларнинг стандарт қийматларидан фойдаланиб ҳисоблаш

Мувозанат константасини ҳисоблаш учун энтропиянинг абсолют қийматлари S^0 ни Планк постулотидан аниқлаб, ΔS^0 топилади ва реакциянинг иссиқлик эффекти ΔH^0 Гесс қонунидан аниқланади:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad \text{ёки} \quad \lg K_p = \frac{Q_p^0}{4,575 T} + \frac{\Delta S^0}{4,575} \quad (\text{ИИ. 77})$$

Ҳозирги вақтда кимёвий мувозанатни ҳисоблашда термодинамик функцияларнинг стандарт жадвалларидан кенг фойдаланилади ($T=298,18$ К, $p=1$ атм; модданинг барқарор агрегат ҳолати). Мувозанат константасини Гиббс энергиясининг функцияси ($G_T^0 - H_0^0$)/ T фойдаланиб ҳисобланади:

$$\lg K_p = -\frac{1}{4,575} \left[\left(\frac{G_T^0 - H_0^0}{T} \right) + \frac{\Delta H_0^0}{T} \right] \quad (\text{ИИ. 78})$$

(ИИ. 78) тенглама (ИИ. 77) дан келиб чиқади:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \left(\frac{-G^0 - H^0}{RT} \right) = -\frac{1}{R} \left[\left(\frac{G^0 - H^0}{T} + \frac{\Delta H^0}{T} \right) \right] \quad (\text{ИИ. 79})$$

$$\lg K_p = -\frac{1}{2,303 \cdot 1,98} \left[\left(\frac{G^0 - H^0}{T} \right) + \frac{\Delta H^0}{T} \right] = -\frac{1}{4,575} \left[\left(\frac{G^0 - H^0}{T} \right) + \frac{\Delta H^0}{T} \right] \quad (\text{ИИ. 80})$$

Маълумотномаларда $(G^0 - H^0)/T$ нинг қийматлари спектроскопик усулларда аниқланиб, жадвалларда берилган.

Ушбу жадвалларда моддаларнинг стандарт ҳолатдаги (298,16 К, $p=1$ атм) термодинамик характеристикалари юқори аниқликда келтирилган (жадвал (Илова)). Модданинг агрегат ҳолати ва унинг полиморф модификацияси кўрсатилган ташқи шароитларда барқарор бўлиши керак (масалан, сув-суёқ, йод-кристалл, олтингурурт-ромбик). Эритилган моддалар учун стандарт ҳолат учун концентрация $C=1$ моль/л бўлган ҳолат қабул қилинади. Стандарт ҳолатда газлар ва эритмалар идеал деб ҳисобланади.

Одатда стандарт жадвалларда стандарт ҳолатдаги оддий моддалардан 1 г-моль ушбу модданинг ҳосил бўлишидаги энтальпиянинг ортиши ΔH^0 ккал/моль ларда берилади. Масалан, жадвалда CO_2 (г) учун келтирилган $\Delta H^0 = -94,05$ киймат 1 г-моль газсимон CO_2 нинг энтальпияси бошланғич моддалар (1 г-моль углерод ва 1 г-моль кислород) энтальпияларининг суммасидан 94,05 ккал га кам эканлигини кўрсатади. Стандарт ҳолатдаги оддий моддалар учун ΔH^0 нолга тенг эканлиги ўз-ўзидан кўриниб турипти (аммо стандарт бўлмаган ҳолатда $\Delta H^0 \neq 0$). Температура 25°C ва $p = \text{конст}$ бўлганда модданинг элементлардан ҳосил бўлиш иссиқлик эффекти энтальпия билан $\Delta H = -K_p$ муносабат орқали боғланган. ΔH^0 катталиклар термохимий маълумотлардан ҳисобланади.

Стандарт жадвалларда стандарт ҳолатдаги элементларда 1 г-моль ушбу модданинг ҳосил бўлишида изобар термодинамик потенциалнинг ортиши ΔG^0 ҳам ккал/моль ларда келтирилади. Элементлар учун стандарт ҳолатда $\Delta G^0 = 0$. ΔG^0 нинг қийматлари турли усулларда ҳисобланади: статистик усулда, энтропиялар ва энтальпияларнинг ўзгаришидан, мувозанат константалари бўйича тажрибавий маълумотлардан ва реакцияни термодинамик қайтар ўтказиш мумкин бўлса (масалан, гальваник элементларда) тажриба асосида. Жадвалларнинг бошқа вариантида бевосита ўлчаниши мумкин бўлган $H_T^0 - H_0^0$ ва $G_T^0 - G_0^0$ ларнинг қийматлари келтирилади (бу ерда H_0^0 ва G_0^0 лар $T=0$ даги модданинг энтальпияси ва изобар потенциали).

Стандарт жадвалларда стандарт ҳолатдаги моддалар энтропиясининг абсолют қийматлари S^0 ҳам келтирилади. Энтропияни кал/(г-моль-град) ларда энтропия бирликларида (э.б.) ифодаланади.

Барча моддалар учун S^0 катталиги мусбатдир, ΔS^0 эса мусбат ва манфий бўлиши мумкин. S^0 нинг қийматлари спектрал маълумотлардан статистик ёки Планк постулати асосида ҳисобланади. Термодинамик функцияларнинг стандарт жадвалларидан фойдаланиб қатор ҳисобларни катта аниқликда бажариш мумкин. Термодинамик катталикларнинг стандарт жадвалларидан фойдаланиб ҳоҳлаган реакциянинг иссиқлик эффекти $\Delta H^0 = -K_p$ ёки изобар потенциалнинг ўзгариши ΔG^0 ни аниқлаш мумкин. Ушбу катталиклардан $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$ тенглама бўйича мувозанат константаларини ҳисоблашда фойдаланилади. ΔG^0 нинг қийматлари турли жараёнларнинг бориш ёки бора олмаслиги ҳақида сифат жихатдан ҳулосалар қилишга имконият беради. Агар ΔG^0 манфий қийматлар қабул қилса $\ln K_p > 1$ ва реакция катта унум билан боради (мувозанат чапдан ўнгга силжиган). Аксинча, ΔG^0 нинг мусбат қийматлари мувозанатнинг ўнгдан чапга кучли силжиганини кўрсатади ($\ln K_p < 1$) ва реакция бормади.

Реакция боришининг термодинамик имконияти (ΔG^0 нинг манфий қийматлари) реакция амалда албатта бориши шартлигини исботламайди. Ҳақиқатдан ҳам, шу онда ΔG^0 нинг манфий қиймати каттароқ бўлган қандайдир бошқа жараён бориши мумкин. Реакция кинетик қийинчиликлар туфайли (жараённинг фаолланиш энергияси катта) ҳам амалга ошмаслиги мумкин. $\Delta G^0 \approx 0$ бўлганда реакция қайтар ва ташқи шароитларнинг ўзгариши K_p га катта таъсир қилади. ΔG^0 нинг қийматларини кимёвий бирикмалар барқарорлигини сифат жихатдан баҳолашда ҳам қўллаш мумкин. Бирикма ҳосил бўлишида изобар потенциал ΔG^0

қанчалик кескинроқ камайса, ушбу бирикма шунчалик мустахкамдир. ΔG° нинг катта мусбат киймати, аксинча, ушбу модданинг осон парчаланишидан гувоҳлик қилади.

Стандарт жадваллардан K_p ва K_r нинг қийматларини фақат стандарт шароитлар учун ҳисоблаш мумкин. Бошқа температуралар ва босимлардаги K_p ва K_r нинг қийматларини аниқлаш учун юқорида кўриб чиқилган термодинамик тенгламалардан фойдаланилади. Охирги вақтда стандарт жадваллар тузиш учун термодинамик функцияларни ҳисоблашда статистик усуллардан тобора кенгроқ фойдаланилмоқда, чунки ушбу усуллар бевосита тажрибавий ўлчашларга нисбатан аниқроқ натижалар олиш имкониятини бермоқда.

13-Мавзу. Фазавий мувозанат. Фазалар қондаси

Режа.

1. Фаза, компонент, компонентлар сони, эркинлик даражаси тушунчалари.
2. Гиббснинг фазалар қондаси.
3. Системанинг вариантлиги. Системаларнинг синфланиши.
4. Клапейрон-Клаузиус тенгламаси.
5. Клапейрон-Клаузиус тенгламасини интеграллаш.
6. Такрорлаш учун саволлар.

Таянч сўз ва иборалар: Фаза, компонент, компонентлар сони, эркинлик даражаси тушунчалари. Фазовий мувозанатнинг асосий тушунчалари. Гиббснинг фазалар қондаси. Клапейрон-Клаузиус тенгламаси. Клапейрон-Клаузиус тенгламасини интеграллаш

1.1. Маъруза машғулотининг уқитиш технологияси

Вақти - 2 соат	Талабалар сони: 52 нафар
Ўқув машғулотининг шакли:	Визуал маъруза, икки томонлама таҳлил.
Маъруза машғулотининг режаси:	Фаза, компонент, компонентлар сони, эркинлик даражаси тушунчалари. Фазовий мувозанатнинг асосий тушунчалари. Гиббснинг фазалар қондаси. Клапейрон-Клаузиус тенгламаси. Клапейрон-Клаузиус тенгламасини интеграллаш.
Ўқув машғулотининг мақсади Фаза, компонент, компонентлар сони, эркинлик даражаси тушунчалари. Фазовий мувозанатнинг асосий тушунчалари. Гиббснинг фазалар қондаси. Клапейрон-Клаузиус тенгламаси. Клапейрон-Клаузиус тенгламасини интеграллаш ҳақида маълумот бериш	
Педагогик вазифалар: Фаза, компонент, компонентлар сони, эркинлик даражаси тушунчаларини бериш. Фазовий мувозанатнинг асосий тушунчалари ҳақида маълумот бериш. Гиббснинг фазалар қондаси. Клапейрон-Клаузиус тенгламаси. Клапейрон-Клаузиус тенгламасини интеграллашни ўргатиш.	Ўқув фаолиятининг натижалари: Талаба: Фаза, компонент, компонентлар сони, эркинлик даражаси тушунчаларини билади. Фазовий мувозанатнинг асосий тушунчалар олади. Гиббснинг фазалар қондаси ва Клапейрон-Клаузиус тенгламасини урганади. Клапейрон-Клаузиус тенгламасини интеграллашни билиб олади.
Ўқитиш услуби ва техникаси:	Маъруза, ҳикоя, ахборот
Ўқитиш шакли:	Гуруҳий, коллектив
Ўқитиш воситалари:	Маъруза матни, проектор, ЎТВ/КТ график органазаер
Ўқитиш шарт-шароити:	Жиҳозланган аудитория

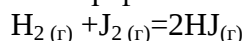
Маъруза машғулотининг технологик харитаси

Босқичлар вақти	Фаолият мазмуни	
	ўқитувчи	талаба
1-босқич. Кириш (10 мин.)	1.1. Маъруза мавзуси ва режаси эълон қилинади.	1.1. Эшитадилар, ёзадилар, жавоб берадилар.
2-босқич. Асосий (60 мин.)	Фаза, компонент, компонентлар сони, эркинлик даражаси тушунчалари. Фазовий мувозанатнинг асосий тушунчалари. Гиббснинг фазалар қоидаси. Клапейрон-Клаузиус тенгламаси. Клапейрон-Клаузиус тенгламасини интеграллаш тўғрисида маълумот берилади.	2.1. Муаммоли саволларга эътибор берадилар. 2.2. Эшитадилар, ёзадилар.
3-босқич. Якуний (10 мин.)	3.1. Мавзуга хулоса чиқаради. Асосий масала устида тўхталади. Фаол талабаларни баҳолайди. 3.2. Мустақил иш учун топшириқлар беради: муаммоли саволларга тайёргарлик кўриш.	3.1. Эшитадилар, саволларини беради ёзиб оладилар. 3.2. Топшириқлар-ни ёзиб оладилар.

Таркиби, кимёвий ва физикавий ҳоссалари бир хил бўлган ва бошқа қисмлардан сирт билан чегараланган системанинг гомоген қисми фаза дейилади. Бир неча фазалардан иборат система гетероген дейилади. Суюқ ва қаттиқ фазалар конденсирланган фазалар деб аталади. Бир неча фазалардан иборат системадаги мувозанат гетероген ёки фазавий мувозанат дейилади.

Системадан ажратиб олиниши мумкин бўлган ва ундан ташқарида мавжуд бўла оладиган модда системанинг компоненти ёки ташкил қилувчи моддаси дейилади. Масалан, натрий хлориднинг сувдаги эритмасида H_2O ва $NaCl$ системани ташкил қилувчи моддалари бўлиб, Na^+ ва Cl^- ионларининг ҳар бири бир-биридан ажралган ҳолда узоқ вақт мавжуд бўла олмани сабабли компонент бўла олмайди.

Системадаги ҳар қайси фазанинг кимёвий таркибини ифодалаш учун етарли бўлган модда хилларининг энг кичик сони системанинг компонентлари сони дейилади. Агар фазалар мувозанатда турган вақтда кимёвий реакция содир бўлмаса, системанинг компонентлари сони шу системанинг таркибий қисмлари сонига тенг бўлади. Масалан, ўзаро кимёвий таъсирлашув бўлмаётган водород, гелий ва аргонлардан ташкил топган газсимон аралашмада системани ташкил қилувчи моддаларнинг сони мустақил компонентлар сонига, яъни учга тенг. Кимёвий реакция браётган системаларда компонентлар сони системанинг таркибий қисмлари сонига барабар бўлмайди. Мувозанат ҳолатидаги кимёвий системанинг компонентлари сонини топиш учун системадаги таркибий қисмлар сонидан айни шароитда шу системада бораётган кимёвий реакциялар сонини айтириб ташлаш керак. Масалан, H_2 ва J_2 лардан иборат газларнинг гомоген бир фазали системасида қуйидаги

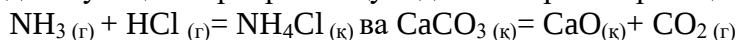


реакция кетиши мумкин. Учта модданинг концентрациялари орасида K_p мувозанат константаси билан белгиланувчи муносабат қарор топади.

$$K_p = \frac{[J]^2}{[H_2][J_2]}$$

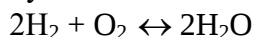
Шунинг учун системани ташкил қилувчи моддалардан иккитасининг концентрациясини билган ҳолда, учинчи модданинг концентрациясини аниқлаш мумкин. Демак, мустақил компонентларнинг сони иккига тенг: $3-1=2$, бу ерда 3-ташкил қилувчи моддаларнинг сони, 1-концентрацияларни ўзаро боғлаб турувчи тенгламалар сони. Агар мувозанат ҳолатидаги H_2 ва J_2 ларнинг концентрациялари бир хил бўлса, газ фазасидаги иккита ташкил қилувчи

моддаларнинг концентрацияларини ўзаро боғловчи яна бир шарт қўшилади ва мустақил компонентларнинг сони биттагача камаяди. Ҳақиқатдан, система фақат Н₂ дан ҳосил бўлган бўлса ва унинг бошланғич концентрацияси маълум бўлса, унда мувозанат қарор топганда Н₂ ва J₂ ларнинг концентрациялари доимо тенг бўлади. Уччала ташкил қилувчи моддаларнинг мувозанат концентрациялари эса юқорида кўрсатилган тенгламалар ёрдамида ҳисобланиши мумкин. Худди шундай мулоҳазалар юритиб қуйидаги гетероген реакциялар учун



гетероген мувозанат константасини билган ҳолда уччала ташкил қилувчи моддаларнинг концентрацияларини ўзаро боғлаш мумкин, бунда мустақил компонентлар сони иккига тенглашади. Агар NH₃(г) ва HCl(г) ларнинг концентрациялари ўзаро тенг бўлса, мустақил компонентларнинг сони биттагача камаяди. Иккинчи гетероген системада эса мустақил компонентларнинг сони иккитадан кам бўлиши мумкин эмас, чунки CaO(к) ва CO₂(г) лар турли фазалардадир.

Системанинг шароитларини ўзгартириш билан мувозанат бузилади, бунда янги мувозанат ҳолати қарор топганда компонентлар сони ҳам ўзгариши мумкин. Масалан, паст температурада ва катализатор иштирок этмаганда Н₂O, O₂ ва Н₂ лардан иборат системада ўзаро кимёвий таъсирлар кузатилмади ва система уч компонентлидир. Юқори температураларда эса (500-700 °C) ушбу системада



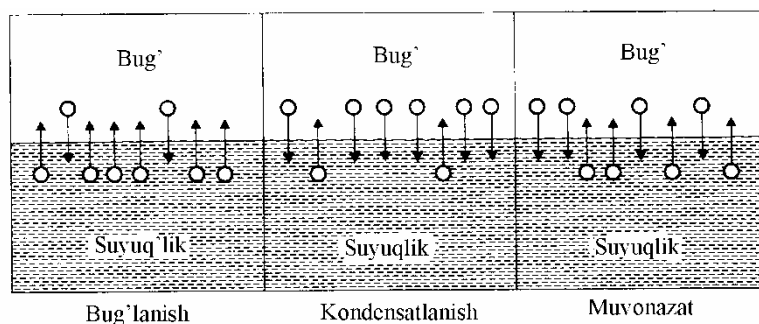
кимёвий реакция кузатилади вазусаббли система янги мувозанат ҳолатида икки компонентли бўлиб қолади.

Босим, температура ва системадаги компонентларнинг концентрацияси системанинг параметрлари дейилади. Системадаги фазаларнинг сонига ва хилига ҳалол бермай туриб, маълум чегарада ихтиёрий равишда ўзгартириш мумкин бўлган мустақил параметрлар сони системанинг эркинлик даражалари сони дейилади. Системанинг эркинлик даражалари сони унинг вариантлиги дейилади ва системалар эркинлик даражалари сонига қараб нонвариант ёки инвариант (Ф=0), моновариант (Ф=1), бивариант (Ф=2), учвариант (Ф=3) каби синфларга ажратилади. Системалар фазалар сонига ёки комопнентлар сонига қараб синфланганда ҳам бир, икки ва уч фазали ёки компонентли синфлар назарда тутилади. Бир компонентли системаларда фазалар битта модданинг турли агрегат ҳолатларидан иборат бўлади. Бундай системага сув, муз ва буғ фазалари ўзаро мувозанатда бўлган бир компонентли системани мисол қилишимиз мумкин. Турли модификациядаги кристалларнинг ҳар бири ҳам алоҳида фаза ҳисобланади. Масалан, юқори босимларда сув музнинг олти хил турли модификацияларини ҳосил қилади, олтингургурт ромбик ва моноклиник кўринишларда кристалланади, кўрғошиннинг оқ ва қўнғир рангдаги модификациялари мавжуд, фосфор оқ ва бинафша модификацияларга эга.

Система ҳолатининг ва ундаги фазавий мувозанатларнинг ташқи шароитлардан ёки унинг таркибидан боғланишини ифодаловчи боғланиш ҳолат диаграммаси ёки фазавий диаграмма дейилади. Бир компонентли системаларнинг ҳолат диаграммалари ташқи шароитлардан (температура, босим) боғлиқ равишда ифодаланса, икки ва уч компонентли системалардаги фазавий мувозанатлар температура–таркиб диаграммалари орқали ифодаланади.

1. Фазовий мувозанатнинг асосий тушунчалари.

Термодинамик системага кирувчи моддалар ҳарорат ва босим ўзгариши билан турли агрегат ҳолатларда суюқ, қаттиқ ва газ–бўлиб, бир ёки бир нечта фазани ҳосил қилиши мумкин. Бу агрегат ҳолатдан иккинчи агрегат ҳолатга ўтишида кимёвий таркиб ўзгармади ва унга фазавий ўтишлар дейилади (13- расм).



13- расм. Фазавий ўтишлар.

Бир неча фазалардан иборат системага гетероген система, бу системада қарор топадиган мувозанатга эса гетероген ёки фазавий мувозанат дейилади. Гетероген системадаги фазавий мувозанат муайян шароитлар билан характерланади: системадаги барча фазаларда ҳарорат, босим ва ҳар қайси компонентнинг кимёвий потенциали бир хил бўлади?

$$T^I = T^{II} = \dots = T^{\Phi} \text{ (мувозанатнинг термик шарти)}$$

$$P_i^I = P_i^{II} = \dots = P_i^{\Phi} \text{ (мувозанатнинг механик шарти)}$$

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^{\Phi} \text{ (мувозанатнинг кимёвий шарти)}$$

Фаза (Φ) – бу гетероген системанинг бир қисми бўлиб, бир хил таркиб, физикавий ва кимёвий хоссаларга эга. Фаза системанинг бошқа қисмларидан чегара сирти билан ажратилган бўлиб, системадан механик усулда ажратиб олиниши мумкин.

Масалан, муз-сув системаси икки фазадан, туз-тўйинган эритма-буғ уч фазадан иборат. Шунга кўра системалар бир фазали, икки фазали ва кўп фазали бўлиши мумкин. Система бир ёки бир неча компонентдан ташкил топиши мумкин.

Компонент (К)- деб индивидуал кимёвий моддага айтилиб, у системанинг таркибий қисми ҳисобланади. Компонент системадан ажратиб олиниши мумкин ва у мустақил мавжуд бўла олади.

Термодинамик системанинг барча фазаларини ҳосил қила оладиган индивидуал кимёвий моддаларнинг энг кичик сонига компонентлар сони (К) дейилади. Компонент тушунчасидан қуйидагилар келиб чиқади:

1. Ҳар бир компонент бошқа компонентларга боғлиқ бўлмаган ҳолда мавжуд бўлиши ва ўзгариб туриши мумкин.

2. Компонентлар сонини ҳисоблашда системанинг ҳамма таркибий қисми инобатга олинмайди. Масалан, ош тузининг сувдаги эритмасида турли зарралар – H_2O , $NaCl$, Na^+ , Cl^- , H^+ , OH^- бўлишига қарамай компонентлар сони иккита ($NaCl$, H_2O) бўлади.

3. Агар системани ташкил этувчи моддалар ўзаро реакцияга киришмаса, компонентлар сони (К) моддалар сони (R) га тенг бўлади. Агар системада реакция борса, компонентлар сони кам бўлади.

Компонентлар сонига қараб системалар бир компонентли, икки компонент-ли ва ҳ.к. бўлиши мумкин.

Системанинг ҳолати эркинлик даражаси (вариантли) билан характерланади.

Эркинлик даражаси сони (C) деб – система ҳолатини белгиловчи термодинамик параметрлар сонига айтилади. Бу параметрларни системадаги фазалар сонини ўзгартирмасдан туриб ўзгартiriш мумкин.

Бундай параметрларга ташқи омиллар (ҳарорат ва босим) ва ички омиллар (компонентлар концентрацияси) киради.

Эркинлик даражаси сонига қараб системалар инвариантли ($C=0$), моновариантли ($C=1$), бивариантли ($C=2$) ва ҳ.к. бўлиши мумкин. Масалан, ўзгармас босимда тузнинг тўйинган эритмасининг эркинлик даражаси 1 га тенг. Ҳар қайси танланган ҳароратда тўйинган эритманинг муайян концентрацияси мувофиқ келади.

2. Гиббснинг фазалар қоидаси.

Ташқи параметрлар ўзгартирилганда (p , T) системада мувозанат бузилади: Бунда компонентлар концентрацияси ўзгариши мумкин ёки эски фазалар йўқолиб, ўрнига янгиси пайдо бўлиши мумкин. Бу ўзгариш янги мувозанатга давом этади. Ташқи параметрлар ўзгаришига ва компонентлар сонига боғлиқ равишда системанинг эркинлик даражасини ҳисоблаш учун Гиббснинг (1876) фазалар қоидасидан фойдаланилади:

Ташқи параметрлардан фақат ҳарорат ва босим таъсир этадиган мувозанатдаги системада эркинлик даражаси компонентлар сонидан фазалар сонини айтириб 2 қўшилганга тенг бўлади:

$$K = K - \Phi + 2$$

Бунда K – системанинг эркинлик даражаси,

K – компонентлар сони,

Φ – фазалар сони,

2 – мустақил параметрлар сони

Агар ташқи омиллардан системага фақат биттаси ҳарорат ёки босим таъсир этса, у ҳолда фазалар қоидаси куйидаги кўринишга эга бўлади:

$$K = K - \Phi + 1$$

Бир компонентли гетероген системада фазалар 1 компонентдан иборат бўлади. Фазалар қоидасига кўра $K=1$. Бир вақтда ҳар иккала параметр ўзгартириладиган бўлса, системанинг эркинлик даражаси

$$K = 3 - \Phi$$

Бир компонентли уч фазали система учун

$$K = 1 - 3 + 2 = 0$$

Эркинлик даражасининг қиймати манфий бўлиши мумкин эмас. Демак, бир компонентли системада фазалар сони учтадан ортиқ бўлмайди. Бир компонентли бир фазали система учун эркинлик даражаси сони 2 га тенг. Бу демак, мувозанатни бузмай туриб, икки параметр-ҳарорат ва босимни ўзгартириши мумкин. Мабодо фазалар сони 2 га тенг бўлса ихтиёрий равишда фақат битта (ёки ҳарорат ёки босим) параметрни ўзгартириш мумкин. Агар фазалар сони учтага етса эркинлик даражаси нолга тенг бўлади.

3. Клапейрон-Клаузиус тенгламаси.

Бир компонентли икки фазали системалар катта амалий аҳамиятга эга. Бундай системалар суюклантирилса $Q \leftrightarrow c$, буғлатилса $C \leftrightarrow b$, сублиматлантирилса $Q \leftrightarrow b$ ҳосил бўлади, яъни фазавий ўтиш юзага келади.

Фазавий ўтишлар фазавий ўтиш ҳароратининг босимга ёки тўйинган буғ босимининг ҳароратга боғлиқлиги билан характерланади. Бундай боғлиқликни ифодалаш учун 1834 йилда Клапейрон тенглама таклиф этган бўлса, 1836 йили Клаузиус уни такомиллаштирди.

$X_2O_{(к)} \leftrightarrow X_2O_{(б)}$ системада сувнинг буғга айланиши ва унинг тескарисини қараб чиқайлик. Ҳар қайси фазада ҳарорат ва босимнинг ўзгариши билан Гиббс энергиясининг ўзгариши куйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$dG_{H_2O}^c = -S_{H_2O}^c * dT + V_{H_2O}^c dP$$

$$dG_{H_2O}^{буг} = -S_{H_2O}^{буг} * dT + V_{H_2O}^{буг} dP$$

Бу ерда $V_{H_2O}^c$ ва $V_{H_2O}^{буг}$ - тегишли фазалардаги сувнинг моляр ҳажмлари;

$S_{H_2O}^c$ ва $S_{H_2O}^{буг}$ - тегишли фазалардаги сувнинг моляр энтропиялари.

Мувозанат қарор топганда:

$$G_{H_2O}^c = G_{H_2O}^{буг} \quad \text{бўлади.} \quad \text{У ҳолда} \quad -S_{H_2O}^c * dT + V_{H_2O}^c dP = -S_{H_2O}^{буг} * dT + V_{H_2O}^{буг} dP \quad \text{ёки}$$

$$(-S_{H_2O}^{буг} - S_{H_2O}^c) dT = (V_{H_2O}^{буг} - V_{H_2O}^c) dP \quad \text{бундан} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{S_{H_2O}^{буг} - S_{H_2O}^c}{V_{H_2O}^{буг} - V_{H_2O}^c} = \frac{\Delta S_{\Phi}}{\Delta V_{\Phi}}$$

Фазовий ўтишда 1 моль модданинг энтропияси ўзгаришини ΔS_{tr} билан белгиланиб, фазавий ўтишнинг моляр иссиқлиги ΔH_{tr} билан ифодаланади ва фазавий ҳарорат T_{tr} . tr – индекси инглизча трансформацион сўзининг биринчи ҳарфларидан олинган.

Юқоридаги тенгламага ΔS_{tr} ни қўйсақ Клапейрон тенгламасини оламиз:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr} * \Delta V_{tr}} \quad \text{ёки} \quad \frac{dT}{dp} = \frac{T_{tr} * \Delta V_{tr}}{\Delta H_{tr}}$$

Бу тенглама мувозанатда турган бир компонентли икки фазали системаларнинг барча фазавий ўтишларида қўлланилиши мумкин. dp/dT нисбат буғланиш ва сублиматланиш жараёнлари учун бўлиб, ҳарорат 1 бирликка ўзгарганида тўйинган буғ босимининг ўзгаришини кўрсатади. dT/dp катталиқ эса суюқланиш, кристалланиш ва полиморф айланишларда босим бир бирликка ўзгарганда фазавий айланиш ҳарорати неча градусга ўзгаришини кўрсатади.

Клапейрон тенгламасидан кўпинча турли босимларда фазавий айланиш ҳароратлари топилади. Чунки у муҳим амалий аҳамиятга эга.

Ҳисоблашларни амалга оширишда ΔH_{tr} ва ΔV_{tr} нинг бирликлари ёки моляр (Ж/моль ёки $\text{м}^3/\text{кг}$) бўлиши керак. ΔH_{tr} Ж/моль, T_{tr} -К да ва ΔV - $\text{м}^3/\text{мол}$ да ифодаланади. Тенгламанинг ўнг томони катталиги чап томон катталигига мувофиқ келади:

$$\left[\frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr} * \Delta V_{tr}} \right] = \left[\frac{\text{Ж} * \text{моль}}{\text{моль} * \text{К} * \text{м}^3} \right] = \left[\frac{\text{Ж}}{\text{м}^3 * \text{К}} \right] = \left[\frac{\text{н.м}}{\text{м}^3 \text{К}} \right] = \left[\frac{p}{\text{К}} \right]$$

Клапейрон тенгламасидаги ΔH_{tr} ва $T_{tr} > 0$. У ҳолда dp/dT ишораси суялтириш жараёнларида $\Delta H_{tr} = V_{\kappa} - V_{\kappa}$ ишораси билан белгиланади. Кўпгина моддалар учун $V_{\kappa} > V_{\kappa}$, яъни $\Delta V_{tr} > 0$ ва демак $dp/dT > 0$ бўлади. Бу дегани, босим ошиши билан суюқланиш ҳарорати ҳам ошиб боради. Аммо айрим истиснолар (сув, чўян, висмут) мавжудки, улар учун $V_{\kappa} < V_{\kappa}$, шу сабабли бундай моддалар учун босим ошиши билан суюқланиш ҳарорати пасаяди.

dp/dT ни ҳисоблаш учун моддаларнинг моляр ҳажмларини билиш керак. Улар эса кўпинча номаълум бўлади. Шунинг учун Клаузиус буғланиш, конденсатланиш ва сублиматланиш жараёнлари учун Клапейрон тенгламасига ўзгартириш киритди. Унинг таклифи бўйича буғ идеал газлар қонунига бўйсунди. Суюқ ва қаттиқ моддаларнинг эса моляр ҳажмларини инобатга олмаса ҳам бўлади, чунки уларнинг ҳажми буғнинг моляр ҳажмига нисбатан анча кичик. У ҳолда $V_{tr} \approx V_{\text{буғ}}$. Буғнинг ҳажмини Менделеев-Клапейрон тенгламаси орқали ифодаласак, $V_{\text{буғ}} = RT/p$ ва уни Клапейрон тенгламасига қўйсақ

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} p \quad \text{ёки} \quad \frac{dT}{dp} = \frac{RT^2}{\Delta H p} \quad \text{келиб чиқади.}$$

Бу тенгламани Клапейрон-Клаузиус тенгламаси номи билан юритилади. У мувозанатдаги фазалардан бири буғ бўлган системалардаги фазавий айланишлар жараёнини ифодалайди. ΔX катталиги буғланиш, сублиматланиш ёки конденсатланиш моляр иссиқлигидир. Клапейрон-Клаузиус тенгламасидан кўпинча ΔX қиймати ёки $\Delta X = f(T)$ боғлиқлик топилади. Бунинг учун экспериментал усулда $p = f(T)$ боғлиқлик топилиб, ундан $dp/dT = \text{конст}$ бўлади.

Ҳисоблашларда R нинг катталиги ΔX катталигига мувофиқ келиши керак. $R=8,31$ Ж/(моль•К) ёки $R=2$ кал/(моль•К).

Қўлланма маълумотлари бўлмаган тақдирда $\Delta X_{\text{буғ}}$ нинг қиймати тахминий (10-30% хатолик билан) равишда Трутон қоидадан топиш мумкин:

$$\frac{\Delta H_{\text{буғ}}}{T_{\text{кайн}}} = 88$$

Келтирилган нисбат қутбсиз суюқликлар (углеводородлар, уларнинг ҳосилалари, эфирлар) учун таълуқли бўлиб, молекулалари ассоциланган қутбли суюқликлар (сув, спиртлар, аммиак) учун таълуқли эмас. Шунга ўхшаш нисбат органик моддаларнинг $\Delta H_{\text{суюк}}$ учун аниқланган (тахминий) $\frac{\Delta H_{\text{суюк}}}{T_{\text{суюк}}} = 55$.

Трутон тенгламасининг коэффиценти муайян физик маънога эга:

$$\frac{\Delta H}{T} = \Delta S \quad \text{яъни бу фазавий айланишларда энтропиянинг ўзгаришини билдиради.}$$

Коэффициентнинг бирлиги Ж/(моль•К) бўлиб, энтропиянинг бирлигига мос келади.

Намуна. Нормал қайнаш ҳароратида (307,9 К) $dp/dT = 3,53 \cdot 10^3 \text{ Па/}^\circ\text{К}$ бўлса, диэтилэфирининг буғланиш иссиқлиги ҳисоблансин.

Клапейрон-Клаузиус тенгламасига кўра:

$$\Delta H_{\text{буғ}} = \frac{RT_{\text{буғ}}^2}{3} \frac{dp}{dT} = 3,53 \cdot 10^3 \cdot 8,314 \cdot 307,9^2 \frac{1}{1,013 \cdot 10^5} = 2,74 \cdot 10^4 \text{ Ж / моль}$$

а. Клапейрон-Клаузиус тенгламасини интеграллаш.

Клапейрон-Клаузиус тенгламасини дифференциал кўриниши ташқи босим ўзгарганда фазавий ўтиш ҳарорати қандай ўзгаришини ва аксинча ҳарорат ўзгарганда тўйинган буғ босимининг қандай ўзгаришини сифат жиҳатдан аниқлашга имкон беради. Ҳисоблашлар ўтказиш учун эса тенгламани интеграллаш керак. Ҳароратнинг унча катта бўлмаган интервалида ΔH_{tr} ни ҳароратга боғлиқ эмас деб ҳисоблаш мумкин. У ҳолда:

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{tr}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

Бундан

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{tr} (T_2 - T_1)}{2,3 \cdot RT_2 - T_1}$$

Такрорлаш учун саволлар.

1. Фазавий ўтишлар деганда нимани тушунасиш?
2. Фаза нима?
3. Система компоненти нима?
4. Системанинг эркинлик даражаси сони деб нимага айтилади?
5. Эркинлик даражаси сонига қараб системалар неча хил бўлади?
6. Компонентлар сонига қараб системалар неча хил бўлади?
7. Гиббснинг фазалар қоидасига таъриф беринг.
8. Фазалар қоидасига кўра $K = 1$ $\Phi = \max$. бўлганда C нимага тенг бўлади?
9. Клапейрон-Клаузиус тенгламаси қандай боғлиқликни ифодалайди?
10. Трутон қоидасининг моҳияти нимада?
11. Трутон тенгламаси коэффицентиининг физик маъноси нима?

14-мавзу. Биринчи ва иккинчи тур фазавий ўтишлар

Режа

1. Биринчи ва иккинчи тур фазавий ўтишлар.
2. Эренфест тенгламаси.
3. Полиморф ўтишлар.
4. Моно- ва энантиотроп фазавий ўтишлар. Физик-кимёвий анализ.

Таянч сўз ва иборалар: Биринчи ва иккинчи тур фазавий ўтишлар. Эренфест тенгламаси. Полиморф ўтишлар. Моно- ва энантиотроп фазавий ўтишлар. Физик-кимёвий анализ.

1.1. Маъруза машғулотининг уқитиш технологияси

Вақти - 2 соат	Талабалар сони: 61 нафар
Ўқув машғулотининг шакли:	Визуал маъруза, икки томонлама таҳлил.
Маъруза машғулотининг режаси:	Биринчи ва иккинчи тур фазавий ўтишлар. Эренфест тенгламаси. Полиморф ўтишлар. Моно- ва энантиотроп фазавий ўтишлар. Физик-кимёвий анализ.
Ўқув машғулотининг мақсади	Биринчи ва иккинчи тур фазавий ўтишлар. Эренфест тенгламаси. Полиморф ўтишлар. Моно- ва энантиотроп фазавий ўтишлар. Физик-кимёвий анализ ҳақида маълумот бериш.
Биринчи ва иккинчи тур фазавий ўтишлар ҳақида билим бериш. Эренфест тенгламасини ўргатиш. Полиморф ўтишлар ҳақида билим бериш. Моно- ва энантиотроп фазавий ўтишлар. Физик-кимёвий анализ ҳақида маълумот бериш.	Ўқув фаолиятининг натижалари: Талаба: Биринчи ва иккинчи тур фазавий ўтишлар ҳақида, Эренфест тенгламаси, Полиморф ўтишлар ҳақида билим эгаллайдилар. Моно- ва энантиотроп фазавий ўтишлар. Физик-кимёвий анализ ҳақида маълумотга эга бўладилар.
Ўқитиш услуби ва техникаси:	Маъруза, ҳикоя, ахборот
Ўқитиш шакли:	Гуруҳий, коллектив
Ўқитиш воситалари:	Маъруза матни, проектор, ЎТВ/КТ график органазаер
Ўқитиш шарт-шароити:	Жиҳозланган аудитория

Маъруза машғулотининг технологик харитаси

Босқичлар вақти	Фаолият мазмуни	
	Ўқитувчи	талаба
1-босқич. Кириш (10 мин.)	1.1. Маъруза мавзуси ва режаси эълон қилинади.	1.1. Эшитадилар, ёзадилар, жавоб берадилар.
2-босқич. Асосий (60 мин.)	Биринчи ва иккинчи тур фазавий ўтишлар. Эренфест тенгламаси. Полиморф ўтишлар. Моно- ва энантиотроп фазавий ўтишлар. Физик-кимёвий анализ тўғрисида маълумот берилади.	2.1. Муаммоли саволларга эътибор берадилар. 2.2. Эшитадилар, ёзадилар.
3-босқич. Якуний (10 мин.)	3.1. Мавзуга хулоса чиқаради. Асосий масала устида тўхталади. Фаол талабаларни баҳолайди. 3.2. Мустақил иш учун топшириқлар беради: муаммоли саволларга тайёргарлик кўриш.	3.1. Эшитадилар, саволларини беради ёзиб оладилар. 3.2. Топшириқлар-ни ёзиб оладилар.

Бир компонентли системаларда Гиббс фазалар қондасининг қўлланиши.

Бир компонентли системалар учун Гиббс қондаси қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$K = 1 - \Phi + 2 = 3 - \Phi$$

Агар система эркинлик даражасининг минимал қиймати ($K_{\min}$) нолга тенг бўлса (система инвариант), у ҳолда $\Phi = 3$ га тенг бўлади. Бир компонентли мувозанатдаги системада уч фаза (κ , s , g) биргаликда бўлади. $\Phi = \min$ бўлганда эса система эркинлик

даражаси сони ($C_{\max}$) максимал қийматга эга бўлади. $\Phi_{\min}$ бирдан кичик бўлиши мумкин эмас. Шунинг учун $K_{\max} = 1 - 1 + 2 = 2$

Бунда ҳарорат ва босим эркинлик даражаси ва сони бўлади.

Кўпинча система ҳолатининг ташқи шароитга боғлиқлик графиклари кўриб чиқилади. p нинг T га нисбатан (ёки p нинг, T нинг таркибга нисбатан) боғлиқлигининг график ифодасига фазавий диаграммалар, ҳолат диаграммалари ёки $p - T$ диаграммалар дейилади. Ҳолат диаграммалари ёрдамида фазалар сони, уларнинг мавжуд бўлиш чегаралари, компонентларнинг ўзаро таъсирлашув характери, янги вужудга келадиган бирикмалар ва уларнинг таркиби ҳақида маълумотлар олиш мумкин. Диаграммалар индивидуал моддаларни ажратмасдан туриб таҳлил ўтказишга имкон беради.

2. Диаграммалар тузишнинг умумий принципи.

Кўп компонентли системаларнинг физик-кимёвий таҳлилининг диаграмма услуби Н.С.Курнаков (1912-1914) томонидан таклиф этилган. Ҳолат диаграммалари таҳлили остида иккита умумий принцип ётади:

- узлуксизлик принципи.
- мувофиқлик принципи.

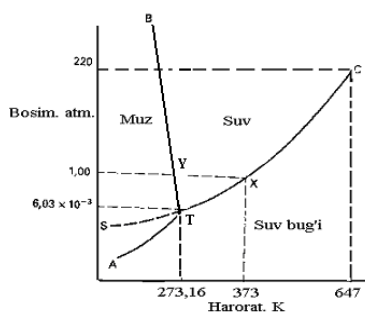
Узлуксизлик принципига асосан, параметрлар узлуксиз равишда ўзгарганида алоҳида фазалар хоссалари ҳам узлуксиз ўзгаради. Системанинг яхлит ҳолдаги хоссаси фазалар сони ва табиати ўзгаргунча ўзгариб боради. Шундан сўнг система хоссаси сакраш билан ўзгаради.

Мувофиқлик принципига асосан ҳолат диаграммасида ҳар қайси фаза учун текисликнинг бир қисми мувофиқ келиши керак. Бу қисмга фазалар майдони дейилади. Фазалар майдони фазанинг муайян ҳолатда (q , s , g) мавжуд бўлиш чегарасини ифодалайди.

Текисликларнинг кесишиш чизиқлари мувозанат ҳолатлари (C $\Gamma_{(буғ)}$, C Q , Q $буғ$) ни характерлайди. Ҳолат диаграммасидаги нукта (фигуратив нукта) системанинг айна ҳолатини характерлайдиган параметрларнинг қийматини кўрсатади.

3. Сувнинг ҳолат диаграммаси.

14- расмда сувнинг ҳолат диаграммаси келтирилган бўлиб, унда учта майдон: муз (q), суюқлик (s) ва буғ (g) мавжуд. Ҳар бир майдон чегарасида фазалар сонини ўзгартирмай туриб ихтиёрий равишда ҳарорат ва босимни ўзгартириш мумкин. Чунки $\Phi = 1$, система эркинлик даражаси $C=1-1+2=2$ АО, ВО, СО эгри чизиқлари икки фаза мувозанатда бўладиган ҳарорат (T) ва босим (p) нинг қийматларини кўрсатади.



14 – расм. Сувнинг ҳолат диаграммасининг тузилиши.

Ҳар бир эгри чизиқ фазавий айланиш ҳароратининг босимга боғлиқлигини кўрсатади. Эгри чизиқларнинг оғишини Клапейрон тенгласининг қуйидаги кўриниши орқали аниқланади.

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{e \leftrightarrow b} = \frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr} (V_b - V_c)}$$

$B_{буғ} > B_c$ бўлганлиги учун $\Delta B > 0$ бўлади. Буғланиш жараёнида системага иссиқлик берилганлиги учун $\Delta H_{tr} > 0$. Бундан келиб чиқадики ҳарорат ошиши билан босим ҳам ошади ва эгри чизиқ ўнг томонга оғади. ОВ чизиғи сувнинг музлаш ҳароратининг ташқи босимга боғлиқлигини кўрсатади. Бу ҳолат учун қуйидаги тенглама қўлланилади:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{k \leftrightarrow c} = \frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr}(V_c - V_k)}$$

Сув учун $V_k > V_c$ шунинг учун $\Delta V < 0$ (кўпгина моддалар учун эса $\Delta V > 0$). Агар $\Delta V < 0$ бўлса $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{k \leftrightarrow c} < 0$ ОВ чизиги чапга оғган бўлади.

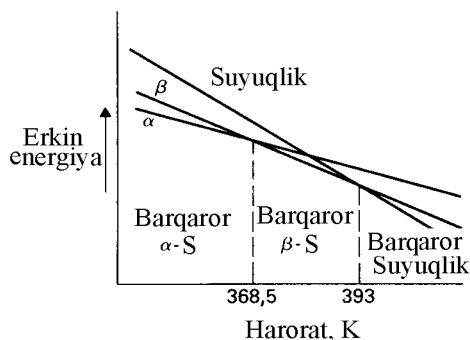
Исталган чизикдаги нуқтада система моновариантли бўлади, яъни битта эркинлик даражасига эга ($C=3-2=1$). Демак ихтиёрий равишда ёки ҳарорат, ёки босим ўзгартирилиши мумкин. Иккинчи параметр биринчисига боғлиқ равишда ўзгаради. Масалан, T_1 ҳароратда $C \leftrightarrow$ буғ мувозанати фақат p_1 босимда мавжуд бўлиши мумкин. Агар T_1 ҳароратда босим ўзгартирилса система икки фазаликдан бир фазаликка ўтади.

Диаграммадаги 0 нуқта системадаги уч фаза мавжуд бўлишига мувофиқ келади. Бу ҳолатда $C=1-3+2=0$ (система инвариантли). Бундай ҳолатда система $t=273,16$ К, $6,03 \cdot 10^{-3}$ атм босимда бўлади. 0 нуқтага учламчи нуқта дейилади.

4. Олтингугуртнинг ҳолат диаграммаси.

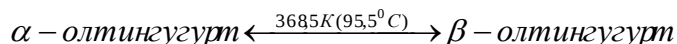
Бизга маълумки, қайси бирикма бир неча хил кристалл шаклда мавжуд бўлса, бу бирикма полиморфизм номоён қилади. Агар бирор бир оддий модда бир неча хил кристалл кўринишда мавжуд бўлса, полиморфизмнинг бундай кўринишига аллотропия дейилади. Масалан, олтингугурт икки хил аллотропик шаклда мавжуд бўлади: орторомбик кристалл тузилишга эга бўлган α - шаклда ва моноклиник кристалл тузилишга эга бўлган β - шаклда α - олтингугуртда S_8 молекулалари β -олтингугуртга нисбатан зичроқ жойлашган.

15- расмда олтингугуртнинг икки аллотропик кўринишидаги ва суюқ ҳолатдаги эркин энергиясининг ҳароратга боғлиқлиги келтирилган. Ҳар қандай модданинг эркин энергияси ҳарорат ошиши билан камаяди. Олтингугуртнинг α –аллотропиясида 368,5 К ҳароратдан паст ҳароратларда эркин энергия энг кам бўлади. Демак α -олтингугурт 368,5 К дан паст ҳароратда барқарор бўлса, 368,5 К (95,5 °С) дан 393 К (120 °С) ҳароратгача β -аллотроп барқарорроқ бўлади. 393 К дан юқори ҳароратда эса олтингугурт суюқ ҳолатда бўлади.



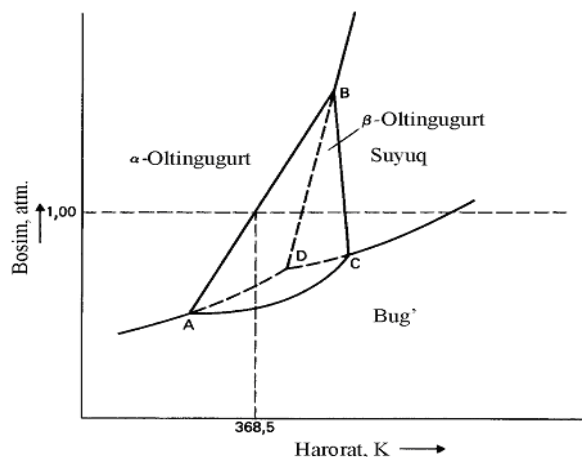
15- расм. Олтингугурт эркин энергиясининг ҳароратга боғлиқлиги.

Қайсидир элемент (оддий модда) икки ёки ундан ортиқ аллотропик шаклда мавжуд бўлса, уларнинг ҳар бири муайян шароитда барқарор бўлади. Бунга энантиотропия дейилади. Икки энантиотроп бир-бири билан мувозанатда турган ҳароратга ўтиш ҳарорати дейилади. 1 атм босимда олтингугуртнинг энантиотроп ўтиш ҳарорати 368,5 К га тенг.



Олтингугуртнинг ҳолат диаграммасидаги (16- расм) АВ эгри чизик ўтиш ҳароратига босимнинг таъсирини кўрсатади. Босим ошган сари ўтиш ҳарорати ҳам ошиб боради.

Олтингугурт учта (А, В ва С) учламчи нуқтага эга. Масалан А нуқтада иккита қаттиқ ва битта газ фаза ўзаро мувозанатда бўлади. Бу икки қаттиқ фазалар олтингугуртнинг энантиотропларидир. Штрихланган эгри чизиклар метастабил шароитга мос келади. масалан, АД эгри чизик α -олтингугуртнинг ўтиш ҳароратидан юқори ҳароратлардаги босимини билдиради.



16- расм. Олтингугуртнинг фазовий ҳолат диаграммаси.

Иккинчи тур фазавий ўтишлар. Эренфест тенгламалари

Фазалараро чегаранинг бўлиши бир фазадан иккинчисига ўтишда барча экстенсив параметрлар қийматларининг сакрашига сабаб бўлади. Оптик хоссаларнинг ўзгариши биринчи навбатда фазалар зичлигининг ўзгариши билан боғлиқдир. Бу, фазалар чегарасини кўришиб турадиган қилади. Бундай биринчи тур фазавий ўтишларда $\Delta G_{ф.ў}=0$; $\Delta C_{ф.ў} \neq 0$; $\Delta V_{ф.ў} \neq 0$; $\Delta X_{ф.ў} \neq 0$.

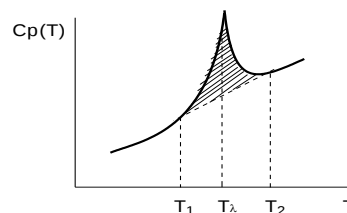
Ўз навбатида фазавий ўтиш иссиқлигининг нолдан фарқ қилиши ($K_{ф.ў}=T\Delta C_{ф.ў}$) ҳар бир конденсирланган фазалар учун $(dp/dT)_{ф.ў}$ ҳосиласининг сакраб ўзгаришига олиб келади. Бу эса суюқликни ўта совитиш имкониятини ва метастабил ҳолатдаги моддаларни олиш имкониятини беради. Бундай ўтишлар биринчи тур фазавий ўтишлардир.

Кўп вақт биринчи тур фазавий ўтишларгина мумкин, деб ҳисобланар эди. Аммо, кейинчалик экстенсив катталикларнинг қийматлари узлуксиз равишда ўзгарувчи иккинчи тур фазавий ўтишлар ҳам аниқланди:

$$\Delta G_{ф.ў}=0; \quad \Delta C_{ф.ў} \neq 0; \quad \Delta V_{ф.ў} \neq 0; \quad \Delta X_{ф.ў} \neq 0 \quad (B.27)$$

Система шунга қарамасдан маълум бир аниқ физикавий ҳолатдан бошқасига ўтади. Системанинг тузилишидаги ва физикавий ҳолатидаги ўзгаришлар шунчалик каттаки, турли фазалар ҳақида сўз юритса бўлади. Иккинчи тур фазавий ўтишларга қуйидагиларни мисол қилиш мумкин: модданинг ўта ўтказувчанлик ҳоссасига эга бўлиб қолиши; ферромагнит хоссаларнинг ўзгариши; суюқ гелийнинг ўта оқувчан ҳолатга ўтиши; қотишмалардаги тартибланиш жараёнлари (ўта структураларнинг ҳосил бўлиши); сегнетоэлектриклардаги ўтишлар (кристалларда).

Кўпгина ҳолларда иккинчи тур фазавий ўтишларда иссиқлик сиғимининг температурага боғлиқлиги (B.3 -расм) грек ҳарфи λ кўринишини олади. Иккинчи тур фазавий ўтишга T_λ нинг аниқ қиймати тўғри келади (B.3 -расм).



В.3-расм. 2 –тур фазавий ўтиш соҳасида иссиқлик сиғимининг температурага боғлиқлиги.

Шундай қилиб, иккинчи тур фазавий ўтишда энтропия ва ҳажмнинг узлуксиз ўзгаришида термик кенгайиш $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$, изотермик сиқилиш $\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$

коэффициентлари, иссиқлик сиғими $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ каби катталиклар сакраб ўзгаради: $\Delta \alpha_{ф.ў} \neq 0$;

$\Delta\beta_{\phi.\ddot{y}} \neq 0$; $\Delta C_p \neq 0$. Шуниси жуда қизиқки, ушбу катталикларнинг ҳаммаси биринчи тур фазавий ўтишларда сакраб ўзгарувчи катталикларнинг биринчи тартибли ҳосилаларидир.

Гиббс энергиясидан фойдалансак, барча ўтишлар учун $\Delta G = 0$. Аммо, биринчи тур ўтишлар учун Гиббс энергиясининг биринчи тартибли ҳосилалари сакраб ўзгаради:

$$\Delta V = \Delta \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \neq 0; \Delta S = -\Delta \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \neq 0$$

Иккинчи тур ўтишлар учун

$$\Delta\alpha_V = \frac{1}{V} \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \right) \neq 0 \quad (B.28)$$

$$\Delta\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right) \neq 0 \quad (B.29)$$

чунки $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$; $-\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$; $\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$; $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -V\Delta\beta$ ва

$$\Delta C_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right) \neq 0 \quad (B.30)$$

чунки $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$; $-\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = -\frac{C_p}{T}$ бўлади. Бунда $\Delta \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = 0$; $\Delta \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = 0$; $\Delta G = 0$, яъни сўз Гиббс энергиясининг иккинчи тартибли ҳосилаларининг сакраши ҳақида кетяпти, бунда Гиббс энергияси ва унинг T ва p бўйича биринчи тартибли ҳосилалари ўзгармас бўлади.

Иккинчи тур фазавий ўтишларнинг таърифига биноан $\Delta H_{\phi.\ddot{y}} = 0$; $\Delta C_{\phi.\ddot{y}} = 0$. Шунга қарамадан охириги йилларда иккинчи тур ўтишлар учун иссиқлик тушунчаси адабиётларда

пайдо бўлди (В.3 -расмдаги штрихланган соҳа): $\Delta H_{II}^0 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{p, \text{аномал}} dT$, бу ерда $\Delta C_{p, \text{аномал}}$ -

тажрибавий эгри билан пунктир чизиғи орасидаги иссиқлик сифимларининг фарқи.

Худди шундай шартли равишда иккинчи тур фазавий ўтишнинг энтропияси ҳам аниқланади: $\Delta S_{II}^0 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_{p, \text{аномал}}}{T} dT$.

Фазавий ўтишлар термодинамикасида фазаларнинг мувозанат шартларини ифодаловчи $p(T)$ боғланиши эгрисини аниқланиши талаб қилинади. Иккинчи тур фазавий ўтишлар учун тажрибада ΔC_p , $\Delta\alpha$, $\Delta\beta$ қийматларни аниқлаш мумкин. Ушбу маълумотлар фазаларнинг мавжудлик соҳаларини қандай қилиб ифодалайди? Бир компонентли системаларда биринчи тур ўтишлар учун бундай маълумотни Клапейрон–Клаузиус тенгламаси беради

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\phi.\ddot{y}} = \frac{\Delta S_{\phi.\ddot{y}}}{\Delta V_{\phi.\ddot{y}}} \quad (B.31)$$

Ушбу тенглама (В.10) тенгламадаги $\Delta H_{\phi.\ddot{y}}$ ўрнига термодинамиканинг 2 –қонунига мувофиқ $T\Delta S_{\phi.\ddot{y}}$ ифодасини қўйиш билан келтириб чиқарилган.

Иккинчи тур ўтишларда ушбу тенглама ноаниқликка айланади. Ушбу ноаниқликни Лопиталь қоидаси бўйича ечиш мумкин.

Биринчи бўлиб бундай ҳисобни 1933 йилда Эренфест ўтказган. Клапейрон –Клаузиус (В.31) тенгламасидаги сураат ва маҳражни температура бўйича дифференциалласак, Эренфестнинг биринчи тенгламасини оламиз:

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\phi.\ddot{y}} = \frac{\Delta C_p}{T \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p} = \frac{1}{TV} \frac{\Delta C_p}{\Delta\alpha} \quad (B.32)$$

бу ерда $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T}$, $\alpha \equiv \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$.

(B.31) тенгламани босим бўйича дифференциалласак:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\phi,\dot{y},\Pi} = -\frac{\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\beta} \quad (B.33)$$

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

(B.32) ва (B.33) тенгламаларни кўпайтириб, Эрнфестнинг иккинчи тенгламасини оламиз:

$$\Delta C_p = -T\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\phi,\dot{y}}^2 \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (B.34)$$

Ушбу тенгламалар қўйилган масаланинг ечимидир, чунки иккита фазанинг мувозанат шартларини ифодалайди ва $p(T)$ эгрининг дифференциал тенгламаси топилади. Ушбу ҳолда (B.32) ва (B.32) тенгламалар бир фазадан иккинчисига ўтаётганда ўзгараётган термодинамик ҳоссалар ёрдамида иккинчи тур $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\phi,\dot{y}}$ ўтишнинг қиймати белгиланади: $(\Delta C_p) \neq 0$; $\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right) \neq 0$; $\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) \neq 0$.

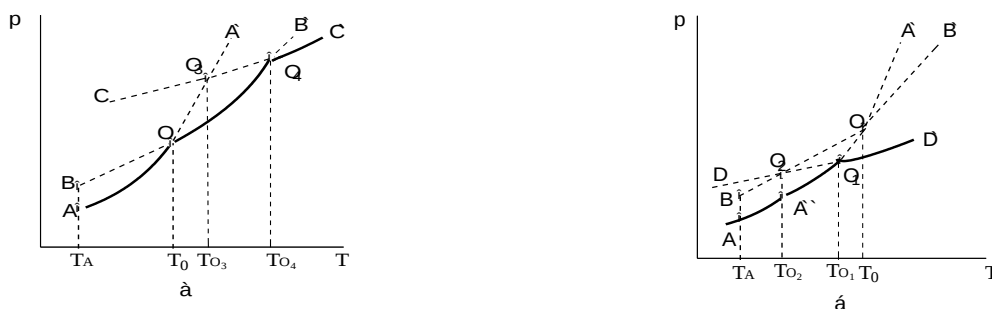
Шундай қилиб, Эрнфестнинг тенгламалари иккинчи тур фазавий ўтишлар учун худди биринчи тур ўтишлардаги Клапейрон–Клаузиус тенгламаларининг вазифасини бажаради. Иккинчи тур фазавий ўтишларнинг ўзига хослиги C нинг сакраб ўзгармаслигидадир, бу эса dp/dT да ҳам сакраш бўлмаслигига олиб келади. Шунинг оқибатида $p(T)$ эгрлари ҳар бир фаза учун битта узлуксиз λ кўринишидаги чизикни ҳосил қилади. Шунинг учун иккинчи тур фазавий ўтишларда метастабил ҳолатлар бўлмайди (биринчи турдаги ўтишларда эса суюқликни ўта совитиш натижасида метастабил ҳолат пайдо бўлишини кўрган эдик).

Полиморф ўтишларнинг синфланиши. Моно- ва энантиотроп фазавий ўтишлар

Кўпгина моддаларнинг кристаллари бир неча хил аллотропик модификацияда бўлади. Масалан, олтингугурт ромбик ва моноклиник шаклларда, қалай эса оқ тусли кристалл ҳолатида ва кул ранг тусли аморф ҳолатда бўлади.

Моддаларнинг бир кристалл модификациядан бошқа модификацияга ўтиши (T ва p ўзгариши натижасида) полиморф ўзгариш ёки полиморфизм деб аталади. Агар кристалл панжаранинг тури ва атомлар сони сақланган ҳолда бир компонентнинг заррачалари (атом ёки ионлари) бошқа компонентнинг кристалл панжара тугунларидаги заррачаларнинг ўрнини олиб қаттиқ эритма ҳосил қилса, кристалл панжарадаги бундай ўзгариш (кристалл панжаранинг ҳажми ва зичлиги ўзгаради) изоморф ўзгариш ёки изоморфизм дейилади (қаттиқ эритмалар қуйида батафсил муҳокама қилинади).

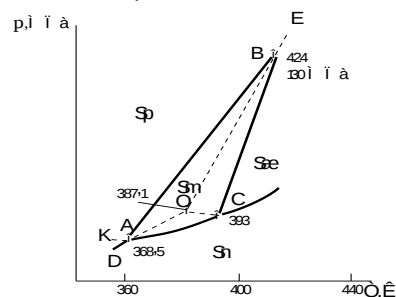
Бирор кристалл модда ташқи шароит ўзгариши билан бир кристалл кўринишдан иккинчисига ўтса ва шароит тикланиши билан аввалги кўринишга қайтса, бундай полиморф ўзгариш энантиотроп фазавий ўтиш дейилади.



В.4-расм. Энантиотроп (а) ва монотроп(б) фазавий ўтишлари бўлган 1 компонентли системанинг ҳолат диаграммаси.

Энантотроп ўтишда (В.4-расм, а) иккала полиморф модификацияларнинг ўзаро ўтиш температураси (О нукта) уларнинг суёқланиш температураларидан (O_3 ва O_4 нукталар) пастроқда жойлашган бўлади. Суёқлик –буғ мувозанати эгриси (CC') α - ва β -модификацияларнинг буғ билан мувозанатини ифодаловчи AA' ва BB' эгриларининг кесишган О нуктасидан юқорида жойлашган. А ва О нукталарга мос келувчи температуралар интервалида α -модификация барқарорроқ, чунки АО ораллиғидаги буғ босими ВО ораллиғидан пастроқ. О ва O_4 нукталари ораллиғидаги температуралар интервалида β -модификация барқарорроқдир, унга BB' эгриси мос келади. O_4 ва C' нукталари ораллиғида суёқ фаза барқарор бўлади (CC' эгриси). AOO_4C' эгрисидан юқорида жойлашган соҳалар бекарор метастабил мувозанат ҳолатларига тўғри келади (BO , OA' , CO_4 , O_4B' ораллиқлар). Температурани T_0 дан юқорироққа оширганда β -модификация барқарорроқ бўлади ва α -модификация β га ўтади. Температура T_0 дан камайитирилганда тескари жараён кетади.

Энантотроп ўтишга мисол қилиб ромбик олтингурутнинг моноклиникга ўтишини ва тескари жараёни олишимиз мумкин. Агар ромбик олтингурутни C_{II} 368,5 К дан юқори температурагача қиздирсак, у моноклиник C_M олтингурутга айланади. 368,5 К да иккала кўриниш мувозанатда бўлади. Олтингурут 4 та фазада бўлиши мумкин: буғ, суёқ ва 2 та кристалл (В.5-расм). Диаграммада 4 та соҳа мавжуд: C_{II} , C_M , C_K , $C_{буғ}$, улар олтингурутнинг 4 та фазасининг барқарор мавжуд бўлишига жавоб беради. Диаграммада 4 та учламчи нукталар бор. А нуктада 368,5 К да $C_{II} \leftrightarrow C_M$ га ўтади. А нукта 3 та фазанинг инвариант мувозанатига тўғри келади: C_{II} ва C_M (2 та қаттиқ фаза) ва 1 та газсимон фаза ва ўтиш нуктаси дейилади. С нуктада 393 К да



В.5-расм. Олтингурутнинг ҳолат диаграммаси.

C_M суёқланади, бу ерда суёқ, C_M ва буғ фазаларининг инвариант мувозанати қарор топади. В нуктада $C_{суёқ}$ фаза билан яна 2та кристалл модификациялар мувозанатда бўлади. О нуктада ўта қиздирилган C_{II} (ОВ эгриси), ўта совитилган $C_{суёқ}$ (ОС эгриси) ва буғ (ОА эгриси) биргаликда мавжуд бўлади (ОА эгрисидаги буғнинг босими моноклиник олтигурут билан мувозанатдаги (АС эгриси) буғниқидан юқори бўлади). Бунда буғ C_M билан мувозанатдаги буғга нисбатан ўта тўйинган бўлади. О нуктада 3 та бекарор фазалар метастабил системани ҳосил қилади.

АВ эгриси $C_{II} \leftrightarrow C_M$ ўтишларнинг температураси босим ўзгариши билан қандай боғланганлигини кўрсатади. СВ эгриси C_M нинг босим ўзгариши билан суёқланиш температурасининг ўзгаришини тавсифлайди: босим ортиши билан C_M нинг суёқланиш температураси ортади, шунинг учун СВ эгриси ўнгга қараб оғандир. Клапейрон–Клаузиус тенгламасидан келиб чиқишича, суёқланиш жараёни учун ΔV мусбатдир, яъни суёқ олтингурутнинг солиштирма ҳажми C_M нинг солиштирма ҳажмидан каттадир. ДА, АС, СФ, эгрилари $C_{II} \leftrightarrow C_{буғ}$, $C_M \leftrightarrow C_{буғ}$ ва $C_{суёқ} \leftrightarrow C_{буғ}$ мувозанатларни тавсифлайди.

АО, ОС, ОВ эгрилари метастабил мувозанатларга тегишли. Босим 130 мПа дан юқори бўлса, C_{II} қиздирилганда $C_{суёқ}$ га ўтади (C_M ни четлаб). C_M фақат АВС соҳасидагина барқарор.

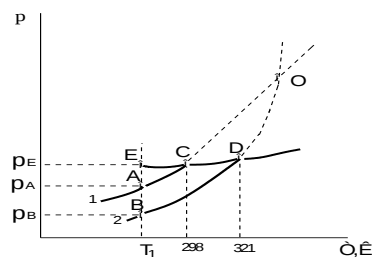
Бир метастабил модификациянинг иккинчисига ўз–ўзидан ўтиши мумкин бўлган, лекин тескари ўз–ўзидан боровчи жараёни амалга ошириб бўлмайдиган полиморф ўзгариш монокотроп ўзгариш дейилади. Бунда полиморф ўзгаришларнинг ўзаро ўтиш нуктаси О ушбу модификацияларнинг суёқланиш нукталари O_1 ва O_2 дан юқорида жойлашган бўлади (В.4-расм, б).

Суюклик-буғ ДД' мувозанат эгриси 2 та полиморф модификацияларнинг буғ билан мувозанат эгрилари АА' ва ВВ' нинг кесишган О нуктасидан пастда жойлашган. АО₁ эгри соҳасида α-модификация барқарор, чунки Т_А-Т_{О1} температуралар интервалида β-модификациянинг (ВВ' эгриси) ва суюкликнинг (ДД' эгриси) буғ босими α-модификацияникидан (АА') юқоридир. О₁Д' эгриси соҳасида суюқ ҳолат барқарордир. В ва О₂ нукталар орасида β-модификация барча температураларда бекарордир, чунки унинг ВО₂ соҳадаги буғ босими α-модификацияникига (АА'' соҳаси) нисбатан юқоридир (бир хил температураларда). Шунинг учун метастабил β-модификация барқарор α-модификацияга айланади. Тескари жараён мумкин эмас, чунки иккала модификациянинг мувозанат температураси Т₀ дан паст температурада, яъни О₁ нуктада барқарор α-модификациянинг суюқланиши содир бўлади.

Монотроп айланишга мисол қилиб бензофенон (C₆H₅)₂СО нинг ҳолат диаграммасининг келтириш мумкин. Бензофеноннинг 298 К да суюқланувчи α-модификацияси доимо метастабил ва ўз-ўзидан фақат β-модификацияга ўтиши мумкин (321 К да суюқланувчи). Тескари жараён мумкин эмас. АС

эгриси α-модификация билан буғ орасидаги мувозанатни тавсифлайди; ВД эгриси β-модификация билан буғ орасидаги мувозанатни тавсифлайди. Иккала модификация атмосфера босимида мос равишда С ва Д нукталарида суюқланади.

α-модификациянинг буғ босими уни

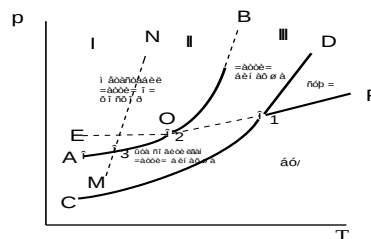


В.6-расм. Бензофеноннинг монотроп айланишларининг диаграммаси.

кристаллари мавжуд бўлишининг барча соҳасида β-модификациянинг буғ босимидан юқори. Шунинг учун ўз-ўзидан ўтиш фақат α дан β га йўналишида бўлади. Фазавий ўтишларда аввал барқарорлиги камроқ модификация ҳосил бўлади, яъни жараён босқичма-босқич боради (Оствалднинг босқичлар қондаси). Суюқ бензофенонни Т₁ гача ўта совитилганда (Е нукта, буғ босими р_Е) ундан аввалига метастабил α-фазанинг кристаллари ажралади (А нукта, буғ босими р_А), сўнгра яна совитилганда β-фазанинг кристалларига ўтади (В нукта, буғ босими р_В).

Монотроп айланишга мисол қилиб фосфорнинг ҳолат диаграммасини ҳам келтириш мумкин (В.7-расм). Расмдаги АВ эгри бекарор фосфор II модификацияси суқланиш температурасининг босимга боғлиқлигини, СД эгри қаттиқ бинафша фосфорнинг суюқ ва буғ фазалар билан мувозанатини, ЕФ эгри бинафша фосфорнинг ўта совитилган ҳолатини ва ниҳоят, МН эгри оқ фосфор I нинг оқ фосфор III метастабил ҳолатига ўтиш температурасининг босимга боғлиқлигини ифодалайди.

Барча температураларда оқ фосфорнинг буғ босими бинафша фосфорникидан юқори эканлиги расмдан кўриниб турибди, яъни оқ фосфорнинг кимёвий потенциали бинафшаникидан доимо юқори. Оқ фосфор метастабил ҳолатда мавжуд



В.7-расм. Фосфорнинг ҳолат диаграммаси: I ва III соҳаларда қаттиқ оқ фосфорларнинг иккита метастабил ҳолатлари, III соҳада эса қаттиқ бинафша фосфор мавжуд.

бўла оладиган фазадир (АВ эгريدан юқори соҳа).

Оқ фосфорни ўта совитилган (ЕФ эгри) суюқ бинафша фосфордан олиш мумкин (2-нукта), аммо оқ фосфорнинг бинафшага ўтиши монотроп жараёндир. Температура доимий

бўлган ҳолда бинафша фосфордан тўғридан–тўғри оқ фосфорга ўтиб бўлмайди, бунинг учун бинафша фосфорни ўта совитилган ҳолатга (ЕФ эгри) ўтказиб олиш керак. Ўта совитилган суяқ метастабил ҳолатдан фосфорнинг иккала модификациясини ҳам олиш мумкин (ЕФ эгридан метастабил қаттиқ СД эгри билан ажратилган ИИИ соҳадаги қаттиқ бинафша фосфорни), чунки ўта совитилган суяқликда фосфорнинг кимёвий потенциали қаттиқ фазалардаги фосфорларнинг кимёвий потенциалларидан катта.

Бу ҳолда термодинамик нуқтаи назардан иккала ўтиш ҳам рухсат этилган, бу эса жараёни ҳоҳлаган йўлдан олиб бориш имкониятини беради.

Физик–кимёвий анализ

Кимёвий анализ усуллари ҳамма вақт ҳам мураккаб моддаларнинг таркибини аниқлашга яроқли бўлавермайди, чунки айрим ҳолларда моддани тоза ҳолда ажратиб бўлмайди. Бу ҳолларда физик-кимёвий анализ усулларидан фойдаланилади. Физик-кимёвий анализ усули системанинг таркиби узлуксиз ўзгартирилганда унинг физикавий ҳоссалари (суяқланиш температураси, буғ босими, электр ўтказкчанлиги, диэлектрик константаси) қай тарзда ўзгаришини текширишдан иборат. Натижалар ҳолат диаграммалари кўринишида ифодаланади.

“Таркиб-ҳосса” диаграммасида учрайдиган максимум ёки минимум чизиқнинг синиши ёки унинг букилиши системанинг компонентлари орасидаги ўзаро таъсирни акс эттиради. Масалан, Курнаков таълимотига кўра, текшириляётган системанинг компонентлари ўзаро кимёвий бирикма ҳосил қилса, унинг “таркиб-ҳосса” диаграммасида сингуляр (чўққисимон) ёки дистектик (ёйсимон) нуқталар ҳосил бўлади.

Физик-кимёвий анализ узлуксизлик ва мувофиқлик қоидаларига асосланади. Курнаковнинг кўрсатишича, узлуксизлик ва мувофиқлик принциплари асосида ҳолат диаграммаларининг геометрик анализи ўтказилади.

Узлуксизлик принципи қуйидагича таърифланади: система ҳолатини белгилаб берувчи параметрларнинг узлуксизлик ўзгаришида уни алоҳида фазаларининг ҳоссалари ҳам бутун системанинг ҳоссалари ҳам узлуксиз ўзгаради, аммо янги фазалар ҳосил бўлмайди ва мавжудлари йўқолмайди. Масалан, суяқ ва қаттиқ эритмалар таркибининг узлуксиз ўзгаришига эритма ҳоссаларининг узлуксиз ўзгаришлари мос келади (зичлиги, электр ўтказувчанлиги, буғ босими ва бошқалар). “Таркиб-ҳосса” диаграммасидаги ўзгаришлар сакрашлар билан содир бўлса, яъни сингуляр нуқталар ҳосил бўлса, бунда индивидуал кимёвий бирикма ҳосил бўлиши мумкин. Бундай кимёвий модданинг ҳосил бўлганлигини бир-неча усулларда исботлаш лозим.

Мувофиқлик принципи бўйича системада мувозанат ҳолатида бўлган ҳар бир фазаларнинг тўпламига ҳолат диаграммасида маълум геометрик тасвир мос келади.

Такрорлаш учун саволлар.

1. Бир компонентли системалар учун Гиббснинг фазалар қоидаси қандай кўринишга эга бўлади?
2. Қайси фазавий ўтишларда Клапейрон тенгламасини қўллаш мумкин.
3. Икки майдоннинг бир-биридан ажратиб турадиган эгри чизиқ қандай шароитга мувофиқ келади?
4. Учламчи нуқта нимани билдиради?
5. Энантиотропия деганда нимани тушунаси?
6. Нима учун сувнинг ҳолат диаграммасидаги музнинг эриш ҳароратининг босимга боғлиқлик эгри чизиги чапга оғган.

15-Мавзу. Икки компонентли системалар

Режа

1. Икки компонентли системалар.
2. Совиш ва ҳолат диаграммалари.
3. Ҳолат диаграммаларининг турли кўринишлари
4. Такрорлаш учун саволлар.

Таянч сўз ва иборалар: Икки компонентли системалар. Совиш ва ҳолат диаграммалари. Ҳолат диаграммаларининг турли кўринишлари.

1.1. Маъруза машғулотивининг уқитиш технологияси

Вақти - 2 соат	Талабалар сони: 61 нафар
Ўқув машғулотивининг шакли:	Визуал маъруза, икки томонлама таҳлил.
Маъруза машғулотивининг режаси:	Икки компонентли системалар. Совиш ва ҳолат диаграммалари. Ҳолат диаграммаларининг турли кўринишлари.
Ўқув машғулотивининг мақсади Икки компонентли системалар. Совиш ва ҳолат диаграммалари. Ҳолат диаграммаларининг турли кўринишлари ҳақида маълумот бериш	
Педагогик вазифалар: Икки компонентли системалар ҳақида билим бериш. Совиш ва ҳолат диаграммалари ҳақида кўникмага эга бўлиш. Ҳолат диаграммаларининг турли кўринишларини ўрганиш.	Ўқув фаолиятининг натижалари: Талаба: Икки компонентли системалар ҳақида билимга эга бўладилар. Совиш ва ҳолат диаграммалари ҳақида кўникмага эга бўладилар. Ҳолат диаграммаларининг турли кўринишлари ҳақида хулоса чиқарадилар.
Ўқитиш услуби ва техникаси:	Маъруза, ҳикоя, ахборот
Ўқитиш шакли:	Гуруҳий, коллектив
Ўқитиш воситалари:	Маъруза матни, проектор, ЎТВ/КТ график органазаер
Ўқитиш шарт-шароити:	Жиҳозланган аудитория

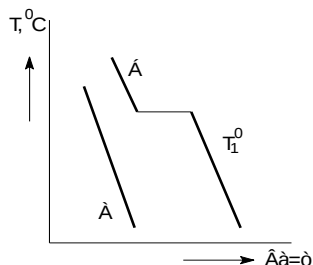
Маъруза машғулотивининг технологик харитаси

Босқичлар вақти	Фаолият мазмуни	
	Ўқитувчи	талаба
1-босқич. Кириш (10 мин.)	1.1. Маъруза мавзуси ва режаси эълон қилинади.	1.1. Эшитадилар, ёзадилар, жавоб берадилар.
2-босқич. Асосий (60 мин.)	Икки компонентли системалар, совиш ва ҳолат диаграммалари, ҳолат диаграммаларининг турли кўринишларини ўрганиш тўғрисида маълумот берилади.	2.1. Муаммоли саволларга эътибор берадилар. 2.2. Эшитадилар, ёзадилар.
3-босқич. Яқуний (10 мин.)	3.1. Мавзуга хулоса чиқаради. Асосий масала устида тўхталади. Фаол талабаларни баҳолайди. 3.2. Мустақил иш учун топшириқлар беради: муаммоли саволларга тайёргарлик кўриш.	3.1. Эшитадилар, саволларини беради ёзиб оладилар. 3.2. Топшириқларни ёзиб оладилар.

Физик–кимёвий анализнинг энг кўп тарқалган кўринишларидан бири термик анализдир. У қаттиқ ва суюқ фазалар орасидаги мувозанат температурасини аниқлашга асосланган.

Шаффоф бўлмаган ва юқори температураларда суюқланидиган моддалардан иборат системаларни текширишда “температура–вақт” диаграммаларидан фойдаланилади. Ушбу диаграммаларни совиш эгрилари ёки

совиш диаграммалари деб ҳам номланади. Бирор система аввал қиздирилиб, сўнггра совитилганда системада иссиқлик чиқиши билан борувчи ҳеч қандай жараён содир бўлмаса, системанинг температураси бир текис пасайиб боради (В.8-рasm,А).

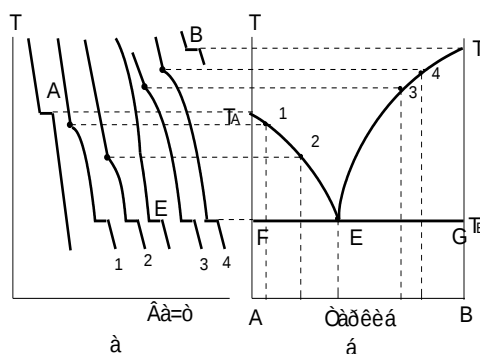


В.8-рasm. Совиш диаграммаси

Агар модданинг совиш вақтида термик ўзгаришлар содир бўлса, система маълум вақт давомида совишдан тўхтайди (В.8-рasm,Б): системада фазавий ўзгариш жараёни содир бўлганлиги сабабли, ундан иссиқлик чиқади, бу эса ўз навбатида

совиш тезлигини пасайтиради. Бу ҳолда “температура–вақт” диаграммасида синик чизик ҳосил бўлади (В.8-рasm,А).

Икки компонентли суюқ системадан кристаллар ажралиб чиққан вақтда мураккаб ходисалар рўй беради ва “температура–вақт” диаграммаси анча мураккаб



В.9-рasm. Термик анализ ёрдамида ҳолат диаграммасини тузиш (совиш диаграммаси ёрдамида).

кўринишга эга бўлади (В.9.рasm). Термик анализда термопаралар ёки термометрлардан фойдаланилади. Совиш диаграммасидан(В.9-рasm, а) фойдаланиб ҳолат диаграммаси (В.9-рasm, б) тузилади. Икки компонентли системанинг ҳолат диаграммасининг асосий турлари: эвтектикага эга бўлган диаграммалар, конгруэнт (барқарор кимёвий бирикма ҳосил қилувчи) ва инконгруэнт (беқарор кимёвий бирикма ҳосил қилувчи) равишда суюқланувчи кимёвий бирикмали диаграммалар, қаттиқ ва суюқ фазаларда чекли ва чекланмаган эрувчанликка эга бўлган диаграммалар.

Гиббснинг фазалар мувозанати қонунидан 2 компонентли конденсацияланган фазади системалар учун ўзгармас босимда $\Phi = k - \Phi + 1$ тенгламадан $k=2$ бўлганда эркинлик даражаси $\Phi=3-\Phi$ бўлади. Мувозанат ҳолатидаги фазалар сони $\Phi=3$ дан катта бўлиши мумкин эмас ($\Phi=0$ да), эркинлик даражалари сони $\Phi=2$ дан кўп бўлиши мумкин эмас ($\Phi=1$ да).

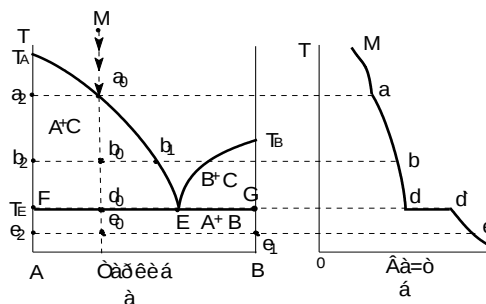
Компонентлари қаттиқ ҳолатда бир-бирида эримайдиган, лекин суюқ ҳолатда бир-бирида чексиз эрийдиган ва эвтектикага эга бўлган системалар

Икки компонентли конденсацияланган системалар А ва В компонентлар ўзаро кимёвий бирикма ҳосил қилмаган ҳолда эвтектикага эга бўлган ҳолат диаграммаларини беради. Бундай диаграммалар суюқланма ва эритма учун бир хилдир.

В.10 -рasmдаА ва В компонентларнинг суюқланиш температуралари T_A ва T_B нуқталар билан белгиланган. T_{AE} эгриси суюқланманинг таркибини билдиради ва ундаги ҳар бир нуқта суюқланманинг А модданинг кристаллари билан мувозанатини тавсифлайди, яъни А модданинг суюқланмада ушбу температурадаги эрувчанлигини кўрсатади. T_{BE} эгриси В модданинг кристаллари билан маълум температурада мувозанатда турган суюқланманинг

таркибини кўрсатади: T_{BE} эгрининг ҳар бир нуктаси В модданинг суюқламадаги эрувчанлигини кўрсатади. T_{AE} ва T_{BE} эгрилар ликвидус чизиқлари дейилади.

T_{AE} ва T_{BE} эгриларнинг кесишган Е нуктаси суюқланманинг А ва В моддаларнинг кристаллари билан бир вақтнинг ўзида мувозанатда турган таркибини кўрсатади. Е нукта эвтектик нукта дейилади, суюқланма Е нуктада эвтектик суюқланма, T_E



В.10-расм. Эвтектикали системанинг ҳолат диаграммаси.

температура эса, эвтектик температура дейилади. Қаттиқ эвтектика 2 та қаттиқ фаза (А ва В моддаларнинг кристалларидан) иборат бўлади.

ФГ тўғри чизиғидаги ҳар бир нукта суюланма (Е нукта) дан ва А ва В кристаллари бўлган 2 та қаттиқ фазадан иборат бўлган системанинг таркибини кўрсатади. (ИИИ.7–ИИИ.10) чизиғи эвтектик тўғри чизиқ ёки солидус чизиғи дейилади. Ушбу чизиқдан пастда суюқ фаза бўлмайди.

Ликвидус ва солидус чизиқлари билан диаграмма 4 қисмга бўлинади. Ликвидусдан юқоридаги қисмда битта фаза (суюқланма) бўлади. Қолган 3 та юзаларда: суюқланма + А кристаллар; суюқланма + В кристаллар; АФГБ юзада-А ва В кристалларнинг аралашмаси бўлади.

М фигуратив нукта билан белгиланган суюқланманинг совиш жараёнини кўрамиз. Диаграммада системанинг температураси ва таркибини тавсифловчи ҳар қандай нукта фигуратив нукта дейилади.

М нуктада система бивариант: $\Phi=1$; $\Phi=3-1=2$, яъни фазалар сонини ўзгартирмасдан (маълум чегараларда) температура ва суюқланманинг таркибини ихтиёрий равишда ўзгартириш мумкин.

Температурани a_0 нуктагача пасайтирсак, А модданинг 1-кристаллари ажрала бошлайди. Бунда $\Phi=2$ ва $\Phi=3-2=1$, яъни моновариантли системага эга бўламиз: фақат температурани ихтиёрий ўзгартиришимиз мумкин, таркиб эса T_{AE} эгри билан белгиланади.

Системани совитишни давом эттирсак суюқланмадан А кристаллари ажралиб чиқиши давом этади. Натижада суюқланма В компонент билан бойийди. e_0 фигуратив нуктада система 2 фазали, моновариантлигича қолади. Суюқланманинг таркибини аниқлаш учун e_0 нуктада e_2e_1 горизонтал чизиқ ўтказамиз. e_2e_1 чизиғи коннода чизиғи дейилади. e_2 ва e_1 нукталардан мувозанатдаги фазаларнинг температураси ва таркиби аниқланади: e_2 нукта А кристалларини, e_1 нукта суюқланма таркибини кўрсатади.

Совиш эгриси ad оралиғида M_a га нисбатанётикроқдир. Бунинг сабаби А модданинг кристалланишида иссиқликнинг ажралиб чиқишидир, натижада совиш жараёни секинлашади. Совитиш давом эттирилса температура T_E эвтектикгача пасаяди ва система d_0 фигуратив нуктага етади. Е нуктада суюқланманинг таркиби эвтектик бўлади ва қаттиқ эвтектика (А ва В кристалларининг аралашмаси) ажралиб чиқади.

d_0 нуктада (В кристаллари ҳам ажралиб чиққандан сўнг) мувозанатда 3 та фаза бўлади: 1 та суюқ, 2 та қаттиқ, $\Phi=3$ ва эркинлик даражаси $\Phi=3-3=0$, яъни d_0 нуктада нонвариант, уч фазали 2 компонентли система бўлади. $\Phi=0$ эканлиги ушбу 3 та фазалар маълум шартлар бажарилгандагина мувозанатда бўлиши мумкинлигини кўрсатади: температура эвтектик T_E бўлиши керак, суюқланма эса эвтектик таркибга (Е нукта) эга бўлиши шарт. Температурани ҳам, суюқланманинг таркибини ҳам ихтиёрий ўзгартириб бўлмайди (фазалар сонини ўзгартириб юбормасдан).

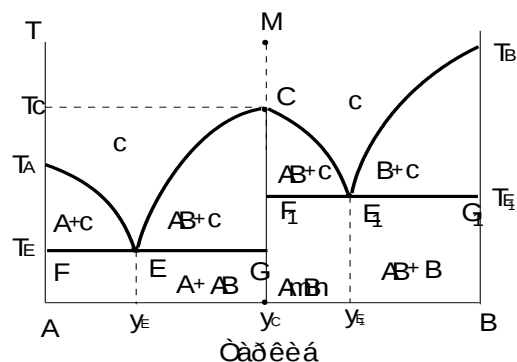
d_0 фигуратив нуктасида T_E температурада кристалланиш жараёни суюқланманинг тўлиқ совиши билан тугайди. Суюқ фаза йўқолгандан сўнг системада 2 та қаттиқ фаза (А ва В кристаллари) қолади ($\Phi=1$). e_0 нуктада 2 та қаттиқ фазанинг совиши давом этади.

Суюқланмани совитиш жараёнининг бошидан уни йўқолиб кетишигача суюқ фаза таркибининг ўзгаришини кўрсатувчи $Ma_{0\theta_1}E$ чизиқ кристалланиш йўли дейилади.

Конгруэнт ва инконгруэнт суюқланувчи кимёвий бирикмалар тутган системалар

Агар А ва В компонентлар парчаланмасдан (конгруэнт равишда) сукланадиган барқарор кимёвий бирикма A_mB_n ҳосил қилса (В.11-расм), система ҳолат диаграммасининг ликвидус чизиқларида кескин максимум пайдо бўлади. Бунда кристалл фазанинг таркиби суюқ фазанинг таркиби билан мос келади. С нуқтанинг икки тарифида Е ва E_1 эвтектик нуқталар жойлашган. В.11-расмда белгиланган С нуқта ёйсимон шаклда бўлганлиги сабабли дистектик (грекчадан “қийин суюқланадиган”) нуқтага мос келади, агар максимум кескин шаклга эга бўлганда, С нуқта Курнаков таълимоти бўйича сингуляр нуқта дейилар эди. Агар системанинг таркиби тоза А компонент билан АВ кимёвий бирикма орасида жойлашган бўлса, T_E эвтектик температурада y_E таркибли суюқланма А ва АВ кристаллари билан биргаликда мавжуд бўлади. Агар системанинг таркиби АВ кимёвий бирикма билан В компонент орасида бўлса, E_1 эвтектикага тўғри келадиган T_{E_1} температура y_{E_1} таркибли суюқланма АВ ва В кристаллари билан биргаликда мавжуд бўлади. Шундай қилиб, кўриб чиқилган диаграмма эвтектикага эга бўлган 2 та ҳолат диаграммаларидан (А-АВ ва АВ-В) иборатдир.

Конгруэнт суюқланувчи АВ кимёвий бирикмага жавоб берувчи М фигуратив нуқтадаги суюқланманинг совиш жараёнини кўриб чиқамиз (В.11-расм). Ушбу тарикбда мустақил параметрларнинг сони 1 га тенг, чунки система битта АВ кимёвий бирикмадан ташкил



11-расм. Конгруэнт суюқланувчи кимёвий бирикмали системанинг ҳолат диаграммаси.

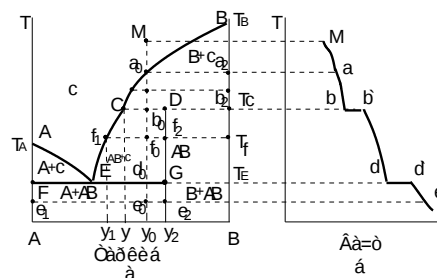
топиши мумкин. T_c температурада АВ нинг кристаллари ажралиб чиқади ($\Phi=2$) ва эркинлик даражаларининг сони $\Phi=1-2+1=0$, яъни система 1 компонентли, 2 фазали, инвариант (нонвариант) ва ўзгармас температурада кристалланади.

Ўзгармас таркибли қаттиқ кимёвий бирикма – бу 1 та фаза, 1 та кристалл панжара, унда компонентларнинг заррачалари тўғри кетма–кетликда жойлашган ва кристалл панжаранинг ҳамма жойида компонентлар орасидаги муносабат бир хилдир.

А ва В копонентлари АВ кимёвий бирикма ҳосил қила оладиган, аммо суюқланиши инконгруэнт (яъни парчаланиш билан) равишда борувчи икки компонентли системанинг ҳолат диаграммаси В. 12–расмда келтирилган.

Инконгруэнт суюқланувчи АВ кимёвий бирикма T_c температурадан пастдагина барқарордир. Шунинг учун температура озгина оширилганда ҳам ушбу қаттиқ бирикма парчаланаяди ва 2та фаза ҳосил қилади: В компонентнинг кристаллари ва y таркибли сукланма (С нуқта).

М нуктага мос келувчи суёқланмани совитсак СВ ликвидус чизигида жойлашган a_0 нуктада В компонентнинг кристаллари ажрала бошлайди. a_0 билан e_0 нукталари орасидаги температуралар интервалида система 2 фазали ва моновариантлidir: $\Phi=2-2+1=1$.



12-расм. Инконгруэнт суёқланувчи кимёвий бирикмали системанинг ҳолат диаграммаси.

e_0 нуктада T_C температурада АВ бирикманинг кристалланиши бошланади ва давом этади, унинг таркиби y_2 (Д нукта) га мос келади. Бунда мувозанатда 3 та фаза бўлади: суёқланма, АВ кристаллари ва В кристаллари. Эркинлик даражалари сони $\Phi=2-3+1=0$ бўлади, бу эса T_C температуранинг, у (С нукта) эритма таркибининг ва y_2 (Д нукта) кимёвий бирикма таркибининг доимийлигини кўрсатади.

Суёқланманинг таркиби ўзгармаслиги учун АВ нинг кристалланиши билан бир вақтда аввал кристалланган В нинг кристаллари эриши керак, бунда суёқланмадаги В компонентнинг миқдори ўзгармас қилиб ушлаб турилади.

С нукта перитектик (ўтар) нукта, T_C – перитектик температура ва суёқланма – перитектик суёқланма дейилади. Перитектик нуктада ҳам, эвтектик нукта каби, суёқланма ва 2 та қаттиқ фаза мувозанатда бўлади. Аммо, совитилганда уч фазали системадаги жараёнлар тубдан фарқланади. Эвтектик нуктада бирданига 2 та қаттиқ фаза ажралади, перитектик нуктада эса 1 та қаттиқ фаза ажралади, иккинчиси эса, суёқланади. Савиш эгрисида перитектик температурада ee' горизонтал чизиқ кузатилади.

e_0 нуктада совитсак, жараён аввал ажралган барча В кристалларининг эриши билан тугайди. Суёқланма ва АВ кристалларидан иборат 2 фазали система қолади. Эркинлик даражаси $\Phi=2-2+1=1$. Совитилганда 2 фазали системанинг температураси пасаяди ва суёқланмадан АВ нинг кристаллари ажралади. Бунда ҳар бир температурага суёқланманинг маълум таркиби мос келади (СЕ эгриси). Суёқланманинг янада совитилиши (ϕ_0 , d_0 , e_0 фигуратив нукталар) оддий А–АВ эвтектикали системанинг ҳолат диаграммаси билан ифодаланади.

16 -Мавзу. Икки компонентли системалар ҳолат диаграммалари таҳлили

Режа

1. Икки компонентли системалар учун Гиббс фазалар қондасининг қўлланилиши.
2. Компонентлари суёқ ҳолатда чексиз эрийдиган ва қаттиқ ҳолатда ўзаро эримайдиган системалар.
3. Суёқ ҳолатда чексиз эрийдиган, қаттиқ ҳолатда эса кимёвий бирикма ҳосил қилиб конгруэнт суёқланадиган системалар.
4. Инконгруэнт ҳолда кимёвий бирикма ҳосил қилиб суёқланадиган системалар.
5. Термик таҳлил.
6. Такрорлаш учун саволлар.

Таянч сўз ва иборалар: Икки компонентли системалар учун Гиббс фазалар қондасининг қўлланилиши. Компонентлари суёқ ҳолатда чексиз эрийдиган ва қаттиқ ҳолатда ўзаро эримайдиган системалар. Суёқ ҳолатда чексиз эрийдиган, қаттиқ ҳолатда эса кимёвий бирикма ҳосил қилиб конгруэнт суёқланадиган системалар. Инконгруэнт ҳолда кимёвий бирикма ҳосил қилиб суёқланадиган системалар. Термик таҳлил.

1.1. Маъруза машғулотининг уқитиш технологияси

Вақти - 2 соат	Талабалар сони: 61 нафар
Ўқув машғулотининг шакли:	Визуал маъруза, икки томонлама таҳлил.
Маъруза машғулотининг режаси:	Икки компонентли системалар учун Гиббс фазалар қондасининг қўлланилиши. Компонентлари суяқ ҳолатда чексиз эрийдиган ва қаттиқ ҳолатда ўзаро эримайдиган системалар. Суяқ ҳолатда чексиз эрийдиган, қаттиқ ҳолатда эса кимёвий бирикма ҳосил қилиб конгруэнт суяқланадиган системалар. Инконгруэнт ҳолда кимёвий бирикма ҳосил қилиб суяқланадиган системалар. Термик таҳлил.
Ўқув машғулотининг мақсади Икки компонентли системалар учун Гиббс фазалар қондасининг қўлланилиши. Компонентлари суяқ ҳолатда чексиз эрийдиган ва қаттиқ ҳолатда ўзаро эримайдиган системалар. Суяқ ҳолатда чексиз эрийдиган, қаттиқ ҳолатда эса кимёвий бирикма ҳосил қилиб конгруэнт суяқланадиган системалар. Инконгруэнт ҳолда кимёвий бирикма ҳосил қилиб суяқланадиган системалар. Термик таҳлил ҳақида маълумот бериш	
Педагогик вазифалар: Компонентлари суяқ ҳолатда чексиз эрийдиган ва қаттиқ ҳолатда ўзаро эримайдиган системалар деб нимага айтилади? Суяқ ҳолатда чексиз эрийдиган, қаттиқ ҳолатда эса кимёвий бирикма ҳосил қилиб конгруэнт суяқланадиган системалар деганда нимани тушунаси? Инконгруэнт ҳолда кимёвий бирикма ҳосил қилиб суяқланадиган системалар. Термик таҳлил ҳақида маълумот беринг.	Ўқув фаолиятининг натижалари: Талаба: Компонентлари суяқ ҳолатда чексиз эрийдиган ва қаттиқ ҳолатда ўзаро эримайдиган системалар ҳақида куника ҳосил қилади. Суяқ ҳолатда чексиз эрийдиган, қаттиқ ҳолатда эса кимёвий бирикма ҳосил қилиб конгруэнт суяқланадиган системаларни урганади. Инконгруэнт ҳолда кимёвий бирикма ҳосил қилиб суяқланадиган системалар. Термик таҳлил ҳақида маълумот олади.
Ўқитиш услуби ва техникаси:	Маъруза, ҳикоя, ахборот
Ўқитиш шакли:	Гуруҳий, коллектив
Ўқитиш воситалари:	Маъруза матни, проектор, ЎТВ/КТ график органазаер
Ўқитиш шарт-шароити:	Жиҳозланган аудитория

Маъруза машғулотининг технологик харитаси

Босқичлар вақти	Фаолият мазмуни	
	Ўқитувчи	талаба
1-босқич. Кириш (10 мин.)	1.1. Маъруза мавзуси ва режаси эълон қилинади.	1.1. Эшитадилар, ёзадилар, жавоб берадилар.
2-босқич. Асосий (60 мин.)	Икки компонентли системалар учун Гиббс фазалар қондасининг қўлланилиши. Компонентлари суяқ ҳолатда чексиз эрийдиган ва қаттиқ ҳолатда ўзаро эримайдиган системалар. Суяқ ҳолатда чексиз эрийдиган, қаттиқ ҳолатда эса кимёвий бирикма ҳосил қилиб конгруэнт суяқланадиган системалар. Инконгруэнт	2.1. Муаммоли саволларга эътибор берадилар. 2.2. Эшитадилар, ёзадилар.

	ҳолда кимёвий бирикма ҳосил қилиб суюқланадиган системалар. Термик таҳлил тўғрисида маълумот берилди.	
3-босқич. Якуний (10 мин.)	3.1. Мавзуга хулоса чиқаради. Асосий масала устида тўхталади. Фаол талабаларни баҳолайди. 3.2. Мустақил иш учун топшириқлар беради: муаммоли саволларга тайёргарлик кўриш.	3.1. Эшитадилар, саволларини беради ёзиб оладилар. 3.2. Топшириқлар-ни ёзиб оладилар.

1. Икки компонентли системалар учун Гиббс фазалар қоидасининг қўлланилиши.

Агар система икки компонентдан иборат бўлиб, мувозанат ҳолатига ҳарорат ва босим таъсир этса Гиббснинг фазалар қоидаси қуйидаги тенглама орқали ифодаланади:

$$C = 2 - \Phi + 2 = 2 - \Phi$$

$C_{\min}=0$ бўлганда $\Phi=4$ бўлади. Демак, икки компонентли системаларда бир вақтнинг ўзида мувозанатда турган фазалар сони 4 дан кўп бўлиши мумкин эмас (c , b , κ_1 , κ_2). $\Phi = 1$ бўлганда система эркинлик даражасининг максимал сони 3 га тенг бўлади. Икки компонентли системаларнинг ҳолат диаграммасини уч ўлчамли диаграммалар ёрдамида ифодалаш мумкин. Кўпинча икки компонентли системаларнинг ҳолатини $P=\text{конст}$ ёки $T=\text{конст}$ бўлганда ўрганилади. Бундай ҳолатда юқоридаги тенгламамиз қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$C = 2 - \Phi + 2 = 3 - \Phi$$

Ҳарорат–таркиб ёки босим–таркиб координатларида қурилган диаграммалар текис тузилишга эга бўлади. Қаттиқ фазалардан иборат икки компонентли системаларнинг ҳолат диаграммалари термик таҳлил усули ёрдамида экспериментал аниқланади. Бундай диаграммаларни суюқланиш диаграммалари дейилади. Суюқланиш диаграммаси шундай диаграммаки, у система ҳолатини унинг таркибига боғлиқлигини кўрсатади. Шулардан баъзиларини қараб чиқамиз.

2. Компонентлари суюқ ҳолатда чексиз эрийдиган ва қаттиқ ҳолатда ўзаро эримайдиган системалар.

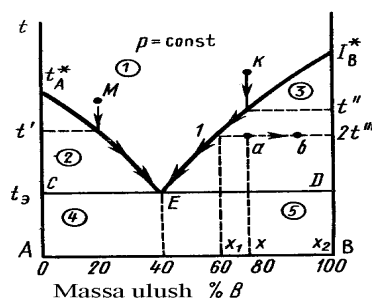
Бундай системаларга сув-аммоний хлорид, аспирин-амидопирин аралашмалари мисол бўлади.

$P=\text{конст}$ бўлгандаги бундай системаларнинг намунаси 17- расмда келтирилган.

t_A^* ва t_B^* нуқталар тоза А ва В компонентларнинг суюқланиш (кристалланиш) ҳароратларига мувофиқ келади. Бу ҳароратларда система инвариантли ($C=1-2+1=0$) бўлади.

t_A^* ва t_B^* ҳароратлардан юқори ҳароратда тоза компонентлар суюқланма ҳолатида бўлиб $C=1-1+1=1$ га тенг бўлади.

t_A^* ва t_B^* ҳароратлардан паст ҳароратда ҳам $C=1-1+1=1$ бўлиб, компонентлар қаттиқ ҳолатида бўлади. Агар А компонентга В компонент қўшилса, суюқланмадан А компонент кристаллана бошлаш ҳарорати пасаяди.



17- расм. Суюқ ҳолатда чексиз эрийдиган ва қаттиқ ҳолатда ўзаро эримайдиган икки компонентли системаларнинг ҳолат диаграммаси.

Худди шундай, В компонентга А компонент қўшилганда суёқланмадан В компонентнинг кристалланиш ҳарорати пасаяди. t_A^*E ва t_B^*E эгри чизиқларидаги нуқталар икки фазали системалар (А ёки В компонентларнинг тоза кристаллари ва тўйинган суёқланма) га мувофиқ келади. Бу системалар моновариантли ($C=2-2+1=1$) бўлиб, ҳар қайси ҳароратда муайян таркибли тўйинган суёқланма мувофиқ келади. t_A^*E t_B^* чизиғига ликвидус (лотинчадан лигур– суёқлик) чизиғи дейилади. Ликвидус чизиғидан юқорида система ($C=2-1+1=2$) тўйинмаган суёқлик кўринишда бўлади. Система бивариантли бўлиб, ҳарорат ва таркибни ўзгартириш мумкин. Муайян таркиб (М ва К нуқталар) даги системани совутганда t' ҳароратда А компонент, t'' ҳароратда В компонент кристалланади. Натижада иккинчи компонентнинг концентрацияси ошади. Шунинг учун М ва К нуқталар t_A^*E ва t_B^*E чизиқлар бўйлаб Е нуқтагача силжийди. Кристалланиш ҳарорати t_3 га (Е) нуқта етгандан сўнг суёқланма ҳар иккала компонентга нисбатан тўйинади ва мувозанатдаги фазалар сони учта (c, κ_A, κ_B) га етади. Система эркинлик даражаси эса нолга тенглашади ($C=2-3+1=0$). Натижада ҳар иккала компонент биргаликда кристалланади.

Бир вақтнинг ўзида ҳар иккала компонент биргаликда кристалланадиган энг пастки ҳарорат эвтектик ҳарорат дейилади. Эркинлик даражаси бўлмаган, доимий таркибга эга бўлган ва ҳар иккала компонент кристаллари билан мувозанатда турган суёқланмага суёқ эвтектик аралашма дейилади. Доимий таркибга эга бўлиб, битта эркинлик даражаси (ҳарорат) бўлган кристаллар аралашмасига қаттиқ эвтектик аралашма дейилади.

t_3 ҳароратдан пастда система суёқ ҳолатда мавжуд бўла олмайди. КД чизиғи солидус (лотинчадан солид–қаттиқ) дейилади.

Ликвидус ва солидус чизиқлари диаграммани бир неча майдонга бўлиб ташлайди: 1-А ва Б компонентларнинг тўйинмаган суёқланмаси ($K=2-1+1=2$); 2-А ва Б компонентлар суёқланмаси ва А компонент кристаллари ($K=2-2+1=1$); 3-А ва Б компонентлар суёқланмаси ва Б компонент кристаллари ($C=2-2+1=1$); 4 ва 5-А ва Б компонентлар кристаллари ($C=2-2+1=1$). Эркинлик даражаси сони бир бўлганда ҳар бир ҳароратга системанинг муайян таркиби мувофиқ келади; 2- ва 3-майдонлардаги суёқланма концентрациясини топиш учун ҳарорат чизиғи билан ликвидус чизиғи кесишган нуқта топилади. 4- майдонда системани секин совутганда тушган А модданинг йирик кристаллари билан бирга системани тез совутишдан тушган А ва Б модданинг майда кристаллари мавжуд. 5 майдонда эса Б модданинг йирик кристаллари билан бирга А ва Б компонентнинг майда кристаллари бўлади.

Система ҳолатини белгилайдиган параметрлар ўзгарганда системада қандай ўзгаришлар кузатилишини қараб чиқайлик. К нуқтанинг силжишига эътибор берамиз. Бу нуқта 1- майдонда бўлганлиги учун система Х таркибдаги (70% Б) тўйинмаган суёқланма бўлади. Уни t''' ҳароратгача кескин совутганда система ҳолати а нуқта билан белгиланади ва бу нуқта системанинг умумий таркибини кўрсатади. Система мувозанатга келиши учун ундан муайян миқдорда Б компонент кристаллга тушиши керак. Система таркибини аниқлаш учун а нуқтадан Айни майдон чегаралайдиган чизиларгача. Система таркиби 60% Б компонентдан иборат бўлади. Системани изотермик ўзгартирилганда (а ва в нуқталар) фазалар таркиби ўзгармайди. Фақат суёқ ва қаттиқ фазалар массаси ўзгаради. Уларнинг массасини елка қондасидан фойдаланиб топиш мумкин:

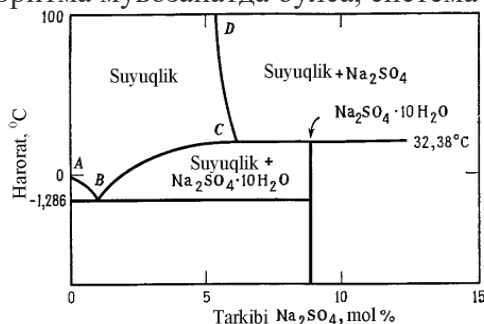
Мувозанатдаги фазалар нисбатлари система умумий таркиби ординатасини кесувчи бўлақлар нисбатига тескари бўлади.

$$\text{а нуқтадаги система } a : \frac{\text{суёқланма}}{\text{кристаллар}} \frac{\text{массаси}}{\text{массаси}} = \frac{a-2}{a-1}.$$

$$\text{Бизнинг намунада } \frac{B-2}{B-1};$$

Шундай қилиб, умумий таркибни изотермик ўзгартирганда Б компонент кристалларининг массаси ошиб, суёқланманинг массаси камаяди.

чизиғи (БКД) да нима учун узлуксизлик бузилганлигини кўрсатади. Агар учта фаза- Na_2CO_4 , $\text{Na}_2\text{CO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ва тўйинган эритма мувозанатда бўлса, система инвариант бўлади.



19- расм. $\text{Na}_2\text{CO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ системаси фазавий диаграммасининг бир қисми.

5. Термик таҳлил.

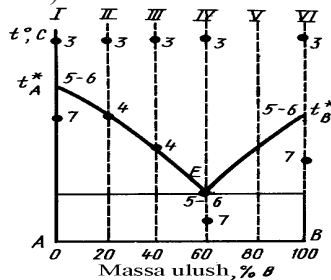
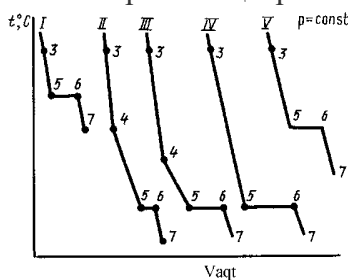
Турли системаларнинг ҳолат диаграммалари термик таҳлил усулида тузилади. Термик таҳлил усули биринчи марта Н.С.Курнаков томонидан ишлаб чиқилган бўлиб, у физик-кимёвий таҳлил усулларида бири бўлиб ҳисобланади.

Термик таҳлил деб шундай таҳлилга айтиладики, унинг ёрдамида ҳароратнинг вақтга боғлиқ равишда ўзгариши билан системанинг совиш жараёнида унда бўладиган ўзгаришлар тўғрисида хулоса чиқарилади. Тоза моддалар суюқланмалари ва турли таркибдаги уларнинг аралашмалари совиш тезлигини кузатиш ҳамда ҳарорат-вақт координатларида совиш эгри чизиқларини чизиш термик таҳлилнинг асосини ташкил этади.

Узлуксизлик ва мувофиқлик принципларига асосан системада янги фазаларнинг пайдо бўлиши совиш эгри чизиқларида секинлашган тезликда акс этади. Ҳолат диаграммаларини тузиш учун совиш эгри чизиқларидан синиш нуқталари ва секинлашган нуқталар ҳарорат-таркиб диаграммасига кўчирилади ҳамда бу нуқталар ўзаро туташтирилади.

Система таркиби ва табиатига қараб совиш эгри чизиқлари турли кўринишга эга бўлади.

Қаттиқ ҳолатда ўзаро эримайдиган А ва В компонентлардан иборат системанинг совиш эгри чизиқларини кўриб чиқайлик (20- расм).



20- расм. Ҳолат диаграммаларини тузиш принципи.

Турли таркибга эга бўлган системалар намуналарининг совиш эгри чизиқлари рим рақамлари II, III, IV, V, VI билан белгиланган. Барча намуналарнинг массаси бир хил, таркиби эса ҳар хил бўлиб 3-нуқта билан характерланади.

II ва VI совиш эгри чизиқларидаги 5-6 ҳарорат тўхташлари шундан далолат берадики, тоза компонентлар доимий ҳароратда t_A^* ва t_B^* кристалланади. Бунда $K = K - \Phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$ бўлади.

3-5 ва 6-7 қисмлар тегишли равишда тоза компонентларнинг суюқ ва қаттиқ ҳолатда ($K = 1 - 1 + 1 = 1$) совишига мувофиқ келади. III ва IV совиш эгри чизиқлари турли таркиб (20% ва 40% В компонент) даги суюқланмага мувофиқ келади. 3-4 қисмлар суюқланманинг совишига тўғри келади ($K = 2 - 1 + 1 = 2$). Компонентлардан бири (бизнинг мисолда А компонент) нинг кристаллана бошлаш ҳарорати 4-нуқтага тўғри келиб, ҳар қайси таркиб учун қатъий белгиланган. Кристалланиш иссиқлиги ажралиши ҳисобига 4-нуқтада синиш кузатилади. Аммо суюқланманинг кристалланиш ҳарорати доимий сақланиб қолинмайди. Чунки унинг таркиби тўхтовсиз ўзгариб туриб эркинлик даражаси бирга тенг бўлади ($K = 2 - 2 + 1 = 1$). 4-5

қисмда А компонентнинг кристалланиши давом этади ва ҳар қайси ҳароратда муайян таркибдаги тўйинган эритмага мувофиқ келади. Таркибнинг бундай ўзгариши эвтектикага давом этади. 5-нуктага мувофиқ келадиган суяқланма ҳар иккала компонент бўйича тўйинади (диаграммадаги Е нукта). Шу нуктадан бошлаб А ва В компонентлар кристалларидан иборат эвтектиканинг кристалланиши бошланади. Система эркинлик даражаси нолга тушади ($K=2-3+1=0$) ва ҳарорат аралашма тўлиқ қотганча ўзгармай туради (5-6 қисм). Дастлабки аралашма таркиби эвтектика таркибига қанча яқин бўлса, ҳарорат тўхташининг вақти шунча чўзилади.

6-7 қисм қаттиқ ҳолатдаги икки фазали системанинг совишига мувофиқ келади ($K=2-2+1=1$).

ИВ эгри чизиқ эвтектик таркибнинг совишига мувофиқ келади. Унинг учун саниш нуктаси (4-нукта) нинг бўлмаслиги ва ҳароратнинг тўхташ вақтининг энг узунлиги характерли (5-6 қисм). Расмда совиш эгри чизиқларига асосланиб ҳолат диаграммасини тузиш принципи келтирилган. Ҳарорат тўхташларининг саниш нукталари ҳолат диаграммасидаги нукталарга мувофиқ келади.

Елка қоидаси

Суяқланиш (ҳолат) диаграммасидан фойдаланиб нафақат мувозанатдаги фазаларнинг сони ва уларнинг таркибини, балки турли фазалар массалари орасидаги муносабатни ҳам аниқлаш мумкин. Бунда елка қоидасидан фойдаланилади. Уни қуйидаги мисолда тушунтирамиз.

В. 12–расмдаги ϕ_0 фигуратив нуктага В компонентнинг y_0 , масса % ни тутган система мос келади. Бу система 2 та фазадан иборат: АВ кристаллари (ϕ_2 нукта) ва суяқланма (ϕ_1 нукта). Уларда В компонентнинг миқдори y_2 ва y_1 масса % ни ташкил қилади. Умумий материал баланси қуйидагича кўрсатиш мумкин:

$$m_0 = m_1 + m_2 \quad (B.38)$$

бу ерда m_0 – бутун системанинг массаси; m_2 ва m_1 – АВ кристалларнинг ва суяқланманинг массалари.

В компонентнинг материал балансини қуйидаги тенглама орқали ифодалаш мумкин

$$m_0 \frac{y_0}{100} = m_1 \frac{y_1}{100} + m_2 \frac{y_2}{100} \quad (B.39)$$

(B.38) ва (B.39) тенгламалардан m_0 ни йўқотиб, қуйидаги муносабатни оламиз:

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{y_0 - y_1}{y_2 - y_0} \quad (B.40)$$

Ушбу муносабат елка қоидаси дейилади.

$y_0 - y_1 = \phi_0 \phi_1$ ва $y_2 - y_0 = \phi_0 \phi_2$ бўлгани учун, елка қоидасини қуйидагича ёзишимиз мумкин:

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{f_0 f_1}{f_0 f_2} \quad (B.41)$$

бундан

$$m_2 (\phi_0 \phi_2) = m_1 (\phi_0 \phi_1) \quad (B.42)$$

Елка қоидаси номи (B.41) тенгламанинг механикада елка учун чиқарилган тенглама билан ўхшашлиги сабабли берилган: бунда $\phi_1 \phi_2$ кесмани ϕ_0 суянчиқлик елка, фазаларнинг m_1 ва m_2 массаларини елканинг учларидаги юк, десак бўлади.

(B.38) ва (B.41) тенгламаларни биргаликда ечиб, m_1 ва m_2 номаълумларни топиш мумкин (агар m_0 , y_1 ва y_2 лар берилган бўлса).

Компонентлари ўзаро чексиз ва чекли эрийдиган қаттиқ эритмали системалар

Икки ёки ундан кўпроқ компонентлардан иборат таркиби ўзгарувчан бир жинсли системаларни қаттиқ эритмалар дейилади. Қаттиқ эритмалар 2 хил бўлади: киритиб жойлаштирилган ва ўрин олиш натижасида ҳосил бўлган қаттиқ эритмалар.

Киритилган қаттиқ эритмаларда бир компонентнинг заррачалари (атом, молекула, ион) иккинчи компонент кристалл панжарасининг тугунлари орасида жойлашади. Бундай эритмалар, масалан, металлмасларни (бор, углерод, водород, азот) металлларда эритиб олинади.

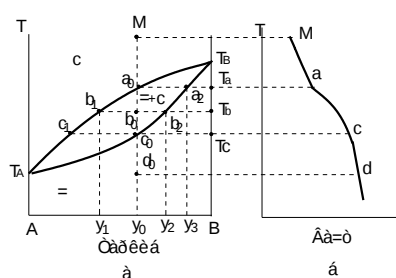
Ўрин олиш қаттиқ эритмаларида бир компонентнинг заррачалари бошқа компонентнинг кристалл панжара тугунларидаги заррачаларининг ўрнини олади. Ўрин олиш қаттиқ эритмаларида панжара тури ва атомлар сони сақланади, лекин унинг ҳажми ва зичлиги ўзгаради. Кристалл панжарадаги бундай ўзгариш изоморф ўзгариш ёки изоморфизм ходисаси дейилади. Қаттиқ эритма ҳосил бўлиши учун қатор шартлар бажарилиши керак. Масалан, ион кристалл панжарали бирикмалар учун компонентларнинг кимёвий тузилиши бир хил бўлиши, ионлар зарядларининг ишоралари тенг бўлиши, ион радиусларининг иложи борица яқинлиги, симметриянинг ва кристалл ячейка ўлчамларининг ўхшашлиги талаб қилинади. Иккита изоморф компонентнинг заррачалари кристалл панжара тугунларида бир-бирини бутунлай хаотик равишда алмаштиради.

Қаттиқ эритмалар кимёвий бирикмалардан (K_2CO_4 ва Rb_2CO_4 ; $KMnO_4$ ва $KClO_4$) ва оддий моддалардан (Ku ва Au ; Ag ва Pt) ҳосил бўлиши мумкин. Бертоллидлар қаттиқ эритмаларга киради, уларнинг кристалл тузилиши бошланғич компонентларниқидан фарқ қилади.

1). Қаттиқ эритмалар ҳосил қиладиган системалар.

Суюқ ва қаттиқ ҳолатларда А ва В компонентлар чексиз эрувчанликка эга бўлган ҳолат диаграммаси В.13-расмда келтирилган.

T_{A0} T_B солидус чизигидан пастда қаттиқ эритмаларнинг мавжуд бўлиш соҳаси жойлашган; T_{A0} T_B ликвидус чизигидан юқорида суюқ эритмалар соҳаси жойлашган. Солидус ва ликвидус чизиқлари орасида суюқ ва қаттиқ эритмаларнинг биргаликда мавжуд бўлиш соҳаси жойлашган.



В.13-расм. Қаттиқ ҳолатда компонентлари чексиз эрийдиган системанинг ҳолат диаграммаси.

М фигуратив нукта билан белгиланган қотишманинг совишини кўриб чиқамиз.

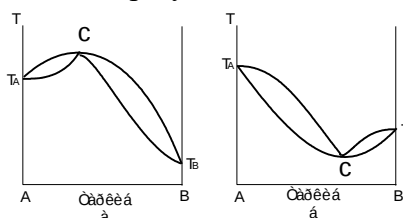
T_a температурада a_0 нуктада қаттиқ эритманинг кристалланиши бошланади ва 2 фаза система ҳосил бўлади: y_0 тақрибли суюқланма y_3 таркибли қаттиқ эритма билан мувозанатда бўлади. T_a ва T_c температуралар интервалида эркинлик даражалири сони 1 га тенг ($\Phi=2-2+1=1$) ва ҳар бир температурага суюқ ва қаттиқ эритмаларнинг маълум таркиблари мос келади. Масалан, e_0 фигуратив нуктадаги y_0 таркибли система 2 та фазадан таркиб топган: y_1 таркибли суюқ эритма (e_1 нукта) ва y_2 таркибли қаттиқ эритма (e_2 нукта).

Ричаг қондасига биноан e_0 фигуратив нукта учун $\frac{m_1}{m_2} = \frac{y_2 - y_0}{y_0 - y_1}$; $m_1 + m_2 = M_0$,

бу ерда m_0 — суюқланма массаси; m_1 ва m_2 — суюқланма ва қаттиқ эритмаларнинг массалари. Суюқланманинг тўла қотиши T_c температурада содир бўлади; бунда қаттиқ эритманинг y_0 таркиби (C_0 нукта) a_0 бошланғич суюқланманинг y_0 таркибига мос келади.

Диаграммада мувозантда бўлган 3 та фаза йўқлиги сабабли ва эркинлик даражалири нолга тенг бўлмагани учун совиш эгрисида горизонтал чизиқлар йўқ. Кристалланиш йўли М a_0 e_1 c_1 чизиқ билан ифодаланади.

Қаттиқ ҳолатда чексиз эрувчанликка эга бўлган бошқа тур ҳолат диаграммалари В.14(а,б)-расмларда келтирилган. Экстремал нуктада суюқ ва қаттиқ эритмаларнинг таркиблари бир-



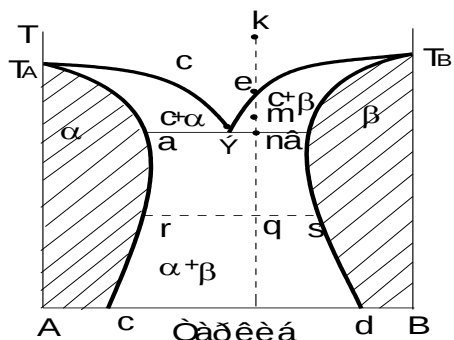
В.14-расм. Қаттиқ ҳолатда чексиз эрувчанликка эга бўлган, экстремал нуктали системаларнинг ҳолат диаграммаси: а-максимумга эга; б-минимумга эга.

бирига мос келади. С нуктадаги қаттиқ эритма худди тоза модда каби ўзгармас температурада суюқланади, унинг кимёвий таркиби доимо бир хил бўлади, лекин у кимёвий бирикма эмас, балки қаттиқ эритмадир.

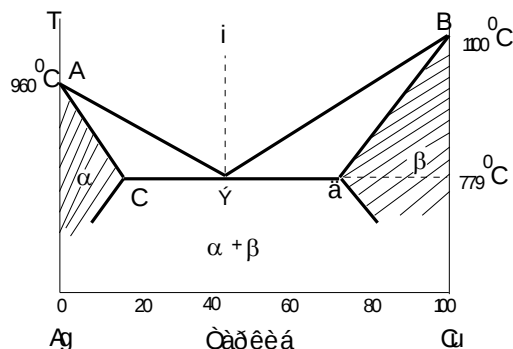
2). Чекли эрувчанликка эга бўлган қаттиқ эритмали системалар.

Чекли эрувчан ҳолат диаграммалари 2 турли бўлади. 1-турдаги ҳолат диаграммаларига 2 та қаттиқ эритма тутган системалар киради.

1-турга мансуб системаларда қаттиқ эритмалар барча температураларда барқарор бўлади (В.15-расм). Бунда А ва В компонентлар системада тоза ҳолда ажралиб чиқмайди, балки қаттиқ эритмалар ҳолида ажралиб чиқади. Бундай системаларда фақат маълум таркибли қаттиқ эритмалар ҳосил бўлади. *a* ва *e* нукталар орасида А нинг В даги қаттиқ эритмаси билан В нинг А даги қаттиқ эритмаси аралаш ҳолда бўлади.



В.15-расм. Қаттиқ ҳолатда маълум чегарада эрийдиган система: С-суюқ қотишма; α -В нинг А даги қаттиқ эритмаси; β -А нинг В даги эритмаси; α+β -иккала қаттиқ эритма аралашмаси.



В.16-расм. Қаттиқ ҳолатда чекли эрувчанликка эга бўлган системанинг ҳолат диаграммаси (1-тур).

Агар к таркибли суюқ қотишмани совита борсак, *e* нуктага келгунча система биргина фазадан, яъни суюқ қотишмадан иборат бўлади. *m* нуктада ваҳаттоки *n* нуктада ҳам (тўла қотиб бўлмаган) система 2 фазали бўлади: Э таркибли суюқ эвтектик қотишма ва *e* таркибли қаттиқ эритма. Совитиш яна давом эттирилса, эвтектик қотишма қотади ва *a* таркибли ва *e* таркибли қаттиқ эритмалар аралашмаси ҳосил бўлади. Бу жараён вақтида фазалар сони 3 та бўлади: Э таркибли суюқ қотишма; *a* таркибли қаттиқ эритма (α -кристаллари); *e* таркибли қаттиқ эритма (β -кристаллари). Кристалланиш батамом тугагандан кейин система 2 фазали бўлиб қолади: α -кристаллари ва β -кристаллари. Масалан, *q* нуктадаги система *p* таркибли қаттиқ эритма билан С таркибли қаттиқ эритма аралашмасидан иборат. Фазаларнинг миқдорлари орасидаги нисбат қс ва қр масофалар орасидаги нисбатга тенгдир (елка қондаси).

Қуйидаги В.16-расмда кумуш-мис системасининг ҳолат диаграммаси 1-тур диаграммасининг мисоли сифатида келтирилган.

Ушбу диаграммада АЭ ва ВЭ –ликвидус чизиклари, АС ва ВД –солидус чизиклари ва Э –эвтектик нукта. Ликвидусдан юқорида мис ва кумуш қотишмаси суюқ ҳолатда бўлади. α ва β лар билан белгиланган соҳаларда қаттиқ эритмалар бўлади. АСЭ ва ВДЭ соҳаларида суюқ фаза билан қаттиқ фазалар мувозанатда бўлади.

Ниҳоят, СЭД чизигининг пастида кумушнинг мисдаги қаттиқ эритмаси билан миснинг кумушдаги қаттиқ эритмасидан иборат аралашма бўлади.

Агар таркиби эвтектик қотишмага тўғри келадиган суюқ қотишма (и)совитилса, температура 779 °С да система қота бошлайди, натижада миснинг кумушдаги С таркибли қаттиқ эритмаси ва кумушнинг мисдаги Д таркибли қаттиқ эритмаси ҳосил бўлади.

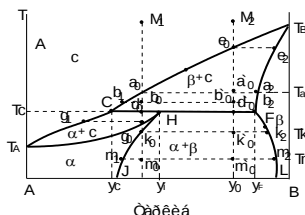
Бундай диаграммалар, умумий ҳолда, компонентларнинг бир-бирида эрувчанлиги ўзгариши билан қуйидагича ўзгаради:

1) Қаттиқ компонентларнинг бир-бирида эрувчанлиги ортиб борса, В.15-расмдаги эвтектик чизик (*ав*) қисқаради. Эрувчанлик ортаверса, бориб-бориб *a* нукта билан *e* нукта

бирлашади. Унда В.15–расмдаги диаграмма В.14, б–расмдаги диаграммага айланади. В.14,а, б–расмларда тасвирланган системаларнинг компонентлари суёқ ҳолатда ҳам, қаттиқ ҳолатда ҳам бир–бирида чексиз эрийди. Диаграмманинг С нуктаси билан ифодаланган қаттиқ эритма юқорида таъкидлаганимиздек, худди тоза модда каби, ўзгармас температурада суёқланади, унинг кимёвий таркиби ҳам доимо бир хил бўлади, лекин у кимёвий бирикма эмас, балки қаттиқ эритмадир.

2) Қаттиқ эритма компонентларининг бир–бирида эрувчанлиги камайиб борса, В.15–расмдаги эвтектик чизик ($ав$) узаяди; эрувчанлик камаяверса, T_{Ac} ва T_{Bc} чизиклари ордината чизиклари билан бирлашиб кетади. Ваҳоланки шундай экан, у вақтда 1 та эвтектикали оддий диаграмма ҳосил бўлади. Аммо ушбу диаграммада солидусдан пастда қаттиқ эритмаларнинг аралашмаси ($\alpha+\beta$) бўлади, оддий диаграммада эса, компонентлар қаттиқ ҳолатда бир–бирида эримасдан, алоҳида–алоҳида кристалланади.

2–турга мансуб системаларда эса, қаттиқ эритмалардан бири маълум бир температурагача барқарордир (В.17-расм). Бу диаграммада СФ –перитектик чизик ва T_c – перитектик температура. a_0 нуктада β қаттиқ эритма ажрала бошлайди (a_2 нукта). Совитиш давом эттирилганда қаттиқ эритманинг



В.17-расм.Қаттиқ ҳолатда чекли суёқланувчи системанинг ҳолат диаграммаси (2-тур).

таркиби $a_2\Phi$ бўйича, суёқ қотишманинг таркиби эса, a_0C эгри бўйича ўзгаради. T_c температурада ва ундан куйида α қаттиқ эритма барқарор бўлади (Н нукта). Шунинг учун T_c температурагача совитилганда α қаттиқ эритманинг кристаллари ажрала бошлайди. Система 3 фазали бўлади ва $\Phi=0$: T_c температура ва 3 та фазаларнинг таркиби (С, Н, Фнукталар) ўзгармас бўлиб туриши керак.

С нуктадаги таркибни (y_c) доимий қилиб ушлаб туриш учун, α қаттиқ эритманинг кристалланиши давомида аввал ажралиб чиққан β қаттиқ эритманинг кристаллари суёқланиб кетиши керак. Жараён β кристалларнинг йўқолиши билан тугайди ($\Phi=2$; $\Phi=1$).

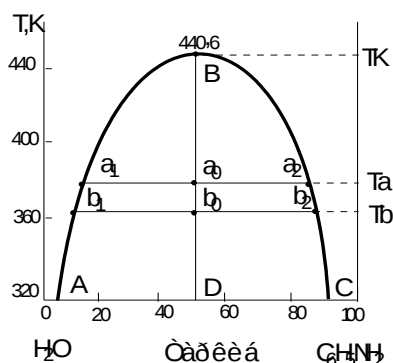
Суёқ фазада чекли эрувчан системалар. Мураккаб ҳолат диаграммалари

Ҳамма суёқликлар турли даражада ўзаро эрийди. Бироқ эрувчанлик шу даражада фарқланадики, унга қараб системаларни бир нечта гуруҳга бўлиш мумкин:

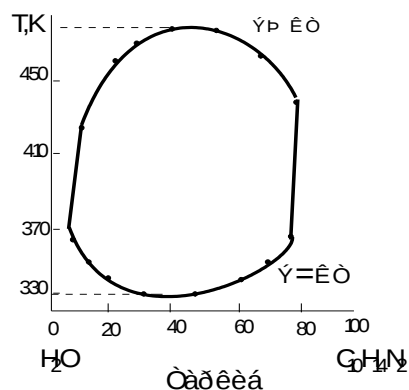
- 1.Бир-бирида деярли эрмайдиган суёқликлар: бензол-сув, симоб-сув.
- 2.Чекланган миқдорда ўзаро эрувчи суёқликлар: анилин-сув, метил спирти-гексан, сув-эфир-қахрабо кислотаси нитрили, бензол-бромформ-чумоли кислота, сув-ацетон-кислота.
- 3.Бир-бирида чексиз эрувчи суёқликлар: метил спирти-сув, бензол-хлороформ, бензол-хлороформ-углерод тўрт хлорид, 420°C дан юқорида Би-Кд-Зн.

Термик анализда кўрилган қаттиқ қотишмаларнинг ҳаммаси суёқ фазада ўзаро чексиз эрийди. Суёқликлар эса, суёқ фазада ҳам чекли эрувчанликка эга бўлиши мумкин. Қуйидаги диаграммалар бунга мисол бўла олади.

Сув-анилин системасини кўриб чиқамиз. В.18-расмда сув-анилин системасининг ҳолат диаграммаси келтирилган. Ушбу расмдаги АВ эгриси сув қаватининг таркибини Т га боғлиқлигини, ВС эгриси эса анилин қаватининг Т га боғлиқлигини кўрсатади. a_1a_2 ва b_1b_2 – коннода чизиклари бўлиб, мувозанатдаги қаватларнинг фугуратив нукталарини бирлаштиради.



В.18-расм. Сув-анилин системасининг ҳолат диаграммаси.



В.19- расм. Сув-никотин системасининг ҳолат диаграммаси.

В нуқтада иккала қаватнинг таркиби бир хил бўлади (440,6 K), ундан юқори температурада суюқликлар чексиз эрийди: T_K – эришнинг юқори критик температураси (ЭЮКТ) дейилади. Демак, температура ортиши билан эрувчанлик ортиб боради. ABC эгрисидан юқорида фақат суюқ соҳа мавжуд бўлади. ABC эгрининг ичида фазаларнинг қаватланиши кузатилади, яънисув анилин билан ўзаро аралашмайди.

a_0 нуқтада система 2 та қаватга ажралади: a_1 ва a_2 таркибли аралашмалар ҳосил бўлади ва фазалар сони $\Phi=2$ эркинлик даражаси $\Phi=k-\Phi+1=2-2+1=1$ га тенг бўлади.

Агар суюқликларнинг ўзаро эриши паст температураларда ҳам чекланган бўлса ва эришнинг ушбу температураси минимумдан ўтса, қуйи критик температура (ЭҚКТ) дейилади:

Сув-никотин системаси (В.19-расм) чекли эрувчанликка эга бўлиб, температураларнинг 330-450 K оралиғидан ташқаридагина уларнинг ўзаро эриши кузатилади.

Эришнинг юқори критик температурасида фазаларнинг ўзаро эриш жараёни иссиқлик ютилиши билан боради. Эришнинг қуйи критик температурасида эса, ўзаро эриш жараёни экзотермик жараёндир.

Такрорлаш учун саволлар.

1. Икки компонентли системалар учун Гиббснинг фазалар қоидаси қандай кўринишга эга бўлади?
2. Суюқланиш диаграммалари нима? Улар системанинг қандай ҳолатини ифодалайди?
3. Ликвидус чизиғи нимани билдиради?
4. Солидус чизиғида ётган нуқталар системанинг қайси ҳолатини ифодалайди?
5. Суюқ эвтектик ва қаттиқ эфтектик аралашма деганда нимани тушунаси?
6. Эвтектика нима?
7. Елка қоидасини тушинтиринг.

17-Мавзу. Уч компонентли системалар

Режа.

1. Қаттиқ эритмалар. Изоморфизм тушунчаси.
2. Уч компонентли системалар.
3. Уч компонентли системаларнинг таркибини ифодалашда Гиббс ва Розебум усуллари.
4. Уч компонентли суюқ системадаги изотермик мувозанат.

Таянч сўз ва иборалар: Қаттиқ эритмалар. Изоморфизм тушунчаси. Уч компонентли системалар. Уч компонентли системаларнинг таркибини ифодалашда Гиббс ва Розебум усуллари. Уч компонентли суюқ системадаги изотермик мувозанат.

1.1. Маъруза машғулотининг уқитиш технологияси

Вақти - 2 соат	Талабалар сони: 61 нафар
Ўқув машғулотининг шакли:	Визуал маъруза, икки томонлама таҳлил.
Маъруза машғулотининг режаси:	Қаттиқ эритмалар. Изоморфизм тушунчаси. Уч компонентли системалар. Уч компонентли системаларнинг таркибини ифодалашда Гиббс ва Розебум усуллари. Уч компонентли суюқ системадаги изотермик мувозанат
Ўқув машғулотининг мақсади	Қаттиқ эритмалар. Изоморфизм тушунчаси. Уч компонентли системалар. Уч компонентли системаларнинг таркибини ифодалашда Гиббс ва Розебум усуллари. Уч компонентли суюқ системадаги изотермик мувозанат ҳақида маълумот бериш
Педагогик вазифалар:	Ўқув фаолиятининг натижалари: Талаба: Қаттиқ эритмалар. Изоморфизм тушунчаси. Уч компонентли системалар. Уч компонентли системаларнинг таркибини ифодалашда Гиббс ва Розебум усуллари. Уч компонентли суюқ системадаги изотермик мувозанат ҳақида маълумотга эга бўладилар.
Ўқитиш услуби ва техникаси:	Маъруза, ҳикоя, ахборот
Ўқитиш шакли:	Гуруҳий, коллектив
Ўқитиш воситалари:	Маъруза матни, проектор, ЎТВ/КТ график органазаер
Ўқитиш шарт-шароити:	Жиҳозланган аудитория

Маъруза машғулотининг технологик харитаси

Босқичлар вақти	Фаолият мазмуни	
	Ўқитувчи	талаба
1-босқич. Кириш (10 мин.)	1.1. Маъруза мавзуси ва режаси эълон қилинади.	1.1. Эшитадилар, ёзадилар, жавоб берадилар.
2-босқич. Асосий (60 мин.)	Қаттиқ эритмалар. Изоморфизм тушунчаси. Уч компонентли системалар. Уч компонентли системаларнинг таркибини ифодалашда Гиббс ва Розебум усуллари. Уч компонентли суюқ системадаги изотермик мувозанат тўғрисида маълумот берилади.	2.1. Муаммоли саволларга эътибор берадилар. 2.2. Эшитадилар, ёзадилар.
3-босқич. Яқуний (10 мин.)	3.1. Мавзуга хулоса чиқаради. Асосий масала устида тўхталади. Фаол талабаларни баҳолайди. 3.2. Мустақил иш учун топшириқлар беради: муаммоли саволларга тайёргарлик кўриш.	3.1. Эшитадилар, саволларини беради ёзиб оладилар. 3.2. Топшириқларни ёзиб оладилар.

Уч компонентли системанинг таркибини ифодалаш учун тенг томонли учбурчакдан фойдаланилади. Учбурчакнинг учларига тоза компонентларнинг таркиби, томонларига 2 компонентли системаларнинг таркиби қўйилади. Учбурчакнинг ичидаги ҳар бир нукта уч компонентли системанинг таркибини кўрсатади.

Уч компонентли системада ўзгарувчан катталиклар сифатида p , T ва 2 та концентрация бўлади. Одатда 3 компонентли конденсирланган системаларнинг тадқиқоти ўзгармас

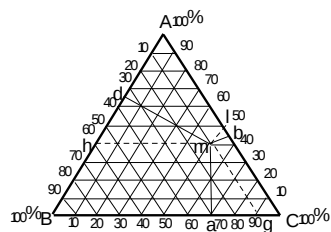
босимда олиб борилади. 3 та ўзгарувчидан боғлиқ бўлган системанинг ҳоссаларини фазовий диаграмма орқали ифодалаш мумкин, бундай диаграмма 3 томонли тўғри бурчакли призма кўринишида бўлади. Призманинг асосини тенг томонли учбурчак ташкил қилади ва у учламчи системанинг таркибини кўрсатади, баландлиги эса температурани белгилайди. Уч компонентли системани текисликда ифодалаш учун босим ҳам, температура ҳам ўзгармаслиги шарт.

Тенг томонли учбурчакнинг учлари А, В ва С тоза моддаларга мос келади. Учбурчакнинг ичида жойлашган ҳар бир нуқта уч компонентли системаларнинг таркибини ифодалайди. Нуқта қанчалик учбурчакнинг учига яқин бўлса, шу компонентнинг фоизи шунчалик кўп бўлади.

Тенг томонли учбурчак воситасида уч компонентли системанинг таркибини ифодалаш учун 2 усулдан фойдаланилади: Гиббс ва Розебум усуллари.

Гиббс усулига кўра (В.20-расм), уч компонентли системанинг учбурчак ичидаги бирор нуқтага тўғри келадиган таркибини аниқлаш учун, ўша нуқтадан учбурчакнинг уччала томонига перпендикуляр туширилади. Бу кесмаларнинг йиғиндиси тенг томонли учбурчакнинг баландлигига тенг, уни 100 % деб қабул қиламиз. Учбурчак ичидаги м нуқта учбурчакнинг А учидан узокда бўлгани учун бу нуқтадаги аралашмада А компонентнинг миқдори кам бўлади, яъни А нинг миқдори унинг қаршисидаги томондан бошланган перпендикулярнинг узунлиги билан белгиланади. Масалан, м нуқтадаги аралашманинг таркибида 40 % А бор. Худди шундай усулда В ва С компонентларнинг таркиби ҳам топилади: 10% В ва 50% С.

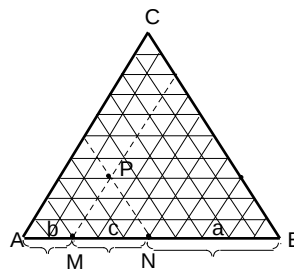
Розебум усулида системанинг таркибини аниқлаш учун м нуқтадан учбурчакнинг 2 томонига параллел чизиқлар ўтказилади(В.21-расм). Учбурчакнинг АВ томонидаги кесмаларнинг йиғиндиси тенг томонли учбурчакнинг томонига тенг.



В.20-расм. Уч компонентли система таркибини Гиббс усулида тасвирлаш.

Р нуқтадан учбурчакнинг 2 томонига ўтказилган параллел чизиқлар АВ томонни 3 га бўлади ва бу АМ, МН, ва НВ кесмалар А, В ва С компонентларнинг миқдорини беради.

Учбурчакнинг В учининг қаршисидаги томонга чизилган параллел в кесмани беради ва ушбу кесма В нинг миқдорини белгилайди. Учбурчакнинг А учининг қаршисидаги томонга чизилган параллел а кесмани беради ва у А компонентнинг миқдорини белгилайди. Тенг томонли учбурчакнинг томонини 100% деб



В.21-расм. Уч компонентли система таркибини Розебум усулида тасвирлаш.

қабул қилсак, у ҳолда Р нуқта учун А=50%, В=20% эканлигини ҳамда С компонентнинг миқдори 30% га тенглигини аниқлаш мумкин.

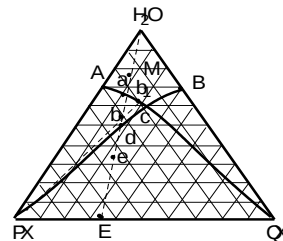
Уч компонентли системаларнинг ҳолат диаграммаларини тузишда босимни ўзгармас деб қабул қилсак, системанинг эркинлик даражаси $\Phi = 3 - \Phi + 1 = 4 - \Phi$ тенглама билан ифодаланади. Температура ҳам ўзгармас бўлганда эркинлик даражаси $\Phi = 3 - \Phi$ ифода орқали аниқланади.

Сув билан иккита туз (бир хил ионли) системасидаги фазавий мувозанатни кўриб чиқамиз. Агар иккала тузда катион ва анионлар турлича бўлса, у ҳолда система 4 компонентли бўлиб қолади.

В.22-расмда сув–бир хил ионли 2 туз системаси изотермик проекциясининг ҳолат диаграммаси ифодаланган. Тузлар сув билан гидратлар ёки қўш туз, комплекс бирикма ёки

каттик эритмалар хосил қилмайди. Розебум учбурчагининг учлари H_2O , PX ва QX тоза компонентларига мос келади. А нукта сувнинг тўйинган эритмасида PX нинг концентрациясини, В нукта эса, QX тузининг сувнинг тўйинган эритмасидаги концентрациясини кўрсатади. АС эгриси PX тузининг QX нинг турли таркибли эритмаларидаги эрувчанлигини тавсифлайди, ВС эгриси эса, QX тузининг PX нинг сувли эритмасидаги эрувчанлигини кўрсатади. С нуктада эритма иккала туз билан тўйинган (эвтоника) бўлади. H_2O чўққи билан АСВ орасидаги майдонда жойлашган ҳар бир нукта тузларнинг тўйинган эритмаларига жавоб беради. АСРХ майдонидаги хоҳлаган нукта 2 та тузнинг эритмаси ва PX қаттик туздан иборат 2 фазали системани ифодалайди. СВҚХ майдонидаги хоҳлаган нукта 2 та тузнинг эритмаси ва QX қаттик туздан иборат системани билдиради. $PXСҚХ$ майдони 3 фазали системаларга мос келади: иккала туз билан тўйинган С таркибли эритма ҳамда PX ва QX кристаллари.

Агар М фигуратив нуктага мос келувчи тўйинмаган эритма олиб, секин-аста сувни буғлатсак, сувнинг камайиб бориши билан системадаги тузларнинг миқдорий нисбати ўзгармайди. Шунинг учун буғлатиш жараёнида системанинг таркибига жавоб берувчи фигуратив нукталар (H_2O) Е чизигида ётади. а нуктада



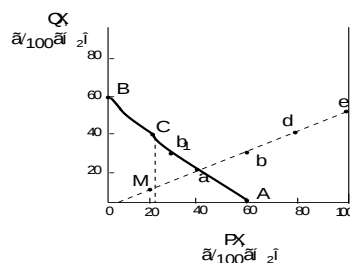
В.22-расм. Бир хил ионли 2 та тузнинг сувда эрувчанлигининг диаграммаси. Розебум учбурчагига изотермик проекция.

PX тузининг кристаллари ажрала бошлайди. в фигуратив нуктага мос келувчи эритманинг таркибини топиш учун PX чўққидан ва в нуктадан АС эгрисидаги $в_1$ нуктагача кесишгунча коннода ўтказамиз.

д нуктада эритма иккала тузга нисбатан тўйинган бўлиб қолади: ушбу эритманинг таркиби С нукта билан ифодаланади. Сувни буғлатишни давом эттирсак иккинчи QX тузининг кристалланиши бошланади. Эритманинг таркиби ўзгармас бўлиб қолади (С нукта), чунки 3 та фаза бўлганда изотермик проекцияда эркинлик даражалари сони нолга тенг бўлади ($\Phi=3$; $\Phi=k-\Phi=3-3=0$). е нуктада система С таркибли эритма ва PX ва QX кристалларининг аралашмасидан иборат бўлади. Сув тўлиқ чиқарилганда Е нуктада PX ва QX қуруқ тузларнинг аралашмаси хосил бўлади. Ушбу тузларнинг масса миқдорларининг муносабати QXE ва PXE кесмаларнинг муносабатига тенг бўлади.

Бир хил ионли ва эвтоникага эга бўлган икки туз эритмасининг ҳолат диаграммасини тўғри бурчакли координаталар системасида ҳам ифодалаш мумкин. Координата ўқлари бўйича компонентларнинг нисбий миқдорлари кўйилади. Бундай ифодалашда PX ва QX тоза компонентларга жавоб берувчи нукталар чексизликда бўлади. С нуктада эритма иккала туз билан тўйинган.

М нукта билан ифодаланган 2 тузнинг тўйинмаган эритмасидан ўзгармас температурада сувнинг буғланишини кўриб чиқамиз. Фигуратив нукта ОМе тўғри чизиги бўйича силжиб боради, чунки иккала тузнинг системадаги массаларининг нисбати ўзгармаяпти. а нуктада PX тузининг кристалланиши



В.23-расм. Бир хил ионли иккита тузнинг сувдаги эрувчанлик диаграммаси. Тўғри бурчакли координаталар системасидаги изотермик проекция.

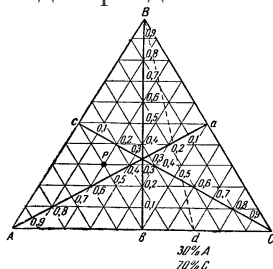
бошланади; в нуктада PX кристаллари билан $в_1$ таркибли эритма мувозанатда бўлади; д нуктада иккинчи QX тузнинг кристалланиши бошланади ($\Phi=3$) ва эритманинг таркиби С нукта билан тавсифланади. Буғлатиш давом этирилса иккала туз кристалларининг ажралиб

чикиши давом этади. Эритманинг таркиби ўзгармайди, чунки эркинлик даражаларининг сони нолга тенг ($\Phi = k - \Phi = 3 - 3 = 0$).

Агар тузлар сув билан гидратлар ёки қўш тузлар, комплекс бирикмалар ёки қаттиқ эритмалар ҳосил қилса, икки тузнинг сувдаги эритмаларининг ҳолат диаграммалари анча мураккаб кўринишда бўлади.

Уч компонентли концентранган эритмаларни ҳар қайси компонентнинг улуши ифодаланган диаграммаларни қўллаш орқали қараб чиқиш анча қулай ҳисобланади. Бунинг учун турли кўринишдаги графиклардан фойдаланиш мумкин.

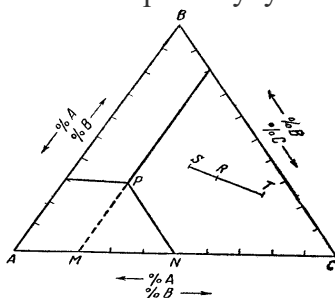
Кўпинча тенг томонли учбурчакдан фойдаланишади (21-расм).



21- расм. Гиббс учбурчаги.

Учбурчакнинг ҳар бир учидан тўғри чизик туширилади (Аа, Вв, Кк тўғри чизиклар). Ҳар қайси чизикни ўн бўлакка тенг бўлиб, улардан учбурчак томонларига параллел чизиклар ўтказилади. Шу тариқа учбурчакли тўр ҳосил қилинади. Бу тўр ёрдамида уч компонентли системанинг исталган таркибини аниқлаш мумкин. Бунинг учун учбурчакнинг ҳар бир учи учта тоза компонент- А, В ва С га мувофиқ келади деб ҳисоблаймиз. Ҳар бир томон эса икки компонентли системани билдиради. Икки компонентли системада таркиб учбурчак учларидаги компонентларга мувофиқ келади. Ҳар қайси томондан қарама-қарши учга яқинлашиш тегишли компонент миқдорининг ошиб боришига пропорционал бўлади. Демак, расмдаги муайян томонга параллел ўтказилган тўғри чизиклар учинчи компонентнинг миқдори белгилайди. Ҳар бир тўғри чизикдан иккинчисига ўтганда учинчи компонентнинг миқдори 10% га ошганлигини билдиради. Тегишлича баландликларда ҳар бир компонентнинг улуши кўрсатилган. Масалан, П нуқтага компонентларнинг қуйидаги таркиби мувофиқ келади: А-50%, В-30%, К-20%.

Учбурчакдаги ҳар бир нуқта уч компонентли системанинг муайян таркибини ифодалайди. Аксинча, ҳар бир муайян таркиб битта нуқтани ифодалайди. Компонентларнинг таркибини моль улушларда ёки масса ва ҳажмий улушларда ифодалаш мумкин. Бундан ташқари уч компонентли системаларнинг таркибини бошқача усулда аниқлаш мумкин. Бу усулда ҳам таркиб учбурчакнинг нуқтаси сифатида тасаввур этилиб, учбурчакнинг бир томонидаги учта бўлакка қараб компонентларнинг улуши аниқланади (22- расм).



22- расм. Компонентларни улушларини аниқлаш учбурчаги.

Бу учбурчакда П нуқта аввалги учбурчакдагидек ҳолатда турибди. Расмдан кўришиб турибдики, АМ бўлак К компонентнинг улуши (20%) ни, НК бўлак А компонентнинг улуши (50%) ни ва МН бўлак В компонентнинг улуши (30%) ни билдиради. Шундай қилиб, биз айтиш нуқтадан учбурчакнинг икки томонига параллел ўтказсак, улар учинчи томонни кесиб ўтади. Барча бўлақлар йиғиндиси 100% ни ташкил этади.

Юқорида биз уч компонентли системаларда муайян нуқтага мувофиқ келадиган таркибни аниқлашнинг икки усулини қараб чиқдик. Биринчи усулга Гиббс учбурчаги, иккинчи усулга Розебум учбурчаги дейилади.

Учбурчакли диаграммага хос бўлган иккита умумий қонуниятни қайд этамиз.

1. Учбурчакнинг қайсидир учидан ўтказилган исталган тўғри чизиқнинг барча нуқталари иккита бошқа компонент нисбатлари доимийлигига мувофиқ келади. Масалан, Вв тўғри чизиқ А ва С компонентларининг бир хил миқдорини ифодаласа, Бд тўғри чизиқ А компонентнинг К компонентга бўлган нисбати 3:7 эканлигини кўрсатади.

Елка қондаси.

Учбурчакли диаграммаларда елка қондасининг қўлланилиши худди икки компонентли системалардагига ўхшаш. Масалан икки фаза С ва Т нуқталарга мувофиқ келувчи таркибга эга бўлсин. У ҳолда бу фазалардан ташкил топган системанинг таркиби ҳар қайси компонентнинг нисбий миқдорига қараб С ва Т ни тутуштирувчи тўғри чизиқнинг турли нуқталарига мувофиқ келади. Агар фазалар бир хил миқдорда олинса, унда нуқта тўғри чизиқнинг ўртасида бўлади. Мабоодо С билан ифодаланган фаза нисбатан кўпроқ олинса, нуқта тегишли равишда унга томон силжийди.

Аксинча, С ва Т фазалар қандай миқдорий нисбатда Р нуқтада бўлишини аниқлаш керак бўлса, бу фазаларнинг миқдори Р нуқтадан С ва Т нуқталаргача бўлган масофага тескари пропорционал бўлади.

1. Уч компонентли суяқ системадаги изотермик мувозанат.

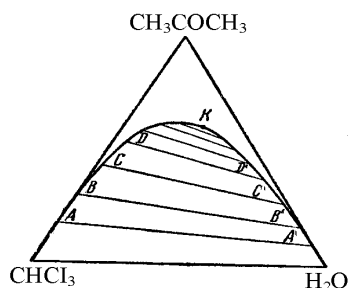
Концентрланган эритмаларда тақсимланиш коэффиценти доимий бўлиб қолмайди. Системага муайян миқдорда учинчи компонентнинг киритилиши дастлабки икки компонентнинг ўзаро эрувчанлигини ўзгартиради. Бу мувозанатдаги суяқ қатламларнинг таркиблари орасидаги нисбатни мураккаб-лаштиради ва гомоген ёки аксинча, уч қатламли гетероген системани ҳосил қилиши мумкин.

Агар муайян ҳароратда қандайдир таркибдаги учламчи суяқ система икки (ёки уч) қатламга ажралса, унда улар орасидаги мувозанат худди икки компонентли системалардагидек бўлади ва ҳар қайси компонентнинг тўйинган парциал буғ босими ҳар иккала фаза устида бир хил бўлиши билан характерланади.

23- расмда ифодаланган системалар энг кўп тарқалган. Бундай системаларда компонентлардан бири (бизнинг мисолда ацетон) қолган икки компонент билан (мисолимизда сув ва хлороформ) чексиз аралашади. Ацетон икки қатламли сув-хлороформ системасига қўшилганда уларнинг ўзаро эрувчанлиги ошиб то бир жинсли система ҳосил бўлгунча давом этиши мумкин. Бунда мувозанатдаги қатламларнинг таркиби бир-бирига анча яқинлашади ва К нуқта гомоген система ҳосил бўлганлигини билдиради. Одатда К нуқтани критик нуқта деб аталади.

АА', ББ', КК' тўғри чизиқлар мувозанатда турган икки қатламни туташтиради.

Икки компонентли системалардаги сингари бу чизиқларни боғловчи чизиқлар (ёки коннодлар) дейилади.



23- расм. Уч компонентли системалардаги мувозанат.

Агар ацетон хлороформ ва сувда тенг миқдорда тақсимланганида эди, бу чизиқлар учбурчак асосига параллел жойлашган бўлар эди. Аммо мувозанат пайтида ацетоннинг хлороформ қатламидаги концентрацияси сув қатламидагига нисбатан юқори бўлганлиги учун боғловчи чизиқлар системада қийшиқ жойлашади.

18-мавзу: Эритмалар.

Режа

1. Эритмалар ҳақида умумий тушунчалар,
2. Эритмалар тўғрисида назариялар ва уларнинг замонавий назарияси.
3. Идеал, чексиз суюқлиқилган ва реал эритмалар,
4. Парсиал-моляр катталиклар,
5. Гиббс-Дюгем ва Дюгем-Маргулис тенгламалари, эритмаларнинг замонавий назариялари: солватланиш ва гидратланиш.

Таянч сўз ва иборалар: Эритмалар ҳақида умумий тушунчалар, Эритмалар тўғрисида назариялар ва уларнинг замонавий назарияси. Идеал, чексиз суюқлиқилган ва реал эритмалар, Парсиал-моляр катталиклар, Гиббс-Дюгем ва Дюгем-Маргулис тенгламалари, эритмаларнинг замонавий назариялари: солватланиш ва гидратланиш.

1.1. Маъруза машгулотининг уқитиш технологияси

Вақти - 2 соат	Талабалар сони: 61 нафар
Ўқув машгулотининг шакли:	Визуал маъруза, икки томонлама таҳлил.
Маъруза машгулотининг режаси:	Эритмалар ҳақида умумий тушунчалар, Эритмалар тўғрисида назариялар ва уларнинг замонавий назарияси. Идеал, чексиз суюқлиқилган ва реал эритмалар, Парсиал-моляр катталиклар, Гиббс-Дюгем ва Дюгем-Маргулис тенглама-лари, эритмаларнинг замонавий назариялари: солватланиш ва гидратланиш.
Ўқув машгулотининг мақсади Эритмалар ҳақида умумий тушунчалар, Эритмалар тўғрисида назариялар ва уларнинг замонавий назарияси. Идеал, чексиз суюқлиқилган ва реал эритмалар, Парсиал-моляр катталиклар, Гиббс-Дюгем ва Дюгем-Маргулис тенглама-лари, эритмаларнинг замонавий назариялари: солватланиш ва гидратланиш ҳақида маълумот бериш.	
Педагогик вазифалар: Эритмалар ҳақида умумий тушунча бериш. Эритмалар тўғрисида назариялар ва уларнинг замонавий назариясини ўргатиш. Идеал, чексиз суюқлиқилган ва реал эритмалар, Парсиал-моляр катталиклар, Гиббс-Дюгем ва Дюгем-Маргулис тенгламалари, эритмаларнинг замонавий назариялари: солватланиш ва гидратланиш ҳақида маълумотлар бериш.	Ўқув фаолиятининг натижалари: Талаба: Эритмалар ҳақида умумий тушунчага эга бўладилар. Эритмалар тўғрисида назариялар ва уларнинг замонавий назариясини ўрганадилар. Идеал, чексиз суюқлиқилган ва реал эритмалар, Парсиал-моляр катталиклар, Гиббс-Дюгем ва Дюгем-Маргулис тенгламалари, эритмаларнинг замонавий назариялари: солватланиш ва гидратланиш ҳақида маълумот эгаллайдилар.
Ўқитиш услуби ва техникаси:	Маъруза, ҳикоя, ахборот
Ўқитиш шакли:	Гуруҳий, коллектив
Ўқитиш воситалари:	Маъруза матни, проектор, ЎТВ/КТ график органазаер
Ўқитиш шарт-шароити:	Жиҳозланган аудитория

Маъруза машгулотининг технологик харитаси

Босқичлар вақти	Фаолият мазмуни	
	Ўқитувчи	талаба

1-босқич. Кириш (10 мин.)	1.1. Маъруза мавзуси ва режаси эълон рилинади.	1.1. Эшитадилар, ёзадилар, жавоб берадилар.
2-босқич. Асосий (60 мин.)	Эритмалар ҳақида умумий тушунчалар, Эритмалар тўғрисида назариялар ва уларнинг замонавий назарияси. Идеал, чексиз суюқликкилган ва реал эритмалар, Парсиал-моляр катталиклар, Гиббс-Дюгем ва Дюгем-Маргу-лис тенгламалари, эритмаларнинг замонавий назариялари: солватланиш ва гидратланиш. тўғрисида маълумот берилади.	2.1. Муаммоли саволларга эътибор берадилар. 2.2. Эшитадилар, ёзадилар.
3-босқич. Якуний (10 мин.)	3.1. Мавзуга хулоса чираради. Асосий масала устида тўхталади. Фаол талабаларни баҳолайди. 3.2. Мустарил иш учун топшириқлар беради: муаммоли саволларга тайёргарлик қўриш.	3.1. Эшитадилар, саволларини беради ёзиб олади. 3.2. Топшириқларни ёзиб олади.

Икки ёки ундан ортиқ компонентлардан ташкил топган ҳамда таркиби эрувчанлик чегарасигача ўзгариши мумкин бўлган барқарор термодинамик системаларга **эритмалар** дейилади.

Эритмалар газ, суюқ ва қаттиқ ҳолатда бўлади. Газ эритмалар - бу газларнинг аралашмаси.

Суюқ эритмалар - суюқликлар аралашмаси ёки газ ва қаттиқ моддаларнинг суюқликлардаги эритмаси.

Қаттиқ эритмалар - суюқликларни совутиш орқали олинадиган қаттиқ фазалардир.

Амалётда аксарият ҳолларда суюқ эритмалардан кенг фойдаланилади. Шунинг учун куйида фақат суюқ эритмаларнинг хоссалари ҳақида фикр юритамиз.

Термодинамик нуқтаи назардан эритмани ташкил етувчилар бир хил бўлсада, одатда эритмада эритувчи ва эриган модда фарқланади. Эритмадаги миқдори кўп бўлган модда - эритувчи деб аталади. Бундан кейин эритувчининг параметри А индекси, эриган моддаларники эса Б, К ва ҳоказо билан белгилаймиз. Суюқ эритмалар ҳосил қилиш учун эритувчи сифатида сув ёки турли органик эритувчилар: спиртлар, кетонлар углеводородлар, ефирлар, кислоталардан фойдаланилади. Идеал ва реал эритмаларнинг таркиби ва концентрацияси уларнинг муҳим хусусиятларидан бири ҳисобланади.

Эритмалар концентрацияси куйидаги усулларда ифодаланади:

1. Моляр улуш (n_i) - айна системада эриган модда мол миқдори (n_i) нинг системадаги жами моллар (Σn_i) сонига бўлган нисбати ҳисобланади.

$$n_i = n_i / \Sigma n_i; \quad n_i(\%) = n_i \cdot 100 / \Sigma n_i$$

2. Ҳажмий улуш (ϕ_i) - системадаги компонент ҳажмининг (V_i) система умумий ҳажмига (V) бўлган нисбатига тенг:

$$\phi_i = V_i / V; \quad \phi_i(\%) = V_i \cdot 100 / V$$

3. Масса улуш (ω_i) - компонент массаси (m_i) нинг система умумий массаси (Σm_i) га бўлган нисбатига тенг:

$$\omega_i = m_i / \Sigma m_i; \quad \omega_i(\%) = m_i \cdot 100 / \Sigma m_i$$

4. Б компонентнинг моляр концентрацияси (K_B) - системадаги Б модда миқдори (n) нинг шу система ҳажмига бўлган нисбатига тенг:

$$K_M = n / V = m / M \cdot V$$

5. Б компонентнинг моляр концентрацияси (m_B) - системадаги Б модда миқдорининг эритувчи массасига бўлган нисбатига тенг:

$$M_B = n/M_E$$

6. Б компонентнинг нормал концентрацияси (C_n) - системадаги Б модда эквивалентининг (E_B) система ҳажмига бол'ган нисбатига тенг:

$$K_n = E/V$$

2. Эритмалар табиати ва эриш механизми тўғрисида ҳозирги замон тасаввурлар.

Суюқ эритмалар табиати ва хоссалари жиҳатдан турли туман бўлади. Шунинг учун турли эритмаларнинг ҳолатини ифодалайдиган ягона миқдорий назария яратиш қийин. Фаннинг ривожланиши давомида эритмалар табиати тўғрисида икки хил нуқтаи назардан фикр билдирилган:

1. Физикавий назария
2. Кимёвий назария

Физикавий назарияларни С. Аррениус, В. Оствалд, Я. Вант-Гофф томонлари-дан илгари сурилган. Унга кўра эриш жараёни эриган модда заррачаларининг эритув-чининг бутун ҳажмига тенг тарқалишидан иборат. Эритувчи индифферент сифатида қаралади.

Кимёвий назарияни Д. И. Менделеев, И. А. Каблуков, Н. С. Курнаков томонидан баён етилган. Кимёвий назарияга кўра эритмалар эритувчи, эриган модда ва уларнинг ўзаро таъсири туфайли вужудга келган беқарор кимёвий бирикма заррачаларидан ташкил топган. Эриган модда ва эритувчи заррачалари орасида водород боғланиш ёки электростатик таъсир кучлари бўлиши мумкин.

Эритмалар тўғрисидаги ҳозирги замон назарияси физикавий ва кимёвий назарияларни бирлаштирган ҳолда эриш жараёнини турли кутбга эга бўлган заррачаларнинг ўзаро таъсири деб қарайди.

Эритувчи ва эриган модда кутбли ҳамда кутбсиз бўлиши мумкин. Кислоталар, ефирлар, кетонлар, спиртлар ва бошқалар кутбли эритувчилар бўлиб ҳисобланади. Молекулаларнинг кутиблилиги миқдорий жиҳатдан дипол моменти билан характерланади. Сувнинг дипол моменти энг катта ($\mu = 0,610 \cdot 10^{-29} \text{ м}$) бўлганлигидан у турли кутбли бирикмаларнинг яхши эритувчиси ҳисобланади. Кутбсиз моддаларнинг кутбли эритувчиларда қийин эриши, аксинча, кутбсиз эритувчилар (K_6X_6 , K_2C_2 , K_4L_4) да яхши эриши аниқланган.

Қаттиқ моддаларнинг суюқликларда эриш механизми қуйидаги уч босқичда тасаввур етиш мумкин:

1. Эритувчи кутбли молекулаларнинг эриган модда заррачалари атрофига ион-дипол боғлар ҳосил қилиши билан борадиган ориентатсияси;
2. Ериётган моддадаги боғларнинг узулиши яъни, кристалл панжаранинг бузулиши;
3. Ионларнинг эритмада солватланиши;

Эришнинг биринчи ва иккинчи босқичларида энергия сарф бўлса, учинчи босқичда энергия ажралиб чиқади. Бу босқичлардаги энергиялар қийматларининг нисбати жараённинг умумий иссиқлигини белгилайди. Эриш жараёни экзотермик ҳам, эндотермик ҳам бўлиши мумкин.

3. Эритмалар ҳосил бўлишининг термодинамик ва Молекуляр - кинетик шартлари.

Компонентлардан эритма ҳосил бўлиши ташқи икки омил (P, T) таъсирида очик системада ўз-ўзидан содир бўладиган жараёндир. Бу жараён Гиббс энергиясининг камайиши билан содир бўлади. Эритма ҳосил бўлишида Гиббс энергиясининг ўзгариши қуйидаги тенглама орқали ифодаланади:

$$\Delta G_{\text{мих}} = nRT(\ln N_A + \ln N_B)$$

Бу йерда N_A ва N_B А ва Б моддаларнинг моляр улуши ҳисобланади. Улар бирдан кичик бўлганлиги учун $\ln N_A$ ва $\ln N_B$ ва $\Delta G_{\text{мих}}$ катталиклари ҳам манфий бўлади. $\Delta G_{\text{мих}}$ нинг манфий ишораси эритма ҳосил бўлиш жараёнининг ўз-ўзидан содир бўлишини кўрсатади.

Идеал эритма ҳосил бўлишида энтропиянинг ўзгариши қуйидаги тенглама орқали ифодаланади:

$$\Delta C = -RT(N_A \ln N_A + N_B \ln N_A)$$

$\ln N$ нинг ишораси манфий бўлганлиги учун ΔC аралашманинг ишораси мусбат бўлади. Яъни, эритма ҳосил бўлишида тартибсизлик ошиши кузатилади.

Шундай қилиб, Гиббс энергиясининг камайиши ва энтропиянинг ошиши эритмалар ҳосил бўлишининг термодинамик шартлари бўлиб ҳисобланади.

Эритма ҳосил бўлишининг Молекуляр-кинетик шартини эритган модда заррачаларининг эритмадаги диффузияси, эритувчининг структурасининг ўзгариши ва молекулалараро ўзаро таъсирлар белгилайди. Диффузия жараёни эритма ҳажмининг турли қисмларида моддалар концентрациясининг турлича бўлиши оқибатида содир бўлади. Модда концентрацияси эритманинг бутун ҳажмига тенг тақсимлангунга қадар диффузия жараёни давом этади. Ўз-ўзидан борадиган эриш жараёни тўйинган эритма ҳосил бўлгунча давом этади. Тўйинган эритмада мувозанат қарор топади. Унда эрийдиган индивидуал модданинг кимёвий потенциали унинг эритмадаги кимёвий потенциалига тенг бўлади. Молекуляр-кинетик нуқтаи назардан қаттиқ модда сиртидан заррачаларнинг узилиб эритмага ўтиш тезлиги эритмадан қаттиқ модда сиртига заррачаларнинг чўкиш тезлигига тенглашган пайтда тўйинган эритма ҳосил бўлади. Ҳар қандай суюқ эритма ҳосил бўлишида эритувчининг структураси ўзгаради ва заррачаларнинг жойлашиш ўрни ўзгарган янги структура ҳосил бўлади. Шу туфайли молекулалараро ўзаро таъсир ҳам ўзгаради.

Эритмалар тўғрисидаги назариянинг асосий вазифаси эритма хоссасининг таркиб ва компонентлар хоссасига микдорий боғлиқликни аниқлашдан иборат. Бундай боғлиқликни кўрсатадиган муҳим тенгламалардан бири Гиббс-Дюгем тенгламаси ҳисобланади.

4. Парсиал моляр катталиклар. Гиббс-Дюгем ва Гиббс-Маргулис тенг-ламалари.

Бошқа системалар сингари эритмаларнинг ҳам хоссалари интенсив ва екстенсив хоссаларга бўлинади. Агар эритманинг барча компонентлари массаси ўзгармас ҳарорат ва босимда n марта оширилса, у ҳолда эритманинг интенсив хоссалари (концентрация, зичлик, қовушқоқлик) ўзгармайди. Екстенсив хоссалари (ҳажм, иссиқлик сифми, ички энергия, энталпия) эса n марта ошади. Агар система бир компонент, яъни индивидуал моддадан иборат бўлса, унинг ҳолати екстенсив хоссаларнинг моляр катталиклари билан характерланади. Агар система икки ёки ундан ортиқ компонентлардан иборат бўлса у ҳолда ҳар бир компонентнинг моляр екстенсив хоссалари барча компонентлар массасига, яъни эритма таркибига бўлиқ бўлади. Шунинг учун кўп компонентли системаларнинг ҳолатини характерлашда парсиал моляр катталиклардан фойдаланилади. Унинг моҳиятини қуйидагича ифодалаш мумкин: айтайлик, эритма n_1, n_2, n_3 мол алоҳида компонентлардан ташкил топган бўлсин. Агар бундай эритмага ўзгармас босим ва ўзгармас ҳароратда биринчи компонентдан 1 мол қўшилса екстенсив хосса қуйидагича ўзгаради:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial n_1} \right)_{P,T,n_2} \cdot dn_1 + \left(\frac{\partial x}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_1} \cdot dn_2 ;$$

$$dx = \bar{x}_1 dn_1 + \bar{x}_2 dn_2$$

$\bar{x}_i$ - i модданинг парсиал моляр катталиги.

$\bar{x}_i = G, X, A, U, V$ ва ҳоказолар n_i-1 бир компонентдан ташқари барча компонентлар моллар сони доимий эканлигини англатади.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{i-1}}$$

$$\mu_i = \bar{G}_i$$

Жуда катта микдордаги эритмага компонентларнинг биридан 1 мол қўшилган ҳолатни ўзгармас таркиб деб ҳисоблаш мумкин.

Кўриниб турибдики, и компонентнинг парсиал моляр катталиги - бу системага и компонентдан 1 мол қўшилганда системанинг екстенсив хоссалари ўзгаришидир.
и компонентнинг парсиал моляр катталиклари қуйидагилар мисол бўлади:
 $\Delta G = \Delta X - T \Delta S$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{i-1}} = \bar{G}_i, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{i-1}} = \bar{H}_i, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{i-1}} = \bar{S}_i$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{i-1}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{i-1}} - T \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{i-1}}$$

$$\Delta \bar{G}_i = \Delta \bar{H}_i - T \Delta \bar{S}_i$$

Айтайлик жуда катта массадаги системага чексиз кичик миқдорда ҳар бир компонентдан dn_1, dn_2, dn_3 миқдорда қўшсак, бунда екстенсив хоссаларнинг парсиал моляр катталиклари (масалан, $\bar{G}_i$) ўзгармасин, аммо системанинг умумий хоссаси ўзгаришга учрасин. У ҳолда:

$$dG = \bar{G}_1 dn_1 + \bar{G}_2 dn_2 + \bar{G}_3 dn_3 + \dots \text{ бўлади.}$$

Тенгламани $n = 0$ дан $n =$ ни гача интегралласак Гиббс-Дюгем тенгламасига эга бўламиз: $G = \bar{G}_1 n_1 + \bar{G}_2 n_2 + \bar{G}_3 n_3 + \dots$ ёки $G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \mu_3 n_3 + \dots$

Гиббс ёки Гелмголдс (G ёки A) эркин энергиянинг парсиал моляр қийматлари бир вақтнинг ўзида кимёвий потенсиал ҳам бўлади. Шуни алоҳида қайд етиб ўтиш лозимки, парсиал моляр катталик системанинг хоссасини эмас, балки ўзгармас ҳарорат, босим ва таркибда унга 1 мол модда қўшилиши натижасида унинг хоссаси ўзгаришидир.

Гиббс-Дюгем тенгламаси эритманинг бутун екстенсив хоссаси ҳар қайси компонент парсиал моляр катталикларининг моллар сонига кўпайтмалари йиғиндисидан иборат эканлигини кўрсатади.

Лабораторияларда, дорихоналарда ходимлар эритма тайёрлаш жараёнида парсиал моляр ҳажмдан фойдаланишларига тўғри келади. Бунинг учун Гиббс-Дюгем тенгламасидан келиб чиқадиган хулосани инобатга олиш керак. Айтайлик жуда катта ҳажмдаги сувга яна 1 мол сув қўшилса умумий ҳажм 18 см^3 га ошади. Енди 1 мол сувни катта ҳажмдаги тоза этанолга қўшсак умумий ҳажм 14 см^3 га ошади. Бу сувнинг этанолдаги парсиал моляр ҳажми бўлиб ҳисобланади. Сувнинг моляр ва парсиал ҳажмлари орасида вужудга келган (4 см^3) фарқ турли структурага эга бўлган эритмалар ҳосил бўлиши билан тушунтирилади.

18.1-мавзу. Эритмаларни термодинамик нуқтаи-назардан синфланиши

Режа

1. Идеал, чексиз суюлтирилган ва реал эритмалар.
2. Регуляр ва атермал эритмалар.
3. Эритма компонентларининг кимёвий потенциалли.
4. Активлик коэффиценти.
5. Учувчанлик, учувчанлик коэффиценти.

Таянч сўз ва иборалар: Идеал, чексиз суюлтирилган ва реал эритмалар. Регуляр ва атермал эритмалар. Эритма компонентларининг кимёвий потенциалли. Активлик коэффиценти. Учувчанлик, учувчанлик коэффиценти.

1.1. Маъруза машғулотининг уқитиш технологияси

Вақти - 2 соат	Талабалар сони: 61 нафар
Ўқув машғулотининг шакли:	Визуал маъруза, икки томонлама таҳлил.
Маъруза машғулотининг режаси:	Идеал, чексиз суълтирилган ва реал эритмалар. Регуляр ва атермал эритмалар. Эритма компонентларининг кимёвий потенциали. Активлик коэффиценти. Учувчанлик, учувчанлик коэффиценти.
Ўқув машғулотининг мақсади Идеал, чексиз суълтирилган ва реал эритмалар. Регуляр ва атермал эритмалар. Эритма компонентларининг кимёвий потенциали. Активлик коэффиценти. Учувчанлик, учувчанлик коэффиценти. ҳарида маълумот бериш	
Педагогик вазифалар: Идеал, чексиз суълтирилган ва реал эритмалар ҳақида кўникма ҳосил қилиш. Регуляр ва атермал эритмалар. Эритма компонентларининг кимёвий потенциали. Активлик коэффиценти. Учувчанлик, учувчанлик коэффиценти тўғрисида маълумотлар етказиш.	Ўқув фаолиятининг натижалари: Талаба: Идеал, чексиз суълтирилган ва реал эритмалар ҳақида кўникма ҳосил бўлади. Регуляр ва атермал эритмалар. Эритма компонентларининг кимёвий потенциали. Активлик коэффиценти. Учувчанлик, учувчанлик коэффиценти тўғрисида маълумотлар оладилар.
Ўқитиш услуби ва техникаси:	Маъруза, ҳикоя, ахборот
Ўқитиш шакли:	Гуруҳий, коллектив
Ўқитиш воситалари:	Маъруза матни, проектор, ЎТВ/КТ график органазаер
Ўқитиш шарт-шароити:	Жиҳозланган аудитория

Маъруза машғулотининг технологик харитаси

Босқичлар вақти	Фаолият мазмуни	
	Ўқитувчи	талаба
1-босқич. Кириш (10 мин.)	1.1. Маъруза мавзуси ва режаси эълон қилинади.	1.1. Эшитадилар, ёзадилар, жавоб берадилар.
2-босқич. Асосий (60 мин.)	Идеал, чексиз суълтирилган ва реал эритмалар. Регуляр ва атермал эритмалар. Эритма компонентларининг кимёвий потенциали. Активлик коэффиценти. Учувчанлик, учувчанлик коэффиценти тўғрисида маълумот берилади.	2.1. Муаммоли саволларга эътибор берадилар. 2.2. Эшитадилар, ёзадилар.
3-босқич. Якуний (10 мин.)	3.1. Мавзуга хулоса чиқаради. Асосий масала устида тўхталади. Фаол талабаларни баҳолайди. 3.2. Мустақил иш учун топшириқлар беради: муаммоли саволларга тайёргарлик кўриш.	3.1. Эшитадилар, саволларини беради ёзиб оладилар. 3.2. Топшириқларни ёзиб оладилар.

Эритмалар термодинамикаси булимида бир жинсли (гомоген) системалардаги чин физик-кимёвий мувозанат конунлари куриб чиқилади. чиқилади. Бундай системаларнинг хоҳдаган нуктаси бир хил физик- кимёвий хоссаларга эга булади. Эритмалар термодинамик назариясининг асосий масаласи — мувозанат хоссаларини эритманинг таркибига ва унинг компонентлари хоссаларига богликлигини 5фга- нишдан иборатдир. Ушбу назария умумий холда эритмаларнинг молекуляр структурасига ва компонентлар орасидаги молекуляр

таъсирларнинг табиатига боглик эмас. Термодинамик нуктаи назардан эритмалар идеал, чексиз суюлтирилган ва ноидеал (ёки реал) эритмаларга таснифланади.

Идеал эритмалар. Бир хил агрегат ҳолатда олинган компонентларни ҳар қандай нисбатда аралаштириш натижасида иссиқлик эффекти кузатилмаса ва ҳажм узгармаса, энтропиянинг узгариши эса идеал газларни аралаштиргандаги энтропиянинг узгаришига тенг булса, бундай эритмалар идеал дейилади:

$$\Delta H = 0; \Delta V = 0; \Delta S = \Delta S_{ид}$$

Идеал эритмаларнинг термодинамик хоссалари парциал моляр катталиклар орқали ифодаланади. / **моль** эритма учун:

$$\Delta H = x_1 \Delta H_1 + x_2 \Delta H_2$$

$$\Delta V = x_1 \Delta V_1 + x_2 \Delta V_2$$

$$\Delta S_{ид} = x_1 \Delta S_{ид,1} + x_2 \Delta S_{ид,2}$$

1 моль идеал эритма ҳосил булишидаги энтропиянинг узгариши

$$\Delta S_{y\partial} = -x_1 R \ln x_1 - x_2 \Delta S_{ид} x_2$$

тенгламалардан:

$$\Delta H_1 = 0; \Delta V_1 = 0; \Delta S_{ид,1} = -R \ln x_1$$

$$\Delta H_2 = 0; \Delta V_2 = 0; \Delta S_{ид,2} = -R \ln x_2$$

Идеал эритмада ҳар хил молекулаларнинг узаро таъсир энергияси бир хил молекулаларнинг узаро таъсир энергиясига ва ҳамма молекулаларнинг ҳажми бир-бирига тенг булади. Шундай қилиб, идеал эритмаларда узаро таъсир мавжуддир (идеал газларда узаро таъсир юк, деб олинган эди). Эритманинг физикавий хоссалари унинг термодинамик хоссаларига боглик. Эритмадаги барча молекулаларнинг таъсирлашиш энергиялари бир хил булгани учун уларнинг фазодаги тақсимланиши бир текис булади, шунинг учун идеал эритма компонентларини аралаштиргандаги энтропия узгариши идеал газларнинг аралаштиш энтропиясидан фарқ қилмайди. Бунинг натижасида суюқ компонентлардан идеал эритма ҳосил булишининг иссиқлик эффекти нолга тенг булади.

Идеал эритма ҳосил булишида унинг ҳажми узгармайди, чунки барча компонентлар молекулаларининг ҳажми бир хилдир. Идеал эритмаларнинг хоссаларига яқин булган эритмалар ҳақиқатан ҳам мавжуд. Улар табиати яқин булган моддалардан ҳосил булади: изотопларнинг аралашмаси, изомерларнинг аралашмаси, органик бирикмалар гомологик каторидаги қушни гомологларнинг аралашмалари ва бошқалар.

Идеал эритмалар компонентининг кимёвий потенциали билан унинг таркиби орасидаги оддий муносабатни чиқарамиз. Эритма ҳосил булишида компонент кимёвий потенциалнинг ўзгариши учун

$$\Delta \mu_i = \Delta \bar{H}_i - T \Delta \bar{S}_i \quad \text{деб ёзишимиз мумкин.}$$

Идеал эритма учун ва тенгламаларга мувофиқ

$$d\mu_i = RT d \ln x_i = RT \frac{dx_i}{x_i}; \mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i;$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i} \right)_{p,T} = \frac{RT}{x_i}$$

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

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

Агар компонент суюк модда булса, унинг дифференциал эриш иссиқлиги идеал эритмада нолга тенг. Агар компонент каттик модда булса, унинг эриш иссиқлиги модданинг суюкланиш иссиқлигига тенг булади, чунки Гесс қонуни бўйича каттик модданинг эритмада эришини 2 та жараён орқали ифодалаш мумкин: каттик жисмнинг суюкланиши ва унинг идеал эритмада эриши. Газсимон модданинг идеал эритмада эриш иссиқлиги конденсацияланиш иссиқлигига ёки буғланиш иссиқлигининг манфий қийматига тенг булади.

Чексиз суюлтирилган эритмалар. Эриган модданинг концентрацияси чексиз кам булса, бундай эритма чексиз суюлтирилган дейилади. Ҳар қандай чексиз суюлтирилган эритмада эритувчи идеал эритмалар қонунларига бўйсунди, эриган модда эса бўйсунмайди. Шу сабабли идеал эритмаларга тааллуқли бўлган барча тенгламаларни чексиз суюлтирилган эритмаларда эритувчи учун қўллашимиз мумкин.

Реал эритмалар. Идеал ва чексиз суюлтирилган эритмаларнинг термодинамик қонуниятларига бўйсунмаган барча эритмаларни реал (ноидеал) эритмалар дейилади. Реал эритмаларнинг мувозанат ҳоссаларини Льюис тақлиф қилган активлик усулида аниқланади (ушбу усул ҳақида кейинроқ тўхтаб ўтамиз). Реал эритмалар ичида атермал ва регуляр эритмалар алоҳида ажратилади. Ҳосил бўлиш иссиқлиги нолга тенг бўлган реал эритмалар атермал эритмалар дейилади, яъни:

$$\Delta H_{\text{аралаш}} = 0; \quad \Delta V_{\text{аралаш}} = 0; \quad \Delta S_{\text{аралаш}} = \Delta S_{\text{id.}}$$

Бу идеал эритмаларга ҳосдир, шунинг учун бундай эритмаларга энергетик ҳоссалари нуқтаи назаридан идеал эритмалардек қараш мумкин. Аммо улар молекулаларининг ўлчамлари катта фарқ қилувчи компонентлардан иборат ва шу сабабли, молекуляр ҳажмлари билан кучли фаркланади. Ушбу синфга баъзи полимерларнинг мономерлардаги (гидратланган) эритмалари мансубдир. Бундай полимердаги битта звенонинг мономер билан таъсирлашиш энергияси иккита мономер молекулаларининг таъсирлашиш энергияларига яқиндир. Шунинг учун $\Delta H_{\text{аралаш}} = 0$; Аммо энтропия идеалликдан сезиларли даражада фарқ қилиши мумкин: $\Delta S_{\text{аралаш}} = \Delta S_{\text{id.}}$

Атермал эритмаларнинг мисолида факат энергетик ўзгаришларнинг қўзғатилмаслиги эритма идеал бўлиши учун етарли шарт эмаслиги қўриқиб турибди. Бундай системаларга мисол тарикасида табиий каучук-бензол, полистирол-н-пропилацетат, полиизобутиленбензол системаларини қўлтиришимиз мумкин.

19-мавзу. Компонентнинг эритма устидаги бўғ босими. Суюқлик бўғ мувозанати.

Режа

1. Компонентнинг эритма устидаги бўғ босими.
2. Рауль ва Генри қонунлари.
3. Идеал, чексиз суюлтирилган ва реал эритмалар учун Рауль ва Генри қонуни.

Таянч сўз ва иборалар: Компонентнинг эритма устидаги бўғ босими. Рауль ва Генри қонунлари. Идеал, чексиз суюлтирилган ва реал эритмалар учун Рауль ва Генри қонуни.

1.1. Маъруза машуулотининг ўқитиш технологияси

Вақти - 2 соат	Талабалар сони: 61 нафар
Ўқув машуулотининг шакли:	Визуал маъруза, икки томонлама таҳлил.

Маъруза машғулотининг режаси:	Компонентнинг эритма устидаги буғ босими. Рауль ва Генри қонунлари. Идеал, чексиз суюлтирилган ва реал эритмалар учун Рауль ва Генри қонуни.
Ўқув машғулотининг мақсади	Компонентнинг эритма устидаги буғ босими. Рауль ва Генри қонунлари. Идеал, чексиз суюлтирилган ва реал эритмалар учун Рауль ва Генри қонуни ҳақида маълумот бериш.
Педагогик вазифалар: Компонентнинг эритма устидаги буғ босими. Рауль ва Генри қонунлари. Идеал, чексиз суюлтирилган ва реал эритмалар учун Рауль ва Генри қонуни мазмун моҳиятини талабаларга тушунтириш.	Ўқув фаолиятининг натижалари: Талаба: Компонентнинг эритма устидаги буғ босими. Рауль ва Генри қонунлари. Идеал, чексиз суюлтирилган ва реал эритмалар учун Рауль ва Генри қонуни. ҳақида маълумот эгаллайдилар.
Ўқитиш услуби ва техникаси:	Маъруза, ҳикоя, ахборот
Ўқитиш шакли:	Гуруҳий, коллектив
Ўқитиш воситалари:	Маъруза матни, проектор, ЎТВ/КТ график органазаер
Ўқитиш шарт-шароити:	Жиҳозланган аудитория

Маъруза машғулотининг технологик харитаси

Босқичлар вақти	Фаолият мазмуни	
	Ўқитувчи	талаба
1-босқич. Кириш (10 мин.)	1.1. Маъруза мавзуси ва режаси эълон қилинади.	1.1. Эшитадилар, ёзадилар, жавоб берадилар.
2-босқич. Асосий (60 мин.)	Компонентнинг эритма устидаги буғ босими. Рауль ва Генри қонунлари. Идеал, чексиз суюлтирилган ва реал эритмалар учун Рауль ва Генри қонуни тўғрисида маълумот берилади.	2.1. Муаммоли саволларга эътибор берадилар. 2.2. Эшитадилар, ёзадилар.
3-босқич. Яқуний (10 мин.)	3.1. Мавзуга хулоса чиқаради. Асосий масала устида тўхталади. Фаол талабаларни баҳолайди. 3.2. Мустақил иш учун топшириқлар беради: муаммоли саволларга тайёргарлик кўриш.	3.1. Эшитадилар, саволларини беради ёзиб оладилар. 3.2. Топшириқларни ёзиб оладилар.

Бир хил ва ҳар хил молекулалар орасидаги ўзаро таъсир кучлари тенг бўлган компонентлардан ташкил топган эритмалар идеал эритмалар дейилади. Масалан: А ва Б компонентлардан иборат эритмада А-А, Б-Б, ва А-Б молекулалар орасидаги ўзаро таъсир кучлари тенг бўлади. Идеал эритмаларда алоҳида компонентларнинг хоссалари уларнинг тоза моддадаги индивидуал хоссаларидан фарқ қилмайди. Шунинг учун идеал эритмаларнинг табиати анча оддий. Уларнинг хоссаларини Ванд-Гофф ва Раул қонунлари орқали ифодалаш мумкин.

Олдинги мавзуда та'кидлагандек, эриган модда заррачаларининг эритмадаги диффузияси эритма ҳосил бўлишининг Молекуляр-кинетик шартларидан бири бўлиб ҳисобланади. Осмос ҳодисаси диффузия жараёни билан боғлиқ.

Агар идиш эритувчи молекулаларини ўтказиб эриган модда молекулаларини ўтказмайдиган ярим ўтказгич мембрана билан иккига ажратиб, унинг бир қисмига эритма, иккинчи қисмига тоза эритувчи ёки концентрацияси пастроқ эритма қуйилса унда эритувчи концентрацияси паст бўлган бўлмадан концентрацияси юқори бўлган бўлмага ўта бошлайди.

Эритувчи молекулаларининг концентрацияси паст бўлган эритмадан концентрстсияси юқори бўлган эритмага ярим ўтказгич мембрана орқали бир томонлама диффузиясига осмос дейилади.

Осмос жараёнини ўрганиш учун расмда тасвирланган асбобдан фойдаланилади. Ташқи идиш (1) тоза сув билан тўлдирилади. Ички идишга (2) эса бирон бир модда эритмаси қуйилади. Ички идишнинг тубига ярим ўтказгич мембрана маҳкамланади. Ярим ўтказгич мембрана сифатида целлофан, вискоза, ҳайвон пуфаги ҳамда юқори Молекуляр моддалардан тайёрланган турли плёнкалардан фойдаланиш мумкин.

Эритувчи молекулалари мембрана орқали ҳар иккала томонга ўтиши мумкин. Аммо ташқи идишдан ички идишга ўтиши кўпроқ кузатилади. Шунинг учун ички идишдаги суюқлик сатҳи аста-секин кўтарилади. Натижада ички идишдаги эритмада гидростатик босимнинг бу ҳодиса ошиши ҳамда сув молекулаларининг ички идишдан ташқи идишга ўтиш тезлигининг ошишига сабабчи бўлади. Ниҳоят эритма устунининг муайян баландлиги (х)га сув молекулаларининг ҳар иккала томонга ўтиш тезликлари тенглашади ҳамда суюқлик саҳининг кўтарилиши тўхтайтиди.

Осмос жараёнига таъсир етиб эритма сатҳини тоза эритувчи сатҳигача пасайтириш учун сарфланадиган кучга осмотик босим дейилади

Осмотик босим мембрана ва моддалар табиатига боғлиқ бўлмадан фақат эритма концентрациясига боғлиқ бўлади. Масалан: $T=293\text{ K}$ даги 6% ли шакар эритмасининг осмотик босими $4.36 \cdot 10^2\text{ кПа}$ бўлса, денгиз сувиники $2.83 \cdot 10^3\text{ кПа}$ га тенг. Ҳайвон хужайраларида осмотик босим 300 кПа гача бўлади. Осмос ҳодисаси одам, ўсимлик ва ҳайвонларнинг ҳаёт фаолиятида жуда катта аҳамиятга эга. Хужайраларга озиқ моддалар ва дорилар воситалар нинг йетказилиши, шунингдек, хужайралардан моддалар алмашинуви маҳсулотларининг чиқарилиши осмос билан боғлиқ. Кўпгина дори воситаларининг таъсири ичакда тузлар концентрациясининг ошиши ва организмдан ичакка сувнинг оқиб келишишига асосланган. Яраларни ювиш учун эса NaCl нинг 0,9% ли изотоник эритмасидан фойдаланилади. Чунки бу эритманинг осмотик босими хужайра суюқликларининг осмотик босимига тенг бўлганлиги учун яраларни ювишда хужайралар жароҳатланмайди.

Осмос ҳодисасини 1748-йилда Нолле баён қилган. 1877-йилда эса ботаник олим Пфеффер биринчи бўлиб осмотик босимни ўлчаган. Пфеффернинг шакар эритмалари осмотик босимни ўлчаш натижаларини таҳлил қилган Ванд-Гофф (1887) шу хулосага келдики, жуда суюқлиқилган эритмаларда эриган модда худди шундай шароитда ўзини газ ҳолатдагидек тутати. Бундан суюқлиқилган эритмалар учун идеал газлар ҳолат тенгламасини қўллаш мумкин. Эритмалар учун ушбу тенглама қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$\pi V = nRT$$

Бу йерда π - осмотик босим, Па; V - эритма ҳажми; n - эриган модданинг моллар сони

$n/V = k$ эканлигини инобатга олиб тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\pi = cRT$$

бунда c - эриган модда концентрацияси, мол/л.

Тенгламадан кўринадики, осмотик босим концентрацияга тўғри чизиқли боғлиқликни намоён этади.

Раул қонуни.

Учувчан бўлмаган моддалар эритмаларининг тўйинган буғ босимларини таҳлил етиш жараёнида Ф.М.Раул (1848 йил) муҳим қонуниятни аниқлади:

компонентнинг эритма устидаги тўйинган парсиал буғ босими (P_i) шу компонентнинг тоза ҳолдаги тўйинган буғ босими (P_i^*) билан унинг эритмадаги моляр улуши кўпайтмасига тенг:

$$P_i = P_i^* \cdot \chi_i$$

Тенглама Раул қонуни деб юритилади.

Раул қонунини қуйидагича изоҳлаш мумкин. Айтайлик, муайян ҳароратда суюқлик устидаги тўйинган буғ босими P_i^* бўлсин. Унга Б модда еритилганда худди шу ҳароратда буғ босими пасаяди ва P_i га тенг бўлади. Буғ босимнинг пасайиши А суюқликнинг моляр улуши 1 дан χ_A га камайиши билан боғлиқ. А нинг моляр улуши камайиши билан буғга айланадиган молекулалар сони ҳам камаёди. Молекулаларнинг ўзаро таъсир кучлари (F_{A-A} , F_{B-B} , F_{A-B}) тенг бўлганлиги туфайли буғга айланадиган молекулалар сони А модданинг моляр улушига пропорционал равишда камаёди.

Агар идеал эритма иккита учувчан компонентдан иборат бўлса, у ҳолда Раул қонуни эритувчи учун ҳам, эриган модда учун ҳам таълуқли бўлади. Агар буғ идеал газ хосаларини намоён қилса, у ҳолда :

$$P_A = P_A^* \cdot \chi_A; \quad P_B = P_B^* \cdot \chi_B$$

Тенгламалардан кўринадики, идеал эритма устидаги ҳар қайси компонентнинг тўйинган буғ босими унинг эритмадаги моляр улушининг чизикли функцияси бўлади. Идеал эритма устидаги умумий буғ босими алоҳида компонентлар парсиал босимлари йиғиндисига тенг бўлади. Далтон қонунига биноан бинар эритма учун

$$P = P_A + P_B$$

бўлади. Унга юқоридаги тенгламани тадбиқ етсак қуйидагига эга бўламиз;

$$P = P_A^* \cdot \chi_A + P_B^* \cdot \chi_B.$$

$\chi_A + \chi_B = 1$ эканлигини инобатга олсак,

$$P = P_A^* (1 - \chi_B) + P_B^* \cdot \chi_B \quad \text{ёки} \quad P = P_A^* + \chi_B (P_B^* - P_A^*)$$

Доимий ҳароратдаги идеал эритма устидаги буғ босими эритма концентрациясининг чизикли функцияси бўлиб ҳисобланади.

Умумий буғ босими ҳамда алоҳида компонентларнинг парсиал босимларининг идеал эритма таркибига боғлиқлиги қуйидаги расмда келтирилган;

3. Генри қонуни.

Жуда суюқлиқилган эритмалар учун Раул қонуни ўрнида Генри қонуни қўлланилади. Эриган модданинг моляр улуши $\chi_B < 0,005$ бўлган эритмалар жуда суюқлиқилган эритмалар дейилади. Демак, эритувчининг моляр улуши χ_A бирга яқин бўлади. Шу туфайли эритмада эритувчи молекулаларини ушлаб турувчи кучлар тоза эритувчидаги шундай кучлардан унча фарқ қилмайди. Бундай ҳолатда Раул қонуни фақат эритувчи учун қўлланилади.;

$$P_A = P_A^* \cdot \chi_A$$

Эритувчининг эритма устидаги тўйинган буғ босимининг тоза эритувчи устидаги тўйинган буғ босими билан эритувчининг эритмадаги моляр улуши қўпайтмасига тенг. Аммо жуда суюқлиқилган эритмаларда эриган модда Раул қонунига ва идеал эритмаларнинг бошқа қонунларига бўйсунмайди. Эриган модданинг Раул қонунига бўйсунмаслиги шу билан ифодаланадики, тўйинган буғ босимининг концентрацияга боғлиқлик тўғри чизиги Раул қонунига мос келмайди. Эриган модда тўйинган буғ босими Генри қонунига итоат қилади:

$$P_B = C_B \cdot \chi_B$$

бунда χ_B - эриган модданинг моляр улуши ; C_B - Генри константаси, унинг ўлчови босим билан ифодаланади.

Эриган модданинг парсиал буғ босими унинг моляр улушига пропорционал бўлади.

Идеал эритмаларда $C_B = P_B^*$ бўлиб, Генри қонуни Раул қонунига ўтади. Суюқлиқилган эритмаларда эса ва у таъриба йўли билан боғлиқликни ўрганиш билан аниқланади.

Генри константасини P_B/χ_B нинг χ_B га боғлиқлик графигини тузиб ва уни $\chi_B=0$ гача экстраполятсия қилиб топилади. Бундай график қуйидаги расмда келтирилган.

Генри константасидан фойдаланиб газларнинг суюқликларда эрувчанлигини ифодалаш мумкин.

Ба'зи бир газларнинг 25°К даги эрувчанлик қийматлари қуйидаги жадвалда келтирилган. Қийин эрийдиган жуда кўп газлар учун Генри қонуни 97 – 99 % аниқликда мос келади.

$C_B=P_B/\chi_B$ газнинг парсиал босими мм. с.у. да, концентрация эса моляр улушда берилган.

Қоидага кўра газларнинг суюқликларда эрувчанлиги ҳарорат ошиши билан камаяди. Чунки эриш жараёнида иссиқлик ажралиб чиқади. Аммо кўп сонли истиснолар ҳам мавжуд. Масалан: суюқ аммиак, кумуш суюқланмаси, кўпгина органик эритувчилар бу қоидадан мустасно.

Сувга бошқа эрийдиган моддалар, жумладан електродитлар қўшилганда газларнинг эрувчанлиги пасаяди.

4.Реал эритмалар. Идеал ва реал эритмалардаги компонентнинг кимёвий потенциали.

А ва Б компонентлардан ташкил топган ҳамда бир хил ва ҳар хил молекулалар орасидаги таъсир кучларига($A-A \neq B-B \neq A-B$) тенг бўлмаган эритмаларга реал эритмалар дейилади.

Реал эритмалар идеал эритмаларнинг қонунларига бўйсунмайди. Идеал эритмалар қонунларига ижобий ёки салбий (мусбат ёки манфий) чекиниш содир бўлади. Агар реал эритма устидаги буғ босими худди шундай таркибли реал эритма устидаги буғ босимидан катта бўлса Раул қонунидан ижобий (мусбат) чекиниш паст бўлса салбий (манфий) чекиниш бўлади. Қуйидаги расмда Раул қонунидан манфий ва мусбат чекинадиган системаларнинг диаграммалари келтирилган.

Чекиниш ишораси ва катталиги эритувчи ва эриган модда табиатига боғлиқ бўлади. Ҳар хил молекулаларнинг А-Б орасидаги ўзаро таъсир энергияси бир хил молекулалар (А-А, Б-Б) орасидаги энергиядан кичик бўлса ижобий (мусбат) чекиниш содир бўлади. Бунда эритмадаги молекулалар орасидаги таъсир кучлари кичик бўлганлиги учун улар осонлик билан буғга айланади. Ҳар хил молекулалар орасидаги энергия бир хил молекулалар орасидаги энергиядан катта бўлган пайтда эса манфий(салбий) чекиниш содир бўлади.

Идеал эритмалардагидек реал эритмаларда ҳосил бўлишида ҳам $\Delta G_{\text{мих}}$ камаяди, $\Delta S_{\text{мих}}$ эса ошади. Аммо ΔG ва ΔS нинг P ва T га боғлиқлиги идеал эритмалардагига нисбатан мураккаброқ бўлади. Реал эритмаларнинг ҳосил бўлиши иссиқлик ютилиши ёки ажралиши, ҳажм ва иссиқлик сифимининг ўзгариши билан содир бўлади. Шунинг учун реал эритмаларда $\Delta G \neq 0$, $\Delta S \neq 0$ бўлади. Идеал ва реал эритмаларда аралашуш функциялари орасидаги фарқга ортиқча функциялар дейилади. Реал эритмаларда эритувчи ҳам, эриган модда ҳам Раул қонунига бўйсунмади ва шундай эритмалар учун барча концентрацияларда кимёвий потенциал тенгламасини қўллаш мумкин.

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln \chi_A; \quad \mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln \chi_B$$

Бунда χ_A ва χ_B - эритувчи ва эриган модданинг моляр улушлари; μ_A° ва μ_B° – эритувчи ва эриган модданинг индивидуал ҳолатдаги стандарт кимёвий потенциали қуйидаги шаклда ифодаланади:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln P_A/P_A^\circ = \mu_A^\circ + RT \ln a_A = \mu_A^\circ + RT \ln \chi_A + RT \ln v_A$$

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln P_B/P_B^\circ = \mu_B^\circ + RT \ln a_B = \mu_B^\circ + RT \ln \chi_B + RT \ln v_B$$

бунда P_A° ва P_B° А ва Б моддалар устидаги тўйинган буғ босими; P_A ва P_B А ва Б моддаларнинг эритма устидаги тўйинган буғ босими; a_A ва a_B А ва Б моддалар

активликлари; v_A ва v_B – активлик коеффисентлари. ($\chi_A \rightarrow 0$, $v_A \rightarrow 1$; $\chi_A \rightarrow a_A$, $\chi_B \rightarrow 0$; $v_B \rightarrow 0$, $\chi_B \rightarrow a_B$).

Эритувчи учун стандарт ҳолат сифатида одатда тоза эритувчининг ҳолати, яъни $\chi_A = a_A = 1$ ҳолат назарда тутилади. Эриган модданинг стандарт ҳолати эса унинг чексиз суюқлиқлиган эритмадаги ҳолати инобатга олинади. Бундай ҳолатда ҳам $\chi_B = a_B = 1$ бўлади. Шундай қилиб, эритувчи ва эриган модданинг стандарт ҳолатлари уларнинг активликлари мос келадиган чексиз суюқлиқлиган эритмадаги ҳолати бўлади. $a_A = 1$, $a_B = 1$ бўлганда $\mu_A = \mu_A^\circ$, $\mu_B = \mu_B^\circ$ бўлади. Агар концентрация молярлик орқали ифодаланса, унда:

Суюқлик-буғ мувозанат

Режа

1. Суюқлик-буғ мувозанат.
2. Гиббс-Коновалов қонунлари.
3. Вревский қонунлари.
4. Азеотроп аралашмалар ва уларнинг хоссалари.

Таянч сўз ва иборалар: Диффузия ва осмос. Де-фриз қонуни. Осмотик босим қонунлари. Вант-Гофф қонуни. Тақсимланиш коеффисиенти. Экстракция.

1.1. Маъруза машғулотивининг ўқитиш технологияси

Вақти - 2 соат	Талабалар сони: 61 нафар
Ўқув машғулотивининг шакли:	Визуал маъруза, икки томонлама таҳлил.
Маъруза машғулотивининг режаси:	Суюқлик-буғ мувозанат. Гиббс-Коновалов қонунлари. Вревский қонунлари. Азеотроп аралашмалар ва уларнинг хоссалари.
Ўқув машғулотивининг Суюқлик-буғ мувозанат. Гиббс-Коновалов қонунлари. Вревский қонунлари. Азеотроп аралашмалар ва уларнинг хоссалари ҳақида маълумот бериш.	
Педагогик вазифалар: Суюқлик-буғ мувозанат. Гиббс-Коновалов қонунлари. Вревский қонунлари. Азеотроп аралашмалар ва уларнинг хоссалари мазмун моҳиятини талабаларга тушунтириш.	Ўқув фаолиятининг натижалари: Талаба: Суюқлик-буғ мувозанат. Гиббс-Коновалов қонунлари. Вревский қонунлари. Азеотроп аралашмалар ва уларнинг хоссалари ҳақида маълумот эгаллайдилар.
Ўқитиш услуби ва техникаси:	Маъруза, ҳикоя, ахборот
Ўқитиш шакли:	Гуруҳий, коллектив
Ўқитиш воситалари:	Маъруза матни, проектор, ЎТВ/КТ график органазаер
Ўқитиш шарт-шароити:	Жихозланган аудитория

1. Маъруза машғулотивининг технологик харитаси

Босқичлар вақти	Фаолият мазмуни	
	Ўқитувчи	талаба
1-босқич. Кириш (10 мин.)	1.1. Маъруза мавзуси ва режаси эълон қилинади.	1.1. Эшитадилар, ёзадилар, жавоб берадилар.
2-босқич. Асосий (60 мин.)	Суюқлик-буғ мувозанат. Гиббс-Коновалов қонунлари. Вревский қонунлари. Азеотроп аралашмалар ва уларнинг хоссалари ҳақида маълумот берилади.	2.1. Муаммоли саволларга эътибор берадилар. 2.2. Эшитадилар, ёзадилар.

3-босқич. Якуний (10 мин.)	3.1. Мавзуга хулоса чиқаради. Асосий масала устида тўхталади. Фаол талабаларни баҳолайди. 3.2. Мустарил иш учун топширирлар беради: муаммоли саволларга тайёргарлик кўриш.	3.1. Эшитадилар, саволларини беради ёзиб оладилар. 3.2. Топширирларни ёзиб оладилар.
---	---	---

Бир-бири билан исталган нисбатда аралашиб ягона суюқ фазани ҳосил қиладиган суюқликларга ўзаро чексиз эрийдиган суюқликлар дейилади. Ҳосил бўладиган эритманинг қайнаш ҳарорати, буғ фазанинг эритма устидаги таркиби ва босими унинг таркибига боғлиқ бўлади.

Ўзгармас ҳароратда тўйинган буғ босимининг таркибга боғлиқлигига қараб ўзаро чексиз эрийдиган суюқликлар қуйидаги уч гуруҳга бўлинади:

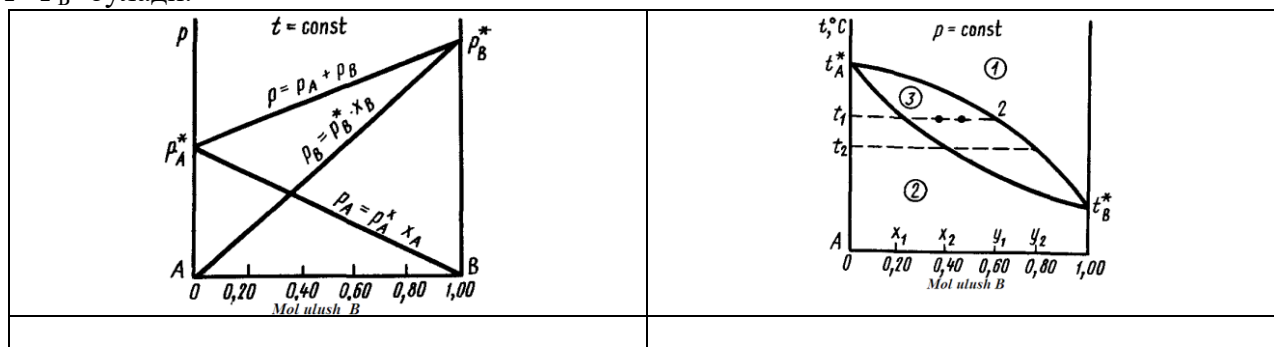
1. Раул қонунига бўйсунадиган идеал эритмалар;
2. Раул қонунидан манфий ва мусбат чекинадиган, аммо тўйинган буғ босими - таркиб диаграммасида минимум ва максимуми бўлмаган эритмалар;
3. Тўйинган буғ босими - таркиб диаграммасида минимуми ва максимуми бўлган эритмалар;

1. Раул қонунига бўйсунадиган ўзаро чексиз эрийдиган суюқликлар. Коноваловнинг биринчи қонуни.

Молекулаларнинг таркиби, қутблилиги, тузилиши ўхшаш бўлган (бензол - толуол, метанол - этанол, диброметилен - дибромпропилен ва ҳ.к) моддалардан идеал эритмалар ҳосил бўлади.

Раул қонунига мувофиқ идеал эритмадаги исталган компонентнинг эритма устидаги тўйинган парциал буғ босими ва умумий босим эритма таркибига чизиқли боғлиқ бўлади. Компонентларнинг парциал босимлари чизиқлари координаталар бошидан бошланиб P_A^* ва P_B^* нуқталарда тугайди. Масалан, Раул қонунига мувофиқ $P_A = P_A^* \cdot \chi_A$ га тенг. $\chi_A = 1$ бўлганда $P_A = P_A^*$, $\chi_A = 0$ бўлганда $P_A = 0$ бўлади. Далтон қонунига мувофиқ эритма устидаги умумий босимининг таркибга боғлиқлиги қуйидагича бўлади:

$P = P_A + P_B = P_A^* \cdot \chi_A + P_B^* \cdot \chi_B$; $\chi_A = 1$ бўлса ; $\chi_B = 0$ ва $P = P_A^*$ бўлади. $\chi_B = 1$ бўлганда эса $P = P_B^*$ бўлади.



Амалий масалаларни йечиш учун аксарият ҳолларда қуйидаги расмда ифодаланган қайнаш диаграммаларидан фойдаланилади.

Идеал эритмалар учун агар тоза компонентларнинг қайнаш ҳароратлари ва эритма қайнаш ҳароратининг таркибга боғлиқлиги маълум бўлса бундай диаграммаларни тажриба ўтказмай туриб қуриш мумкин. Компонентларнинг буғдаги моляр улушини аниқлаш учун Раул ва Далтон қонунларидан фойдаланилади:

$$P_i = Y_i P$$

Бунда P_i -и компонентнинг эритма устидаги парциал босими; Y_i -и компонентнинг буғдаги моляр улуши; P -эритма устидаги умумий буғ босими

А компонент учун қўлланилса қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$P_A = P_A^* \chi_A; P_A = Y_A P$$

Тенгламаларнинг чар қисмлари бир хил бўлганлиги учун:

$$P_A^* \chi_A = Y_A P \quad \text{бунда} \quad Y_A = \frac{P_A^*}{P} \chi_A$$

Аналогик равишта B компонент учун:

$$Y_B = \frac{P_B^*}{P} \chi_B$$

χ_A ва χ_B нинг қийматлари ҳамда суюқликларнинг қайнаш ҳароратларидан фойдаланиб диаграмманинг қуйи $T_A^* T_B^*$ чизиғи қурилади. Я ва Y_B нинг ҳисобланган қийматларидан фойдаланиб эса юқори чизикнинг нуқталари торилади. Диаграммани тузиш принцири шуни кўрсатадики, муайян ҳароратда компонентларнинг суюқ ва буғ фазалардаги концентрациялари бир хил бўлмайди.

Суюқлик ва буғнинг мувозанатдаги таркиблари нисбатини ўрганиш натижасида рус олими М.И.Коновалов (1881) иккита қонунга таъриф берди.

Коноваловнинг биринчи қонуни:

Дастлабки эритмага компонентларнинг қайси биридан қўшилганда унинг қайнаш ҳарорати пасайса ёки эритма устидаги тўйинган буғ босими ошса, буғ таркибида шу компонентнинг улуши кўпроқ бўлади.

Бу қонун ўзаро чексиз эрийдиган суюқликларнинг барча типларига таалукли бўлади. Мувозанатдаги фазалар таркибларининг тенгсизлигини математик жиҳатдан Гиббс – Дюгем – Маргулис тенгламаси орқали изоҳлаш мумкин.

$$d \ln P_A = \frac{\chi_B}{\chi_A} d \ln P_B \quad \text{ёки} \quad dP_A = \frac{\chi_B}{1 - \chi_B^* P_B} dP_B$$

$P = P_A + P_B$ бўлганлиги учун $dP_A = dP - dP_B$ бўлади.

У ҳолда

$$dP_A = \left[-\frac{\chi_B^* P_A}{\chi_A P_B} + 1 \right] dP_B = \left[-\frac{\chi_B^*}{1 - \chi_B^*} \frac{1 - Y_B}{Y_B} + 1 \right] dP_B$$

Бундан келиб чиқадики,

$$\frac{dP}{d\chi_B} = \left[-\frac{\chi_B^*}{1 - \chi_B^*} \frac{1 - Y_B}{Y_B} + 1 \right] \frac{dP_B}{d\chi_B}$$

$dP_B/d\chi_B > 0$ бўлганлиги учун $dP/d\chi_B > 0$ бўлади (компонент қўшилиши билан умумий босим ошади) у ҳолда:

$$\left[-\frac{\chi_B^*}{1 - \chi_B^*} \frac{1 - Y_B}{Y_B} + 1 \right] > 0 \quad \text{бўлади.}$$

Тенгсизликдан шу хулоса чиқади, $\chi_B < Y_B$ (буғ таркибида И компонентнинг улуши суюқликдагидан катта бўлади). Аксинча бўлган тақдирда $dP_B/d\chi_B < 0$, $\chi_B > Y_B$ ва ниҳоят $dP_B/d\chi_B = 0$ бўлганда эса $\chi_B = Y_B$ бўлади.

Эритмаларнинг бундай хоссаларини 1881 йилда Д.Г.Коновалов экспериментал ўрганганлиги ҳамда бу хоссалар Гиббс-Дюгем-Маргулис тенгламаси ёрдамида изоҳланганлиги учун бу қонун Гиббс-Коновалов қонуни деб юритилади.

Мувозанатдаги суюқ ва буғ таркибларининг ҳар хил бўлишидан фойдаланиб чексиз эрийдиган суюқликларни ҳайдаш йўли билан ажратишга асос бўлади. Қайнаш диаграммасидаги юқори чизик ($T_A^* T_B^*$) буғ конденсатланиши ҳароратининг таркибга боғлиқлигини ифодалайди.

$T_A^* T_B^*$ қуйи чизик И эритма қайнаш ҳароратининг таркибга боғлиқлигини ифодалайди. Диаграммадаги бу икки чизик уни 3 та майдонга бўлиб ташлайди. 1-майдонда буғнинг мавжуд бўлиш соҳаси ($C=2-1+1=2$), 2-майдон суюқликнинг мавжуд бўлиш соҳаси ($C=2-$

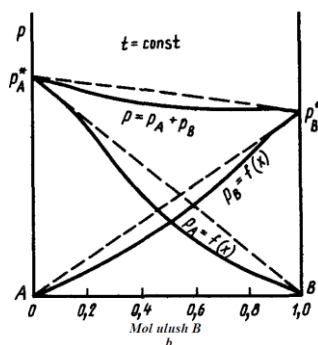
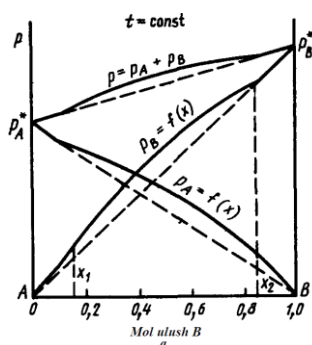
(C=2-2+1=1) 3-майдондаги ҳар қандай фигуратив нукта (масалан, а нукта) системанинг умумий таркибини ифодалайди. Фазалар таркибини ториш учун а нукта орқали изотерма ўтказилади. Суюқ фаза таркиби 1-нукта ($X_B=0,2$) буғ фаза таркиби 2-нукта ($X_B=0,6$) орқали белгиланади. Буғ В компонент билан бойиган бўлади. Коновалов қонунига мувофиқ дастлабки эритмага осон учувчан компонент қўшилганда унинг қайнаш ҳарорати t_1 дан t_2 гача расаяди. Системанинг умумий таркиби изотермик ўзгартирилганда ($X_B=0,4$ дан $0,5$ гача, диаграммадаги а нуктанинг нуктагача силжиши) фазалар сони ва уларнинг таркиби ўзгармайди, аммо уларнинг массалари нисбати елка(ричак) қонидасидан фойдаланиб аниқлаш мумкин. Системанинг айтиб ўтилган ҳолатлари учун елка(ричак) қонидаси қуйидагича ёзилади.

$$\frac{m_{c.f.}}{m_{b.f.}} = \frac{a-2}{a-1}$$
$$\frac{m_{c.f.}}{m_{b.f.}} = \frac{b-2}{b-1}$$

Мб.ф. - буғ фазанинг массаси.

2. Раул қонунига бўйсунадиган, тўйинган буг босими таркиб диаграммасида манфий ва мусбат чекинишлари бўлган, аммо минимум ва максимуми бўлмаган ўзаро чексиз эрийдиган суюқликлар.

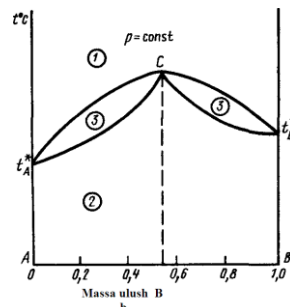
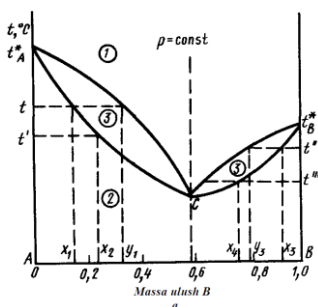
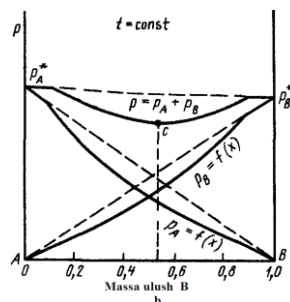
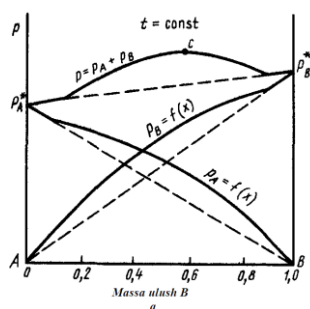
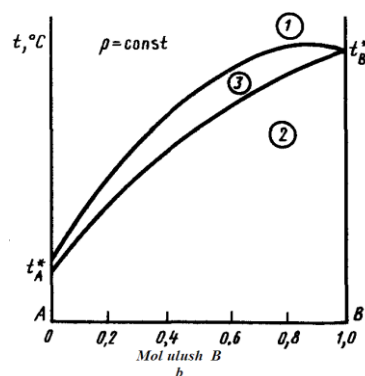
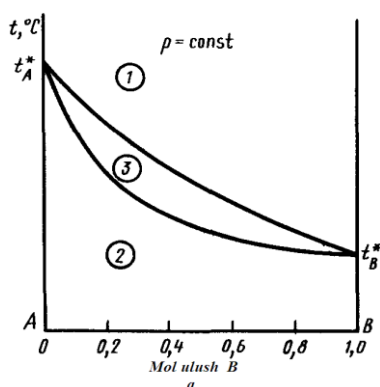
Манфий чекиниш кузатиладиган эритмаларнинг ҳосил бўлиши иссиқлик ажралиши билан содир бўлади, шунинг учун



буғланиш жараёни қийин содир бўлади ва тўйинган буғ босими Раул қонуни бўйича ҳисобланганидан паст бўлади.

3. Раул қонунига бўйсунмайдиган, тўйинган буғ босими таркиб диаграммасида манфий ва мусбат чекинишлари ҳамда минимум ва максимуми бўлган ўзаро чексиз эрийдиган суюқликлар. Коноваловнинг иккинчи қоидаси.

Баъзи системаларда Раул қонунидан чекиниш шунчалик катта бўладики, умумий буғ босимининг таркибга боғлиқлик эгри чизиғида экстремал нуқталар пайдо бўлади. Бу нуқталарда буғ босими тоза ҳолдаги осон учувчан суюқлик буғлари босимидан юқори (мусбат чекинишлада) ёки энг қийин учувчан суюқлик буғларининг босимидан паст (манфий чекинишларда) бўлади. Натижада умумий босим эгри чизиғида минимум ва максимум ҳосил бўлади.



Бундай типдаги системаларнинг диаграммаларида азеотроп нукталар бўлади. Азеотроп нукталари бўлган системалар учун Коноваловнинг иккинчи қонуни тадбиқ этилади.

Умумий босим эгри чизигидаги максимум қайнаш ҳарорати эгри чизигидаги минимумга мувофиқ келади ҳамда бу мувофиқлик ҳар иккала фаза таркиби бир хил бўлган эритма ва унинг тўйинган буғ босими мувозанатини ифодалайди.

Диаграммаларида экстремал нукталари билан характерланадиган эритмалар азеотроп эритмалар ёки биргаликда қайнайдиган эритмалар деб юритилади.

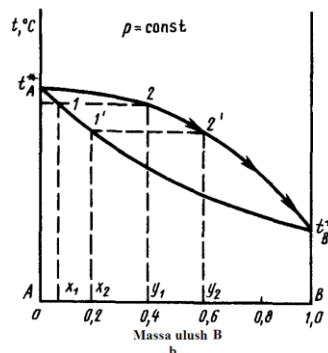
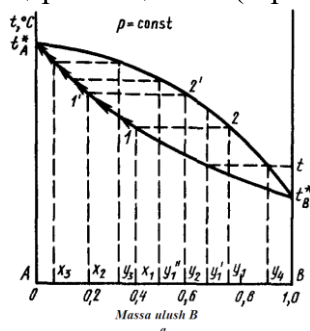
Азеотроп эритмалар экстремал қайнаш ҳароратига эга: Раул қонунидан мусбат чекинишда - энг паст, манфий чекинишда энг юқори бўлади. Азеотроп эритма ўзгармас босимда ўз таркибини ўзгартирмасдан доимий ҳароратда қайнайди. Ташқи босим ўзгартирилганда бундай эритманинг нафақат қайнаш ҳарорати балки таркиби ҳам ўзгаради. Бу ҳолат азеотроп эритманинг кимёвий бирикма эмаслигини кўрсатади. Аксарият ҳолларда минимал қайнаш ҳароратига эга бўлган азеотроп эритмалар учрайди. Сув-этанол, метанол-атсетон, бензол-сирка кислота ва бошқалар шундай системаларга киради.

Қайнаш ҳарорати максимум бўлган азеотроп эритмалар кам учрайди. Бундай эритмаларга кислоталар эритмалари (HCl , H_2SO_4 , HCOOH), хлороформ-ацетон мисол бўлади.

4. Ўзаро чексиз эрийдиган суяқликларни ажратиш. Ректификация.

Оддий ҳайдаш. Бу жараён суяқликни тўхтовсиз қиздириш ва ҳосил бўлган буғни чиқариб туришдан иборат. Ҳайдаш асбобида суяқлик билан буғнинг бир қисми мувозанатда бўлади.

Азеотроп эритма ҳосил қилмайдиган суяқликлар аралашмасини оддий ҳайдаш жараёнини қараб чиқайлик (- расм).



X_1 таркибга эга бўлган дастлабки аралашма қайнаш ҳароратига (1-нукта) қиздирилади. Ҳосил бўлган Y_1 таркибли буғ (2-нукта)ни конденсатлаб системадан чиқарилади. Дастлабки суяқликка нисбатан буғ таркиби осон учувчан Б компонент билан А компонент билан бойийди (X_2 нукта) ва унинг қайнаш ҳарорати ошади (1' нукта). X_2 таркибли суяқлик қайнатилганда Y_2 таркибдаги буғ (2' нукта)буғ ҳосил бўлади ба уни ҳам конденсатлаб биринчи конденсат йиғилган йиғичга қуйилади. Жараён давом эттирилса қийин учувчан А компонентни деярли тоза ҳолда олиш мумкин. Диаграммада бу жараённи 1 нуктанинг t_1^* нуктагача силжиши ифодалайди. Конденсатда ҳар иккала компонент бўлади. Шундай қилиб, оддий ҳайдаш усули осон учувчан Б компонентни тоза ҳолда олиб бўлмайди. Енди буғнинг конденсатланиш жараёнини кўриб чиқайлик. Y_1 таркибли буғ т ҳароратда (2-нукта) конденсатлана бошлайди. Ҳосил бўлган X_1 таркибли суяқлик (1-нукта) А компонент билан бойиган бўлади. Қолган буғ фаза осон учувчан Б компонент билан бойийди. Айтайлик, Y_2 таркибга (2-нукта)эга бўлди. Унинг конденсатланишидан ҳосил бўладиган X_2 таркиб (1-нукта)ли суяқлик ҳам А компонентга бойиган бўлади. Шундай қилиб, узқуксиз осон учувчан Б компонент билан бойиб бораси ва натижада оз миқдорда тоза Б компонент олиш мумкин.

Аралашмани тоза компонентларга тўла талаб етилмайдиган ҳолатларда оддий ҳайдаш усулидан фойдаланилади. Компонентларнинг қайнаш ҳароратлари фарқ қиладиган ҳолатларда бу усулни қўллаш мумкин.

Фраксион ҳайдаш.

Фраксион ҳайдаш-бир неча босқичлардан иборат бўлган жараён. Улар куйидагилар:

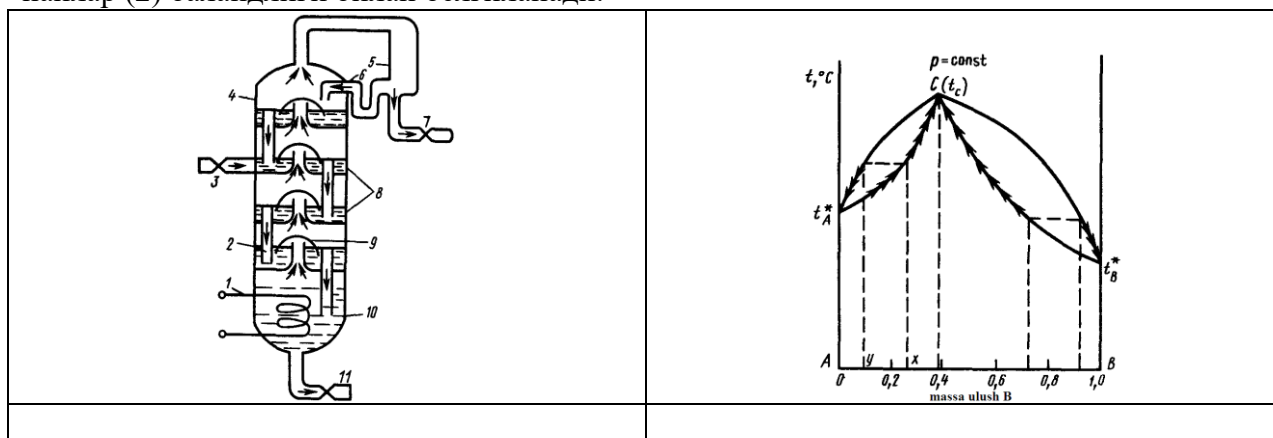
1. Дастлабки суюқликни қайнаш ҳароратигача қиздириш ва муайян таркибга эга бўлган маълум миқдордаги буғ олиш;
2. Олинган буғни конденсатлаш;
3. Нисбатан осон учувчан компонентга бой бўлган янги таркибдаги буғ ҳосил қилиш мақсадида конденсатни буғлатиш.

Конденсатнинг ҳар бир фракцияси бошқадан ҳайдалиб Б компонентга бойроқ бўлган янги фракциялар олинади. Таркиби ўхшаш бўлган фракциялар бирлаштиқилиб токи тоза ҳолда Б компонент олингунча қайта ҳайдалади.

Ректификация.

Амалиётда аралашмаларни ажратишда узлуксиз фраксион ҳайдашдан фойдаланилади. Унга ректификация дейилади. Ректификация узлуксиз ёки даврий ишлайдиган ректификацион колонналарда амалга оширилади. Тарелкали (ликопчали) колонналар кенг қўлланилади. Уларда ликопчадаги суюқлик (флегма) билан юқорига кўтарилаётган буғ доимий контактда бўлади. Ректификацион колонна (-расм) у ёки бу конструкциядаги қатор горизантал қатламлардан иборат бўлиб, уларга ликопчалар дейилади.

Ликопчалар сони ажратилиши кузатилаётган компонентлар хоссаларига боғлиқ. Кўп компонентли ва мураккаб таркибли аралашмаларни ажратиш учун ликопчалар сони 40 тадан ортиқ бўлган колонкалардан фойдаланилади. Ишлаб турган колоннадаги ҳар қайси ликопчада муайян таркибга эга бўлган суюқлик қайнаб туради. Суюқлик сатҳи қуйилувчи найлар (2) баландлиги билан белгиланади.



Ҳайдаладиган суюқлик дастлаб қайнагунча қиздирилади ҳамда жўмрак (3) орқали юқоридаги ликопчалардан бирига қуйилади. Бу ликопчадаги суюқлик сатҳи қуйилувчи найлар баландлигидан юқори бўлиб қолади ва пастки ликопчага най (2) орқали тўкила бошлайди. Пастки ликопчадаги ҳарорат нисбатан юқори бўлганлиги (чунки қиздиргич пастда, колоннанинг куб қисмида жойлашган) суюқликнинг бир қисми буғланади, бу таркибида осон учувчан компонент, қолган суюқлик таркибида эсақийин учувчан компонентнинг улуши кўп бўлади. Шу тарзда суюқлик бирин-кетин ликопчалардан оқиб колоннанинг куб қисмигача туша бошлайди. Бир вақтнинг ўзида ҳар қайси ликопчада буғнинг конденсатланиши содир бўлади. Бу юқоридаги ликопчага кўтақилиши учун атрофи суюқликка ботиб турувчи қалроқлар орқали ўтиши керак. Юқоридаги ликопчада ҳарорат нисбатан пастроқ бўлганлиги учун буғ қисман конденсатланади ва осон учувчан компонент билан янада бойиб боради. Юқорига кўтарилган буғ конденсаторда (5) конденсатланади ва унинг бир қисми най (6) орқали юқори колоннанинг бир ме'ёрида ишлаши учун юқорида

ликопчага қуйилади ва унга флегма дейилади. Конденсатнинг қолган қисми най (7) орқали йиғгичга йиғилади.

Азеотроп бўлмаган аралашмаларни ректификациялаш жараёни ннҳоясида осон учувчан компонент конденсат кўринишида колоннанинг юқори қисмидан олинадн, куб қисмида эса кийин учувчан суюқлик тўрланади.

Ўзгармас босимда азеотроп аралашмани бу усулда тоза компонентларга ажратиб бўлмайди. Уларда буғ ва суюқ фаза таркиби бир хил бўладиган мувозанат қарор торади. Натижада бир компонентни тоза ҳолда олиш мумкин бўлади.

Азеотроп аралашмаларни ажратилиш усуллари.

Азеотроп аралашмалар қуйидаги усуллар ёрдамида ажратилади.

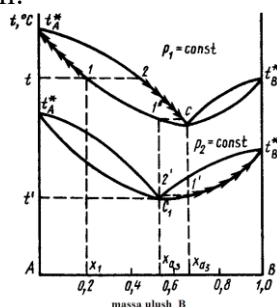
1. Азеотроп аралашмадаги компонентлардан бирини кимёвий боғлаб олиш.

Бу жараёни абсолют спирт олиш мисолида қараб чиқамиз. Спиртни эритмаларини ректификациялаш жараёнида колоннанинг куб қисмида 96% спирт ва 4% сувдан иборат Азеотроп аралашма йиғилади. Абсолют спирт олиш учун аралашмага сувни тортиб олувчи реагентлар (Na метали, CaCl_2) билан ишлов берилади.

2. Учинчи компонент қўшиш йўли билан Азеотроп аралашмани ажратиш.

Азеотроп аралашмага бензол кўшиб ҳайдаганда абсолют спирт олиш мумкин. Ҳосил бўладиган икки фазали система бошқа ҳарорат ($64,9^{\circ}\text{C}$, $P=101,3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$) да қайнайди. Бензол қавати ҳайдалгандан сўнг қоладиган қолдиқ абсолют спирт бўлади.

3. Босимлари ҳар хил бўлган икки колоннада навбатма - навбат ректификациялаш. Азеотроп аралашмани ажатиш учун ҳар хил босимлар (P_1 ва P_2) да ишлайдиган иккита ректификацион солонна керак бўлади. Қуйидаги расмда азеотроп аралашма таркибининг босимга боғлиқлик графиги келтирилган.



Айтайлик, X_1 таркибга эга бўлган аралашма P_1 босимли колоннага қуйилади. Аралашма t_1 ҳароратда (1-нуқта) қайнайди ва ҳосил бўлган буғ (2-нуқта) Б компонентга, суюқлик эса А компонентга бойийди. Оқибатда аралашма тоза А компонентга ва таркиби С нуқта билан белгиланадиган ($X_{азБ}=0,7$) Азеотроп аралашмага P_2 босимли колоннада t' ҳароратда қайнайди ва Азеотроп бўлмай қолади. Ундан ҳосил бўладиган буғ А компонентга (2'-нуқта) бойийди ва қолган суюқлик ўзининг таркибини тоза Б компонентга ўзгартириб боради. Шундай қилиб $X_{азБ}=0,7$ таркибдаги Азеотроп аралашма P_2 босимли 2-колоннада тоза Б компонент ҳамда янги таркибдаги ($X_{аз}=0,5$) аралашмага ажралади. Олинган сўнги аралашма биринчи колоннага юборилади. Шу тарзда бир неча бор колонналар ўзгартирилиб кўзлаган мақсадга эришилади.

20-мавзу. Қаттиқ моддаларнинг эрувчанлиги

Режа

1. Қаттиқ моддаларнинг эрувчанлиги. Шредер тенгламаси.
2. Эбулиоскопик ва криоскопик қонунлар.

Таянч сўз ва иборалар: Қаттиқ моддаларнинг эрувчанлиги. Шредер тенгламаси. Эбулиоскопик ва криоскопик қонунлар.

1.1. Маъруза машғулотининг уқитиш технологияси

Вақти - 2 соат	Талабалар сони: 61 нафар
Ўқув машғулотининг шакли:	Визуал маъруза, икки томонлама таҳлил.
Маъруза машғулотининг режаси:	Қаттиқ моддаларнинг эрувчанлиги. Шредер тенгламаси. Эбулиоскопик ва криоскопик қонунлар.
Ўқув машғулотининг Қаттиқ моддаларнинг эрувчанлиги. Шредер тенгламаси. Эбулиоскопик ва криоскопик қонунлар ҳақида маълумот бериш.	
Педагогик вазифалар: Қаттиқ моддаларнинг эрувчанлиги. Шредер тенгламаси. Эбулиоскопик ва криоскопик қонунлар мазмун моҳиятини талабаларга тушунтириш.	Ўқув фаолиятининг натижалари: Талаба: Қаттиқ моддаларнинг эрувчанлиги. Шредер тенгламаси. Эбулиоскопик ва криоскопик қонунлар ҳақида маълумот эгаллайдилар.
Ўқитиш услуби ва техникаси:	Маъруза, ҳикоя, ахборот
Ўқитиш шакли:	Гуруҳий, коллектив
Ўқитиш воситалари:	Маъруза матни, проектор, ЎТВ/КТ график органазаер
Ўқитиш шарт-шароити:	Жиҳозланган аудитория

3. Маъруза машғулотининг технологик харитаси

Босқичлар вақти	Фаолият мазмуни	
	Ўқитувчи	талаба
1-босқич. Кириш (10 мин.)	1.1. Маъруза мавзуси ва режаси эълон қилинади.	1.1. Эшитадилар, ёзадилар, жавоб берадилар.
2-босқич. Асосий (60 мин.)	Қаттиқ моддаларнинг эрувчанлиги. Шредер тенгламаси. Эбулиоскопик ва криоскопик қонун ҳақида маълумот берилади.	2.1. Муаммоли саволларга эътибор берадилар. 2.2. Эшитадилар, ёзадилар.
3-босқич. Яқуний (10 мин.)	3.1. Мавзуга хулоса чиқаради. Асосий масала устида тўхталади. Фаол талабаларни баҳолайди. 3.2. Мустақил иш учун топшириқлар беради: муаммоли саволларга тайёргарлик кўриш.	3.1. Эшитадилар, саволларини беради ёзиб оладилар. 3.2. Топшириқларни ёзиб оладилар.

Осмос ҳодисаси ва суюқлик буг мувозанатини кўриб чиқишда осмотик босим ва эритувчининг эритма устидаги тўйинган буг босими пасайиши эритувчи ва эриган модда табиатига боғлиқ бўлмасдан фақат концентрация билан белгиланиши таъкидлаб ўтилган эди.

Эритмаларнинг эриган модда табиатига боғлиқ бўлмаган ва фақат эритмадаги заррачалар сонига боғлиқ бўлган хоссаларига коллигатив хоссалар дейилади. Коллигатив хоссаларга осмотик босимнинг ошиши, эритувчининг эритма устидаги тўйинган буг босимининг пасайиши, эритма қайнаш ҳароратининг ошиши ва музлаш ҳароратининг пасайиши таалуқли бўлади.

1. Эритувчи тўйинган буг босимининг пасайиши.

А ва Б компонентлардан иборат бинар система (эритма) учун $\chi_A + \chi_B = 1$ бўлади. У ҳолда $\chi_A = 1 - \chi_B$. Бу ифодани $P_A = P_A^* \cdot \chi_A$ тенгламага қўйсак;

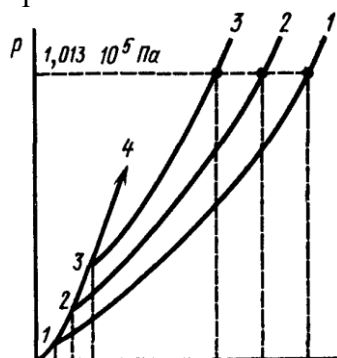
$P_A^* - P_A / P_A^* = \chi_B$ ёки $\Delta P / P_A^* = \chi_B$ бўлади.

Учувчан бўлмаган модданинг суюқликкилган эритмаси устида эритувчи тўйинган буғ босимининг нисбий пасайиши ($\Delta P/P_A^*$) эриган модда моляр улушига тенг.

$\Delta P/P_A^* = X_B$ тенглама Раул қонунининг иккинчи шакли деб юритилади. Раул қонунининг ҳар икки шакли ҳам эритувчининг эритма устидаги тўйинган буғ босими пасайиши эритувчи ва эриган модда табиатига боғлиқ бўлмай, концентрация билан белгиланишини кўрсатади.

2. Эритмалар қайнаш ҳароратининг ошиши.

Раул қонунини исталган ҳароратда тадбиқ этиш мумкин. Қуйидаги расмда эритувчининг турли концентрациядаги эритмалар устидаги тўйинган буғ босимининг ҳароратга боғлиқлик графиклари келтирилган.



Расм. Эритувчининг турли концентрациядаги эритмалар устидаги тўйинган буғ босимининг ҳароратга боғлиқлиги.

Бунда $\chi_A > \chi_A' > \chi_A''$, $\chi_B' < \chi_B''$ бўлади. Барча ҳолатларда суюқ фаза буғ фаза билан мувозанатда бўлади. Суюқлик устидаги тўйинган буғ босими атмосфера босимига тенглашган пайтда қайнаш содир бўлади. Тоза эритувчи ва эритмалар қайнаш ҳароратларини ториш учун $P^\circ = 110,13$ кРа босимдаги изобаранинг 1, 2, 3 - эгри чизиқлар билан кесиш нуқталарини ториб, улардан абсиссалар ўқига перпендикуляр тушириш керак. Торилган қайнаш ҳароратлари T_K, T_K', T_K'' шундан далolat берадики, эритмаларнинг қайнаш ҳароратлари эритувчиникига нисбатан юқори экан ($T_K < T_K' < T_K''$).

Эритувчи ва эритманинг қайнаш ҳароратларидаги фаркка эритма қайнаш ҳароратининг ошиши (ΔT_K) дейилади. Эритма концентрацияси қанчалик юқори бўлса, ΔT_K ҳам шунча юқори бўлади.

ΔT_K билан эритма молярлиги орасидаги миқдорий нисбатни Кларейрон-Клаузиус тенгламасидан олиш мумкин. Тенгламадаги ўзгарувчиларни тақсимлаб T ни T_K га, dT ва dP ни ΔT ва ΔP га алмаштирамиз;

$$\frac{\Delta P}{P_A^*} = \frac{\Delta H_{bug}}{R(T_q^*)^2} \Delta T \qquad \frac{\Delta P}{P_A^*} = \chi_B$$

$$\chi_B = \frac{\Delta H_{bug}}{R(T_q^*)^2} \Delta T \text{ бундан}$$

$$\Delta T_q = \frac{R(T_q^*)^2 * \chi_B}{\Delta H_{bug/}} \qquad \chi_B = \frac{m_B M_A}{m_B M_A + 1000} \text{ бўлади.}$$

Бунда M_A – эритувчи моляр массаси. Жуда суюқликкилган эритмалар учун $m_B \ll 1$ ва $m_B * M_B \ll 1000$ бўлади. Шунинг учун $m_B * M_B + 1000 \approx 1000$ бўлади. Бундан $\chi_B = m_B * M_A / 1000$

$$\Delta T_q = \frac{R(T_q^*)^2 * M_A}{\Delta H_{bug/} * 1000} * m_B = \frac{R(T_q^*)^2}{l_{bug/} * 1000} * m_B \qquad \frac{R(T_q^*)^2}{l_{bug/} * 1000} = K_{eb}$$

$\Delta T_K = K_{eb} * m_B$ агар $m_B = 1$ бўлса, $K_{eb} = \Delta T_K$ бўлади.

K_{eb} – сон жиҳатидан 1000 гр эритувчига 1 мол модда эритилганда қайнаш ҳароратининг ошишига тенг.

3. Эритмалар музлаш ҳароратининг пасайиши.

Кристаллар устидаги тўйинган буғ босими суяқлик устидаги буғ босимига тенглашган пайтдаги ҳароратга музлаш ҳарорати дейилади. Босимнинг бундай тенглашуви системада муз, буғ ва суяқлик ўртасида мувозанат қарор торганлигини ифодалайди. Тоза эритувчи (T_M) ва эритмалар (T_M , T_M'') музлаш ҳароратини аниқлаш учун расмдаги 4-эгри чизик билан 1,2,3- эгри чизикларнинг кесишиш нукталарини ториб, улардан абсиссалар ўқига перпендикуляр туширилади. 4-эгри чизик эритувчи буғларининг қаттиқ фаза устидаги босимининг ҳароратга боғлиқлигини ифодалайди. Қаттиқ фазанинг буғга айланиши моляр сублимамлиниш иссиқлиги ($\Delta X_{\text{суб}}$) билан характерланади. У моляр буғланиш иссиқлигидан катта бўлади. Агар $\Delta X_{\text{суб}} > \Delta X_{\text{буғ}}$ бўлса, у ҳолда Клапейрон-Клаузуз тенгламасидаги $(\partial P / \partial T)_{\text{к-б}} > (\partial P / \partial T)_{\text{с-б}}$ бўлади. Шунинг учун 4-эгри чизик бошқаларига нисбатан қийшиқроқ бўлади. Аниқланган музлаш ҳароратлари эритмаларнинг тоза эритувчига нисбатан пастроқ ҳароратда музлашини кўрсатади. Концентрация қанча катта бўлса, музлаш ҳарорати шунча паст ($T_M > T_M' > T_M''$) бўлади. Эритувчи ва эритма музлаш ҳароратларининг фарқи эритма музлаш ҳароратининг пасайиши дейилади.

Музлаш ҳарорати пасайиши ($\Delta T_{\text{муз}}$) нинг эритма концентрациясига боғлиқлигини миқдорий характерлаш учун ҳам Клапейрон-Клаузуз тенгламасидан фойдаланилади. Ебулиоскорик константа келтирилиб чиқарилганига аналогик равишда криоскорик константани ҳам келтириб чиқариш мумкин.

$$\Delta T_{\text{муз}} = K_{\text{кр}} * M_B$$

Эритма музлаш ҳароратининг пасайиши эриган модда моляллигига тўғри пропорционал бўлади. Пропорционаллик коэффиценти (криоскорик доимийлик)

$$K_{\text{кр}} = \frac{R(T_M)^2 * M_A}{\Delta H_{\text{суяқ}} * 1000} = \frac{R(T_M)^2}{l_{\text{суяқ}} * 1000}$$

эритувчи табиатига боғлиқ бўлиб, эриган модда табиатига боғлиқ эмас. У эритувчининг музлаш ҳарорати (T_M), моляр суяқланиш иссиқлиги ($\Delta X_{\text{суяқ}}$) ёки солиштира суяқланиш иссиқлиги ($l_{\text{суяқ}}$), эритувчи молекуляр массаси (M_A) билан белгиланади. $M_B = 1$ бўлганда $K_{\text{кр}} = \Delta T_{\text{муз}}$ бўлади.

Криоскорик доимийлик сон жиҳатдан 1 молялли эритма музлаш ҳароратининг пасайишига тенг. Бунда эриган модда диссоциланмаган ёки ассоциланмаган бўлиши шарт. Баъзи бир эритувчилар учун криоскорик доимийлик қийматлари қуйидаги жадвалда келтирилган

жадвал

Баъзи эритувчиларнинг криоскорик доимийликлари

Эритувчи	T_M , К	$K_{\text{кр}}$	Эритувчи	T_M , К	$K_{\text{кр}}$
Сув	273,2	1,86	Нитробензол	278,8	6,90
Диоксан	146,8	4,71	Фенол	313,2	7,80
Бензол	278,9	5,10	Камфора	451,2	40-49

Эриган модда моляр массасини криоскорик, ебулиоскорик ва осмотик усулда аниқлаш.

$\pi = cRT$, $\Delta T_K = K_{\text{сб}} * M_B$, $\Delta T_M = K_{\text{кр}} * M_B$ тенгламаларидан фойдаланиб эриган модда моляр массаси (M_B) ни аниқлаш мумкин. Бунинг учун криоскорик ёки ебулиоскорик доимийлиги аниқ бўлган эритувчи танланади. Эритувчининг муайян массаси (ω_A) ва эриган модданинг муайян массаси (ω_B) дан суяқликланган эритма тайёрланади ҳамда эритма музлаш ҳароратининг пасайиши (ΔT_M), қайнаш ҳароратининг ошиши (ΔT_K) ёки осмотик босим (π) аниқ ўлчанади. Аксарият ҳолларда криоскорик усулдан фойдаланилади. Чунки музлаш ҳароратининг пасайиши ўлчаш анча осон.

Криоскорик усулда моляр массани ҳисоблашда қуйидаги формуладан фойдаланилади:

$$M_B = K_{kr} \frac{\omega_B * 1000}{\omega_A * \Delta T_M}$$

Бунинг учун $\Delta T_M = K_{kr} * M_B$ тенгламасидаги M_B куйидаги нисбат билан алмаштирилади.

$$m_B = \frac{\omega_B * 1000}{M_B * \omega_A}$$

Эритманинг музлаш ҳарорати (T_M) ни ҳамда эритувчининг музлаш ҳарорати (T'_M) ни ўлчаб ΔT_M ($\Delta T = T'_M - T_M$) топилади ва M_B ҳисобланади.

Ебулиоскорик усулда моляр массани ҳисоблаш учун куйидаги формуладан фойдаланилади:

$$M_B = K_{eb} \frac{\omega_B * 1000}{\omega_A * \Delta T_q}$$

Моляр массани осмотик усулда аниқлаш формуласини келтириб чиқариш учун $\pi = CRT$ тенгламасидаги концентрация (C) M_B га алмаштирилади:

$$M_B = \frac{\omega_B * 1000}{\omega_A * \pi} * RT$$

Осмотик усул асосан юқори молекуляр бирикмалар (оксиллар, полисахаридлар ва ҳ.к) нинг моляр массаларини аниқлаш учун қўлланилади. Бунинг учун маълум концентрациядаги эритманинг осмотик босимини ўлчаш талаб этилади. Электродитларнинг моляр массаларини аниқлаш тўғрисида тегишли мавзуларда тўхталиб ўтилади

21-мавзу. Осмотик босим қонунлари

Режа

1. Диффузия ва осмос. Де-фриз қонуни.
2. Осмотик босим қонунлари.
3. Вант-Гофф қонуни. Тақсимланиш коэффициентлари.
4. Экстракция.

Таянч сўз ва иборалар: Диффузия ва осмос. Де-фриз қонуни. Осмотик босим қонунлари. Вант-Гофф қонуни. Тақсимланиш коэффициентлари. Экстракция.

1.1. Маъруза машғулотивининг ўқитиш технологияси

Вақти - 2 соат	Талабалар сони: 61 нафар
Ўқув машғулотивининг шакли:	Визуал маъруза, икки томонлама таҳлил.
Маъруза машғулотивининг режаси:	Диффузия ва осмос. Де-фриз қонуни. Осмотик босим қонунлари. Вант-Гофф қонуни. Тақсимланиш коэффициентлари. Экстракция.
Ўқув машғулотивининг Диффузия ва осмос. Де-фриз қонуни. Осмотик босим қонунлари. Вант-Гофф қонуни. Тақсимланиш коэффициентлари. Экстракция ҳақида маълумот бериш.	
Педагогик вазифалар: Диффузия ва осмос. Де-фриз қонуни. Осмотик босим қонунлари. Вант-Гофф қонуни. Тақсимланиш коэффициентлари. Экстракция мазмун моҳиятини талабаларга тушунтириш.	Ўқув фаолиятининг натижалари: Талаба: Диффузия ва осмос. Де-фриз қонуни. Осмотик босим қонунлари. Вант-Гофф қонуни. Тақсимланиш коэффициентлари. Экстракция ҳақида маълумот эгаллайдилар.
Ўқитиш услуби ва техникаси:	Маъруза, ҳикоя, ахборот

Ўқитиш шакли:	Гуруҳий, коллектив
Ўқитиш воситалари:	Маъруза матни, проектор, ЎТВ/КТ график органазаер
Ўқитиш шарт-шароити:	Жиҳозланган аудитория

1. Маъруза машғулотининг технологик харитаси

Босқичлар вақти	Фаолият мазмуни	
	Ўқитувчи	талаба
1-босқич. Кириш (10 мин.)	1.1. Маъруза мавзуси ва режаси эълон қилинади.	1.1. Эшитадилар, ёзадилар, жавоб берадилар.
2-босқич. Асосий (60 мин.)	Диффузия ва осмос. Де-фриз қонуни. Осмотик босим қонунлари. Вант-Гофф қонуни. Тақсимланиш коэффициентлари. Экстракция ҳақида маълумот берилади.	2.1. Муаммоли саволларга эътибор берадилар. 2.2. Эшитадилар, ёзадилар.
3-босқич. Якуний (10 мин.)	3.1. Мавзуга хулоса чиқаради. Асосий масала устида тўхталади. Фаол талабаларни баҳолайди. 3.2. Мустарил иш учун топшириқлар беради: муаммоли саволларга тайёргарлик кўриш.	3.1. Эшитадилар, саволларини беради ёзиб оладилар. 3.2. Топшириқларни ёзиб оладилар.

1. Муайян чегарада эрийдиган суюқликлар.

Концентрация ва ҳароратнинг муайян чегарасида битта гомоген системани, ундан ўтгандан сўнг эса гетероген системани ҳосил қиладиган суюқликларга муайян чегарада эрийдиган суюқликлар дейилади.

Ўзаро эрувчанликнинг ҳароратга боғлиқлик характерида кўра суюқликлар қуйидаги 4 типга бўлинади:

1. Эришнинг юқори критик нуктасига эга бўлган ;
2. Эришнинг пастки критик нуктасига эга бўлган;
3. Эришнинг юқори ва пастки критик нуктасига эга бўлган;
4. Эришнинг критик нуктасига эга бўлмаган.

Ўзаро эрувчанлик ўзгармас босимда ($P = \text{сонст}$) температура таркиб диаграммаларидан фойдаланиб ўрганилади.

Эришнинг юқори критик нуктасига эга бўлган суюқликлар (фенол-сув, анилин-сув, н-гексан-нитробензол)

Анилин (Б компонент)ни т ҳароратда сувга (А компонент) оз-оздан қўшиб яхшилаб чайқатилса муайян таркибгача (X_1) системанинг тиниқ ҳолати сақланганлигини кўриш мумкин. Бунда анилиннинг сувдаги бир жинсли тўйинмаган эритмаси ҳосил бўлади. Сув анилин билан тўйинганидан сўнг (X_1 таркиб) анилин кўшиш давом эттирилганда системанинг лойқаланиши кузатилади. Ва система тиндирилганда янги қатлам сувнинг анилиндаги тўйинган эритмаси (X_2 таркиб) пайдо бўлади. Система гетероген бўлиб қолади ва суюқлик бир-бирига бошқа эритмайди.

Дастлаб янги ҳосил бўлган қатламнинг миқдори кўп бўлмайди, аммо анилиннинг қўшилиши давом эттирилса унинг миқдори ошиб боради. Бир вақтнинг ўзида сув қатламининг миқдори камайиб боради. Бу пайтда қатламларнинг концентрацияси ўзгармасдан қолади.

Шундай қилиб анилиннинг қўшилиши давом эттирилаверса сув қатлами бутунлай йўқолади. Сувнинг анилиндаги эритмаси қолади. Шу ондан бошлаб суюқликларнинг ўзаро чексиз эриши кузатилади. (X_2 дан 1.0 гача бўлган таркиблар чегараси)

Шундай қилиб т ҳароратда X_1 дан X_2 гача бўлган таркиблар интервалида системада доимий таркибга эга бўлган 2 та тўйинган эритма мавжуд бўлади. Ҳарорат ошиши билан

суюқликларнинг ўзаро эрувчанлиги ҳам ошади ва гетероген ҳолат чегараси камаёди.(т' ҳароратда бу чегара X_3 дан X_4 гача белгиланади.)т' ҳароратдан сал юқори ҳароратда компонентларнинг ўзаро чексиз эрувчанлиги бошланади. Бунга эришнинг юқори критик ҳарорати $t_{кр}^*$ дейилади.(К нукта). Янги фазаларнинг ҳосил бўлиши ёки йўқолишига мувофиқ келадиган ҳароратга гетерогенланиш ёки гомогенланиш ҳарорати дейилади.

Демак, ЛКС эгри чизиғи эритма таркибининг гомогенланиш (ёки гетерогенланиш) ҳароратига боғлиқлигини ифодалайди. ЛК шохча анилиннинг сувда эрувчанлигини характерлайди. КС қисм эса сувнинг анилинда эрувчанлигини билдиради. ЛКС эгри чизиғидаги исталган нукта тўйинган эритмалар таркибини ифодалайди. Чизикдан юқоридаги 1-майдон системанинг гомоген ҳолатини ифодалайди. Чарда анилиннинг сувдаги тўйинмаган эритмаси, ўнгда сувнинг анилиндаги тўйинмаган эритмаси. Бундай ҳолатда системанинг эркинлик даражаси иккига тенг бўлади. ($C=2-1+1=2$). ЛКС чизиғидан пастки майдон системанинг икки фазали моновариантли ҳолати ($C=2-2+1=1$) ни ифодалайди. Майдондаги М нукта системанинг ялпи (умумий) таркибини билдиради. Бундай ҳолатда система мувозанатда турган икки фазадан иборат бўлади. Фазалар таркибини М нуктадан ўтказилган чизикнинг изотерма билан кесишган нукталаридан торриш мумкин. 1-нукта анилиннинг сувдаги тўйинган эритмаси таркибини ифодалайди. ($X_B=0.1$).

2-нукта сувнинг анилиндаги тўйинган эритмаси таркиби ($X_B=0.95$)ни ифодалайди. Системанинг ялри таркиби изотермик ўзгартирилса (масалан, М нуктанинг Н нуктагача силжиши) анилин қаватининг массаси камаёди.

Эришнинг пастки критик нуктасига эга бўлган суюқликлар.(триэтиламин-сув, диэтиламин-сув).

Бундай типдаги суюқликларда А ва Б компонентларнинг ўзаро эрувчанлиги ҳарорат пасайиши билан ошади ва эришнинг критик нуктасидан пастда ўзаро чексиз эриш бошланади.

Майдонлар, чизиклар, нукталар моҳияти ва диаграммаларни ўқиш тартиби юқоридагидек бўлади.

Эришнинг юқори ва пастки критик нуктасига эга бўлган суюқликлар. (сув-никотин, глицерин-гваякол).

Бундай типдаги суюқликларда т ҳарорат (расм)да ўзаро эрувчанлик энг паст бўлади. Сўнгра ҳарорат оширилганда ҳам пасайтирилганда ҳам эрувчанлик ошади. Улар учун эришнинг иккита критик нуктаси бўлиши характерли. $T_{кр}^{ю}$ дан юқорида ва $t_{кр}^P$ пастда компонентларнинг ўзаро чексиз эрувчанлиги кузатилади.

Эришнинг критик нуктасига эга бўлмаган суюқликлар.(эфир-сув)

Бундай типдаги суюқликларга диетилэфир билан сув аралашмаси мисол бўлади. - $3.8^{\circ}C$ ҳароратда эфирнинг сувдаги тўйинган эритмаси музлайди, $20^{\circ}C$ ҳароратдан юқорида эфир буғланиб кетади. Шунинг учун критик нукталарни аниқлашнинг имконияти бўлмайди.

2. Ўзаро аралашмайдиган икки суюқлик чегарасида учинчи компонент. Тақсимланиш қонуни.

Агар ўзаро аралашмайдиган икки суюқликдан иборат системага учинчи компонент киритилса, у суюқликларда муайян нисбатда эрийди. Масалан, сув ва хлороформ қатламлари бўлган идишга иод қуйилса, у сув ва хлороформда динамик мувозанат қарор торгунча эрийди. Ўзгармас босим ва ҳароратда учинчи (и) компонентнинг ҳар иккала фазадаги кимёвий потенциаллини тенглашуви мувозанат қарор торишининг шарти бўлиб ҳисобланади: $\mu_{и} = \mu_{и}''$

Буни кимёвий потенциал тенгламасига қўйсак;

Бу ерда ва учинчи компонентнинг биринчи ва иккикчи фазалардаги активликлари.

Стандарт кимёвий потенциаллар доимий бўлганлиги учун учинчи компонентнинг фазалардаги активликлари нисбати ҳам доимий бўлади.

Охирги тенглама тақсимланиш қонунининг умумий ифодаси бўлади.

Ўзаро аралашмайдиган икки суюқликда учинчи компонентнинг мувозанатдаги активликлари нисбати ўзгармас ҳароратда доимий катталиқ бўлиб, унга **тақсимланишнинг термодинамик константаси дейилади.**

Тақсимланиш константаси K ҳароратга мувозанатдаги системани ҳосил қиладиган барча моддалар табиатига боғлиқ бўлади. Аммо тақсимланадиган модда концентрациясига боғлиқ бўлмайди.

Тақсимланиш қонунини бошқа формулалар орқали ҳам ифодалаш мумкин, масалан Бунда - учинчи компонентнинг тегишли фазалардаги активлик коэффициенлари.

Ўзгармас ҳароратда учинчи компонентнинг ўзаро аралашмайдиган икки суюқликдаги концентрациялари нисбатига тақсимланиш коэффициени дейилади.

Тақсимланишнинг термодинамик константасидан фарқли ўлароқ тақсимланиш коэффициени (K_d) нафақат ҳарорат ва моддалар табиатига, балки эритманинг ион кучига ҳам боғлиқ.

Тақсимланиш коэффициенини шартли равишда тақсимланадиган модданинг органик фазадаги концентрациясининг сув фазадаги концентрациясига нисбати орқали ифодалаш қабул қилинган.

22-мавзу. Электрохимия назариялари

Режа

1. Электролит эритмаларнинг тузилиши ҳақида тушунчалар. Аррениус назарияси.
2. Ионларнинг ўзаро таъсирини термодинамик нуқтаи-назардан ифодалаш.
3. Фаоллик ва фаоллик коэффициенти. Дебай-Хюккель назариясининг асосий эҳтимоллари.
4. Электролитлар ҳақида замонавий тушунчалар.

Таянч сўз ва иборалар: Электролит эритмаларнинг тузилиши ҳақида тушунчалар. Аррениус назарияси. Ионларнинг ўзаро таъсирини термодинамик нуқтаи-назардан ифодалаш. Фаоллик ва фаоллик коэффициенти. Дебай-Хюккель назариясининг асосий эҳтимоллари. Электролитлар ҳақида замонавий тушунчалар.

1.1. Маъруза машғулотининг ўқитиш технологияси

Вақти - 2 соат	Талабалар сони: 61 нафар
Ўқув машғулотининг шакли:	Визуал маъруза, икки томонлама таҳлил.
Маъруза машғулотининг режаси:	Суюқлик-буғ мувозанат. Гиббс-Коновалов қонунлари. Вревский қонунлари. Азеотроп аралашмалар ва уларнинг хоссалари.
Ўқув машғулотининг Электролит эритмаларнинг тузилиши ҳақида тушунчалар. Аррениус назарияси. Ионларнинг ўзаро таъсирини термодинамик нуқтаи-назардан ифодалаш. Фаоллик ва фаоллик коэффициенти. Дебай-Хюккель назариясининг асосий эҳтимоллари. Электролитлар ҳақида замонавий тушунчалар ҳақида маълумот бериш.	
Педагогик вазифалар: Электролит эритмаларнинг тузилиши ҳақида тушунчалар. Аррениус назарияси. Ионларнинг ўзаро таъсирини термодинамик нуқтаи-назардан ифодалаш. Фаоллик ва фаоллик коэффициенти. Дебай-	Ўқув фаолиятининг натижалари: Талаба: Электролит эритмаларнинг тузилиши ҳақида тушунчалар. Аррениус назарияси. Ионларнинг ўзаро таъсирини термодинамик нуқтаи-назардан ифодалаш. Фаоллик ва фаоллик коэффициенти. Дебай-Хюккель назариясининг асосий эҳтимоллари.

Хюккель назариясининг асосий эҳтимоллари. Электролитлар ҳақида замонавий тушунчалар мазмун моҳиятини талабаларга тушунтириш.	Электролитлар ҳақида замонавий тушунчалар ҳақида маълумот эгаллайдилар.
Ўқитиш услуби ва техникаси:	Маъруза, ҳикоя, ахборот
Ўқитиш шакли:	Гуруҳий, коллектив
Ўқитиш воситалари:	Маъруза матни, проектор, ЎТВ/КТ график органазаер
Ўқитиш шарт-шароити:	Жиҳозланган аудитория

1. Маъруза машғулотининг технологик харитаси

Босқичлар вақти	Фаолият мазмуни	
	Ўқитувчи	талаба
1-босқич. Кириш (10 мин.)	1.1. Маъруза мавзуси ва режаси эълон қилинади.	1.1. Эшитадилар, ёзадилар, жавоб берадилар.
2-босқич. Асосий (60 мин.)	Электролит эритмаларнинг тузилиши ҳақида тушунчалар. Аррениус назарияси. Ионларнинг ўзаро таъсирини термодинамик нуқтаи-назардан ифодалаш. Фаоллик ва фаоллик коэффициенти. Дебай-Хюккель назариясининг асосий эҳтимоллари. Электролитлар ҳақида замонавий тушунчалар ҳақида маълумот берилади.	2.1. Муаммоли саволларга эътибор берадилар. 2.2. Эшитадилар, ёзадилар.
3-босқич. Яқуний (10 мин.)	3.1. Мавзуга хулоса чиқаради. Асосий масала устида тўхталади. Фаол талабаларни баҳолайди. 3.2. Мустарил иш учун топшириқлар беради: муаммоли саволларга тайёргарлик кўриш.	3.1. Эшитадилар, саволларини беради ёзиб оладилар. 3.2. Топшириқларни ёзиб оладилар.

Эритувчи билан ўзаро таъсирлашиб ионларга диссоцияланадиган ва эритманинг электр ўтказувчанлигини таъминлайдиган моддаларга электролитлар дейилади.

Ҳар қайси ишорадаги ионлар сони электролит формуласидаги стехиометрик коэффициентлар билан белгиланади. Молекула электронейтрал бўлганлиги учун мусбат зарядлар йиғиндиси доимо манфий зарядлар йиғиндисига тенг бўлади. Масалан, CaCl_2 молекуласи Ca^{2+} ионига ва иккита хлор ионига парчаланади: $\text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^-$. Эритма эса электронейтраллигича қолади. Агар электролит диссоциланганда бир зарядли ионлар ҳосил бўлса, бундай электролит 1,1-валентли (NaCl , KCl ва ҳ.к.), агар икки зарядли ионлар ҳосил бўлса 2,2-валентли (ZnSO_4 , SnSO_4 ва ҳ.к.) дейилади.

Электролитлар диссоцияланиш даражасига қараб шартли равишда кучли ва кучсизга бўлинади. Ионларга тўлиқ ажраладиган моддалар кучли электролитлар ҳисобланади (NaCl , KCl , BaCl_2). Ионларга қисман ажраладиган моддалар эса кучсиз ҳисобланади (NH_4OH , CH_3COOH , HCOOH). Булар асосан ковалент боғланишли бирикмалардир. Электролитнинг диссоцияланиш даражаси эритувчи табиатига, ҳароратга ва концентрацияга боғлиқ. Масалан, сувда кучли ҳисобланган электролитлар органик эритувчиларда қисман диссоцияланади.

Кучсиз электролитлар

С.Аррениус назарияси. Кучсиз электролитлар эритмаларидаги мувозонат

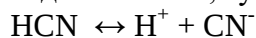
С.Аррениуснинг (1883) электрлитик диссоциланиш назарияси эритмаларнинг биринчи илмий асосланган назарияси бўлиб ҳисобланади. Ушбу назарияга кўра, моддаларнинг эритмада ионларга рақчаланиши электролитик диссоцияланиш деб аталади.

Аррениус бўйича, таркибида водород сақлаган ҳамда водород иони ва анионга диссоцияланадиган моддалар кислоталар, таркибида гидроксил гуруҳи сақлаган ҳамда гидроксил аниони ва катионга диссоцияланадиган моддалар асослар дейилади.

H^+ ва OH^- ионларининг бирикиб сув молекулаларини ҳосил қилиш реакциясига нейтралланиш жараёни дейилади.

Катион ва анион ҳосил қилиб диссоцияланадиган моддаларга тузлар дейилади.

Тузларнинг умумий хусусияти шундан иборатки, улар сувда тўлиқ диссоцияланадилар. Улардан фарқли ўлароқ, кислота ва асослар тўлиқ диссоцияланмайдилар. Уларнинг диссоцияланиши натижасида доимий шароитда ионлар ва молекулалар концентрацияларининг вақт ўтиши билан ўзгармайдиган мувозонати ўрнатилади. Масалан, сув – сианид кислота системасида қуйидагича мувозонат қарор торади:

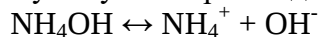


Вақт бирлиги ичида рақчаланган молекулалар сони H^+ ва CN^- ионларининг бирикишидан ҳосил бўлган молекулалар сонига тенг бўлади. Диссоциланиш реакциялари учун массалар таъсири қонунини қўллаш мумкин. Диссоциланиш реакциясининг мувозонат константасига диссоциланиш константаси дейилади. Масалан,

$$K_{HCN} = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} \quad (7.1)$$

бунда $[H^+]$ ва $[CN^-]$ тегишли ионларнинг мувозонатдаги концентрациялари, мол/л; $[HCN]$ – кислота молекулаларининг диссоциланмаган концентрациялари, мол/л.

Сунга ўхшаш равишда $H_2O - NH_4OH$ системасида ҳам мувозонат қарор торади



$$K_{NH_4OH} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} \quad (7.2)$$

(7.1) ва (7.2) тенгламалари билан ифодаланадиган диссоциланиш константаларга *классик* (ёки концентратсион) константалар дейилади ва концентратсион константадан фарқли равишда (α Ка билан белгиланади) K_c билан белгиланади. Умумий кўринишда НА кислота ва ВОН асос учун (1,1 валентли электролитлар) формулалар қуйидагича кўринишда бўлади

$$K_{cHA} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}; \quad (7.3)$$

$$K_{cBOH} = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]}. \quad (7.4)$$

(7.3) ва (7.4) тенгламаларида $[H^+] = [A^-]$ ва $[B^+] = [OH^-]$ бўлади, чунки бир мол кислота ёки асосдан тенг сондаги мусбат ва манфий ионлар ҳосил бўлади. Диссоциланмаган молекулаларнинг мувозонатдаги концентрациялари тегишлича қуйидагига тенг бўлади: $[HA] = C_A - [H^+]$, $[BOH] = C_{BOH} - [OH^-]$, бунда $[H^+]$ ва $[OH^-]$ диссоциланган молекулалар концентрацияси, мол/л; C_A ва C_{BOH} – кислота ва асоснинг дастлабки концентрациялари, мол/л. $[H^+] < C_A$ ва $[OH^-] < C_{BOH}$ бўлгани учун $K_{cHA} = [H^+]^2 / C_A$, $K_{cBOH} = [OH^-]^2 / C_{BOH}$ бўлади, бундан

$$[H^+] = \sqrt{K_{cHA} C_{HA}} \quad \left(pH = \frac{1}{2} pK_{cHA} - \frac{1}{2} \lg C_{HA} \right) \quad (7.5)$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_{cBOH} C_{BOH}} \quad \left(pOH = \frac{1}{2} pK_{cBOH} - \frac{1}{2} \lg C_{BOH} \right) \quad (7.6)$$

Кучсиз электролит диссоциацияси мувозонат ҳолатининг миқдорий характеристикасини диссоциланиш даражасидан (α) фойдаланиб аниқлаш мумкин. Диссоциланиш даражаси эритмада электролит молекулаларининг қанча қисми ионларга ажралганлигини кўрсатади:

$$\alpha = \frac{\text{ionl arg aajra lg anmolekulalarsoni}}{\text{eriganmolekulalarningumumiysoni}} \quad (7.7.)$$

Электролитик диссоциланиш даражаси (α) деб ионларга ажралган молекулалар сонининг дастлабки молекулалар сонига бўлган нисбатига айтилади.

Умумий кўринишда

$$\alpha = \frac{[A^-]}{C_{HA}} \quad \text{ёки} \quad \alpha = \frac{[OH^-]}{C_{BOH}} \quad \text{бўлади.} \quad (7.8.)$$

Агар (7.3.) тенгласига $[H^+] = [A^-] = C\alpha$ ни ва диссоциацияланмаган молекулаларни $C - C\alpha = c(1-\alpha)$ ни қўядиган бўлсак, у ҳолда Оствалднинг суяқликиш қонуни деб номланган қуйидаги тенглама олинади:

$$\alpha = \frac{[A^-]}{C_{HA}} \quad \text{ва} \quad \alpha = \frac{[OH^-]}{C_{BOH}}. \quad (7.9)$$

α нинг унча катта бўлмаган қийматларида $1 - \alpha = 1$ деб олиниши мумкин ва диссоциланиш даражаси қуйидагича бўлади:

$$K_c = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha}, \quad (7.10)$$

Кўриниб турибтики, диссоциланиш даражаси электролит концентрациясининг квадрат илдизига тескари пропорционал равишда ошиб боради. Масалан, концентрация 100 марта камайтирилганда диссоциланиш даражаси 10 марта ошади.

Электролитнинг диссоциланиш даражаси нафақат концентрацияга, балки электролит ва эритувчи табиатига ҳамда ҳароратга ҳам боғлиқ бўлади.

Аррениуснинг электролитик диссоциланиш назарияси кучсиз электролитлар назариясининг ривожланиши учун жуда муҳим аҳамият касб этди. XX аср бошларида унга асосланиб эритмаларнинг коллигатив хоссалари бўйича кўп сонли маълумотлар тушунтирилди. Оствалднинг суяқликиш қонунидан фойдаланиб сувли эритмаларда электролитларнинг диссоциланиш даражаси кенг ўрганилди. Аммо, кейинчалик С.Аррениус назариясининг муайян камчиликлари кўриниб қолди.

С.Аррениуснинг электролитик диссоциланиш назарияси камчиликлари

Аррениус назариясининг энг жиддий камчилиги шундан иборатки, у электролитларнинг ионларга диссоциланиш сабабини тушунтирмайди. Диссоциацияда эритувчининг роли Аррениус томонидан инобатга олинмайди.

Кислота ва асосларга берилган таъриф ҳам жуда аниқ эмаслиги кўриниб қолди. Амалиётдан маълумки, кўпчилик органик бирикмалар диссоциланганда водород ионларини ажратмасада, кислота хоссаларини намоён қилади. Шунингдек, кўпгина моддалар (амидорин, антипирин, гексаметилентетрамин, тримэтиламин) таркибида гидроксил гуруҳлари бўлмасада, улар типик асос эканлиги ҳам маълум.

Аррениус назарияси ионларнинг эритувчи билан ўзаро таъсирини назарда тутмаганлиги учун у водород ионининг солватланган ҳолатда мавжуд бўлишини башорат қила олмади. Кейинчалик аниқландики, водород атомида заряд зичлигининг катта эканлиги туфайли H^+ ионида кучли активлик намоён бўлади. Шунинг учун у эритувчи томонидан солватланади. Сувда у гидроксоний H_3O^+ иони кўринишида, этил спиртида эса етоксоний $C_2H_5OH_2^+$ иони кўринишида бўлади.

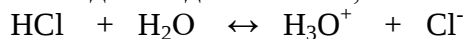
Кўпчилик моддаларнинг сувда нейтрал бўлиши билан бирга уларнинг муз сирка кислотасида кучли асос, суюқ аммиакда эса кислота хоссаларни намоён қилишини ҳам Аррениус назариясига асосланиб тушунтириб бўлмайди. Келтирилган далиллар шундан далолат берадики, ионлар эритувчида шунчаки механик тарқалган эмас, балки эритувчи ва эриган модда орасида ўзаро таъсир мавжуд ва бунда эритувчининг табиати бефарқ эмас.

Аррениус назариясининг камчиликларидан яна бири шундан иборатки, унинг ёрдамида кучли электролитларнинг хоссалаарини тушунтириб бўлмайди.

Бренстед - Лоурининг кислота ва асослар протон назарияси

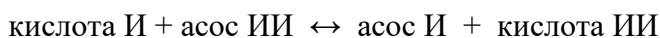
Аррениус назарияси эритувчининг ролини, унинг эриган модда билан ўзаро таъсирини инобатга олмаганлиги учун у электр ўтказувчанликка доир, электролитлар диссоциланиш даражасининг концентрацияга боғлиқлигига доир экспериментал маълумотларни ҳам тушунтириб бера олмади. Шу сабабли XX асрнинг биринчи ярмида кўплаб назариялар таклиф етилди. Улар орасидан Бренстед – Лоурининг протон назарияси (1923) кўпроқ тан олинди.

Мазкур назарияга кўра протон бера оладиган моддалар кислоталар, протон бириктира оладиган моддалар асослар дейилади. Протон йўқотган кислота протоннинг потенциал акцептори бўлган асосга айланади. Бундай асосни дастлабки кислота билан ўзаро боғланишдаги асос дейилади. Масалан,



кислота II асос III кислота III асос II

реакцияда Cl^- иони HCl кислотаси билан туташган асос бўлса, H_3O^+ иони H_2O асос билан туташган кислота ҳисобланади. Шунинг қайд этиш муҳимки, қандайдир модданинг кислота хоссаси протон акцептори мавжуд бўлганда, асос хоссаси эса протон донори мавжуд бўлган тақдирдагина намоён бўлади. Нейтралланиш реакциясини қуйидаги тенглама орқали ифодалаш мумкин:

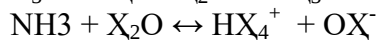
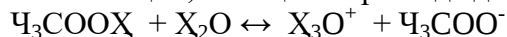


Бу жараён кучсизроқ кислота ва кучсизроқ асос ҳосил бўладиган йўналишда ўз – ўзидан боради. Агар эритувчи (XС) протон донори вазифасини бажарса, у ҳолда кислота (ХА) ва асос (Б)нинг диссоциланиш реакциясини умумий кўринишда қуйидагича ифодалаш мумкин:



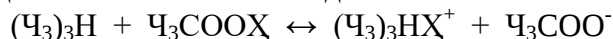
Кўриниб турибтики, анионлар, катионлар ва электронейтрал молекулалар кислота ва асос бўлиши мумкин.

Сувда кислота ҳам, асос ҳам бир хилда диссоциланиши мумкин:



Биринчи реакцияда сув асос ролини, иккинчи реакцияда эса кислота ролини бажаради. Ҳам кислота ҳам асос хоссаларига эга бўлган эритувчиларга *амфипрот* эритувчилар дейилади.

Эриган кислота ёки асоснинг эритувчи билан ўзаро таъсир даражаси эритувчининг протон бэриш ёки олиш қобилиятига боғлиқ. Масалан, HClO_4 , HCl , HBr сингари кислоталар сувли эритмаларда жуда кучли ҳисобланса, протонларнинг кучсиз акцептори бўлган муз сирка кислота эритувчи сифатида олинса, фақат перхлорат кислота кучли бўлади холос. HCl , HBr кислоталари муз сирка кислотасида жуда кучсиз бўлади. Протон қабул қилиб олишдан кўра протон чиқариш хусусияти кучлироқ эритувчиларга *протоген* эритувчилар дейилади. Бундай эритувчиларда кислоталарнинг диссоциланиши қийинлашади, асосларнинг диссоциланиши эса осонлашади:



Кислоталарнинг диссоциацияси унинг протонига эритувчининг мойиллигидан вужудга келади. Бу мойиллик қанчалик катта бўлса, кислотанинг диссоциланиши шунча осон бўлади. Протонга мойиллик устунлик қиладиган эритувчиларга *протофил* эритувчилар

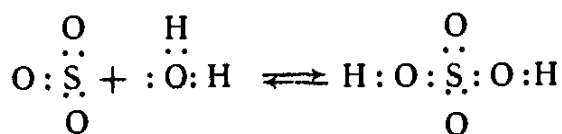
дейилади. Протофил эритувчида (масалан суюқ аммиакда) кучсиз ҳисобланган HCN кислота ҳам кучли бўлади.

$\text{HCN} + \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{CN}^-$ реакция мувозонати ўнгга силжиган.

Кислоталарнинг диссоциланишидан лионий ионлари (H_3O^+ , NH_4^+ , умумий кўринишда SH_2^+) ҳосил бўлади. Асосларнинг диссоциланишидан лиат ионлари (OH^- , CH_3COO^- , умумий кўринишда C^-) ҳосил бўлади. Лионий ва лиат ионлари айна эритувчида энг кучли кислоталар ҳисобланади.

Кучсиз электролитлар диссоциациясининг ҳозирги замон назариялари (Г. Люис ва Н.А.Измайлов)

Кислота ва асосларнинг табиати ва уларнинг диссоциланиши тўғрисида умумий фикрни Г.Люис илгари сурди. У электронлар жуфтининг акцепторларини кислоталар, электронлар жуфтининг донорларини асослар деб номлади. Унинг консерсияси Бренстед – Лоури назариясидан анча илгарилаб кетди ва моддаларнинг кислота – асос хоссаларини протон бор – йўқлиги билан боғламайди. Люис бўйича кислота (CO_3) ва асос (H_2O) нинг ўзаро таъсирлашуvidан H_2CO_4 нинг ҳосил бўлиши қуйидагича боради:



Кислота асос реакция маҳсилоти

Люис назарияси Бренстед назариясини инкор етмайди. У кислота – асосли таъсирлашув доирасига кўпроқ сондаги бирикмаларни қўшади ҳамда органик реакцияларнинг механизмини тушунтиришда жуда қулай ҳисобланади.

Бренстед – лоури назарияси Н.А.Измайлов (1950) ва унинг шогирдлари (В.В.Александров, В.Д.Безуглий) томонидан ривожлантирилди.

Диссоциациянинг термодинамик константаси. Активлик ва активлик коеффициенти. Эритманинг ион кучи.

Электролитнинг (7.3) ёки (7.4) сингари тенгламалар билан ифодаланувчи диссоциацияланиш константасининг катталиги концентрация ўзгариши билан ўзгармайди. Масалан, кислота концентрациясининг камайиши ионлар концентрациясининг камайишига олиб келади. Натижада константа ўзгармай қолади. Аммо, электролит концентрациясининг сезиларли даражада ошиши ($C > 0,2$ мол/л) эритмада ионлар концентрациясининг ошишига, уларнинг ўзаро ва эритувчи билан таъсирлашуви ошади, қайсиким бу ҳолат диссоциация константасининг муайян даражада ўзгаришига олиб келади.

Концентрация (ион кучи) ўзгариши билан диссоциация константасининг бироз даражада ўзгаришини миқдорий инобатга олиш учун активлик деб номланувчи концентратсион рапараметердан фойдаланилади. Активлик – бу термодинамик тенгламаларида концентрация ўрнига қўйиладиган катталик бўлиб ҳисобланади:

$$a_B = C_B U_B \quad (7.11)$$

бунда a_B – Б модда активлиги, мол/л; C_B – Б модда концентрацияси, мол/л; U_B – активликнинг моляр коеффициенти (ўлчовсиз катталик).

Агар концентрация моляликда ифодаланса, активлик коеффициенти U_B билан белгиланади ва моляр активлик коеффициенти дейилади.

Активлик коеффициенти (ва демак активлик ҳам) концентрация ўзгариши билан қуйидагича ўзгаради. Диссоциация константасини ифодалашда с ўрнига а қўйилиши константа сон қийматининг концентрацияга дахлсизлигига олиб келади.

Масалан, (7.3) тенглама қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{[H^+] y^+ [A^-] y^-}{[HA] y_{HA}}, \quad (7.12)$$

Бунда K_a – диссоциланишнинг термодинамик константаси. У ион кучининг барча қийматларида доимий бўлади.

Суюқликкилган эритмаларда активлик коэффитсийентлари бирга тенг бўлади, активлик ва моляр концентрация бир хил бўлиб қолади. Кўриниб турибтики, активлик коэффитсийенти реал эритма хоссаларининг идеал эритма (чексиз суюқликкилган) хоссаларидан оғиш ўлчови бўлиб ҳисобланади. Активлик коэффитсийенти амалда электролит табиатига деярли боғлиқ бўлмайди, у фақат эритманинг ион кучи билан белгиланади (- жадвал).

- Жадвал. Турлича зарядланган ионларнинг сувли муҳитдаги активлик коэффитсийентларининг тақрибий қийматлари

Эритманинг ион кучи,	Активлик коэффиценти		
	бир зарядли ионлар	икки зарядли ионлар	уч зарядли ионлар
0	1,00	1,00	1,00
0,001	0,97	0,87	0,73
0,002	0,95	0,82	0,64
0,005	0,93	0,74	0,51
0,01	0,90	0,66	0,39
0,05	0,81	0,44	0,15
0,1	0,76	0,33	0,08

Люис – Рендал назариясига кўра исталган ионнинг активлик коэффитсийенти бир хил ион кучига эга бўлган барча суюқликкилган эритмаларда бир хил бўлади.

Эритманинг ион кучи – бу электролит эритмасидаги ионларнинг электростатик ўзаро таъсир кучини характерлайдиган катталиқ бўлиб ҳисобланади. У электролит табиатига боғлиқ бўмай, фақат ионлар концентрацияси ва заряди билан белгиланади ва барча ионлар концентрацияси билан улар заряди квадрати кўпайтмасининг ярим суммасига танг бўлади:

$$I = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + c_3 z_3^2 + \dots), \quad (7.13)$$

бунда c_1, c_2, c_3 – эритмадаги турли ионларнинг моляр концентрациялари;

z_1, z_2, z_3 – тегишли ионларнинг зарядлари.

Ион кучини ҳисоблашда уларнинг ҳақиқий концентрациясидан фойдаланиш лозим. Кучсиз электролитлар бўлган тақдирда бу қиймат унинг концентрациясини диссоциланиш даражасига кўпайтириш ёли билан олинади. Диссоциланмаган молекулаларнинг ион кучи нолга тенг деб олинади.

Мисол. Концентрацияси 0,01 мол/л бўлган сирка кислотасининг ион кучи ва активлигини ҳисобланг. Унинг диссоциланиш константаси $1 \cdot 10^{-6}$ мол/л гат тенг.

ешиш. Кислотанинг диссоциланиш даражасини ҳисоблаймиз:

$$\alpha = \sqrt{K_{HA} / C_{HA}} = 10^{-6} / 10^{-2} = 1 \cdot 10^{-2}$$

(7.13) га асосан,

$$I = \frac{1}{2} (c_A \alpha z^2_{H^+} + c_A \alpha z^2_{A^-}) = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 0,01 \cdot 1^2) = 1 \cdot 10^{-4}$$

--жадвалдан активлик коэффиценти 0,97 эканлигини аниқлаган ҳолда эритмадаги сирка кислотасининг активлигини аниқлаймиз:

$$a = c\gamma = 0,01 \cdot 0,97 = 0,0097 \text{ мол/л}$$

Кучли электролитлар эритмалари учун активлик ва активлик коэффицентларини ҳисоблаш кейинги бобларда келтирилади.

Кучли электролитлар. Кучли электролитлар хоссаларининг ўзига хослиги

Олдинги бобларда айтиб ўтилганидек, кучли электролитларнинг хоссаларини тушунтиришда Аррениус назариясини тадбиқ етиб бўлмайди. Бунга сабаб, (7.3), (7.4)

типидаги тенгламалар бўйича ҳисобланган диссоциланиш константаси концентрацияга боғлиқ бўлмаслиги керак. Амалда эса у концентрация 0,001 дан 0,1 мол/л гача оширилганда 1,1-валентли электролитлар учун 10 марта, 1,2 – валентли электролитлар учун 100 марта, 3,1 – валентли электролитлар учун 50 000 марта ошади.

1906 йилда Е. Сазерленд, сўнгра А.Ганч кучли электролитлар хоссаларидаги бундай ўзгариш уларнинг тўлиқ диссоциланиши билан боғлиқ деган фикрни баён қилдилар. Ҳозирги кунда ушбу нуқтаи – назар барча томонидан эътироф этилган.

Кучли электролитларнинг тўлиқ диссоциланишини исботловчи далилларга қуйидагиларни келтириш мумкин.

1. Кўпчилик электролитларнинг кристаллари ионлардан ташкил торган. Шунинг учун бундай моддаларнинг эриш жараёнида ионларнинг бирлашиб молекула ҳосил қилиш эҳтимоллиги жуда кам.

2. Рангли эритма орқали ёруғлик нурлари ўтказилганда ёруғликнинг ютилиш интенсивлиги концентрацияга пропорционал бўлади. Аррениус назариясига кўра диссоциланиш даражасининг ошиши билан ионлар концентрацияси ҳам ошади. У ҳолда эритма суюқлиқилиши билан ютилиш интенсивлиги ҳам ошиб бориши керак. Аммо, ютилиш интенсивлиги кучли электролит концентрациясининг катта интервалида ўзгармаслиги аниқланган. Яъни, эритма суюқлиқилиши билан ионлар миқдори ошмайди.

3. HCl , HClO_4 ва бошқа кучли кислоталарни NaOH , KOH ва бошқа кучли асослар билан нейтраллаганда кислота ва асосларнинг табиатига боғлиқ бўлмаган ҳолда бир хил миқдорда иссиқлик ажралиб чиқади. Бу ҳолат электролитларнинг тўлиқ диссоциланишини ҳамда айни бир хил реакция



Кучли электролитларнинг тўлиқ диссоциланиши тўғрисида инкор етиб бўлмайдиган далиллар бўлсада, кўп ҳолларда уларнинг эффектив (актив) концентрацияси умумий (аналитик) концентрациядан паст эканлиги кузатилади. Бу ҳолатни тушунтириб бэриш учун кучли электролитлар хоссаларини ўрганишда янги назарий ёндашувга эҳтиёж пайдо бўлди. Бундай ёндашув Дебай ва Хюккеллар томонидан таклиф етилди.

Дебай ва Хюккелнинг кучли электролитлар электростатик назариясининг асосий тушунчалари. Активлик коэффициентларини ҳисоблаш

Ионларнинг концентрацияси кучли электролитлар эритмаларида кучсиз электролитлардагига нисбатан катта бўлганлиги туфайли ионлар орасида электростатик ўзаро таъсир муҳим аҳамият касб етади. Дебай ва Хюккелнинг кучли электролитлар назарияси ионлар орасидаги ўзаро таъсир кучлари эритмаларнинг турли хоссаларига қандай таъсир этишини ифодалашни мақсад қилиб олган эди. Шунингдек, бу назария электролитнинг актив концентрацияси умумий аналитик концентрациядан нима сабабдан пастлигини ҳам изоҳлаши лозим.

Ҳар қайси ион атрофида ионлар атмосферасининг мавжудлиги ғояси назариянинг ройдеворини ташкил етади. Ион атмосферасининг ҳосил бўлиши шу билан тушунтириладики, бир хил зарядли ионлар ўзаро итарилса, ҳар хил зарядли ионлар ўзаро тортилади. Шунинг учун ҳар бир ион қарама – қарши зарядли ионлар билан ўраб олинади. Ион атмосферасида ҳам мусбат, ҳам манфий ионлар мавжуд, аммо, ҳар бир мусбат ион атрофида ортиқча манфий ионлар, ҳар бир манфий ион атрофида эса ортиқча мусбат ионлар бўлади. Ион атмосферасининг зичлиги марказий ион яқинида максимал бўлиб, ундан узоқлашган сари камайиб боради. Ион атмосферасининг чегараси деб ҳисоблаш мумкин бўлган муайян масофада ҳар иккала ишорадаги ионлар миқдори тенг бўлади. Дебай ва Хюккел ион атмосферасининг ўлчами ва зичлигини электролит эритмаларининг термодинамик хоссалари билан боғлашди. Жумладан, узунлик бирлиги билан ифодаланадиган ион атмосферасининг қалинлиги ($1/\chi$) активлик коэффициентсенти тенгламаси таркибига киради:

$$\lg v_{\pm} = -[z_K z_A] \frac{e^2}{2\epsilon kT} \sqrt{\frac{8\pi e^2 N_A I}{\epsilon kT \cdot 1000}} \quad (8.1)$$

бунда ϵ – электро заряди; ϵ – эритувчининг диэлектри доимийлиги; N_A – Авогадро сони; k – Болцман доимийси; z_A ва z_K – катион ва анион зарядлари; I – эритманинг ион кучи.

Ион атмосферасининг қалинлиги ионлар концентрацияси ва заряди ортиши билан камаяди. Ҳарорат ошиши билан ион атмосферасининг қалинлиги ҳам ошади, аммо, бунда диэлектрик ўтказувчанлик камаяди, қайсики, қарама – қарши эффест беради. Кўриниб турибтики, активлик коэффитсийенти қандай омиллар (ҳарорат, диэлектрик доимийлик, ионлар заряди, эритма ион кучи) га боғлиқ бўса, ион атмосферасининг қалинлиги ҳам худди шу омилларга боғлиқ. Дебай - Хюккел назарияси ионнинг активлик коэффитсийенти учун қуйидаги ифодани таклиф этади:

$$\frac{1}{\chi} = \sqrt{\frac{\epsilon kT \cdot 1000}{8\pi e^2 N_A I}} \quad (8.2)$$

Бу ифода Дебайнинг чегаравий қонуни номи билан маълум.

$$\lg v_{\pm} = -Az_K z_A I^{1/2} \quad (8.3)$$

Дебайнинг чегаравий қонуни коэффитсийенти ёки чегаравий коэффитсийент дейилади. ρ_0 - эритувчи зичлиги. 1,1 – валентли электролитлар (NaCl, KCl ва ҳ.к.) учун ион кучи $I = m$ бўлади. ϵ (H_2O)=78,5 эканлигини инобатга олсак, $A = 0,508$ келиб чиқади. Бундан

$$A = \frac{1}{2,303} \sqrt{\frac{2\pi N_A \rho^0}{1000} \left(\frac{e^2}{\epsilon kT} \right)^{3/2}} = \frac{1,8245 \cdot 10^6 \rho^{0/2}}{(\epsilon T)^{3/2}} \quad (8.4)$$

Кучли электролит эритмасида активлик коэффиценти худди кучсиз электролитлардагидек реал эритма хоссаларининг стандарт ҳолатда бўлган идеал эритма хоссаларидан оғиш чегарасини кўрсатади. Кучли электролитлар эритмаларининг стандарт ҳолати деганда электролит тўлиқ диссоциланган ва ионлар орасида ҳеч қандай таъсир бўлмаган ҳолат тушунилади.

Дебай қонуни $\lg \chi$ нинг га чизикли боғлиқлигини аниқлайди, аммо, чизикли боғлиқлик концентрациянинг жуда ҳам тор доирасида (жуда суюқликкилган эритмалар) кузатилади. Бу қонун ион кучи $< 0,05$ мол/л бўлган эритмалар учун қўлланилади. Диэлектри доимийлиги кичик бўлган сувсиз эритмаларда концентратсион чегара бундан ҳам паст.

Дебай қонунининг қўлланилиши чегараланган бўлсада, у назарий жиҳатдан катта аҳамиятга эга. У _____експериментал боғлиқликни асослаб берди. Бу қонундан активлик коэффитсийентини торриш мумкин. Шунингдек, активлик коэффитсийентларини эритманинг ион кучидан ҳам торриш мумкин. Активлик коэффитсийентини билган ҳолда эритманинг бошқа хоссаларини, жумладан активликни аниқлаш мумкин.

Ионлар ассоциатсияси назарияси

Дебай ва Хюккел назарияси кучли электролитлар эритмаларининг қўпгина хоссаларини тушунтириб берди. Аммо, унинг юрдамида аномал электр ўтказувчанликни тушунтириб бўлмайди. Аномал электр ўтказувчанликни биринчи марта 1870 йилда И.А.Каблуков амил спирти эритмаларининг электр ўтказувчанлигини ўрганиш жараёнида кузатди. Одатда концентрланган эритмаларнинг солиштирама электр ўтказувчанлиги электролит қўшилганда расаяди. И.А.Каблуков HCl концентратсияси оша броман сайин солиштирама электр ўтказувчанликнинг ҳам ошиб боришини кузатди. Электр ўтказувчанликнинг бунга ўхшаш концентратсион боғлиқлиги кейинчалик бошқа сувли ва сувсиз эритмаларда ҳам кузатилди. Электролит эритмаларининг ҳозирги замин назариялари аномал электр ўтказувчанликни ионларнинг ассоциатлари ҳосил бўлиши билан изоҳлайди. Эритмадаги концентрациянинг муайян чегарасида электр ўтказувчанликни пасайтирадиган K^+A^- типдаги ионлар жуфтлиги ҳосил бўлади. Концентрация яна оширилса ион жуфтлигига учинчи ион бирикади. Натижада электр зарядига эга бўлган ва электр токини ташиш қобилиятига эга қуйидаги типдаги учликлар вужудга келади: $K^+A^-K^+$ ёки $A^-K^+A^-$. Шу сабабдан солиштирама электр ўтказувчанлик ошади.

Ион ассоциатларининг ҳосил бўлиши назарияси дастлаб 1924 йилда В.К.Семенченко томонидан таклиф етилган бўлса, 1926 йилда Н.Б.Йерум томонидан чуқур таҳлил етилди. Бу назария томонидан ионлар орасидаги масофа $3,57 \cdot 10^{-10} \cdot z_{K3A}$ метр бўлганда ассоциатлар ҳосил бўлиши мумкинлиги исботланган. Ассоциланиш константаси K_{acc} диссоциланиш константаси билан қуйидаги нисбатда боғланган:

$$K_{acc}^{-1} = K_c$$

Ионларнинг солватланиши (гидратланиши)

Ионлар нафақат ўзаро, балки эритувчи молекулалари билан ҳам таъсирлашади. Бундай таъсирларнинг характери турлича бўлиб, ионлар типига, улар орасидаги кучлар табиатига боғлиқ бўлади. Эритмадаги заррачалар орасида қисқа таъсир етувчи кучлар туфайли вужудга келадиган таъсирлар кучли ва кучсиз бўлиши мумкин.

Эритувчи молекулалари ва ионлар орасида кузатиладиган *кучли кимёвий ўзаро таъсирлар* электронларни умумлаштириш билан содир бўлади. H^+ ва H_2O нинг ўзаро таъсиридан гидроксоний H_3O^+ , металл ионларининг сув билан таъсирлашиб $Cr(H_2O)_6^{3+}$ типидagi аквакомплексларнинг ҳосил бўлиши бунга мисол бўлади.

$XA \dots A^-$ типидagi комплексларнинг вужудга келиши *кучсиз кимёвий таъсирлар* натижасидир.

Эритмада эриган модда заррачалари билан эритувчи молекулаларининг ўзаро таъсири натижасида содир бўладиган энергетик ва структуравий ўзгаришларнинг мажмуасига солватланиш дейилади.

Солватланиш назариясига асосан эриган модда заррачалари атрофига икки хил – бирламчи ва иккиламчи солват қаватлар ҳосил бўлади. Бирламчи солват қават таркибига эриган модда заррачси билан биргаликда ҳаракатланадиган эритувчи молекулалари киради. Бирламчи солват қаватдаги эритувчи молекулаларининг сонига солватланишнинг координатсион сони дейилади. Унинг қиймати эриган модда ва эритувчи табиатига боғлиқ бўлади. Иккиламчи солват қаватга эриган модда заррачаларидан узоқ масофада турган эритувчи молекулалари киради. Электродларнинг суви эритмаларида ионларнинг қутбланган сув молекулалари билан ўзаро таъсирлашуви натижасида кучли солватланиш намоён бўлади. Солватларнинг термодинамик барқарорлиги Гиббс энергияси ($\Delta G_{сол}$) қиймати билан белгиланади. $\Delta G_{сол} = \Delta X_{сол} - T\Delta S_{сол}$ бўлганлиги учун $\Delta G_{сол}$ қанча кичик бўлса, солвате шунча барқарор бўлади. $\Delta G_{сол}$ қийматига асосий улушни солватланиш энталпияси $\Delta X_{сол}$ қўшади. У қуйидаги нисбатдан торилади:

$$\Delta X_{инт}^0 = \Delta X_{ран} + \Delta X_{сол}$$

бунда $\Delta X_{инт}^0$ – модданинг айни эритувчидаги интеграл эриш иссиқлиги; $\Delta X_{ран}$ – эриган модданинг кристалл ранжара энергияси;

$$\Delta X_{сол} = \Delta X_{Kсол} + \Delta X_{Aсол},$$

бунда $\Delta X_{Kсол}$ ва $\Delta X_{Aсол}$ – катион ва анионнинг солватланиш энергияси.

23-мавзу. Солиштирма ва эквивалент электр ўтказувчанлик

Режа

1. Солиштирма ва эквивалент электр ўтказувчанлик.
2. Ионлар ҳаракатчанлиги ва Кольрауш қонуни.
3. Ташиш сони. Оствальднинг суюлтириш қонуни.
4. Кондуктометрик титрлаш.

Таянч сўз ва иборалар: Солиштирма ва эквивалент электр ўтказувчанлик. Ионлар ҳаракатчанлиги ва Кольрауш қонуни. Ташиш сони. Оствальднинг суюлтириш қонуни. Кондуктометрик титрлаш.

1.1. Маъруза машғулотининг уқитиш технологияси

Вақти - 2 соат	Талабалар сони: 61 нафар
Ўқув машғулотининг шакли:	Визуал маъруза, икки томонлама таҳлил.
Маъруза машғулотининг режаси:	Солиштирма ва эквивалент электр ўтказувчанлик. Ионлар ҳаракатчанлиги ва Кольрауш қонуни. Ташиш сони. Оствальднинг суюлтириш қонуни. Кондуктометриқ титрлаш.
Ўқув машғулотининг мақсади	Солиштирма ва эквивалент электр ўтказувчанлик. Ионлар ҳаракатчанлиги ва Кольрауш қонуни. Ташиш сони. Оствальднинг суюлтириш қонуни. Кондуктометриқ титрлаш ҳақида маълумот бериш
Педагогик вазифалар: Солиштирма ва эквивалент электр ўтказувчанлик. Ионлар ҳаракатчанлиги ва Кольрауш қонуни. Ташиш сони. Оствальднинг суюлтириш қонуни. Кондуктометриқ титрлаш	Ўқув фаолиятининг натижалари: Талаба: Идеал, чексиз суюлтирилган ва реал эритмалар ҳақида қўнқма ҳосил бўлади. Регуляр ва атермал эритмалар. Эритма компонентларининг кимёвий потенциалли. Активлик коэффициентли. Учувчанлик, учувчанлик коэффициентли тўғрисида маълумотлар олади.
Ўқитиш услуби ва техникаси:	Маъруза, ҳикоя, ахборот
Ўқитиш шакли:	Гуруҳий, коллектив
Ўқитиш воситалари:	Маъруза матни, проектор, ЎТВ/КТ график органазаер
Ўқитиш шарт-шароити:	Жиҳозланган аудитория

1.

2. Маъруза машғулотининг технологик харитаси

Босқичлар вақти	Фаолият мазмуни	
	Ўқитувчи	талаба
1-босқич. Кириш (10 мин.)	1.1. Маъруза мавзуси ва режаси эълон қилинади.	1.1. Эшитадилар, ёзадилар, жавоб берадилар.
2-босқич. Асосий (60 мин.)	Идеал, чексиз суюлтирилган ва реал эритмалар. Регуляр ва атермал эритмалар. Эритма компонентларининг кимёвий потенциалли. Активлик коэффициентли. Учувчанлик, учувчанлик коэффициентли тўғрисида маълумот берилади.	2.1. Муаммоли саволларга эътибор берадилар. 2.2. Эшитадилар, ёзадилар.
3-босқич. Яқуний (10 мин.)	3.1. Мавзуга хулоса чиқаради. Асосий масала устида тўхталади. Фаол талабаларни баҳолайди. 3.2. Мустақил иш учун топшириқлар беради: муаммоли саволларга тайёргарлик қўриш.	3.1. Эшитадилар, саволларини беради ёзиб олади. 3.2. Топшириқларни ёзиб олади.

1800 йилда Италиялик олим Алесандро Волта биринчи бўлиб ўзгармас токнинг доимий манбаи – электр батареясини яратди. Бир неча ойдан сўнг икки Англиялик Николсон ва Карлайл модда орқали электр токи ўтказиб, уни таркибий қисмларга ажратишга муваффақ бўлишди. Бу тажрибада улар электр токи таъсирида сувни водород ва кислородга ажратишди.

Бир неча йилдан сўнг инглиз олими Г. Деви ҳарбий – денгиз флотига ёғоч кемаларнинг мис қорламаларини коррозиядан ҳимоя қилиш учун темир парчаси ёпиштириб қўйишни

таклиф қилди. Бу усул катодли химоя номини олди ва ҳозирги вақтда бутун дунёда қувурларни коррозиядан химоя қилишда кенг қўлланилмоқда.

Замонавий электрокимёнинг қўлланилиш соҳаси турли – туман – юрак уришини бошқарадиган митти батареялардан тортиб, космик кемаларни электр энергияси билан таъминлайдиган водородли элементларгача; микроэлектрон схемалар тайёрлашдан тортиб, металлларни электрокимёвий фрезерлашгача. Электрокимёдан ёқилғи моддалар олишда, сувни тозалашда, сув ва ҳавони ифлослайдиган микроаралашмаларни таҳлил қилишда, мия тўқималаридаги айрим моддаларнинг миқдорини бошқаришда фойдаланиш мумкин.

Лекланше томонидан ихтиро қилинган батареялар ва Рланте яратган қайта зарядланувчи қўрғошинли аккумуляторлар Х1Х асрнинг биринчи ярмида электр токининг ягона манбалари эди. Ўша даврда бундай манбалар яратилмаганида бугунги кунда радиоприёмниклар, компьютерлар, электромобиллар, калкуляторлар, электро соатлар, мобил телефонлар бўлмас эди.

Электрокимё – физикавий кимёнинг бир бўлими бўлиб, ионли системалар (эритмалар, суюқланмалар) физик – кимёвий хоссаларини шунингдек, зарядланган заррачалар (ионлар ва электронлар) иштирокидаги икки фаза чегарасида содир бўладиган ҳодисаларни ўрганади. Икки фазалаи электрокимёвий системада фазалардан бири метал ёки ярим ўтказгич бўлса, иккинчиси электролит эритмаси ёки суюқланмаси ҳисобланади. Шунинг учун электрокимёни метал ёки ярим ўтказгич зарядлари билан эритма ёки суюқланма ионлари орасидаги ўзаро таъсирларни ўганувчи фан деб белгилаш мумкин. Мабодо система мувозонатда бўлмаса, бундай таъсирлар натижасида занжирда ток пайдо бўлади. У ҳолда электрокимёга янада торроқ маънода қуйидагича таъриф бэриш мумкин. Электрокимё – электр токи вужудага келадиган ёки унинг таъсирида кимёвий бирикмаларда содир бўладиган физик кимёвий жараёнларни ўрганадиган фан бўлиб ҳисобланади.

Электрокимёвий жараёнлар кимё саноатида, металлургияда, радиотехникада ва бошқа соҳаларда катта аҳамиятга эга.

Эритмаларнинг электр ўтказувчанлиги. Солиштира электр ўтказувчанлик

Электр токини ўтказувчи икки хил ўтказгичлар мавжуд: электронлар иштирок этадиган *биринчи тур* ўтказгичлар ҳамда ионлар иштирок этадиган *икинчи тур* ўтказгичлар. Электрокимёда икинчи тур электр ўтказгичлар асосий ўринни эгаллайди. Электролит эритмаларида солватланган ионлар тўхтовсиз хаотик ҳаракатда бўлади. Эритма орқали электр токи ўтказилганда ионларнинг қарама – қарши электродлар томон тартибли ҳаракатланиши бошланади. Кучланиш таъсирида ионларнинг ҳаракатланиш тезлиги ошади, аммо, шу билан биргаликда муҳитнинг қаршилиги ҳам катталашади. Муайян вақтдан сўнг ионларнинг ҳаракатланиш тезлиги доимий бўлиб қолади. Ионнинг электр майдонидаги ҳаракатланиш тезлиги (v) ион зарядининг майдон потенциали градиентига кўпайтмаси ва P омил билан белгиланади. P омил – муҳит қаршилиги бўлиб, у ҳароратга, ион ва эритувчи табиатига боғлиқ бўлади:

$$\mathcal{G} = (ez / R)\Delta U / l \quad (9.1)$$

бунда e – элементар электр заряди; z – ион заряди; ΔU – электродлар орасидаги потенциаллар фарқи; l – электродлар орасидаги масофа.

Турли хилдаги ионларнинг ҳаракатланиш тезлигини майдон потенциалининг градиенти 1 В/м бўлганда таққослашади. Бундай шароитдаги ионларнинг ҳаракатланиш тезлигига абсолют (мутлоқ) тезлик дейилади ва у ҳарфи билан белгиланиб, $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ да ифодалашади. Ион ҳаракатининг абсолют тезлиги – бу потенциал градиенти 1 В/м бўлганда ионнинг 1 с вақтда босиб ўтган масофаси бўлиб, метрларда ўлчанади:

$$u = ez / R \quad (9.2)$$

Электр ўтказувчанлик (Γ) – бу моддаларнинг ташқи электр майдон таъсирида электр токини ўтказиш қобилияти ҳисобланади. U электр қаршилигига тесқари бўлган катталиқдир. Маълумки,

$$R = \rho l / S \quad (9.3) \quad \text{бўлганлиги учун}$$

$$G = \frac{1}{R} = \frac{1S}{\rho l} = \chi \frac{S}{l} \quad (9.4)$$

бунда ρ – солиштирма қаршилиқ, Ом·м; $\chi = 1/\rho$ – солиштирма электр ўтказувчанлик, См/м; S – ўтказгич кўндаланг кесими; l – ўтказгич узунлиги.

$l = 1$ м, $S = 1$ м² бўлганда солиштирма қаршилиқ $\rho = R$ бўлади. Солиштирма қаршилиқ – бу узунлиги 1 м, кўндаланг кесими 1 м² бўлган ўтказгич қаршилигидир. Умумий электр ўтказувчанлик ностандарт катталиқ бўлганлиги учун солиштирма электр ўтказувчанликдан фойдаланишади.

Солиштирма электр ўтказувчанлик – бу электродлар орасидаги масофа 1м, майдони 1м² бўлган эритма устунчасининг, яъни 1м³ эритманинг электр ўтказувчанлигидир.

(9.3) тенгламага Ом қонунидан фойдаланиб R нинг қийматини қўядиган бўлсак,

$$I = U / R \quad (9.5)$$

$$I = US / (\rho l) \quad \text{га эга бўламиз.} \quad (9.6)$$

Агар $C = 1\text{м}^2$, $l = 1\text{м}$, $V = 1\text{В/м}$ бўлса, у ҳолда

$$I = 1/\rho = \chi \quad (9.7) \quad \text{келиб чиқади.}$$

Солиштирма электр ўтказувчанликнинг физикавий маъноси шундан иборатки, у сон жиҳатдан кучланиш 1В бўлгандаги 1м³ эритмадаги ионлар пайдо қиладиган ток кучи (I) га тенг. χ ифодасини олиш учун 1м³ эритмадаги ионлар ташийдиган ток кучини ҳисоблаш керак. Бунинг учун 1м³ эритмадаги барча ионлар заряди йиғиндисини уларнинг ҳаракатчанлигига кўпайтириш лозим.

Агар электролит 1,1 – валентли бўлса ва 1дм³ (1л) эритмада бир моляр масса эквивалент модда бўлса, у ҳолда 1дм³ эритмадаги ионлар зарядлари йиғиндиси $N_{\text{Ав}}$ га тенг, бунда $N_{\text{А}}$ – Авогадро доимийси, e – электро зарядига тенг битта ион заряди. Мабода электролит 2,2 – валентли бўлса, ион заряди $2e$ га тенг бўлиб, ионлар концентрацияси эса $N_{\text{А}}/2$ бўлади ва ионлар зарядининг йиғиндиси $N_{\text{Ав}}$ лигича қолади. Агар 1 дм³ да диссоцилсниш даражаси α га тенг C моляр масса эквивалент модда эритилган бўлса, 1 м³ даги ионлар зарядининг йиғиндиси

$\alpha N_{\text{Ав}} \cdot 10^3$ бўлади. Электр майдонида катионлар катод томон, анионлар анод томон ҳаракатланади. Агар катион ҳаракатининг абсолют тезлигини $u_{\text{К}}$, анион ҳаракатининг абсолют тезлигини $u_{\text{А}}$ билан белгиласак, катионлар ва анионлар ҳосил қиладиган ток катталиги қуйидагича бўлади:

$$i_{\text{К}} = \alpha N_{\text{Ав}} \cdot 10^3 u_{\text{К}}; \quad i_{\text{А}} = \alpha N_{\text{Ав}} \cdot 10^3 u_{\text{А}} \quad (9.8)$$

Умумий ток катионлар ва анионлар ҳосил қиладиган тоқлар йиғиндисидан иборат бўлади. (9.7) га (9.8) ни қўядиган бўлсак, χ учун қуйидаги ифодани оламиз:

$$I = i_{\text{К}} + i_{\text{А}} = \chi = \alpha N_{\text{Ав}}(u_{\text{К}} + u_{\text{А}}) 10^3.$$

$$N_{\text{Ав}} = \Phi \text{ (Фарадей доимийси, Кл/мол) бўлгани учун}$$

$$\chi = \alpha \Phi (u_{\text{К}} + u_{\text{А}}) 10^3 \quad (9.9)$$

га эга бўламиз. Бунда $\Phi_{\text{УК}} = \lambda_{\text{К}}$ ва $\Phi_{\text{УА}} = \lambda_{\text{А}}$ – ион эквивалент электр ўтказувчанлик бўлгани учун

$$\chi = \alpha(\lambda_{\text{К}} + \lambda_{\text{А}}) 10^3 \quad (9.10) \quad \text{келиб чиқади.}$$

Солиштирма электр ўтказувчанлик электролит табиатига, эритувчи табиатига, ҳароратга ва эритмадаги ионлар концентрациясига боғлиқ. Солиштирма электр ўтказувчанликка электролит табиатининг таъсири ионлар ҳаракат тезлиги ва диссоциланиш даражасининг турличалигидан келиб чиқади.

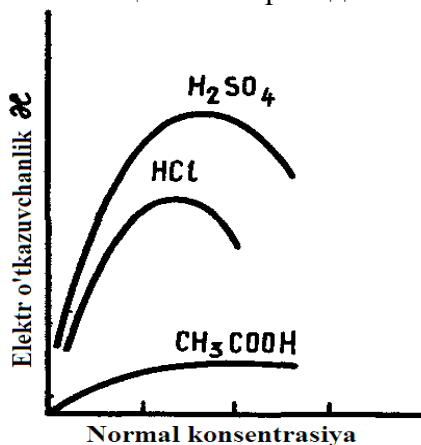
Эритувчининг табиати ионлар ҳаракати тезлигига ва демак солиштирма электр ўтказувчанлик қийматига таъсир этади. Чунки, ионлар ҳаракати тезлиги эритувчи қовушқоқлигига ва унинг диэлектрик ўтказувчанлигига (солватлаш хусусиятига) боғлиқ.

Электр ўтказувчанликка ҳароратнинг таъсири ҳарорат ўзгариши билан эритувчи қовушқоқлигининг ўзгаришига боғлиқ. Ҳарорат ошиши билан эритувчининг қовушқоқлиги

расаяди, ионлар ҳаракатланиши тезлиги ва солиштирма электр ўтказувчанлик эса ошади. T_2 ҳароратда

$$\chi_{T_2} = \chi_{T_1} [1 + a (T_2 - T_1)], \quad (9.11)$$

бунда a – электр ўтказувчанликнинг ҳарорат коэффитсийенти. Кучли кислоталар учун у 0,016 га тенг; кучли асослар учун 0,019; тузлар учун 0,022. Ҳарорат 1°C га оширилганда электр ўтказувчанлик 2 – 2,5% ошади. Шунинг учун электр ўтказувчанликни ўлчаш пайтида эритма термостатда бўлиши керак. Айрим электролитлар солиштирма электр ўтказувчанлигининг концентрацияга боғлиқлиги 9.1. расмда келтирилган.



Расм. Айрим электролитлар солиштирма электр ўтказувчанлигининг концентрацияга боғлиқлиги

HCl , H_2SO_4 , KOH , NaOH сингари кучли электролитларнинг суяқликилган эритмаларида концентрация ошиқилиши билан электр ўтказувчанликнинг ошиши ионлар миқдорининг кўпайиши билан изоҳланади. Аммо, концентрланган эритмаларда ионлар концентрацияси ошиши билан бирга улар орасидаги электростатик тортилиш кучлари ҳам ошади. Бу эса ионлар ҳаракатланиш тезлигининг пасайишига сабабчи бўлади. Концентрациянинг муайян қийматида бу таъсир ионлар концентрациясининг ошиб бориши таъсиридан устунлик қилади. Оқибатда солиштирма электр ўтказувчанлик камаяди. Кучсиз электролитлар эритмаларида ионлар концентрацияси пастлиги туфайли электростатик ўзаро таъсир кучлари сезиларли даражада эмас. Ионлар ҳаракатининг тезлиги концентрацияга деярли боғлиқ эмас. Шунинг учун электр ўтказувчанлик амалда са кўпайтмага боғлиқ. α деярли бирга яқин бўлган суяқликилган эритмаларда солиштирма электр ўтказувчанликнинг ошиши электролит концентрациясининг кўпайиши билан боғлиқ. Концентрланган эритмаларда диссоциланиш даражаси пасаяди. Бунинг оқибатида солиштирма электр ўтказувчанлик пасаяди.

24-мавзу. Ионлар ҳаракатчанлиги

Режа

1. Ионлар ҳаракатчанлиги.
2. Эквивалент электр ўтказувчанлик ва ташиш сонини Дебай-Хюккель-Онзагер назарияси асосида эритма таркибига боғлиқлигини талқини.

Таянч сўз ва иборалар Ионлар ҳаракатчанлиги. Эквивалент электр ўтказувчанлик ва ташиш сонини Дебай-Хюккель-Онзагер назарияси асосида эритма таркибига боғлиқлигини талқини.

1.1. Маъруза машғулотининг уқитиш технологияси

Вақти - 2 соат	Талабалар сони: 61 нафар
Ўқув машғулотининг шакли:	Визуал маъруза, икки томонлама таҳлил.
Маъруза машғулотининг режаси:	Ионлар ҳаракатчанлиги. Эквивалент электр ўтказувчанлик ва ташиш сонини Дебай-Хюккель-Онзагер назарияси асосида эритма таркибига боғлиқлигини талқини.
Ўқув машғулотининг мақсади	Ионлар ҳаракатчанлиги. Эквивалент электр ўтказувчанлик ва ташиш сонини Дебай-Хюккель-Онзагер назарияси асосида эритма таркибига боғлиқлигини талқини ҳақида маълумот бериш
Педагогик вазифалар: Ионлар ҳаракатчанлиги. Эквивалент электр ўтказувчанлик ва ташиш сонини Дебай-Хюккель-Онзагер назарияси асосида эритма таркибига боғлиқлигини талқини мазмун моҳиятини ўргатиш.	Ўқув фаолиятининг натижалари: Талаба: Ионлар ҳаракатчанлиги. Эквивалент электр ўтказувчанлик ва ташиш сонини Дебай-Хюккель-Онзагер назарияси асосида эритма таркибига боғлиқлигини талқини тўғрисида маълумотлар оладилар.
Ўқитиш услуби ва техникаси:	Маъруза, ҳикоя, ахборот
Ўқитиш шакли:	Гуруҳий, коллектив
Ўқитиш воситалари:	Маъруза матни, проектор, ЎТВ/КТ график органазаер
Ўқитиш шарт-шароити:	Жиҳозланган аудитория

1. Маъруза машғулотининг технологик харитаси

Босқичлар вақти	Фаолият мазмуни	
	Ўқитувчи	талаба
1-босқич. Кириш (10 мин.)	1.1. Маъруза мавзуси ва режаси эълон қилинади.	1.1. Эшитадилар, ёзадилар, жавоб берадилар.
2-босқич. Асосий (60 мин.)	Ионлар ҳаракатчанлиги. Эквивалент электр ўтказувчанлик ва ташиш сонини Дебай-Хюккель-Онзагер назарияси асосида эритма таркибига боғлиқлигини талқини тўғрисида маълумот берилади.	2.1. Муаммоли саволларга эътибор берадилар. 2.2. Эшитадилар, ёзадилар.
3-босқич. Яқуний (10 мин.)	3.1. Мавзуга хулоса чиқаради. Асосий масала устида тўхталади. Фаол талабаларни баҳолайди. 3.2. Мустақил иш учун топшириқлар беради: муаммоли саволларга тайёргарлик кўриш.	3.1. Эшитадилар, саволларини беради ёзиб оладилар. 3.2. Топшириқларни ёзиб оладилар.

Бир –бирдан 1м узоқликдаги икки электрод орасида жойлаштирилган 1 кмол модда эритилган эритма ҳажмининг электр ўтказувчанлиги (λ) га моляр электр ўтказувчанлик дейилади.

Моляр электр ўтказувчанликнинг физикавий ма'носини қуйидагича тушунтириш мумкин. Айталик, бир – бирдан 1м узоқликдаги электродлар орасига 1 кмол модда эритилган электролит эритмасининг қандайдир В ҳажми жойлаштирилган бўлсин. 1м³ бундай эритманинг электр ўтказувчанлиги солиштирма электр ўтказувчанлик бўлади. Моляр электр ўтказувчанлик эса солиштирма электр ўтказувчанликнинг 1кмол модда эритилган эритма ҳажмига кўпайтмисига тенг:

$$\lambda = \chi V = \frac{\chi \cdot 10^{-3}}{c} \quad (9.12)$$

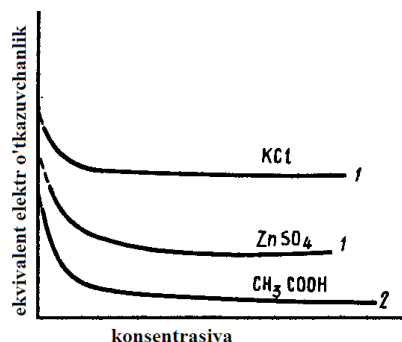
бунда c – моляр концентрация, мол/м^3 , $V = 10^{-3}/c$, $\text{м}^3/\text{мол}$.

(9.10) тенгламага (10.1) қўйилса куйидаги тенглама олинади:

$$\lambda = \alpha(\lambda_K + \lambda_A) \quad (9.13)$$

Эквивалент электр ўтказувчанликнинг ўлчови $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{мол}$. Эквивалент электр ўтказувчанлик ҳам худди солиштирма электр ўтказувчанлик сингари электролит табиатига, эритувчи табиатига, ҳароратга, концентрацияга ва диссоциланиш даражасига боғлиқ бўлади. Кўрсатиб ўтилган омилларнинг таъсир этиш механизми χ ва λ учун бир хил.

Кучли ва кучсиз электролитлар учун эквивалент электр ўтказувчанлик (λ) нинг концентрацияга боғлиқлиги (9.2.) расмда келтирилган. Эритма суюқликиб боқилиши билан эквивалент электр ўтказувчанлик ошиб боради ва суюқликилган эритмаларда охириги даража (λ^∞) га эришади.



Расм. Кучли ва кучсиз электролитлар учун эквивалент электр ўтказувчанлик (λ) нинг концентрацияга боғлиқлиги 1-кучли электролитлар учун, 2-кучсиз электролитлар учун.

Эквивалент электр ўтказувчанликнинг охириги даражаси λ^∞ - бу электролитнинг тўлиқ диссоциланганлиги ва ионлар орасида электростатик ўзаро таъсирлар мавжуд эмаслиги билан характерланадиган чексиз суюқликилган эритманинг электр ўтказувчанлигидир. (9.9) ва (9.12) тенгламаларга мувофиқ чексиз суюқликилган ($\alpha = 1$) эритманинг электр ўтказувчанлиги куйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$\lambda^\infty = \Phi (u_K^\infty + u_A^\infty). \quad (9.14)$$

Φu_K^∞ ва Φu_A^∞ кўпайтмалари λ_K^∞ ва λ_A^∞ белгилар билан алмаштирилади ва эквивалент электр ўтказувчанликнинг охириги даражаси ёки ионлар ҳаракатчанлигининг охириги даражаси дейилади. Ионлар ҳаракатчанлигининг охириги даражаси – бу 1 мол эквивалент ионларнинг 1с давомида ташиган электр микдори ҳисобланади:

$$\lambda^\infty = \lambda_K^\infty + \lambda_A^\infty \quad (9.15)$$

Чексиз суюқликилган электролит эритмаси эквивалент электр ўтказувчанлиги-нинг охириги даражаси катталиги ионлар ҳаракатчанлигининг охириги чегаралари мустақил қийматлари йиғиндисидан иборат бўлади. (9.15) тенглама ионлар мустақил ҳаракатининг қонуни дейилади:

Чексиз суюқликилган эритмада ионлар бир – бирига боғлиқ бўлмаган ҳолда ҳаракатланади.

Бу қонун Ф.Колроуш томонидан ўрнатилган. Ионлар ҳаракатчанлигининг охириги даражаси ҳар қайси ионлар тури учун сретсифик катталик ҳисобланиб, ион табиатига, эритувчи табиатига, ҳароратга боғлиқ бўлиб, айна электролитдаги бошқа ион табиатига боғлиқ бўлмайди.

Айрим ионлар ҳаракатчанлигининг охириги даражаси қийматлари 9.1. жадвалда келтирилган.

9.1. – жадвал. Сувли эритмаларда ионлар ҳаракатчанлигининг 25 °С даги қийматлари.

Катион	Ҳаракатчанлик $\lambda_K \cdot 10^4$ См·м ² /мол	Анион	Ҳаракатчанлик $\lambda_A \cdot 10^4$ См·м ² /мол
X ⁺	349,8	ОХ ⁻	199,2
K ⁺	73,5	1/2CO ₄ ²⁻	79,8
Ag ⁺	69,1	Сл ⁻	76,3
Na ⁺	50,3	С ₃ СОО ⁻	40,9

Ионлар ҳаракатчанликлари қийматларидан фойдаланиб электролитнинг чексиз суюқликилгандаги электр ўтказувчанлигини ҳисоблаш мумкин. Электролитнинг чексиз суюқликилгандаги эквивалент электр ўтказувчанлиги анион ва катион ҳаракатчанликлари йиғиндисидан иборат бўлганлиги сабабли айрим электролитлар учун λ^∞ ни билган ҳолда худди шундай ионлари бўлган бошқа электролитнинг λ^∞ ни ҳисоблаш мумкин.

(9.13) ни (9.15) габ ўлиб қуйидаги тенгламага эга бўламиз:

$$\frac{\lambda}{\lambda^\infty} = \alpha \frac{\lambda_K + \lambda_A}{\lambda_K^\infty + \lambda_A^\infty} = \alpha f_\lambda \quad (9.16)$$

бунда ϕ_λ – электр ўтказувчанлик коэффитсийенти.

Кучсиз электролитларнинг суюқликилган ва чексиз суюқликилган эритмаларида ионлар ҳаракатининг абсолют тезлиги бир – бирига яқин. Шунинг учун $\phi_\lambda = 1$,

$$\lambda / \lambda^\infty = \alpha \quad (9.17) \text{ бўлади.}$$

Тўлиқ диссоциланадиган кучли электролитлар учун

$$\frac{\lambda}{\lambda^\infty} = \frac{\lambda_K + \lambda_A}{\lambda_K^\infty + \lambda_A^\infty} = f_\lambda \quad (9.18)$$

Эритмалар электр ўтказувчанлигининг Дебай – Онзагер назарияси

$\lambda = \alpha(\lambda_K + \lambda_A)$ тенгламага мувофиқ кучсиз электролитлар учун концентрация пасайиши билан эквивалент электр ўтказувчанликнинг ошишини Аррениус назариясига асосан тушунтириш мумкин. Унга кўра эритма суюқликила борган сари электролитнинг диссоциланиш даражаси ошиб боради ва охириги даражада бирга тенглашади. Аммо, бу тенгламага асосан кучли электролитлар эритмаларининг эквивалент электр ўтказувчанлиги концентрацияга боғлиқ эмас. Чунки концентрация тенглама таркибига кирмайди, α эса бирга тенг. Лекин бундай назарий ҳулосалар амалда тасдиқланмайди. Кучли электролитлар эквивалент электр ўтказувчанлигининг концентрацияга боғлиқлигини Дебай – Онзагер назарияси нуктайи – назардан тушунтириш мумкин. Ушбу назарияга асосан чексиз суюқликилган эритмалардан концентрланган эритмаларга ўтган сайин эквивалент электр ўтказувчанликнинг пасайиши **релаксацион** ва ионлар ҳаракатининг **электрофоретик** тормозланиш эффектларининг пайдо бўлиши билан боғлиқ.

Тормозланишнинг релаксацион эффекти. Бу эффектнинг пайдо бўлиши шу билан изоҳланадики, электр майдонида ионнинг ҳаракатланиши бир ҳолатда ион атмосферасининг бузилиши ва янги ҳолатда унинг пайдо бўлиши билан биргаликда содир бўлади. Бу жараён лаҳзада эмас, балки **релаксация вақти** деб аталадиган муайян вақт оралиғида содир бўлади. Шунга боғлиқ равишда ион атмосфераси марказий симметриясини йўқотади ва ҳаракатланаётган ион орқасида қарама – қарши ишорали ионларнинг сони ошиб кетади. Бу ионларнинг электростатик тортишиш кучлари таъсирида ионнинг ҳаракати тормозланади.

Тормозланишнинг электрофоретик эффекти. Бу эффект марказий ионнинг заряди ишораси га тескари ишорага эга бўлган солватланган ион атмосферасининг қарама – қарши йўналишга ҳаракатланиши натижасида вужудга келади. Шундай қилиб, солватланган

марказий ион электр кучланиши таъсирида тинч муҳитда эмас, балки унга қарама – қарши ҳаракатланаётган муҳитда ҳаракатланади. Бу эса унинг ҳаракатланиш тезлигини пасайтиради.

Электрофоретик ва релаксацион тормозланиш кучлари эритманинг ион кучига, эритувчи табиатига, ва ҳароратга боғлиқ. 1,1 – валентли электролит учун эквивалент электр ўтказувчанликнинг концентрацияга боғлиқлиги қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

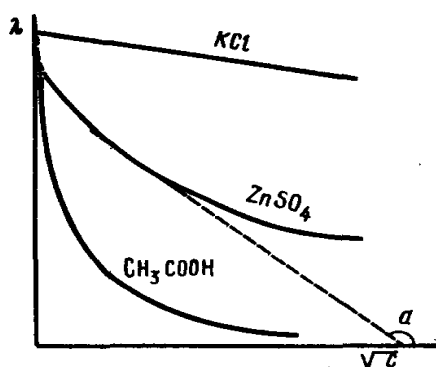
$$\lambda = \lambda^{\infty} - (B_1 \lambda^{\infty} + B_2) c^{1/2} \quad (9.19)$$

бунда $B_1 \lambda^{\infty}$ ва B_2 релаксацион ва электрофоретик эффектларни характерлайди. Улар эритувчининг диэлектрик ўтказувчанлиги ϵ , қовушқоқлиги η ва ҳароратга боғлиқ:

$$B_1 = 8,2 \cdot 10^5 / (\epsilon T)^{3/2} \quad (9.20)$$

$$B_2 = 82,4 / [(\epsilon T)^{1/2}] \eta \quad (9.21)$$

9.3 – расмда 1/2 валентли ва кўп валентли электролитлар учун эквивалент электр ўтказувчанликнинг $c^{1/2}$ га боғлиқлиги келтирилган.



Расм. 1/2 валентли ва кўп валентли электролитлар учун эквивалент электр ўтказувчанликнинг $c^{1/2}$ га боғлиқлиги

1,1 – валентли кучли электролитларнинг электр ўтказувчанлиги (9.19) – тенглама билан тавсифланади. Кучсиз электролитларнинг электр ўтказувчанлиги эса бу тенгламага бўйсунмайди (боғлиқлик тўғри чизикли эмас). $\lambda = f(c^{1/2})$ боғлиқлик характери айни модда қайси электролит тоифасига (кучли ёки кучсиз) киришини сифат жиҳатдан аниқлашга имкон беради. Кучли электролитлар учун $\lambda = f(c^{1/2})$ боғлиқликдан фойдаланиб айни электролит ионларининг эритмада ассоциланган ёки ассоциланмаганлигини аниқлаш мумкин. Масалан 1,1 – валентли кучли электролит учун 298 K да (9.19) – тенглама қуйидаги кўриниш олади:

$$\lambda = \lambda^{\infty} - (0,23 \lambda^{\infty} + 60,65 \cdot 10^{-4}) c^{1/2} \quad (9.22)$$

Бу тенгламани дифференциаллаш $\lambda = f(c^{1/2})$ боғлиқликнинг назарий қиялигини ($\alpha_{\text{наз}}$) беради:

$$\alpha_{\text{naz}} = \frac{d\lambda}{dc^{1/2}} = -(0,23 \lambda^{\infty} + 60,65 \cdot 10^{-4}) \quad (9.23)$$

$\lambda = f(c^{1/2})$ графикнинг чизикли қисмидан ($\alpha_{\text{наз}}$) қияликнинг экспериментал қиймати торилади ва $\Delta\alpha$ га баҳо берилади:

$$\Delta\alpha = \frac{\alpha_{\text{amal}} - \alpha_{\text{nazar}}}{\alpha_{\text{nazar}}} \quad (9.24)$$

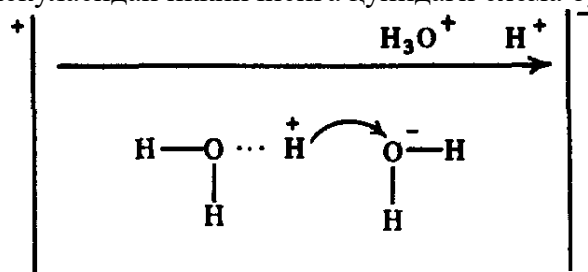
Агар $\Delta\alpha > 0$ бўлса, унда электролит кучсиз (ёки кучли электролит эритмасида ионлар ассоциланган) ҳисобланади. Мабодо $\Delta\alpha < 0$ бўлса, унда электролит кучли ва эритмада ассоциланиш кузтилмайди.

Гидроксоний ва гидроксил ионларининг аномал ҳаракатчанлиги

9.1. – жадвалдан кўринадики, водород (H^+) ва гидроксил (OH^-) ионлари жуда юқори (аномал) ҳаракатчанликка эга. Водород ва гидроксил ионлари ҳаракатчанлигининг охири чегараси 349,8 ва 199,2 бўлса, бошқа ионларники 40 -80 $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{мол}$ гат энг. Бу қийматлар гидроксоний ионининг электр майдони таъсирида сувда қуйидаги икки хил ёл билаҳ ҳаракатланади деб тахмин қилишга имкон беради:

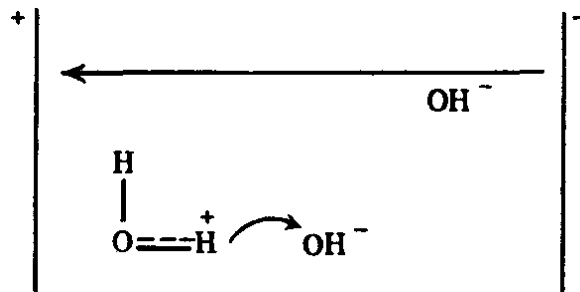
1.ўзининг гидратланган қавати билан майдон йўналиши бўйлаб мигратсияси ҳисобига;

2.сувнинг бир молекуласидан иккинчисига қуйидаги схема бўйича сакраш ҳисобига



Водород иони сув молекуласидаги елестрон зичлиги катта бўлган кислород атоми томонидан тортилади. Гидроксоний ионидаги водород боғланиш узилади. H^+ ионининг сув молекуласига ҳатлаши манфий электрод томон мўлжал олиш (орийентатсияланиш) га улгурмаган янги гидроксоний ҳосил бўлишига олиб келади. Кейинги босқичда ҳосил бўлган гидроксоний (H_3O^+) иони орийентатсияланади, сўнгра ҳаммаси қайта такрорланади. Шу тарзда протон бир молекуладан иккинчисига ҳатлайди.

H_3O^+ ионининг бундай механизмда ҳаракатланиш тезлиги унинг мигратсия туфайли силжишига нисбатан анча юқори бўлади.Шунга аналогик тарзда гидроксил ионининг юқори ҳаракатчанлигини тушунтириш мумкин. Унинг ҳаракатланиши қуйидаги схема бўйича боради:



Гидроксил иони анод томон ҳаракатланади. Унинг манфий заряди сув молекуласининг водородига таъсир кўрсатиши натижасида сувдаги ковалент боғ узилади ва H^+ иони OH^- ионига боғланади. Натижада янги сув молекуласи ва янги OH^- иони ҳосил бўлади. Ҳосил бўладиган ҳар қайси янги гидроксил иони аввалгисига нисбатан мусбат кутбга яқинроқ жойлашади. Ковалент боғ водород боғга нисбатан мустаҳкамроқ бўлганлиги туфайли протонни гидроксоний ионидан узишдан кўра сув молекуласидан узишга кўпроқ энергия талаб этилади. Шунинг учун гидроксил ионининг ҳаракатчанлиги гидроксоний ионидан сустрок бўлади.

Аномал юқори ҳаракатчанликка эга H_3O^+ ва OH^- ионларининг пайдо бўлиши ёки йўқолиши солиштирма электр ўтказувчанликнинг кескин ўзгаришига олиб келади. Бу жараён кондуктометрик титрлашда кузатилади.

Кондуктометрик титрлаш

Кондуктометрик титрлаш – бу моддаларнинг концентрациясини кондуктометрлаш эгри чизиқлари бўйича аниқлаш усули ҳисобланади. Бу усул кондуктометрик ячейкадаги титрланадиган эритмага титрантнинг ҳар бир рорсияси (0,1-0,2 мл) қўшилгандан кейин эритманинг электр ўтказувчанлигини мунтазам ўлчашга асосланган. $1/P$ – Вт (титрант ҳажми) координаталарига кондуктограмма деб аталанадиган график тузиб, унда

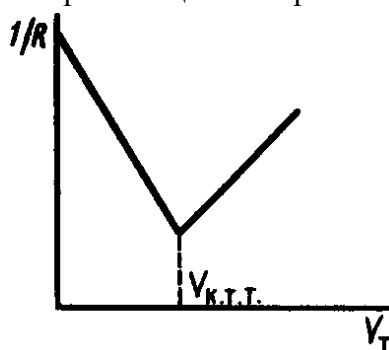
титрлашнинг охирги нуқтасига (т.о.н.) мувофиқ келувчи нуқталар торилади. Титрлашнинг охирги нуқтасигача сарфланган титрант ҳажмидан фойдаланиб таҳлил қилинаётган эритмадаги модда миқдори ҳисобланади.

Титрланадиган модда билан титрантнинг ўзаро таъсири натижасида эритманинг ион таркиби ва ион концентрацияси ўзгарсагина моддаларнинг миқдорини кондуктометрик аниқлаш мумкин. Титрланадиган модда ионлари титрантнинг ҳаракатчанлиги бошқача бўлган ионларининг эквивалент миқдори билан алмашинади. Агар аниқланадиган модда ва титрант орасидаги реакция қайтмас ҳамда тез ва стехиометрик бўлса кондуктограммадаги бўлақлар тўғри чизиқли бўлади. Ҳосил бўладиган туз гидролизланиши туфайли реакциянинг қайтар бўлиши, чўкманинг эриши ёки комплексларнинг диссоциланиши кондуктограммада тўғри чизиқларнинг камайишига олиб келади. Бунинг натижасида титрлашнинг хатолиги ортади. Аниқланадиган эритмага нисбатан титрант концентрациясининг 25 – 50 марта ошиши кондуктограммада нотўғрилиқ камаяди. Рангли индикаторлар билан титрлашдан кўра кондуктометрик титрлаш кўп вақт талаб этилади. Шунинг учун индикаторли титрлашнинг имкони бўлмаган қуйидаги ҳолларда кондуктометрик титрлашдан фойдаланилади:

- 1) жуда ҳам кучсиз кислота ва асослар концентрациясини аниқлашда;
- 2) рангли эритмалар ёки чўкмали эритмаларни таҳлил қилишда;
- 3) кўп компонентли системаларни таҳлил қилишда.

Кондуктометрик титрлаш титрометрик таҳлил усулининг имкониятини оширади ва ўта титрлашнинг олдини олишга шароит яратади.

Кучли кислотани кучли асос билан титрлаш. Кучли кислотани (масалан, HNO_3) кучли асос (KOH) билан титрлаш (9.4 - расм) жараёнида электр ўтказувчанликнинг ўзгариш характерини тушунтириш учун дастлабки эритманинг солиштирама электр ўтказувчанлиги ($\chi_{\text{д}}$), т.о.н. даги эритманинг электр ўтказувчанлиги ($\chi_{\text{т.о.н.}}$) ва ўта титрланган эритманинг электр ўтказувчанлиги ($\chi_{\text{ў}}$) қийматларини баҳолаш керак.



Расм. Кучли кислотани кучли асос билан титрлаш

(9.10) тенглама ($\chi = c\alpha(\lambda_{\text{к}} + \lambda_{\text{А}})10^3$) га мувофиқ $\alpha = 1$
 $\chi_{\text{д}}10^{-3} = c_{\text{HNO}_3}(\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{NO}_3^-})$ бўлади,

бунда c_{HNO_3} — кислотанинг дастлабки концентрацияси;

$\chi_{\text{т.о.н.}}10^{-3} = c_{\text{KNO}_3}(\lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{NO}_3^-})$,

бунда $c_{\text{KNO}_3} = c_{\text{HNO}_3}$, суюқлиқиш инобатга олинмаган;

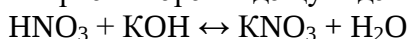
$\chi_{\text{ў}}10^{-3} = c_{\text{KNO}_3}(\lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{NO}_3^-}) + c_{\text{KOH}}(\lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{OH}^-})$,

бунда $c_{\text{KNO}_3} = c_{\text{HNO}_3}$, c_{KOH} — ўта титрланган эритмадаги титрантнинг концентрацияси. У қуйидаги тенгламадан торилади:

$$c_{\text{KOH}} = (V_{\text{т.т.}} - V_{\text{т.к.н.}}c_{\text{T}})/V_{\text{HNO}_3} \quad (9.25)$$

бунда $V_{\text{т.т.}} - V_{\text{т.к.н.}}$ — титрантнинг айни ҳолатдаги ва титрлашнинг охирги нуқтасидаги ҳажмлари; c_{T} — титрант концентрацияси; V_{HNO_3} — кислотанинг дастлабки ҳажми.

Титрлаш жараёнида қуйидаги реакция содир бўлади:



Титрлашнинг охирги нуқтасигача ионлар концентрацияси ўзгармайди, фақат уларнинг таркиби ўзгаради. Юқори ҳаракатчан водород ионлари нисбатан кам ҳаракатчан

калий ионларига алмашинади. Шунинг ҳисобига электр ўтказувчанлик расаяди. Титрлашнинг охириг нуктасидан сўнг ионлар таркиби ўзгариши (гидроксил ионлари киритилади) ҳисобига электр ўтказувчанлик ошади. Кўриниб турибтики, κ нинг энг кичик киймати титрлашнинг охириг нуктасига мувофиқ келади. Агар титрлашнинг охириг нуктасигача ва ундан кейинг барча нукталар орқали тўғри чизиклар ўтказилса, у ҳолда бу чизикларнинг кесишиш нуктаси титрлашнинг охириг нуктасини беради. Бу нуктадан абсиссага перпендикуляр тушириб $V_{т.о.н.}$ аниқланади. HNO_3 нинг массаси (г) қуйидаги тенгламадан фойдаланиб ҳисобланади:

$$\omega_{HNO_3} = V_{т.о.н.} \cdot c_T \cdot M_{HNO_3} / 1000$$

Кучсиз кислота (HCN) ни кучли асос билан титрлаш.

$HCN + NaOH = NaCN + H_2O$ реакция ва (9.10) тенгламага мувофиқ HCN нинг дастлабки эритмасининг, т.о.н. даги (NaCN) эритманинг ҳамда ўта титрланган эритма (NaCN, NaOH) нинг солиштирама электр ўтказувчанликлари қуйидаги тенгламалар орқали ифодаланади:

$$\chi_d 10^{-3} = c_{CH} (\lambda_{CH^+} + \lambda_{CH^-})$$

бунда c_{CH} – кислота эритмасининг дастлабки концентрацияси; α – кислотанинг диссоциланиш даражаси;

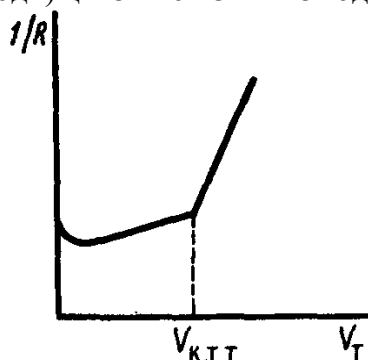
$$\chi_{т.о.н.} 10^{-3} = c_{NaCH} (\lambda_{Na^+} + \lambda_{CH^-}),$$

бунда $c_{NaCH} = c_{CH}$, суяқликиш инобатга олинмаган;

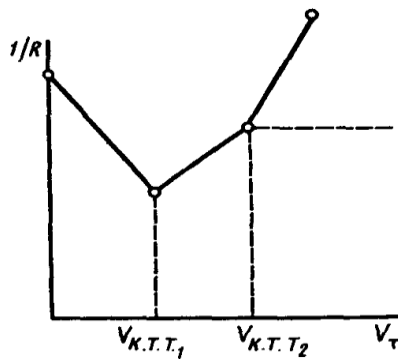
$$\chi_{\Sigma} 10^{-3} = c_{NaCH} (\lambda_{Na^+} + \lambda_{CH^-}) + c_{NaOCH} (\lambda_{Na^+} + \lambda_{OCH^-})$$

бунда c_{NaOCH} – ўта титрланган эритмадаги титрант концентрацияси.

Т.о.н. гача титрлашда χ ионлар таркиби ўзгариши (водород ионлари натрий ионларига алмашинади) ва ионлар концентрацияси (кам диссоцияланган кислота ўрнига тўлиқ диссоцияланган туз) ҳисобига ўзгаради. Биринчи омил ҳособига χ камайса, иккинчи омил таъсирида ошади. Титрлаш эгри чизигида (9.5.- расм) дастлаб χ нинг назарга илмас даражада камайиши сўнгра ошиши кузатилади. Т.о.н. дан сўнг χ таркиб ўзгариши (OCH^- ионлари киритилади) ҳисобига кескин ошади.



Расм. Кучсиз кислотани кучли асос билан титрлаш



Расм. Кучли ва кучсиз кислотани кучли асос билан титрлаш

Кучли ва кучсиз кислоталар аралашмасини кучли ва кучсиз асос билан титрлаш.

Кучли ва кучсиз кислоталар аралашмаси (масалан, $HCl - CH_3COOH$) ни кучли асос $NaOH$ билан титрлаганда титрлаш эгри чизигида (9.6. - расм) иккита титрлашнинг охириг нуктаси кузатилади. Кислотанинг дастлабки эритмасида электр ўтказувчанлик HCl диссоциланишидан ҳосил бўлган H^+ ва Cl^- ионлари билан белгиланади. HCl бўлган эритмада CH_3COOH нинг диссоциланиши тўлиқ сўнади. Биринчи т.о.н. гача титрлашда χ ионлар таркиби ўзгариши (водород ионлари натрий ионлари билан алмашинади) ҳисобига расаяди. HCl тўлиқ нейтраллангандан сўнг CH_3COOH диссоциялана бошлайди. Шунинг учун

$$\chi_{т.о.н.} 10^{-3} = c_{NaCl} (\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-}) + c_{CH_3COOH} \alpha (\lambda_{H^+} + \lambda_{CH_3COO^-})$$

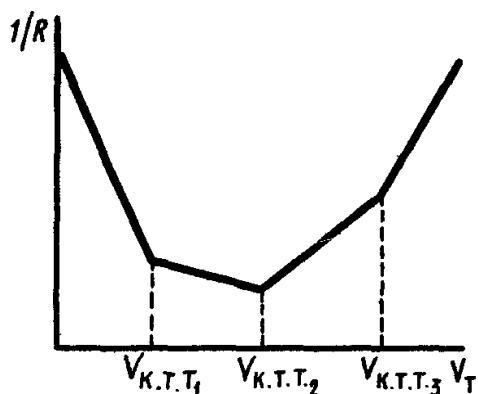
$\lambda_{Na^+} < \lambda_{H^+}$ бўлганлиги учун $\chi_{t.o.n.1} < \chi_{H^+}$ бўлади.

Иккинчи т.о.н. да кучсиз кислота тўлиқ титрланган бўлади, шунинг учун

$$\chi_{t.o.n.2} \cdot 10^{-3} = c_{NaCl}(\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-}) + c_{CH_3COONa}(\lambda_{CH_3COO^+} + \lambda_{Na^+})$$

$\chi_{t.o.n.2} > \chi_{t.o.n.1}$ бўлади, чунки $\lambda_{Na^+} + \lambda_{CH_3COO^-} > \alpha_{CH_3COOH}(\lambda_{H^+} + \lambda_{CH_3COO^-})$.

Иккинчи т.о.н. дан сўнг ионлар таркиби ва концентрацияси ўзгариши ҳисобга ҳошади.



Кучли кислотанинг массаси $\omega_{ХСл} = V_{т.о.н.} \cdot c_T \cdot M_{ХСл} / 1000$ тенглама ёрдамида, кучсиз кислотанинг массаси эса $\omega_{HNO_3} = (V_{т.о.н.2} - V_{т.о.н.1}) \cdot c_T \cdot M_{CH_3COOH} / 1000$ тенглама ёрдамида торилади.

25-мавзу. Электрохимий жараёнлар термодинамикаси

Режа

1. Электрод потенциалнинг ҳосил бўлиши.
2. Диффузион ва оксидланиш-қайтақилиш потенциаллари.
3. Концентрацион элементлар.
4. Электродларни синфланиши. Стандарт электродлар.

Таянч сўз ва иборалар Электрод потенциалнинг ҳосил бўлиши. Диффузион ва оксидланиш-қайтақилиш потенциаллари. Концентрацион элементлар. Электродларни синфланиши. Стандарт электродлар.

1.1. Маъруза машғулотининг уқитиш технологияси

Вақти - 2 соат	Талабалар сони: 61 нафар
Ўқув машғулотининг шакли:	Визуал маъруза, икки томонлама таҳлил.
Маъруза машғулотининг режаси:	Электрод потенциалнинг ҳосил бўлиши. Диффузион ва оксидланиш-қайтақилиш потенциаллари. Концентрацион элементлар. Электродларни синфланиши. Стандарт электродлар
Ўқув машғулотининг мақсади	Электрод потенциалнинг ҳосил бўлиши. Диффузион ва оксидланиш-қайтақилиш потенциаллари. Концентрацион элементлар. Электродларни синфланиши. Стандарт электродлар ҳақида маълумот бериш
Педагогик вазифалар:	Ўқув фаолиятининг натижалари: Талаба: Электрод потенциалнинг ҳосил бўлиши. Диффузион ва оксидланиш-қайтақилиш потенциаллари. Концен-

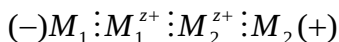
трацион элементлар. Электродларни синфланиши. Стандарт электродлар ҳақида тушунча бериш.	Электродларни синфланиши. Стандарт электродлар тўғрисида маълумотлар оладилар.
Ўқитиш услуби ва техникаси:	Маъруза, ҳикоя, ахборот
Ўқитиш шакли:	Гуруҳий, коллектив
Ўқитиш воситалари:	Маъруза матни, проектор, ЎТВ/КТ график органазаер
Ўқитиш шарт-шароити:	Жиҳозланган аудитория

1.

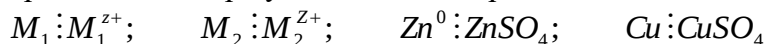
2. Маъруза машғулотининг технологик харитаси

Босқичлар вақти	Фаолият мазмуни	
	Ўқитувчи	талаба
1-босқич. Кириш (10 мин.)	1.1. Маъруза мавзуси ва режаси эълон қилинади.	1.1. Эшитадилар, ёзадилар, жавоб берадилар.
2-босқич. Асосий (60 мин.)	Электрод потенциалининг ҳосил бўлиши. Диффузион ва оксидланиш-қайтақилиш потенциаллари. Концентрацион элементлар. Электродларни синфланиши. Стандарт электродлар тўғрисида маълумот берилади.	2.1. Муаммоли саволларга эътибор берадилар. 2.2. Эшитадилар, ёзадилар.
3-босқич. Яқиний (10 мин.)	3.1. Мавзуга хулоса чиқаради. Асосий масала устида тўхталади. Фаол талабаларни баҳолайди. 3.2. Мустақил иш учун топшириқлар беради: муаммоли саволларга тайёргарлик кўриш.	3.1. Эшитадилар, саволларини беради ёзиб оладилар. 3.2. Топшириқларни ёзиб оладилар.

Кимёвий галваник элементни қуйидагича тасвирлаш қабул қилинган

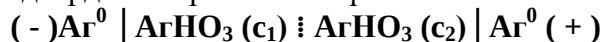


Яхлит чизиклар билан қ – қ ва қ – с фазалар юзаси ажратилади. Штрих чизиклар билан эритмалар чегараланади. Электрод эритма билан биргаликда ярим элементни ташкил этади. Ярим элементлар қуйидагича тасвирланади:



Галваник элемент туташтирилганда ярим элементлар потенциаллари фарқи тенг бўлган ЕЮК вужудга келади. Қайтақилиш содир бўладиган мусбат электрод потенциалидан оксидланиш содир бўладиган манфий электрод потенциали айрилади. Шундай қилинганда занжирнинг ЕЮК си мусбат бўлади. Шунинг учун умумий тенгламани шундай ёзиш керакки, унинг чар тарафига манфий электрод метали жойлашсин. Масалан, $Zn^0 + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu^0$

AgNO₃ нинг турли концентрациядаги эритмаларига туширилган кумуш электродлардан иборат консентратсион галваник элемент қуйидагича тасвирланади:



Агар $C_1 < C_2$ бўлса, у ҳолда чар электрод эритмага Ag⁺ ионларини чиқаради ва ўзи манфий зарядланади. Ўнг электродда Ag⁺ ионлари зарядсизланади ва бунинг натижасида электрод мусбат зарядланади.

Мабодо электрод эритма билан ион алмашмаса, у ҳолда унинг белгиси қавс ичига олинади. Масалан, водород билан тўйинган ва ХСл эритмасига ботирилган рлатинадан ясалган электрод қуйидагича тасвирланади: (Рт) Х₂/ХСл

Галваник элемент термодинамикаси

Галваник элементларда ташқи занжир (вольтметр симлари) қанча катта қаршиликка эга бўлса, электродларда содир бўладиган кимёвий реакциялар шунча секин боради.

Қоидага кўра электродларни чексиз катта қаршиликка эга ўтказгич билан туташтириш мумкин. Бунда реакциялар ҳан чексиз секин боради ва ҳар бир лаҳзада электродлар билан эритмалар орасида мувозанат қарор торади. Реакцияларнинг бундай тарзда бориши қайтар ҳисобланади. Термодинамик қайтар жараёнда эса максимал иш олинади. У элементнинг ЕЮК билан олиб ўтилган заряд кўпайтмасига тенг. Агар реакция жараёнида 3 мол бир зарядли ионларнинг оксидланиши ва қайтақилиши содир бўлса, Фарадей қонунига асосан олиб ўтилган заряд zF гат энг бўлади. Изобарик – изотермик жараёндаги электр иши Гиббс энергиясининг камайиши ҳисобига амалга ошади. Шунинг учун $-\Delta G = zFE$ бўлади. Бу ифода Гиббс – Гелмголдс тенгламасига қўйиладиган бўлса,

$$-zFE = \Delta X_p - T\Delta C \quad \text{олинади.} \quad \left(\frac{dG}{dT}\right)_p = -C \quad \text{ва} \quad \Delta G = -zFE \quad \text{тенгламаларига мувофиқ}$$

$$\Delta S_r = -\frac{d\Delta G_r}{dT} = zF \frac{dE}{dT} \quad (10.4)$$

Бундан

$$-zFE = \Delta H_r - TzF \frac{dE}{dT}; \quad \Delta H_r = -zF \left(E - T \frac{dE}{dT} \right) \quad (10.5)$$

dE/dT нисбатга ЕЮК нинг ҳарорат коеффитсийенти дейилади. Галваник элемент табиатига қараб у манфий ёки мусбат бўлиши мумкин.

(10.5) тенгламадан фойдаланиб галванис элементда содир бўладиган реакциянинг иссиқлик эффектини ҳисоблаш мумкин. Реакциянинг мувозанат константасини аниқлашда қуйидаги тенгламадан фойдаланилади:

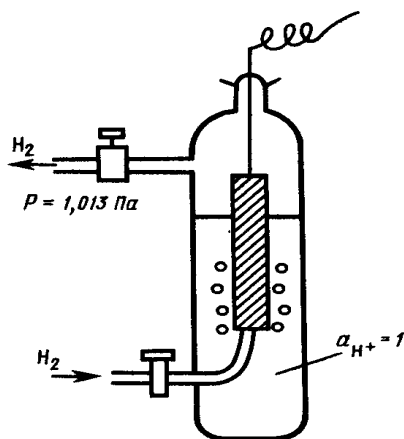
$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K_a \quad (10.6) \quad \text{бунда}$$

$$\Delta G_r^0 = -zFE^0 \quad (10.7)$$

(10.6) тенгламадан қуйидагини олиш мумкин:

$$\ln K_a = \frac{zFE^0}{RT}, \quad \lg K_a = \frac{zFE^0}{2,3RT} \quad (10.8)$$

Стандарт потенциал ϕ^0 электрод табиатига боғлиқ бўлиб, унинг электрохимёвий активлигини характерлайди. Айни эритувчида ва берилган ҳароратда стандарт потенциалнинг катталиги доимий бўлади. ϕ^0 нинг абсолют қийматини аниқлаш мумкин эмас, чунки, вольтметр ёрдамида икки электрод потенциалларининг фарқи ўлчанади. Шунинг учун ϕ^0 ни ўлчаш учун потенциали шартли равишда нол деб қабул қилинган стандарт водород электроди (СВЕ) ва стандарт текшириладиган электроддан иборат элемент тузилади. Стандарт водород электроди (10.?) расмда келтирилган. У водород ионларининг активлиги бирга тенг бўлган кислота эритмасига ботирилган рлатинали рластинкасида ташкил торган.



Расм. Стандарт водород электрод

Бундан кўринадики, электроднинг стандарт потенциали таркибида контакт потенциали билан диффузион потенциали, яъни ўлчаб бўлмайдиган катталиклар киради.

Рлатинали рластинка ўзгармас ҳароратда $1,013 \cdot 10^5$ Па босим билан юбориладиган водород газининг оқими остида бўлади. Стандарт потенциалнинг физикавий маъносини (10.2) – тенгламадан фойдаланиб аниқлаш мумкин. Агар бу тенгламадаги $\phi = \phi^0_{2X+}$, $x_2 = 0$ бўлганлиги учун элементнинг ЕЮК си электрод потенциалига тенг бўлади:

$$E = \phi^0 + \phi_{\text{конт}} \pm \phi_{\text{дифф}}$$

Шунинг учун у абсолют қиймат бўла олмайди. Аммо у электродда содир бўладиган оксидланиш – қайтақилиш реакциясининг стандарт Гиббс энергиясини ($P = 1,013 \cdot 10^5$ Па ва $T = 298$ К) белгилаб беради. Шундай қилиб, стандарт потенциал дэганди ионлар активлиги бирга теҳг бўлгандаги электроднинг стандарт шароитдаги потенциали тушунилади. $\varphi_{\text{конт}}$ электроднинг стандарт потенциали таркибига кирганлиги учун $\varphi_{\text{дифф}}$ туз кўприк ёрдамида минимумга келтирилади. У ҳолда элементнинг ЭЮК қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$E = \varphi^0 + P = 1,013 \cdot 10^5$ Па ва $T = 298$ К да стандарт водород электроди ва ўрганилаётган электроддан ташкил торган элементнинг ЭЮК си ўлчаниб, ўрганилаётган электроднинг водородли шкаласидаги потенциали φ^0 олинади. Масалан,

$\text{Zn}^0 + 2\text{X}^+ \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{X}_2$ реакцияси борадиган $(-)\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}(a_{\text{Zn}^{2+}}=1)|\text{H}^+(a_{\text{H}^+}=1)|\text{H}_2(\text{Pt})(+)$, элементнинг ЕЮК си $\varphi^0 \text{Zn}^{2+}$, $\text{Zn}^0 = -0,762$ В га тенг. Агар электрод стандарт водород электродига нисбатан манфий бўлса, унинг ишораси ҳам манфий бўлади ва аксинча.

Муайян тартибда жойлаштирилган стандарт потенциаллар кучланишлар (водород шкаласи) қаторини ташкил этади. Водород шкаласи бўйича баъзи стандарт электрод потенциаллари қийматлари __ жадвалда келтирилган.

Жадвал

Водород шкаласи бўйича баъзи стандарт электрод потенциаллари қийматлари		
Электрод	Электроддаги жараён	φ^0 , В
Li^+, Li^0	$\text{Li}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Li}^0$	- 3,24
$\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}^0$	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Zn}^0$	- 0,762
$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^0$	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Fe}^0$	- 0,441
$\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}^0$	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Cd}^0$	- 0,403
$\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^0$	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Sn}^0$	- 0,140
$2\text{X}^+, \text{X}_2$	$2\text{X}^+ + 2e^- \leftrightarrow \text{X}_2$	- 0,000
$\text{AgCl}, \text{Ag}, \text{Cl}^-$	$\text{AgCl} + e^- \leftrightarrow \text{Ag}^0 + \text{Cl}^-$	0,199
$\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^0$	$\text{Cu}^{2+} + e^- \leftrightarrow \text{Cu}^0$	0,345
$\text{X}_3\text{AsO}_4, \text{X}_3\text{AsO}_3, \text{X}^+$	$\text{X}_3\text{AsO}_4 + 2\text{X}^+ + 2e^- \leftrightarrow \text{X}_3\text{AsO}_3 + \text{X}_2\text{O}$	0,560
Hg^+, Hg^0	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Hg}^0$	0,789
$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} (\text{Pt})$	$\text{Fe}^{3+} + e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,771
Ag^+, Ag^0	$\text{Ag}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Ag}^0$	0,799
$\text{Cl}_2, \text{Cl}^- (\text{Pt})$	$\text{Cl}_2 + 2e^- \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}$	$\text{Ce}^{4+} + e^- \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$	1,44
$\text{F}_2, \text{F}^- (\text{Pt})$	$\text{F}_2 + 2e^- \leftrightarrow 2\text{F}^-$	2,87

Агар турли металлдан ташкил торган ярим элементлардан галваник элемент тузилса, кучланишлар қаторида юқорида жойлашган металл ўзидан пастда турадиган металлга нисбатан манфий потенциалга эга бўлади. Мусбатроқ потенциалдан манфийроқ потенциал айрилса, потенциал ишорасидан қат'ий назар ЕЮК қиймати мусбат бўлади.

Стандарт электрод потенциалини билган ҳолда ионларнинг турли активликларидаги ярим элементларнинг потенциалини ҳисоблаш мумкин.

Мисол. $0,01\text{M}$ Cd^{2+} эритмасига ботирилган Сд электродининг потенциалини ҳисобланг.

Йешиш. Электродда қуйидаги реакция содир бўлади: $\text{Cd}^0 - 2e^- \leftrightarrow \text{Cd}^{2+}$. Жадвалдан фойдаланиб

$\varphi^0 \text{Cd}^{2+}, \text{Cd}^0 = - 0,403$ В эканлигини торамиз. Электрод потенциалини қуйидаги тенглама бўйича ҳисоблаймиз:

$$\varphi_{\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}^0} = \varphi_{\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}^0}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg a_{\text{Cd}^{2+}} = -0,403 + \frac{0,0591}{2} \lg 0,01 = -0,462\text{В}$$

Қайтар ва қайтмас электродлар. Қайтар электродлар таснифи.

Элементнинг термодинамик қайтар бўлиши шартларидан бири ундан чексиз кичик миқдорда ток ўтишидир. Агар элементдан ўлчаб бўладиган ток ўтса у термодинамик қайтар бўлмай қолади ва токнинг кимёвий манбаига ёки электролизёрга айланади.

Занжир узилгандан кейин ҳар қайси электродда мувозонат қарор торса, бундай элементларга қайтар элементлар дейилади. Ташқи ток манбаидан қарама – қарши йўналишга ЕЮК қиймати ўшандай бўлган ток юборилса қайтар элементдаги реакцияни тўхтатиш мумкин. Агар ташқи ток манбаининг ЕЮК кичик қийматга оширилса, реакция тескари йўналишга боради.

Агар занжир узилгандан кейин ҳам электродларда жараён давом етаверса ҳамда электр токининг йўналиши ўзгартирилганда бошқа реакциялар содир бўлса, бундай элементларга қайтмас элементлар дейилади. Қайтар элементга олдин қараб чиқилган Якобо – Даниел элементи мисол бўлади. Унда ток йўналиши ўзгартирилса $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ реакция йўналишини ўзгартиради. $\text{Cu}^0 | \text{CuSO}_4$ электроди қайтар ҳисобланади. Ток йўналиши ўзгартирилганда қуйидаги реакциялар содир бўлади: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$ ва $\text{Cu}^0 - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$. Потенциал белгиловчи жараёнларда иштирок етувчи моддаларнинг хоссалари ҳамда тузилиши бўйича барча қайтар электродлар қуйидаги гуруҳларга ажратилади: биринчи турдаги, иккинчи турдаги электродлар, оксидланиш – қайтақилишли ва ионселектив.

Биринчи турдаги электродлар. Водород электроди. Биринчи турдаги электродларга катионларга нисбатан қайтар бўлган метал электродлар, анионларга нисбатан қайтар бўлган металлоидли электродлар мисол бўлади. Электроднинг у ёки бу ионга нисбатан қайтарлиги унинг потенциалининг аини ион концентрациясига боғлиқлигидир. $\text{M} | \text{M}^{3+}$ типдаги метал электродларга $\text{Zn}^0 | \text{Zn}^{2+}$, $\text{Cu}^0 | \text{Cu}^{2+}$, $\text{Ag}^0 | \text{Ag}^+$ ва бошқалар мисол бўлади. Уларнинг электрод потенциали (11.14) тенглама билан белгиланади ва фақат метал ионларининг концентрациясига (активлигига) боғлиқ бўлади. Анионларга нисбатан қайтар бўлган электродлар учун (11.15) тенглама қўлланилади. Анионга нисбатан қайтар бўлган металлоид электродига селен электроди $\text{Se} | \text{Se}^{2-}$ мисол бўлади.

Шунингдек, биринчи турдаги электродларга катионга нисбатан ҳам, анионга нисбатан ҳам қайтар бўлиши мумкин бўлган газ электродлари ҳам киради. Улар (металл) газ/эритма схемаси бўйича яратилади. Газ электродларида металл электронларни ташиш ва реакция содир бўлишида юза ҳосил қилиш учун керак бўлади. Металл эритмадаги моддаларга нисбатан инерт бўлиши керак. Водород электроди $(\text{Pt})\text{X}_2 | \text{X}^+$ газ электродларининг типик вакили ҳисобланади. Амалиётда турли конструкциядаги водород электродидан фойдаланилади. У муайян активликка эга бўлган водород ионлари тутган эритмага платина қораси югуртирилган платина пластинкасида иборат. Платина қораси юзани кенгайтириш учун ишлатилади. Пластинка водород оқими билан ювилиб турилади.

Молекуляр водород платина юзасига адсорбцияланиб атомларга ажралади. Атомлар оксидланади. Ҳосил бўлган водород ионлари сув молекулалари билан гидратланади ва худди метал кристалл Панжарасидан ўтгандагига ўхшаш эритмага ўтади. Шунингдек, водород ионлари эритмадан платина юзасига ҳам ўтиши ва қўш электр қават ҳосил қилиши мумкин. Водород электродининг потенциали ҳароратга, эритмадаги водород ионларининг концентрациясига ва электрод юзасидаги водород босимига боғлиқ бўлади. Агар электродда $2\text{X}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{X}_2$ реакция содир бўлса, у ҳолда электрод потенциали қуйидаги тенглама орқали

ифодаланади:

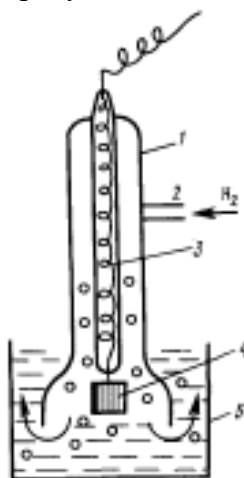
$$\varphi_{2\text{H}^+, \text{H}_2} = \varphi_{2\text{H}^+, \text{H}_2}^0 - \frac{0,0591}{2} \lg \frac{P_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2}$$

Бунда P_{H_2} – водороднинг электрод юзасидаги парциал босими. У тахминан 1 га тенг. $\varphi_{2\text{H}^+, \text{H}_2}^0 = 0$ бўлгани учун потенциал қуйидагига тенг бўлади $\varphi_{2\text{H}^+, \text{H}_2} = 0,0591 \lg a_{\text{H}^+}$

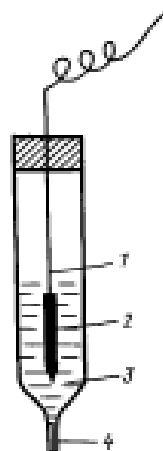
Водород электроди потенциалларнинг айнан қийматини беради. Унинг камчилиги шундаки, у тажриба шароитига жуда сезгир: юқори тозаликдаги водород, платина юзасининг актив ҳолати, эритмада оксидловчи ва қайтарувчиларнинг бўлмаслиги талаб этилади.

Иккинчи турдаги электродлар. Каломел ва хлоркумушли электродлар

Иккинчи турдаги электродлар металл, шу металлнинг қийин эрувчан тузи ва шу туз аниони сақлаган яхши эрийдиган иккинчи бирикмадан ташкил торган бўлади. Бундай электродларни шартли равишда куйидагича белгилашади: $M | MA | A^{3-}$. Иккинчи турдаги электродлар жумласига каломел ва хлоркумушли электродларни киритиш мумкин.



- расм. Водород электрода



- расм. Хлоркумушли электрод

Тузилишининг оддийлиги ва потенциалларнинг қийматини а'ло даражада айнан ифодалаши туеайли бу электродлардан турли гальваник элементларда такқослаш электроди сифатида фойдаланилади.

Хлоркумушли электрод. Хлоркумушли электрод $Ag | AgCl | KCl$ куйидагича тузилишга эга: кумуш хлорид қатлами билан қорланган кумуш сим KCl нинг тўйинган эритмасига ботирилган. Идиш текшириладиган эритма билан контактда бўлиши учун микротирқишга эга. Асосий кимёвий реакция $Ag^+ + e^- \leftrightarrow Ag$ билан бирга $AgCl$ тузининг эриш ёки чўкиш реакцияси йўлдош бўлади $AgCl \leftrightarrow Ag^+ + Cl^-$.

Умумий жараён $AgCl + e^- \leftrightarrow Ag^0 + Cl^-$ анионга нисбатан қайтар бўлган электроднинг потенциалини ҳисоблаш тенгламасининг кўринишини белгилайди

$$\varphi_{AgCl, Ag}^0, Cl^- = \varphi_{AgCl, Ag}^0, Cl^- - 0,0591 \lg a_{Cl^-}$$

26-мавзу. Электр юритувчи куч

Режа

1. Электр юритувчи кучни аниқлаш усуллари.
2. Электр юритувчи кучдан физик-кимёвий таҳлилда ифодаланиш.
3. Металлар коррозияси.

Таянч сўз ва иборалар Электр юритувчи кучни аниқлаш усуллари. Электр юритувчи кучдан физик-кимёвий таҳлилда ифодаланиш. Металлар коррозияси.

1.1. Маъруза машғулотининг уқитиш технологияси

Вақти - 2 соат	Талабалар сони: 61 нафар
Ўқув машғулотининг шакли:	Визуал маъруза, икки томонлама таҳлил.
Маъруза машғулотининг режаси:	Электр юритувчи кучни аниқлаш усуллари. Электр юритувчи кучдан физик-кимёвий таҳлилда ифодаланиш. Металлар коррозияси.
Ўқув машғулотининг мақсади	Электр юритувчи кучни аниқлаш усуллари. Электр юритувчи кучдан физик-кимёвий таҳлилда ифодаланиш. Металлар

коррозияси ҳақида маълумот бериш	
Педагогик вазифалар: Электр юритувчи кучни аниқлаш усуллари. Электр юритувчи кучдан физик-кимёвий таҳлилда ифодаланиш. Металлар коррозияси ҳақида тушунча бериш.	Ўқув фаолиятининг натижалари: Талаба: Электр юритувчи кучни аниқлаш усуллари. Электр юритувчи кучдан физик-кимёвий таҳлилда ифодаланиш. Металлар коррозияси. маълумотлар оладилар.
Ўқитиш услуби ва техникаси:	Маъруза, ҳикоя, ахборот
Ўқитиш шакли:	Гуруҳий, коллектив
Ўқитиш воситалари:	Маъруза матни, проектор, ЎТВ/КТ график органазаер
Ўқитиш шарт-шароити:	Жиҳозланган аудитория

1.

2. Маъруза машғулотининг технологик харитаси

Босқичлар вақти	Фаолият мазмуни	
	Ўқитувчи	талаба
1-босқич. Кириш (10 мин.)	1.1. Маъруза мавзуси ва режаси эълон қилинади.	1.1. Эшитадилар, ёзадилар, жавоб берадилар.
2-босқич. Асосий (60 мин.)	Электр юритувчи кучни аниқлаш усуллари. Электр юритувчи кучдан физик-кимёвий таҳлилда ифодаланиш. Металлар коррозияси тўғрисида маълумот берилади.	2.1. Муаммоли саволларга эътибор берадилар. 2.2. Эшитадилар, ёзадилар.
3-босқич. Яқуний (10 мин.)	3.1. Мавзуга хулоса чиқаради. Асосий масала устида тўхталади. Фаол талабаларни баҳолайди. 3.2. Мустақил иш учун топшириқлар беради: муаммоли саволларга тайёргарлик кўриш.	3.1. Эшитадилар, саволларини беради ёзиб оладилар. 3.2. Топшириқларни ёзиб оладилар.

Электрод деб ионли ўтказгич (электролит) контактда бўладиган электрон ўтказувчи (метал ёки ярим ўтказгич) фазага айтилади.

Электродларда содир бўладиган оксидланиш – қайтақилиш реакциялари электрод жараёнларини ташкил этади. Бу жараёнларда электр зарядлари бир фазадан иккинчисига ўтади. Бунинг натижасида бир фаза юзасида манфий зарядлар, бошқа фаза юзасида - мусбат зарядлар йиғилади ва оқибатда фазалар чегарасида қўш электр қават ҳосил бўлади. Бу қўш электр қаватга муайян потенциалларнинг кескин ўзгариши мовофик келади.

Электрон ўтказувчи фаза (метал, графит) эритма ёки электролит суюқланмаси биргаликда ярим элементни ташкил этади. Иккита ярим элементдан галваник элемент (электрокимёвий занжир) тузилади. Кўриниб турибтики, электрокимёвий занжирда қаттиқ фазалар (чар ва ўнг электродлар) ва суюқ фазалар (электродлар ботирилган эритмалар ёки суюқланмалар) мавжуд. Икки нукта орасидаги потенциаллар фарқи элементар электр заррачасини бир нуктадан иккинчи нуктага олиб ўтиш учун бажариладиган ишга тенг. Агар ҳар иккала нукта бир фазада жойлашган бўлса, у ҳолда зарядни олиб ўтиш электр ишига тенг бўлиб, бу нукталар орасидаги потенциаллар фарқини ўлчаш ёки ҳисоблаш мумкин. Агар нукталар ҳар хил фазаларда жойлашган бўлса, элементар заррачани олиб ўтиш нафақат электр ишига, балки кимёвий ишга ҳам боғлиқ бўлади. Чунки, заррачанинг ҳар хил фазалардаги кимёвий потенциали бир хил эмас. Шунинг учун зарядланган заррачанинг айна фазадаги энергетик ҳолати унинг кимёвий потенциали ва электр энергияси суммаси билан характерланади:

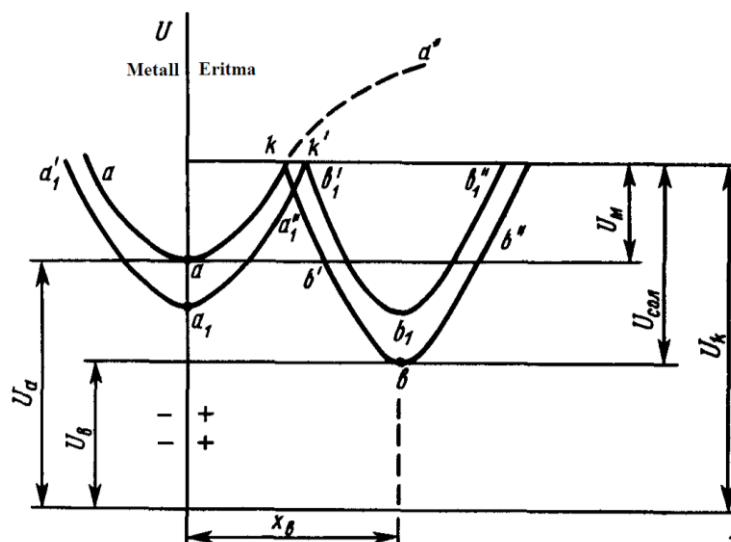
$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi$ унда μ_i – электрохимический потенциал; φ – фаза ичида нуқталар орасидаги потенциаллар фарқи.

Зарядланган заррачанинг II ва III фазалардаги мувозанатининг шarti электрохимический потенциаллар тенглиги билан белгиланади:

$\tilde{\mu}_i^1 = \tilde{\mu}_i^{11}$ зарядланган заррачанинг II фазадан III фазага олиб ўтиш иши эса бу фазалардаги электрохимический потенциаллар фарқига тенг.

$\tilde{\mu}_i^1 - \tilde{\mu}_i^{11} = \mu_i^1 - \mu_i^{11} + z_i F \varphi^1 - z_i F \varphi^{11}$ Мувозанат пайтида бу иш нолга тенг.

Реал жараёнда элементар зарядни бир фазадан иккинчисига олиб ўтишга бир вақтнинг ўзида химический ва электрохимический иш бажарилади. Шунинг учун электрохимический потенциал билан боғлиқ умумий энергетик эффект аниқланади. Шу сабабли электр потенциалларнинг абсолют фарқларини аниқлашнинг имкони йўқ. Фақатгина электрохимический занжирнинг электр юритувчи кучини (ЕЮК) экспериментал усулда ўлчаш мумкин. ЕЮК – бу айни бир фазада жойлашган икки нуқта орасидаги потенциаллар фарқи ҳисобланади. Бу нуқталар айни бир металлда ёки метал юзаси яқинидаги вакуумда жойлашган бўлиши мумкин. Одатда бу нуқталар электрохимический занжирнинг икки учида бўлган металлда жойлашган бўлади. Агар занжирнинг икки учида бир хил металл бўлса, бундай занжирга тўғри узиб қўйилган занжир дейилади (...расм).



Электрохимический занжирда потенциалларнинг кескин ўзгариши ток босиб ўтадиган ёлғиздаги исталган фазада ҳосил бўлиши мумкин.

.....расмда тасвирланган занжир мисолида потенциалларнинг кескин ўзгариши табиатини қараб чиқайлик. Вольтметр (В) дан чиқувчи ҳар иккала сим бир хил металл (M_3) дан ясалган бўлсин. Юқори қаршиликка эга вольтметр L_1 ва L_2 эритмаларга ботирилган M_1 ва M_2 металл электродлар орасидаги потенциаллар фарқини ўлчайди. Вольтметр қаршилиги чексиз катта бўлганлиги учун у орқали чексиз кичик миқдор ток ўтади. Шунинг учун 1 ва 2 клеммалар орасида вакуум деб ҳисоблаш мумкин. Кирхгофф қонунига мувофиқ туташтирилган занжирдаги барча потенциаллар олғзариши йиғиндиси нолга тенг:

$$\varphi_{V-M_3} + \varphi_{M_3-M_1} + \varphi_{M_1-L_1} + \varphi_{L_1-L_2} + \varphi_{L_2-M_2} + \varphi_{M_2-M_3} + \varphi_{M_3-V} + E = 0 \quad (10.1)$$

бунда E – вольтметрда ўлчанган потенциаллар фарқи (электр юритувчи куч), қолган қўшилувчилар фазалар чегарасидаги потенциаллар ўзгариши. Вакуум – метал M_3 ва метал M_3 – вакуум (φ_{V-M_3} ва φ_{M_3-V}) фазалар чегарасидаги потенциалларнинг кескин ўзгаришига сатҳдаги потенциал дейилади. Улар қиймат жиҳатдан тенг, ишоралари эса қарама – қарши. Шунинг учун бир – бирини компенсациялайди. $\varphi_{M_2-M_3}$ ва $\varphi_{M_3-M_1}$ потенциаллар ўзгаришининг йиғиндиси $\varphi_{M_2-M_1}$ га тенг. Унга контакт потенциали дейилади. Металл 1 – эритма 1 ва эритма 2 – метал 2 ($\varphi_{M_1-L_1}$ ва $\varphi_{L_2-M_2}$) чегарасидаги потенциаллар ўзгаришига электрд

потенциаллар φ_+ ва φ_- ёки галвани потенциаллар дейилади. Улар ишораси жиҳатдан қарама – қатши бўлади. Икки эритма чегарасидаги потенциаллар ўзгариши ($\varphi_{Л1} - \varphi_{Л2}$) га диффузион потенциал дейилади. Контакт ва диффузион потенциаллар табиатига кўра манфий ёки мусбат бўлиши мумкин. Юқоридагиларни инобатга олиб (10.1) – тенгламани куйидагича ёзиш мумкин:

$$E = \varphi_+ + \varphi_- \pm \varphi_{\text{kontakt}} \pm \varphi_{\text{diffuzion}} \quad (10.2)$$

Электрохимий занжирнинг электр юритувчи кучи барча фазалар чегарасида вужудга келадиган потенциалларнинг алгебраик йиғиндисига тенг.

27-мавзу. Электр юритувчи ва мувозанат константаси

Режа

1. Мувозанатдаги электрохимий занжирлар ва уларнинг электр юритувчи кучи.
2. Нернст ва Гиббс-Гельмгольц тенгламалари.
3. Электрод потенциаллари. Оксидланиш-қайтақилиш реакцияларини химий ва электрохимий амалга ошириш усуллари

Таянч сўз ва иборалар Мувозанатдаги электрохимий занжирлар ва уларнинг электр юритувчи кучи. Нернст ва Гиббс-Гельмгольц тенгламалари. Электрод потенциаллари. Оксидланиш-қайтақилиш реакцияларини химий ва электрохимий амалга ошириш усуллари

1.1. Маъруза машғулотининг уқитиш технологияси

Вақти - 2 соат	Талабалар сони: 61 нафар
Ўқув машғулотининг шакли:	Визуал маъруза, икки томонлама таҳлил.
Маъруза машғулотининг режаси:	Мувозанатдаги электрохимий занжирлар ва уларнинг электр юритувчи кучи. Нернст ва Гиббс-Гельмгольц тенгламалари. Электрод потенциаллари. Оксидланиш-қайтақилиш реакцияларини химий ва электрохимий амалга ошириш усуллари.
Ўқув машғулотининг мақсади	Мувозанатдаги электрохимий занжирлар ва уларнинг электр юритувчи кучи. Нернст ва Гиббс-Гельмгольц тенгламалари. Электрод потенциаллари. Оксидланиш-қайтақилиш реакцияларини химий ва электрохимий амалга ошириш усуллари тўғрисида билим бериш.
Педагогик вазифалар: Мувозанатдаги электрохимий занжирлар ва уларнинг электр юритувчи кучи. Нернст ва Гиббс-Гельмгольц тенгламалари. Электрод потенциаллари. Оксидланиш-қайтақилиш реакцияларини химий ва электрохимий амалга ошириш усуллари ҳақида тушунча бериш.	Ўқув фаолиятининг натижалари: Талаба: Мувозанатдаги электрохимий занжирлар ва уларнинг электр юритувчи кучи. Нернст ва Гиббс-Гельмгольц тенгламалари. Электрод потенциаллари. Оксидланиш-қайтақилиш реакцияларини химий ва электрохимий амалга ошириш усуллари маълумотлар оладилар.
Ўқитиш услуби ва техникаси:	Маъруза, ҳикоя, ахборот
Ўқитиш шакли:	Гуруҳий, коллектив
Ўқитиш воситалари:	Маъруза матни, проектор, ЎТВ/КТ график органазаер
Ўқитиш шарт-шароити:	Жиҳозланган аудитория

1.

2. Маъруза машғулотининг технологик харитаси

Босқичлар вақти	Фаолият мазмуни	
	Ўқитувчи	талаба
1-босқич. Кириш (10 мин.)	1.1. Маъруза мавзуси ва режаси эълон қилинади.	1.1. Эшитадилар, ёзадилар, жавоб берадилар.
2-босқич. Асосий (60 мин.)	Мувозонатдаги электрохимёвий занжирлар ва уларнинг электр юритувчи кучи. Нернст ва Гиббс-Гельмгольц тенгламалари. Электрод потенциаллари. Оксидланиш-райтақилиш реакцияларини химёвий ва электрохимёвий амалга ошириш усуллари тўғрисида маълумот берилади.	2.1. Муаммоли саволларга эътибор берадилар. 2.2. Эшитадилар, ёзадилар.
3-босқич. Яқуний (10 мин.)	3.1. Мавзуга хулоса чиқаради. Асосий масала устида тўхталади. Фаол талабаларни баҳолайди. 3.2. Мустақил иш учун топшириқлар беради: муаммоли саволларга тайёргарлик кўриш.	3.1. Эшитадилар, саволларини беради ёзиб оладилар. 3.2. Топшириқларни ёзиб оладилар.

Металл – эритма чегарасида потенциалларнинг кескин ўзгариши пайдо бўлиши тўғрисидаги назариялар.

Осмотик назария. Бу назария 1890 йилда В.Нернст томонидан таклиф етилган. У куйидаги уч қоидага асосланади:

1. Электрод потенциал метал - эритма чегарасидаги потенциалларнинг кескин ўзгариши билан белгиланади.

2. Электрод потенциал метал ва эритма ўртасида ионлар алмашилиши натижасидагина пайдо бўлади.

3. Эриган модданинг осмотик босими π ва метал эришининг электрохимёвий еластиклиги (P) ионлар алмашинувининг ҳаракатлантирувчи кучи бўлиб ҳисобланади.

Нернст назариясига кўра метал ўзининг ионлари сақлаган эритмага ботирилганда метал ва эритма орасида дарҳол ион алмашинуви бошланади. Металл табиати ва эритма таркибига боғлиқ равишда куйидаги уч хил ҳолат бўлиши мумкин:

1) $\pi > P - 2) \pi < P - \text{va} - 3) \pi = P$ Дастлабки икки ҳолатда ионларнинг эритмадан металлга

$\pi > P$ ёки металлдан эритмага $\pi < P$ ўтиши устунлик қилади. Ионлар зарядланганлиги туфайли уларнинг қайси томонга ўтиши устунлик қилса ўша фазада мусбат заряд пайдо бўлади. Шу вақтда иккинчи фаза манфий зарядланади. Зарядларнинг нотекис тақсимланиши туфайли пайдо бўладиган потенциаллар фарқи секин борадиган жараёни тазлаштириб, тез борадиган жараёни тормозлайди. Қисқа вақт ичида ионлар алмашинуви тезлиги тенглашади. Ундан сўнг потенциал ўзгармайди. Унинг ўзгармас қиймати метал ва эритма орасидаги мувозонатга мувофиқ келади ҳамда Гиббс энергияси ўзгаришининг ўлчови бўлади.

Бундай шароитларда осмотик иш $A = RT \ln(P/\pi)$ электр иши $zF\phi$ билан тенглашади, яъни

$$RT \ln(P/\pi) + zF\phi = 0 \text{ бундан } \phi = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{P}{\pi}$$

Нернст назариясида галвани – потенциал электрод потенциали билан бир хил бўлгани учун

$$\varphi_{\pm} = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{P}{\pi}$$

Тенгламадан кўринадики, $\pi > P$ бўлганда метал мусбат зарядланади, эритма манфий зарядланади ва электрод потенциалнинг қиймати мусбат бўлади. $\pi < P$ бўлганда электрод потенциал манфий. $\pi = P$ да потенциалнинг ўзгариши нолга тенг. Нернст электролит эритмалари учун идеал газ қонунларини қўллаш мумкин деб ҳисоблайди. Шунинг учун эритманинг осмотик босимини тегишли ионлар концентрацияси билан $\pi = P\pi$ ифодалаш мумкин:

$$\varphi_{\pm} = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{P}{RT} + \frac{RT}{zF} \ln c_{M^{2+}}$$

Агар концентрация $c_{M^{2+}} = 1$ мол/л бўлса, унда

$$-\frac{RT}{zF} \ln \frac{P}{RT} = \varphi_{\pm}^0$$

бунда $\varphi_{\pm}^0$ - нормал потенциал. Шунинг сабабли электрод потенциали учун қуйидаги ифодани ёзиш мумкин:

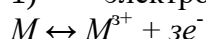
$$\varphi_{\pm} = \varphi_{\pm}^0 + \frac{RT}{zF} \ln c_{M^{2+}} \quad (10.3)$$

Нернстнинг бу тенгламаси электрод потенциалнинг термодинамик потенциалидан фарқ қилмайди. Агар концентрация ўрнига активлик қўйилса Нернстнинг нормал потенциали стандарт потенциал билан бир хил бўлиб қолади.

Нернст назарияси стандарт электрод потенциали эритма табиатига боғлиқ эмас деган хато хулосага олиб келади. Чунки P катталиқ эритма хоссасининг функцияси эмас. Шунингдек, назариянинг биринчи қонунини ҳам тўғри деб бўлмайди. Бунинг сабаби шундаки, металл – эритма чегарасидаги потенциалларнинг кескин ўзгариши электрод потенциалнинг бир қисмини ташкил этади. Нернст назариясининг камчиликларидан яна бири шундан иборатки, назариядаги метал эришининг электролитик қайишқоқлиги тушунчаси муайян физикавий маънога эга эмас. Буларнинг барчаси назарияни қайта кўришни тақозо этади.

Солвататсион назария. Электрод потенциалнинг солвататсион назарияси Л.В.Рисаржевский илгари сурган. Унга кўра электрод потенциалнинг пайдо бўлишида қуйидаги босқичла муҳим ўринни эгаллайди:

1) электрог металнинг ионлашуви



2) кристалл ранжарадаги метал ионларининг M^{2+} эритувчи билан ўзаро таъсири, $M^{2+} + nL \leftrightarrow M^{2+}nL$

Биринчи жараён металл ҳолати тўғрисидаги ҳозирги замон тушунчаларга мос келади. Унга биноан металлнинг кристалл ранжараси тугунларида умумлашган электронлар билан мувозонатда турган унинг ионлари жойлашган бўлади. Иккинчи жараён электролитик эрувчанлик қайишқоқлиги натижаси эмас, балки, метал ионларининг эритувчи молекулалари билан ўзаро таъсирлашуви натижасидир. Солватланган ионларнинг хоссалари эритувчи табиатига бўлиқ.

Солвататсион назария Н.А.Изгаришев ишларида ривожлантирилди. Унинг қарашларига кўра электрод потенциалнинг катталиги ионларнинг металлдаги боғланиш мустаҳкамлиги ва ионнинг солватланиш энергиясига боғлиқ. Бу қоидалар У.Герни (1932) томонидан ривожлантирилди.

В.Нернст, Н.А.Изгаришев ва У.Гернилар тадқиқотларини умумлаштириб, солвататсион назарияни қуйидагича тасаввур қилиш мумкин. Электрод металнинг ионлашиши $M \leftrightarrow M^{2+} + 2e^{-}$, ҳосил бўлган ионларнинг солватланиши $M^{2+} + nL \leftrightarrow M^{2+}nL$ ҳисобига метал – эритма чегарасида потенциалларнинг кескин ўзгариши пайдо бўлади.

Бир бири билан контактда бўлган I ва II фазалардаги заррачалар (и) нинг электрохимик потенциаллари μ_n тенглашуви зарядланган заррачали системаларда

мувозонат қарор торишининг шартин ҳисобланади. $\mu_{\text{и}} = \mu_{\text{и}}^{\text{III}} + z_{\text{и}} \Phi$ ва мувозонат пайтида $\mu_{\text{и}}^{\text{III}} = \mu_{\text{и}}^{\text{II}} + z_{\text{и}} \Phi$ бўлади. Бундан $\Delta \Phi = \Phi^{\text{III}} - \Phi^{\text{II}}$ ҳамда

$$\Delta \Phi = \frac{\mu_{\text{и}}^{\text{III}} - \mu_{\text{и}}^{\text{II}}}{z_{\text{и}} F} \quad \text{келиб чиқади.}$$

Ионнинг металлдаги кимёвий потенциалини ($\mu_{\text{и}}^{\text{III}}$) доимий деб ҳисоблаш мумкин, унинг эритмадаги потенциали эса қуйидаги тенглама биланифодаланади: $\mu_{\text{и}}^{\text{II}} = \mu_{\text{и}}^0 + RT \ln a_{\text{и}}$. У ҳолда

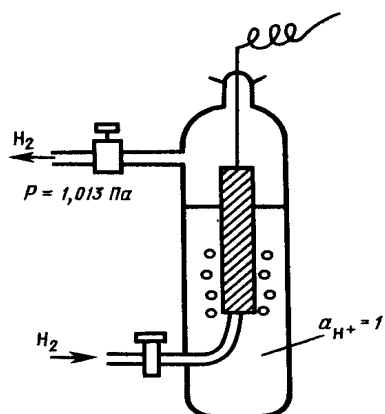
$$\Delta \Phi = \frac{\mu_{\text{и}}^0 - \mu_{\text{и}}^{\text{II}}}{z_{\text{и}} F} + \frac{RT}{z_{\text{и}} F} \ln a_{\text{и}} = \Delta \Phi^0 + \frac{RT}{z_{\text{и}} F} \ln a_{\text{и}}$$

Бунда $\Delta \Phi^0$ – электроднинг стандарт потенциали бўлиб, $a_{\text{и}} = 1$ бўлганда $\Delta \Phi = \Phi$ бўлади ва юқоридаги ифода қуйидаги кўринишга келади

$$\Phi = \Phi^0 + \frac{RT}{z_{\text{и}} F} \ln a_{\text{и}}$$

У Нернст тенгламасидан фарқ қилмайди.

Стандарт потенциал Φ^0 электрод табиатига боғлиқ бўлиб, унинг электрокимёвий активлигини характерлайди. Айти эритувчида ва берилган ҳароратда стандарт потенциалнинг катталиги доимий бўлади. Φ^0 нинг абсолют қийматини аниқлаш мумкин эмас, чунки, вольтметр ёрдамида икки электрод потенциалларининг фарқи ўлчанади. Шунинг учун Φ^0 ни ўлчаш учун потенциали шартли равишда нол деб қабул қилинган стандарт водород электроди (СВЕ) ва стандарт текшириладиган электроддан иборат элемент тузилади. Стандарт водород электроди (10.2) расмда келтирилган. У водород ионларининг активлиги бирга тенг бўлган кислота эритмасига ботирилган платинали рластинкасида ташкил торган.



Расм. Стандарт водород электрод

Платинали рластинка ўзгармас ҳароратда $1,013 \cdot 10^5$ Па босим билан юбориладиган водород газининг оқими остида бўлади. Стандарт потенциалнинг физикавий ма'носини (10.2) – тенгламадан фойдаланиб аниқлаш мумкин. Агар бу тенгламадаги $\Phi = \Phi^0_{2\text{H}^+}$, $x_2 = 0$ бўлганлиги учун элементнинг ЕЮК си электрод потенциалига тенг бўлади: $E = \Phi^0 + \Phi_{\text{конт}} \pm \Phi_{\text{дифф}}$

Бундан кўринадики, электроднинг стандарт потенциали таркибида контакт потенциали билан диффузион потенциали, яъниўлчаб бўлмайдиган катталиклар киради. Шунинг учун у абсолют қиймат бўла олмайди. Аммо у электродда содир бўладиган оксидланиш – қайтақилиш реакциясининг стандарт Гиббс энергиясини ($P = 1,013 \cdot 10^5$ Па ва $T = 298$ К) белгилаб беради. Шундай қилиб, стандарт потенциал дэганда ионлар активлиги бирга техг бўлгандаги электроднинг стандарт шароитдаги потенциали тушунилади. $\Phi_{\text{конт}}$ электроднинг стандарт потенциали таркибига кирганлиги учун $\Phi_{\text{дифф}}$ туз кўприк ёрдамида минимумга келтирилади. У ҳолда элементнинг ЕЮК қуйидаги кўринишга эга бўлади: $E = \Phi^0 +$

$P = 1,013 \cdot 10^5$ Па ва $T = 298$ К да стандарт водород электроди ва ўрганилаётган электроддан ташкил торган элементнинг ЕЮК си ўлчаниб, ўрганилаётган электроднинг водородли шкаласидаги потенциали Φ^0 олинади. Масалан,

$\text{Zn}^0 + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$ реакцияси борадиган $(-)\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}(a_{\text{Zn}^{2+}}=1)|\text{H}^+(a_{\text{H}^+}=1)|\text{H}_2(\text{Pt})(+)$, элементнинг ЕЮК си $\Phi^0_{\text{Zn}^{2+}}$, $\text{Zn}^0 = -0,762$ В га тенг. Агар электрод

стандарт водород электродига нисбатан манфий бўлса, унинг ишораси ҳам манфий бўлади ва аксинча.

Муайян тартибда жойлаштирилган стандарт потенциаллар кучланишлар (водород шкаласи) қаторини ташкил этади. Водород шкаласи бўйича баъзи стандарт электрод потенциаллари қийматлари __ жадвалда келтирилган.

Жадвал

Водород шкаласи бўйича баъзи стандарт электрод потенциаллари қийматлари		
Электрод	Электроддаги жараён	ϕ^0 .Б
Li^+, Li^0	$\text{Li}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Li}^0$	- 3,24
$\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}^0$	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Zn}^0$	- 0,762
$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^0$	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Fe}^0$	- 0,441
$\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}^0$	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Cd}^0$	- 0,403
$\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^0$	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Sn}^0$	- 0,140
$2\text{X}^+, \text{X}_2$	$2\text{X}^+ + 2e^- \leftrightarrow \text{X}_2$	- 0,000
$\text{AgCl}, \text{Ag}, \text{Cl}^-$	$\text{AgCl} + e^- \leftrightarrow \text{Ag}^0 + \text{Cl}^-$	0,199
$\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^0$	$\text{Cu}^{2+} + e^- \leftrightarrow \text{Cu}^0$	0,345
$\text{X}_3\text{AsO}_4, \text{X}_3\text{AsO}_3, \text{X}^+$	$\text{X}_3\text{AsO}_4 + 2\text{X}^+ + 2e^- \leftrightarrow \text{X}_3\text{AsO}_3 + 2\text{X}_2\text{O}$	0,560
Hg^+, Hg^0	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Hg}^0$	0,789
$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} (\text{Pt})$	$\text{Fe}^{3+} + e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,771
Ag^+, Ag^0	$\text{Ag}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Ag}^0$	0,799
$\text{Cl}_2, \text{Cl}^- (\text{Pt})$	$\text{Cl}_2 + 2e^- \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}$	$\text{Ce}^{4+} + e^- \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$	1,44
$\text{F}_2, \text{F}^- (\text{Pt})$	$\text{F}_2 + 2e^- \leftrightarrow 2\text{F}^-$	2,87

Агар турли металлдан ташкил торган ярим элементлардан галваник элемент тузилса, кучланишлар қаторида юқорида жойлашган металл ўзидан пастда турадиган металлга нисбатан манфий потенциалга эга бўлади. Мусбатроқ потенциалдан манфийроқ потенциал айрилса, потенциал ишорасидан қат'ий назар ЕЮК қиймати мусбат бўлади.

Стандарт электрод потенциалини билган ҳолда ионларнинг турли активликларидаги ярим элементларнинг потенциалини ҳисоблаш мумкин.

Мисол. 0,01М Cd^{2+} эритмасига ботирилган Cd электроднинг потенциалини ҳисобланг.

Йешиш. Электродда қуйидаги реакция содир бўлади: $\text{Cd}^0 - 2e^- \leftrightarrow \text{Cd}^{2+}$. Жадвалдан фойдаланиб

$\phi^0_{\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}^0} = - 0,403 \text{ В}$ эканлигини тоғамиз. Электрод потенциалини қуйидаги тенглама бўйича ҳисоблаймиз:

$$\phi_{\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}^0} = \phi^0_{\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}^0} + \frac{0,0591}{2} \lg a_{\text{Cd}^{2+}} = -0,403 + \frac{0,0591}{2} \lg 0,01 = -0,462 \text{ В}$$

28-мавзу. Кимёвий кинетика

Режа

1. Кимёвий кинетика-кимёвий реакцияларнинг тезлиги ва механизми ҳақидаги фан. Унинг асосий тушунчалари.
2. Кинетик чизиқлар ва уларни тузиш усуллари.
3. Гомо- ва гетероген реакцияларга массалар таъсири қонунини қўллаш.
4. Дифференциал ва интеграл кинетик тенгламалар.

Таянч сўз ва иборалар: Кимёвий кинетика-кимёвий реакцияларнинг тезлиги ва механизми ҳақидаги фан. Унинг асосий тушунчалари. Кинетик чизиқлар ва уларни тузиш

усуллари. Гомо- ва гетероген реакцияларга массалар таъсири қонунини қўллаш. Дифференциал ва интеграл кинетик тенгламалар.

1.1. Маъруза машғулотивининг уқитиш технологияси

Вақти - 2 соат	Талабалар сони: 61 нафар
Ўқув машғулотивининг шакли:	Визуал маъруза, икки томонлама таҳлил.
Маъруза машғулотивининг режаси:	Кимёвий кинетика-кимёвий реакцияларнинг тезлиги ва механизми ҳақидаги фан. Унинг асосий тушунчалари. Кинетик чизиқлар ва уларни тузиш усуллари. Гомо- ва гетероген реакцияларга массалар таъсири қонунини қўллаш. Дифференциал ва интеграл кинетик тенгламалар.
Ўқув машғулотивининг мақсади Кимёвий кинетика-кимёвий реакцияларнинг тезлиги ва механизми ҳақидаги фан. Унинг асосий тушунчалари. Кинетик чизиқлар ва уларни тузиш усуллари. Гомо- ва гетероген реакцияларга массалар таъсири қонунини қўллаш. Дифференциал ва интеграл кинетик тенгламалар	
Педагогик вазифалар: Кимёвий кинетика-кимёвий реакцияларнинг тезлиги ва механизми ҳақидаги фан. Унинг асосий тушунчалари. Кинетик чизиқлар ва уларни тузиш усуллари. Гомо- ва гетероген реакцияларга массалар таъсири қонунини қўллаш. Дифференциал ва интеграл кинетик тенгламалар ҳақида маълумот бериш.	Ўқув фаолиятининг натижалари: Талаба: Кимёвий кинетика-кимёвий реакцияларнинг тезлиги ва механизми ҳақидаги фан. Унинг асосий тушунчалари. Кинетик чизиқлар ва уларни тузиш усуллари. Гомо- ва гетероген реакцияларга массалар таъсири қонунини қўллаш. Дифференциал ва интеграл кинетик тенгламалар тўғрисида маълумотлар оладилар.
Ўқитиш услуби ва техникаси:	Маъруза, ҳикоя, ахборот
Ўқитиш шакли:	Гуруҳий, коллектив
Ўқитиш воситалари:	Маъруза матни, проектор, ЎТВ/КТ график органазаер
Ўқитиш шарт-шароити:	Жихозланган аудитория

1.

2. Маъруза машғулотивининг технологик харитаси

Босқичлар вақти	Фаолият мазмуни	
	Ўқитувчи	талаба
1-босқич. Кириш (10 мин.)	1.1. Маъруза мавзуси ва режаси эълон қилинади.	1.1. Эшитадилар, ёзадилар, жавоб берадилар.
2-босқич. Асосий (60 мин.)	Кимёвий кинетика-кимёвий реакцияларнинг тезлиги ва механизми ҳақидаги фан. Унинг асосий тушунчалари. Кинетик чизиқлар ва уларни тузиш усуллари. Гомо- ва гетероген реакцияларга массалар таъсири қонунини қўллаш. Дифференциал ва интеграл кинетик тенгламалар тўғрисида маълумот берилади.	2.1. Муаммоли саволларга эътибор берадилар. 2.2. Эшитадилар, ёзадилар.
3-босқич. Якуний (10 мин.)	3.1. Мавзуга хулоса чиқаради. Асосий масала устида тўхталади. Фаол талабаларни баҳолайди. 3.2. Мустақил иш учун топшириқлар	3.1. Эшитадилар, саволларини беради ёзиб оладилар. 3.2. Топшириқларни

	беради: муаммоли саволларга тайёргарлик кўриш.	ёзиб оладилар.
--	--	----------------

Кимёвий кинетика кимёвий реакция тезлигини, тезликни турли факторларга боғлиқлигини, реакцияни кечиш йўлини ўргатади. Яъни реакцияга киришувчи реагентлар ҳолати ва уларни концентрациясини, рўшимча моддалар таъсирини, реакция содир бўлаётган идиш ўлчами ва шаклини, ҳарорат ва турли нурлар таъсирини кимёвий реакция тезлигига таъсирини ергатади. Кимёвий кинетикани билиш кимёвий рурилмалар яшаш, саноат жараёнларини жадаллаштириш ва автоматлаштиришга зарур. Турли дориларни таъсир кучи ҳам кеп жихатдан организмда содир беладиган биологик жараёнлар тезлигига боғлиқ. Шунинг учун махсус фармакокинетика фани киритилган.

Асосий тўшунчалар: Аввал кимёвий жараёнларни термодинамик жихатдан ўрганиш усулларини керган эдик. Яъни кимёвий мувозанатни ҳисоблаш усуллари, кимёвий жараёнларни мумкин белган йўналишини кўрсатиш усулари ҳақида гап боради. Шуни таъкидлаш лозимки, моддаларни ва системаларни мавжудлиги фақат термодинамика қонуниятлари билан эмас, балки кинетик қонуниятлар билан ҳам бошқарилади.

Термодинамик жихатдан беқарор белган объектлар ҳам амалда кўп вақт мавжуд бўлиши ва қўлланиши мумкин. Организмдаги биологик жараёнларни тезлиги бошқариб борилганлиги туфайли ўсимлик ва ҳайвонлар танаси бир зумда CO_2 ва H_2O га айланмайди.

Кимёвий реакция тезлиги турлича бўлиши мумкин. Масалан, портлаш реакцияси секундни миллиондан бир улуши мобайнида содир бўлса, атмосферада темирни занглаши кўп йиллар давом этади.

Кимёвий реакциялар худди дарсликларда тенглама тарзида кўрсатилгандек, камдан-кам бир босқичда содир бўлади. Кимёвий реакция ёзилганда одатда дастлабки ва охири ҳолат кўрсатилади, ҳолос, яъни бу кимёвий реакциянинг математик балансини рамзий ифодасидир. Аслида реакциялар бир қанча оралиқ босқичлар оррали, яъни бир қатор элементар жараёнлар оррали кечади. Бу жараёнларни аниқлаш, оралир махсулотларни билиш мураккаблиги туфайли қийиндир. Масалан: $\text{CH}_4 + 3\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CHCl}_3 + 3\text{HCl}$ бу хлороформни ҳосил белиш реакциясини кинетик жихатдан ўрганиб, реакция механизмини аниқлаш, яъни $\text{Cl}-\text{Cl}$ ва $\text{C}-\text{H}$ боғи қандай узилади, ва H ҳамда Cl ни HCl бўлиб бирикишини, Cl ва углеродларни CHCl_3 бўлиб бирикишини айтиш мумкин.

Реакцияни кинетик жихатдан ерганишда биринчи галда унинг тезлиги ўрганилади. Бу формал кинетика дейилади. л-галда реакция тезлигига концентрация, температура, босим таъсири ерганилади.

Баъзи атамалар: кимёвий жараёнда иштирок этувчи моддалар дастлабки моддалар ёки реагентлар дейилади. Кимёвий ўзгариш натижасида ҳосил беладиган моддалар реакция махсулоти дейилади. Кимёвий ўзгаришнинг бир босқичида ҳосил бўлиб, бошқасида сарфланадиган модда оралиқ модда дейилади. Оралиқ модда иштирокида содир белувчи реакциялар оралиқ реакциялар дейилади. Битта фазада кетадиган реакциялар гомоген реакциялар дейилади. Фазалар чегарасида кетадиган реакциялар гетероген реакциялар дейилади. Масалан: эритмада содир беладиган исталган реакция гомоген, катализатор сатҳида содир бўладиган исталган реакция гетероген бўлади. Вақт бирлиги ичида кимёвий реакцияни кетишини кузатишнинг турли усуллари мавжуд. У ёки бу усулни танлаб олиш таъсирлашувчи моддалар табиатига ва системанинг физикавий хоссасига боғлиқ. Керакли вақтда реакцияни тўхтатиш имкони бўлса ва уни анализ қилиш лозим бўлса, реакцияни кескин совутиш билан тўхтатилади, ёки реакцияни тормозловчи модда қўшилади. Кислота, ишқор, галогенидлар концентрацияси ўзгариши билан кечадиган реакцияларни ўрганишда титрлаш қўлланилади.

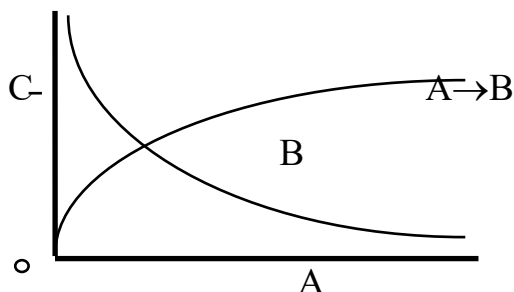
Системани ҳолатини ўзгартмай унинг таркибини аниқлашда инструментал анализ усуллари жуда қулай. Масалан: бензолни бромлашни УФ ва ИК-областдаги спектрофотометрия орқали бромни ёки бензолни камайишини кузатиб бориш мумкин.

Кам эрувчан газлар (O_2 , N_2 , CO_2) ажраладиган реакцияларда эса ажралаётган газлар босимини кузатиб кинетика ерганилади. Эритмаларда содир беладиған реакцияларда эритмаларни қуйидаги физикавий хоссалари ҳисобга олинади: рангни ўзгариши, қутбланиш текислигини ўзгариши, электр ўтказувчанликни ўзгариши, синиш коэффициентини ўзгариши, музлаш температурасини ўзгариши, ва х.к. Газ хроматографияси, масс-спектроскопияси ва изотоп белгилаш ҳам кенг қўлланилади.

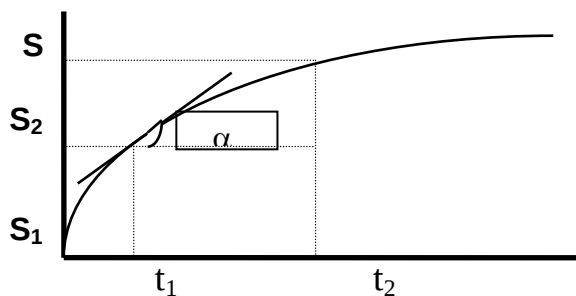
Кимёвий реакция тезлиги

Вақт ва ҳажм бирлигида концентрацияларни ўзгариши кимёвий реакция тезлигидир. Реакцияда реагентлар, маҳсулотлар, оралир маҳсулотлари қатнашиши мумкин. Шунинг учун кимёвий жараён тезлиги ҳақида умумий тарзда эмас, балки бирор-бир компонентга нисбатан тезлиги анирланилади. Бунинг учун жараён доимий ҳажмда бирор-бир компонентни вақт бирлигида ўзгаришини кузатилади.

Кимёвий кинетикада график усул кенг қўлланилади. Кимёвий эзгаришни вақт бирлигида концентрация ўзгаришини ифодаловчи эгри чизи кинетика эгриси дейилади. Бирор-бир компонентга нисбатан кинетика эгриси олиниб, у оррали компонентни йиғилиши ёки сарфланишини кинетик эгриси ёрдамида билиш мумкин:



Масалан: A реагентни миқдори маълум вақт ораллиқда камайиб боради. B-маҳсулот эгрисида эса, унинг концентрацияси маълум қийматгача ортиб бориши ифодаланган. Бу эгри чизикни батафсилроқ кўрсак:



t_1 ва t_2 вақт мобайнида маҳсулот B концентрацияси C_1 ва C_2 белади. У ҳолда ўртача тезлик $V_m = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta C}{\Delta t}$ белади. Агар вақт ораллиқи 5 мин, концентрация 0,15дан 0,25

кмоль/ m^3 га ўзгараётган белса $V_m = \frac{0,25 - 0,15}{5} = \frac{0,10}{5} = 0,02 \text{ кмоль/} m^3 \text{ мин}$

Тезлик қиймати доим мусбат белиши учун реагент концентрациясини камайишини ифодалаш учун тенгламанинг ўнг томони “-” ишора билан олинади:

$$V_m = -\frac{\Delta C}{\Delta t}$$

Умумий ҳолда $V_m = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$ деб олинади. тт- вақт оралиқида ўртача тезлик бир хил эмас. Хар бир вақт оралиқидаги ўртача тезлик (бир зумдаги тезлик $\frac{\Delta C}{\Delta t}$ ифода $\Delta t \rightarrow 0$ га интилаётган вақтдаги чегара, яъни $\frac{dC}{dt}$ билан ифодаланади:

$$V_i = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta C}{\Delta t} \right) = \pm \frac{dC}{dt}$$

Хар бир оралиқда $y = \phi(t)$ эгрисидаги тангенс бурчаги қийматига тенг беллади. $\frac{dC}{dt} = \tan \alpha$

6Б+дД=Р элементар реакцияни олсак, массалар таъсири қонуни бўйича: $V = K \cdot C_B^b \cdot C_D^d$ (1)

Массалар таъсири қонунининг кинетик шакли, термодинамик шаклидан фарқланади. Кинетикада мувозанат константаси ўрнига тезлик ишлатилади.

29-мавзу. Реакцияларнинг тартиби ва молекулярлиги

Режа

1. Реакция тартибини топишнинг Оствальд-Ноес, Вант-Гофф ва бошра усуллари.
2. Кимёвий реакцияларнинг тезлик доимийсини ҳисоблаш усуллари.
3. Реакция тезлигига таъсир этувчи омиллар, реагент концентрацияси, стерик омил, ҳарорат, эритувчининг табиати, ион кучи.

Таянч сўз ва иборалар: Реакция тартибини топишнинг Оствальд-Ноес, Вант-Гофф ва бошра усуллари. Кимёвий реакцияларнинг тезлик доимийсини ҳисоблаш усуллари. Реакция тезлигига таъсир этувчи омиллар, реагент концентрацияси, стерик омил, ҳарорат, эритувчининг табиати, ион кучи.

1.1. Маъруза машғулотининг уқитиш технологияси

Вақти - 2 соат	Талабалар сони: 61 нафар
Ўқув машғулотининг шакли:	Визуал маъруза, икки томонлама таҳлил.
Маъруза машғулотининг режаси:	Реакция тартибини топишнинг Оствальд-Ноес, Вант-Гофф ва бошра усуллари. Кимёвий реакцияларнинг тезлик доимийсини ҳисоблаш усуллари. Реакция тезлигига таъсир этувчи омиллар, реагент концентрацияси, стерик омил, ҳарорат, эритувчининг табиати, ион кучи.
Ўқув машғулотининг мақсади Реакция тартибини топишнинг Оствальд-Ноес, Вант-Гофф ва бошра усуллари. Кимёвий реакцияларнинг тезлик доимийсини ҳисоблаш усуллари. Реакция тезлигига таъсир этувчи омиллар, реагент концентрацияси, стерик омил, ҳарорат, эритувчининг табиати, ион кучи.	
Педагогик вазифалар: Реакция тартибини топишнинг Оствальд-Ноес, Вант-Гофф ва бошра усуллари. Кимёвий реакцияларнинг тезлик доимийсини ҳисоблаш усуллари. Реакция тезлигига таъсир этувчи омиллар, реагент	Ўқув фаолиятининг натижалари: Талаба: Реакция тартибини топишнинг Оствальд-Ноес, Вант-Гофф ва бошра усуллари. Кимёвий реакцияларнинг тезлик доимийсини ҳисоблаш усуллари. Реакция тезлигига таъсир этувчи омиллар, реагент концентрацияси, стерик омил, ҳарорат,

концентрацияси, стерик омил, ҳарорат, эритувчининг табиати, ион кучи ҳақида маълумот бериш.	эритувчининг табиати, ион кучи маълумотлар оладилар.
Ўқитиш услуби ва техникаси:	Маъруза, ҳикоя, ахборот
Ўқитиш шакли:	Гуруҳий, коллектив
Ўқитиш воситалари:	Маъруза матни, проектор, ЎТВ/КТ график органазаер
Ўқитиш шарт-шароити:	Жиҳозланган аудитория

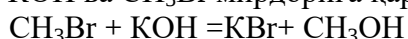
1.

2. Маъруза машғулотининг технологик харитаси

Босқичлар вақти	Фаолият мазмуни	
	Ўқитувчи	талаба
1-босқич. Кириш (10 мин.)	1.1. Маъруза мавзуси ва режаси эълон қилинади.	1.1. Эшитадилар, ёзадилар, жавоб берадилар.
2-босқич. Асосий (60 мин.)	Реакция тартибини топишнинг Оствальд-Ноес, Вант-Гофф ва бошра усуллари. Кимёвий реакцияларнинг тезлик доимийсини ҳисоблаш усуллари. Реакция тезлигига таъсир этувчи омиллар, реагент концентрацияси, стерик омил, ҳарорат, эритувчининг табиати, ион кучи тўғрисида маълумот берилади.	2.1. Муаммоли саволларга эътибор берадилар. 2.2. Эшитадилар, ёзадилар.
3-босқич. Яқуний (10 мин.)	3.1. Мавзуга хулоса чиқаради. Асосий масала устида тўхталади. Фаол талабаларни баҳолайди. 3.2. Мустақил иш учун топшириқлар беради: муаммоли саволларга тайёргарлик кўриш.	3.1. Эшитадилар, саволларини беради ёзиб оладилар. 3.2. Топшириқларни ёзиб оладилар.

Кимёвий реакция тезлиги бир ратор факторларга боғлиқ. Берилган ташри шароитда (температура, босим, реакция муҳити) тезлик концентрация функцияси белади. Реакция тезлиги ва реагентлар ёки маҳсулот концентрациялари ертасидаги муносабатни билиш учун берилган тенгламада уларнинг миқдори тажрибада ўлчанади.

Масалан: KBr ни KOH ва CH_3Br микдорига қараб тезлигини аниқлаш учун:



Тажрибада ушбу реакция тезлигини ҳар бир реагент концентрациясини функцияси деб қараб ўлчанади. Бунинг учун дастлабки CH_3Br концентрация ўлчанади. KOH концентрацияси доимий қолдирилади. Яъни KOH жуда ортиқча миқдорда олиниши (бошқасига нисбатан) натижасида KOH миқдори реакция мобайнида жуда кам ўзгаради.

Бу туркум тажрибаларда KBr ни ҳосил бўлиш тезлиги CH_3Br концентрацияси функцияси деб аниқланилади $v = f(c_{\text{Br}})$. Сўнгра CH_3Br кўп миқдорда олиниб, KBr тезлигига KOH концентрациясини таъсири ўрганилади: $V = f[\text{KOH}]$. Яъни $\text{KOH} + \text{CH}_3\text{Br} = \text{KBr} + \text{CH}_3\text{OH}$ реакциясида KOH концентрацияси 2 марта оширилса, тезлик 2 марта, 3 марта оширилса, тезлик ҳам 3 марта ортиши кузатилади ва х.к. Бинобарин, тезлик концентрацияга пропорционалдир:

$$V_1 = \frac{d[\text{KBr}]}{dt} = K_1[\text{KOH}]$$

Агар тенгламада KOH концентрацияси л даражада берилган бўлса, реакция KOH га нисбатан л тартибли ҳисобланади.

Худди шу каби юроридаги реакция тезлиги CH_3Br концентрациясига нисбатан пропорционал эканлиги кузатилади:

$$v_2 = \frac{d[\text{KBr}]}{dt} = K_2 [\text{CH}_3\text{Br}]$$

Реакциянинг умумий тезлиги $V = K[\text{KOH}][\text{CH}_3\text{Br}]$ яъни $[\text{KOH}]$ ва $[\text{CH}_3\text{Br}]$ пропорционалдир. Демак, кетган реакциямиз KOH ва CH_3Br га нисбатан I тартибли, умуман олганда II тартиблидир.

Реакциянинг умумий тартиби турли реагентларга нисбатан олинган реакция порциялар тартибларининг йиғиндисига тенг.

Ёки: Кимёвий реакция тартиби кинетик реакция тенгламасидаги реагентлар концентрациялари даражалар кўрсаткичларини йиғиндисига тенг.

Агар $V = K \cdot C_B^b \cdot C_D^d$ белса ($b+d$) реакция тартибидир. В модда бўйича реакция тартиби b га тенг. ДД модда бўйича реакция тартиби d га тенг. Масалан: газ фазасида $\text{H}_2 + \text{J}_2 = 2\text{HJ}$ $V_1 = K_1[\text{H}_2][\text{J}_2]$

умумий тартиб 2 га тенг; водород бўйича - I, J_2 бўйича ҳам I тартиблидир. Қайтар реакцияда: $2\text{HJ} = \text{J}_2 + \text{H}_2$ да умумий тартиб II га тенг.

$$V_2 = K_2 [\text{HJ}]^2$$

$\text{Cl}_2 + 2\text{NO} \rightarrow 2\text{NOCl}$ учта молекула иштирок этувчи реакцияни кўрсак: унинг тезлиги $[\text{Cl}_2]$ ва $[\text{NO}]^2$ га пропорционал:

$$V_1 = \frac{d[\text{NOCl}]}{dt} = K_1 [\text{Cl}_2]; \quad V_2 = \frac{d[\text{NOCl}]}{dt} = K_2 [\text{NO}]^2$$

$$V = K [\text{Cl}_2][\text{NO}]^2$$

Реакция хлор бўйича I, NO бўйича II, умуман олганда III тартиблидир. III тартибли реакция кам учрайди.

“К”-кимёвий реакция тезлик константаси бўлиб, у реакцияда киришувчи моддалар концентрацияси 1 га тенг белганда жараён рандай тезлик билан кетишини ифодалайди. “К” реакцияни муҳим хоссаси ҳисобланади. Тезлик катта белса, “К” ҳам катта белади. Турли реакциялар учун бу қиймат (яъни “К”) кенг миқдорда ўзгариши мумкин. Масалан: оддий органик реакциялар учун “К” $\approx 10^3 \text{ м}^3 \text{ кмоль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ белса, нейтралланиш реакцияси (энг тез содир бевари реакция) учун “К” $\approx 10^{11} \text{ м}^3 \text{ кмоль}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Секин содир бевари реакциялар учун “К” жуда кичик белади.

Кўринишдан реакциянинг кинетик тартибини реакциянинг стехиометрик коэффициентларидан аниқлаш мумкин. Аслида ундай эмас. Масалан: $2\text{HJ} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{J}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ реакциясини олсак, HJ бўйича тажриба натижаси I тартибли эканини кўрсатди. Ваҳоланки 2HJ қатнашяпти; H_2O_2 бўйича ҳам I тартибли; бинобарин реакциянинг умумий тартиби II даражалидир.

$$V = \frac{d[\text{J}_2]}{dt} = K [\text{HJ}]^2 [\text{H}_2\text{O}_2]$$

II мисол: $(\text{CH}_3)_3\text{C-Br} + \text{HOH} = (\text{CH}_3)_3\text{C-OH} + \text{HBr}$ да ҳам реакция тартиби реакция стехиометрик коэффициентиға мос тушмайди. Бу реакцияни тартиби HBr ни титрлаб осон аниқлаши мумкин.

$$V = \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = K [(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$$

Бу HBr ҳосил бўлиш реакциясининг тезлиги $[(\text{CH}_3)_3\text{C-Br}]$ га пропорционал. Тажрибани кўрсатишича $(\text{CH}_3)_3\text{C-Br}$ бўйича, биринчи тартибли, сув бўйича нулинчи тартиблидир. Умумий реакция тартиби I тартиблидир. Кўринишда 2 та молекула иштирок этаяпти.

Реакция тартиби I, II, касрли, ва нулинчи белиши мумкин. Муҳими шундаки реакция тартиби фақат тажриба натижасида топилади.

Биринчи ва иккинчи тартибли реакцияларнинг кинетик тенгламалари.

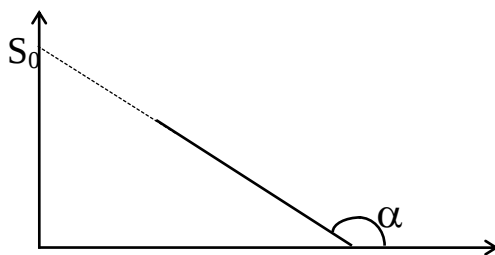
Нолинчи тартибли реакция. Нолинчи тартибли реакциянинг кинетик тенгламасини келтириб чиқариш учун dC/dT (1) $V=K$ (2) биринчи ва иккинчи тенгламаларни тенглаштириб $K = K_0$ ҳосил қиламиз.

$-dC/dT=K_0$ тенгламасини интеграллаб қуйидагини ҳосил қиламиз.

$C=K_0t+\text{сонст.}$ Интеграллаш доимийлигини аниқлаш учун $t=0$, $C=C_0$ деб реакциянинг ҳали бошланмаган ҳолатига тенг деб олсак, у ҳолда $\text{сонст.}=C_0$ белади деб қарашимиз мумкин.

$$C=C_0-K_0t \quad (3)$$

Концентрациянинг вақтга боғлиқлик графигида тўғри чизикдан иборат эканлигини кўришимиз мумкин. Бу эса тезлик константасини K_0 ни топишга имкон беради. $K_0=-\text{tg } \alpha$ эканлигидан (3) формуладан нолинчи тартибли реакция учун $K_0=1/t(C_0-C)$ (4) келиб чиқади.



Нолинчи тартибли реакция концентрациясининг вақтга

K_0 -бирлиги моль/л*с билан ифодаланади. Шунинг назарда тутиш керакки, реакция бошланмасдан t вақт бошидаги концентрация C_0 ва бошлангандан кейинги C концентрациялар назарга олинади. (4) формуладаги K тезлик константаси маълум бўлса реакция тугаш вақтини билиш мумкин. Бунинг учун $t=t_k$ ва $C=0$ деб олсак $t_k=C_0/K_0$ бўлади. Агар $C=C_0/2$ деб олсак (4) формуламиздан ярим емиқилиш даврини аниқлашимиз мумкин.

$$t_{1/2}=C_0/2K_0 \quad (5) \text{ бўлади.}$$

Нолинчи тартибли реакциянинг ярим емиқилиш даври олинган модда миқдорига тўғри пропорционалдир.

Биринчи тартибли реакциялар

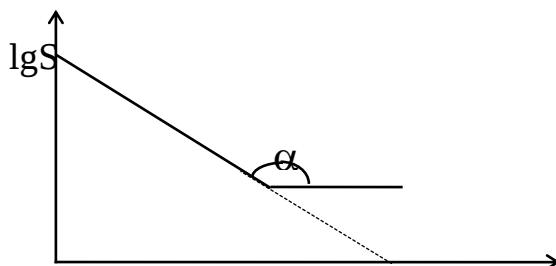
Биринчи тартибли реакциянинг тезлиги $v=-dC/dt=k_1C$ ўринларини алмаштирсак, $-dC/C=k_1dt$ белади.

Буни интегралласак, $-\ln C=k_1t+\text{сонст.}$ ҳосил белади. Реакция бошланмасдан олдинги ҳолатларини $t=0$, $C=C_0$ десак $\text{сонст.}=-\ln C_0$ бўлади. У ҳолда $-\ln C = k_1t - \ln C_0$ эга белаемиз. Бундан биринчи тартибли реакция $K_1 = 1/t * \ln C_0/C$ ҳосил бўлади. Бу ерда

K_1 - биринчи тартибли реакциянинг тезлик константаси,

C_0 - бошланғич вақтдаги дастлабки модданинг концентрацияси,

C - t вақт етгандан кейинги дастлабки модданинг концентрацияси. Бирлиги s^{-1} (ёки мин⁻¹). Агар $\lg C$ нинг вақтга t боғлиқлик графигини чизиб $\text{tg } \alpha$ бурчаги орқали K_1 топишимиз мумкин. $\text{Tg } \alpha = -K_1/2,303$ чиқади.



Биринчи тартибли реакциянинг lgC ва t га боғлиқлик графиги

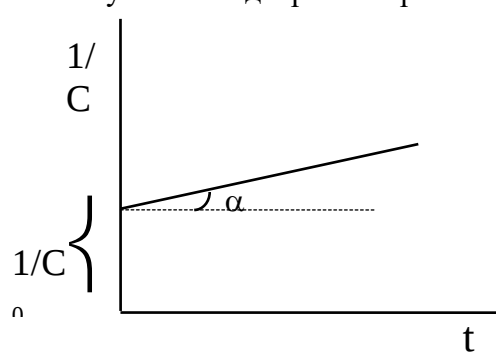
Биринчи тартибли реакциянинг ярим емирилиш даври $t_{1/2} = 1/K_1 \ln C_0 / C_0 / 2 = 1/K_1 \ln 2$ келиб чиқади. Бундан шундай хулоса қилиш мумкинки, олинган модда концентрациясига боғлиқ белмай фақат ярмиси реакцияга киришиши мумкин эканлиги тўғрисида хулоса қилиш мумкин.

Иккинчи тартибли реакция

Иккинчи тартибли реакциянинг тезлиги $V = -dC/dt = K_2 C_1 C_2$

Агар концентрациялари тенг белса, $-dC/dt = K_2 C^2$

ёзиш мумкин. Хадларини бир томонга етказиб интегралласак:



Иккинчи тартибли реакция кон-
центрациясининг тескари қийматини
вақтга боғлиқлик графиги

$$-dC/C^2 = K_2 dt$$

$$1/C = K_2 t + \text{сонст белади.}$$

Агар $t=0$; $C=C_0$ бўлса, $\text{сонст}=1/C_0$ бўлади. У ҳолда $1/C = K_2 t + 1/C_0$ бундан $K_2 = 1/t * C_0 - C / C_0 C$ чиради. Бирлиги K_2 -
л/моль*с. $1/C$ нинг t га боғлиқлик
графигидаги $t \alpha$ бурчаги K_2 га тенг
бўлади.

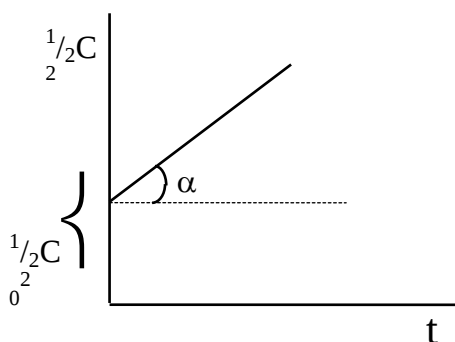
Ярим емирилиш даври:

$$t_{1/2} = 1/K_2 C_0 - 1/2 C_0 / C_0 1/2 C_0 = 1/K_2 C_0$$

Дастлабки олинган модда
концентрациясига тескари
пропорционалдир.

Учинчи тартибли реакция

Учинчи тартибли реакциянинг тезлиги $V = -dC/dt = K_3 C_1 C_2 C_3$ т-вақтда $C_1 C_2$ ва C_3 концентрациялари тенг белса $-dC/dt = K_3 C^3$ белади. Хадларни бир томонга етказиб интегралласак, $-dC/C^3 = K_3 dt$ дан $1/2 C^2 = K_3 t + \text{сонст}$ келиб чиради. Агар $t=0$; $C=C_0$ белса, $\text{сонст}=1/2 C_0^2$ белади. Бундан $1/2 C^2 = K_3 t + 1/2 C_0^2$ бундан $K_3 = 1/t C_0^2 - C^2 / 2 C_0^2 C^2$ чиради. $1/2 C^2$ нинг t вақтга боғлиқлик графигидаги бурчак $t \alpha$ сибтезлик константасига тенгдир.



Учинчи тартибли реакциянинг $1/2 C^2$ вақтга боғлиқлик графиги

Ярим емирилиш даври:

$$t_{1/2} = 1/K_3 C_0^2 - (1/2 C_0)^2 / 2 C_0^2 (1/2 C_0)^2 = 1/K_3 C_0^2 - 1/4 C_0^2 / 2 C_0^2 1/4 C_0^2 = 1/K_3 3/2 C_0^2$$

Ярим емирилиш даври дастлабки модда концентрациясининг квадратига тескари
пропорционалдир. Бирлиги K_3 -вақт⁻¹*концентрация⁻² дир.

Элементар (оддий) реакциялар. Реакцияларни молекулярлиги.

Битта элементар кимёвий актда иштирок этувчи молекулалар сонига қараб элементар реакциялар моно-, би-, тримолекуляр реакцияларга классификацияланади.

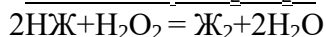
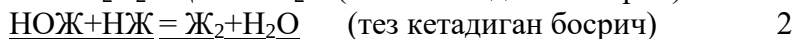
Мономолекуляр (бир молекулали) реакциялар деб, битта реакция актида битта молекула иштирок этса (молекулалар изомеризацияси, уларни диссоциаланиши, битта молекулани парчаланиши ва х.к.) $J_2 = J + J$

Бимолекуляр реакция - реакция актида 2-та молекула тернашади (2-та бир хил ёки 2-та хар-хил) $CH_3Br + KOH = CH_3OH + HBr$

Тримолекуляр реакциялар - реакция актида 3 та молекула иштирок этади. $O_2 + NO + NO = 2NO_2$

Шундай қилиб, элементар реакциялар учун (фақат элементар реакциялар учун) молекулярлик стехиометрик тенглама оррали ифодаланди. Бундай элементар реакциялар учун назарий жихатдан реакция тезлигини ҳисоблаш мумкин ва реакция молекулярлиги ва тартиби бир хил эканлигига ишонч ҳосил қилиш мумкин.

5. Мураккаб реакциялар - деб 2 та ва ундан ортир босқич билан содир бевадиган реакцияларга айтилади. Масалан: $2HJ + H_2O_2 = J_2 + 2H_2O$ содда мураккаб реакцияни олсак тенглама бўйича 3 та молекула иштирок этмоқда. Таҷриба бу реакцияни 2 молекулярлигини кўсатади. Синчиклаб ўрганиш бу реакцияда қуйидаги босқичлар борлигини исботлади:



2 - босқич тезлиги жихатдан нихоятда тез, уни елчаб белмайди. Шунинг учун бу элементар реакция мураккаб реакцияни умумий тезлигига таъсир кўрсатмайди. Секин кетадиган 1 реакция иккинчи тартибли эканини таҷриба исботлайди. Худди шу реакция (бимолекуляр) мураккаб реакция тезлигини характерлайди.

Хулоса қилиб айтганда, таҷрибада анирланган реакция тартиби реакцияни стехиометрик тенгласига мос келмаса, бундай реакция элементар жараён белмай, мураккаб механизмда кечади. Бундай реакцияларда секин кетадиган босқич кўпинча жараён молекулярлигини ва тартибини ифодалайди.

Агар таҷрибада топилган реакция тартиби стехиометрик реакция тенгласига мос келса, жараёни элементар реакция дейиш мумкин. Мураккаб реакцияларда секин кетадиган босқич кўпинча ҳал қилувчи босқич (лимитирующий) ҳисобланади. Шундай қилиб, реакция бир босқичда кетса, унинг молекулярлиги тартибига мос тушади; лекин бир неча босқичда кетса, у ҳолда реакция тартиби секин кетадиган элементар жараён билан ифодаланади ва реакция молекулярлигини ҳам акс эттиради.

Кетма-кет (консекүтив) кимёвий реакциялар:

$A \xrightarrow{K_1} P \xrightarrow{K_2} B$. “А” молекуладан “В” молекула ҳосил бевадиган реакцияни кўрсак, у “Р” оралиқ заррача орқали ўтади. “Р” - баррарор молекула, ион ёки радикал белиши мумкин. Юроридаги схема кетма-кет занжир, реакция эса кетма-кет реакция дейилади. Оралиқ заррача “Р” “А”дан I тартиб бўйича K_1 тезлик константаси орқали ҳосил бўлади. Шу вақтнинг ўзида “Р” “В” моддани ҳосил бўлиши учун, яъни III - реакция учун реагент ҳисобланади ва K_2 тезлик константаси орқали II реакция кечади.

Шунинг учун кинетик тенглама қуйидагича ифодаланади: И

$$-\frac{d[A]}{dt} = K_1[A] \quad (1); \quad \frac{d[P]}{dt} = K_1[A] - K_2[P] \quad (2); \quad \frac{d[B]}{dt} = K_2[P] \quad (3)$$

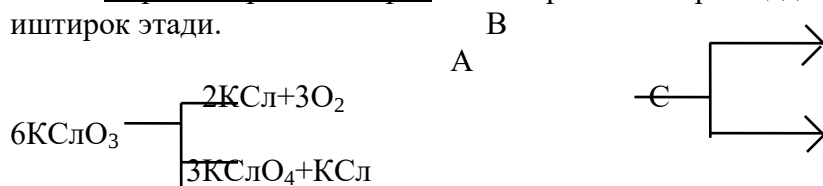
Бунда бир ранча мураккаб дифференциал тенгламаларни ечиш лозим.

Шунинг учун кинетик эгриларни сифат жихатдан анализ қиламиз: I тенглама I тартибли бунинг учун, унинг кинетик эгриси А моддани сарфи билан ифодаланади ва бир текисда пасайиб борувчи А чизиқ билан ифодаланади. Реакция бошида оралиқ заррача “Р”нинг миқдори 0 га тенг. “А”ни сарфланиши борасида “Р” ортиб боради, то 2 тенгламадаги

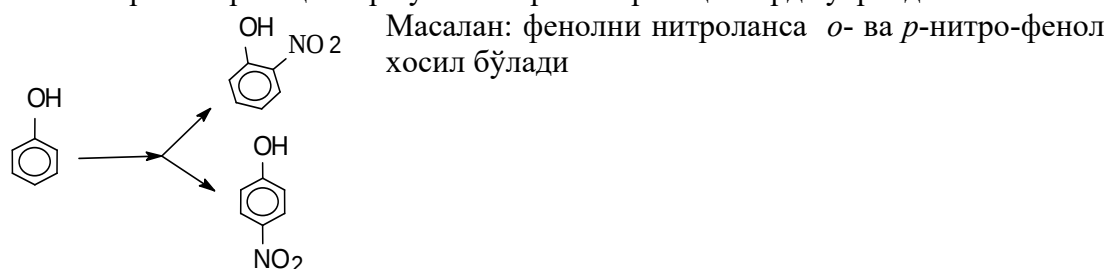
$K_1[A]=K_2[P]$ га тенг белмагунча, яъни $\frac{dP}{dt} = 0$ белгунча “А” концентрацияси пасайиб бориб, $K_2[P] > K_1[A]$ бўлади ва манфий бўлиб қолади. Шунинг учун Р эгри чизик максимумдан ўтади.

“В” эса узлуксиз ортиб боради ва бу “Р” хосил белишига боғлиқ. Кетма-кет реакцияларни тартиби кўпинча касрли бўлади.
(теломеризация)

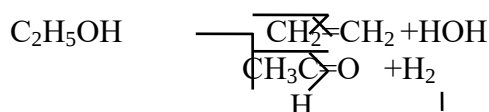
Параллел реакцияларда битта реагент бир вақтда кетувчи бир нечта реакцияларда иштирок этади.



Параллел реакциялар кўпинча органик реакцияларда учрайди.



спирт буни юқори температурада турли катализаторлар иштирокида қиздирилса:



Хар иккала реакцияни тезлик константаси қуйидагича ҳисобланади:

$$V_1 = K_1 C; \quad V_2 = K_2 C;$$

“С” хар иккала реакция учун бир хил, чунки битта реагент реакцияда иштирок этади. Жараённинг умумий тезлиги, хар иккала параллел реакция тезликлари йиғиндисига тенг:

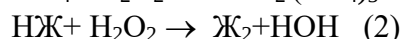
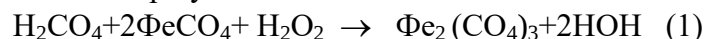
$$V = K_1 C + K_2 C \quad \text{ёки} \quad V = (K_1 + K_2) C$$

Туташ (сопряжен) реакциялар: шундай схема билан ифодаланади:

$$A + B = C; \quad (1)$$

$$D + B = E; \quad (2)$$

Яъни “В” модда иккита параллел реакцияда иштирок этади. Бундай модда АКТОР дейилади. Бу реакцияларнинг биттаси мустақил содир белади. Яъни I реакция “Д” модда бўлмаса ҳам кечаверади, II реакция “А” модда бўлмаса кетмайди. “А” модда ИНДУКТОР деб, “Д” модда эса АКЦЕПТОР деб аталади. Масалан: бир вақтнинг ўзида H_2O_2 билан FeSO_4 ни ва НЖ ни оксидланиши содир бўлсин.



1-реакция 2-реакциясиз ҳам кетади. Бирор 2-реакция, яъни НЖ ни оксидланиши Уе^{++} ионларисиз содир белмайди. Демак Уе^{2+} - индуктор, H_2O_2 - актор, НЖ - акцептор.

Занжирли реакциялар - деганда озод атомлар, радикаллар, ёки бошра актив заррачалар иштирокида содир бўладиган, айрим элементар актларда йеколиб, ёки пайдо бўладиган ва такрорланувчи жуда кўп босқичлардан иборат реакциялар тушунилади. Занжирли реакцияларни ўрганиш ёниш, нефт крекинги, пластмассалар олиниши, полимерланиш, теломерланиш реакцияларини тушунишда нихоятда зарурдир. Бу реакциялар М.Боденштейн, Н.Н.Семенов, Р.Х.Фрейдлина, С.Гиншель-вудлар томонидан ўрганилган. Бундай реакциялар тезлиги кўпгина омилларга, хатто идиш турига, ёт

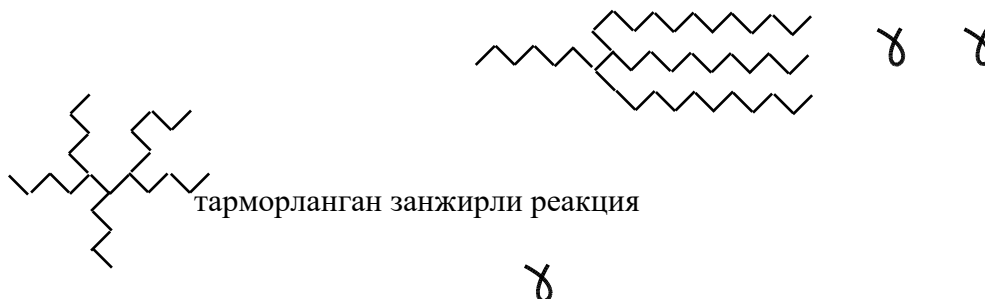
моддаларга ҳам боғлиқ. Бундай реакциялар то актив заррача йўқолгунча давом этади. Озод радикаллар ЭПР ва кимёвий усулларда аниқланиши мумкин. Масалан:

$\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ ни ҳосил бўлишини керсак, дастлаб фотонлар хлорга таъсир қилиб, эркин радикал вужудга келади ва занжирли реакция бошланади: $\text{Cl}_2 + \text{хв} \rightarrow 2\text{Cl}^0$ (занжирни ҳосил бўлиши)

$\text{H}_2 + \text{Cl}^0 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}^0$
 $\text{Cl}_2 + \text{H}^0 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}^0$ (занжирни есиши),

$\text{Cl}^0 + \text{Cl}^0 \rightarrow \text{Cl}_2$ (занжирни узилиши)

оддий занжирли реакция схемаси



Реакция тезлигига температуранинг таъсири

Вант-Гофф илмий ишлари натижасида температуранинг 10^0C оширилиши реакция тезлигини 2-4 марта ортишини аниқлади. (баъзан ҳатто 6-7 марта). Жуда кам ҳолларда, температуранинг ортиши реакция тезлигини пасайишига олиб келади. Бунинг сабаби юқори температура кераксиз реакцияларни содир бўлишига олиб келиши мумкин.

Вант-Гофф қонунини руйидаги формула билан ифодалаш мумкин:

$$\gamma = \frac{K_{t+10}}{K_t} = 2-4 \quad (1)$$

Бу ерда,

K_{t+10} - $t+10^0$ температурадаги реакция тезлик константаси

K_t - белса, t температурадаги реакция тезлик константаси

- реакциянинг температура коэффициенти деб аталади.

Ҳар бир берилган реакция учун температура коэффициенти доимийдир (агар температуралар орасидаги интервал катта бўлса). Агар температуранинг ўнлик градусга оширилса γ деб ёзилади.

$$\gamma^n = \frac{K_{t+n10}}{K_t}$$

Исталган реакция учун қийматини аниқлаб ва уни логарифмлаб, берилган n ни қиймат ўзгариши билан реакция тезлиги ранча ортишини аниқлаш мумкин, ёки K_{t+n10} ни аниқлаш мумкин.

Фармацевтика практикасида дориларни “тезлатиб эскиртириш” усулидан фойдаланиб, уларни складларда сарлаш муддати, ранча белишини аниқлаш мумкин. Бунинг учун дори препарати маълум температурада маълум вақт сарлаб турилади. Сэнгра дорини парчаланган майдорда топилади. температурадаги ертача парчаланиш тезлиги руйидаги формула билан топилади:

$$V_t = \frac{m_t}{\tau_t} = K_t C^0 \quad (2)$$

Бу ерда t температурадаги парчаланиш реакциясининг тезлик константаси, C^0 - дорининг дастлабки концентрацияси.

Аррениус реакцияси тезлик константасига температура таъсирини аниқлаш учун янада мукаммаллашган тенгламани таклиф этди: Аррениус тенгламаси изохор-изобар

тенгламадан келиб чирран бўлиб, у тенгламадаги иссирик эффекти ўрнига активланиш энергияси реџилган ;

$$B \frac{d \lg K}{dT} = - \frac{E}{RT^2}$$

$$d \lg K = - \frac{E}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$$

$$\int d \lg K = - \frac{E}{R} \int \frac{dT}{T^2} \quad \boxed{\int - \frac{dx}{x^2} = - \frac{1}{x} + \text{const}}$$

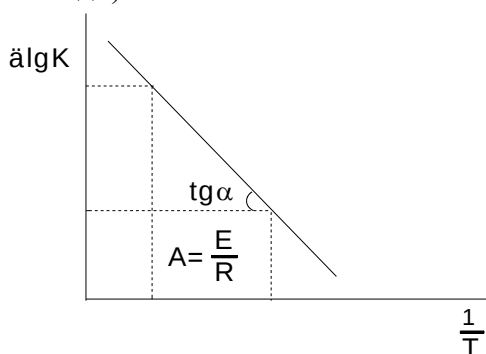
$$\lg K = - \frac{E}{R} \left(- \frac{1}{T} \right) + \text{const}$$

$$\lg K = - \frac{E}{RT} + \text{const}$$

$$\frac{E}{R} = A \text{ доимий сон деб олсак, у холда}$$

$$\lg K = \frac{A}{T} + \text{const}$$

бу формулада $1/T$ теури чизирли боуланган. Температурани ортиши билан тезлик константаси ортади. Бинобарин K ортади, агар $1/T$ олинса, $1/T$ ни ортиши K ни камайишига олиб келади (K камаяди).



K ни қийматини 2 ёки бир неча температурада анирлаб юроридаги каби

$$\lg K - \frac{1}{O}$$

графиғини тузиб, K ни қийматини бошра температураларда ҳам аниқлаш мумкин.

Бошрача қилиб ёзсак:

$$\frac{d \lg K}{dt} = \frac{t E}{RT^2} + B$$

B -доимий сон (температурага боғлиқ функция); E -активланиш энергияси. Оддий температурада B рарийб 0 га тенг. Шунинг учун

$$\frac{d \lg K}{dt} = \frac{t E}{RT^2}$$

($T_1 - T_2$ орасида

интегралласак:

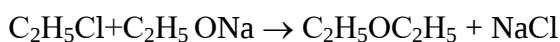
$$\lg K_1 - \lg K_2 = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Тезлик константасини темпера-турага боғлиқлиғини аниқлаш учун кепинча юроридаги формула ишлатилади.

Эритувчи табиятини реакция тезлиғига таъсири

Газ фазасида содир беладиган реакцияларга нисбатан, эритмаларда содир беладиган реакциялар турлича амалга ошади. Эритувчи реакция тезлиғига таъсир этмаслиғи, уни тезлатиши ёки секинлаштириши мумкин.

Шундай реакциялар борки, уларни активланиш энергияси қайси мухитда олиб боқилишига боғлиқ эмас. Масалан, галоидалкилларни алкоголятлар ёки фенолятлар билан реакцияси:



Бу реакцияларнинг тезлиги газ фазасида рандай белса, эритмада ҳам шундай.

Н.А.Меншуткин (1842-1907) биринчи бўлиб реакция тезлигига эритувчи табиатини таъсирини ерганди. Масалан,

$C_2H_5^+ + (C_2H_5)_3N \rightarrow (C_2H_5)_4N^+ + J^-$ реакцияси (Меншуткин реакцияси) ни содир белиши эритувчи табиатига жуда боғлиқ.

Жадвал

Меншуткин реакциясининг тезлигини ва активланиш энергиясини эритувчи табиатига боғлиқлиги

Эритувчи	K 10 ⁶	Активланиш энергияси, кДж/моль
Гексан	0,5	66,6
Циклогексан	1,0	70,8
Толуол	25,3	54,1
бензол	39,8	47,4
Дифенилметон	64,0	49,1
бромбензол	150,0	52,0
йодбензол	265,0	49,5
нитробензол	1383	48,3

Меншуткин йодэтил ва учэтиламинларни реакциясини батафсил ўрганиб, эритувчиларни реакция тезлигига таъсир этувчи энг муҳим хоссаси- уларнинг диэлектрик етказувчанлиги ва дипол моменти деб билди. Меншуткин реакциясида битта эритувчидан бошрасига этишда диполь моменти ва диэлектрик етказувчанликни ортиши, реакция тезлигини оширади. Бу вақтда реакция тезлиги шу вақтгача ортадики, рачонки сольватлар шу радар мустаҳкам белсинки, уларни бузиш учун кам сольватланган молекулани бузишга нисбатан кеп энергия сарфлансин.

Меншуткин назариясининг камчилиги шундан иборатки, у фақат эритувчи ва реакцияга киришувчи моддаларнинг поляр рисмлари орасидаги диполь таъсирланишни назарга тутди. Вахоланки дипол таъсирланиш энергияси водород боу энергиясидан бир ранча кам. Шундай экан сольватларни мустаҳкамлиги водород боғини бор-йерлигига ҳам боғлиқ. (Теломеризация + сув, хали бу соҳада кеп жумборлар бор.)

30-мавзу. Катализ. Гомоген катализ назариялари

Режа

1. Катализнинг таърифи ва унинг умумий хусусиятлари.
2. Кимёвий ва биокимёвий реакцияларда, кимёвий маҳсулотлар ишлаб чиқаришда катализнинг ўрни ва аҳамияти.
3. Саноат миқёсида қўлланиладиган асосий каталитик жараёнлар.
4. Гомоген катализнинг назариялари ва механизмлари.
5. Гомоген катализнинг кинетикаси.

Таянч сўз ва иборалар: Катализнинг таърифи ва унинг умумий хусусиятлари. Кимёвий ва биокимёвий реакцияларда, кимёвий маҳсулотлар ишлаб чиқаришда катализнинг ўрни ва аҳамияти. Саноат миқёсида қўлланиладиган асосий каталитик жараёнлар. Гомоген катализнинг назариялари ва механизмлари. Гомоген катализнинг кинетикаси.

1.1. Маъруза машғулотининг уқитиш технологияси

Вақти - 2 соат	Талабалар сони: 61 нафар
Ўқув машғулотининг шакли:	Визуал маъруза, икки томонлама таҳлил.
Маъруза машғулотининг режаси:	Катализнинг таърифи ва унинг умумий

	хусусиятлари. Кимёвий ва биокимёвий реакцияларда, кимёвий маҳсулотлар ишлаб чиқаришда катализнинг ўрни ва аҳамияти. Саноат миқёсида қўлланиладиган асосий каталитик жараёнлар. Гомоген катализнинг назариялари ва механизмлари. Гомоген катализнинг кинетикаси.
Ўқув машғулотининг мақсади Катализнинг таърифи ва унинг умумий хусусиятлари. Кимёвий ва биокимёвий реакцияларда, кимёвий маҳсулотлар ишлаб чиқаришда катализнинг ўрни ва аҳамияти. Саноат миқёсида қўлланиладиган асосий каталитик жараёнлар. Гомоген катализнинг назариялари ва механизмлари. Гомоген катализнинг кинетикаси.	
Педагогик вазифалар: Катализнинг таърифи ва унинг умумий хусусиятлари. Кимёвий ва биокимёвий реакцияларда, кимёвий маҳсулотлар ишлаб чиқаришда катализнинг ўрни ва аҳамияти. Саноат миқёсида қўлланиладиган асосий каталитик жараёнлар. Гомоген катализнинг назариялари ва механизмлари. Гомоген катализнинг кинетикаси. ҳақида маълумот бериш.	Ўқув фаолиятининг натижалари: Талаба: Катализнинг таърифи ва унинг умумий хусусиятлари. Кимёвий ва биокимёвий реакцияларда, кимёвий маҳсулотлар ишлаб чиқаришда катализнинг ўрни ва аҳамияти. Саноат миқёсида қўлланиладиган асосий каталитик жараёнлар. Гомоген катализнинг назариялари ва механизмлари. Гомоген катализнинг кинетикаси тўғрисида маълумотлар оладилар.
Ўқитиш услуги ва техникаси:	Маъруза, ҳикоя, ахборот
Ўқитиш шакли:	Гуруҳий, коллектив
Ўқитиш воситалари:	Маъруза матни, проектор, ЎТВ/КТ график органазаер
Ўқитиш шарт-шароити:	Жиҳозланган аудитория

1.

2. Маъруза машғулотининг технологик харитаси

Босқичлар вақти	Фаолият мазмуни	
	Ўқитувчи	талаба
1-босқич. Кириш (10 мин.)	1.1. Маъруза мавзуси ва режаси эълон қилинади.	1.1. Эшитадилар, ёзадилар, жавоб берадилар.
2-босқич. Асосий (60 мин.)	Катализнинг таърифи ва унинг умумий хусусиятлари. Кимёвий ва биокимёвий реакцияларда, кимёвий маҳсулотлар ишлаб чиқаришда катализнинг ўрни ва аҳамияти. Саноат миқёсида қўлланиладиган асосий каталитик жараёнлар. Гомоген катализнинг назариялари ва механизмлари. Гомоген катализнинг кинетикаси тўғрисида маълумот берилади.	2.1. Муаммоли саволларга эътибор берадилар. 2.2. Эшитадилар, ёзадилар.
3-босқич. Яқуний (10 мин.)	3.1. Мавзуга хулоса чиқаради. Асосий масала устида тўхталади. Фаол талабаларни баҳолайди. 3.2. Мустақил иш учун топшириқлар беради: муаммоли саволларга тайёргарлик кўриш.	3.1. Эшитадилар, саволларини беради ёзиб оладилар. 3.2. Топшириқларни ёзиб оладилар.

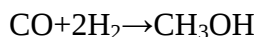
Катализ ҳодисаси бир нечта рринсирга эга, куйида шулардан айримлари билан танишамиз.

Катализаторлар сайлаш (селективлик) хоссасига эга. Ҳамма кимёвий реакциялар учун умумий катализатор бўлмайди.

Маълум катализатор маълум реакцияни ёки реакциялар груurrasини, агар реакция бир қанча йўналишлар билан борса, маълум йўналишнигина тезлатади. Катализаторнинг бу хоссаси керакли реакция йўналишини тезлатиб қўшимча реакцияларнинг боришига йўл қўймайди.

Катализаторлар реакция мувозанати константа қийматини ўзгартирмайди. Катализаторлар назарий йўл билан ҳисоблаб торилганига қараганда кўп маҳсулот ҳосил қилишга ёрдам бермайди, яъни реакция унумини ўзгартирмайди. Фақат керакли унумни қисқа вақтда олишга ёрдам беради.

Катализатор таъсирида қайтар (тўғри ва тескари) реакциянинг тезланиши. Бундай катализаторлар реакция мувозанатини силжитмасдан уларни тўғри ва тескари реакцияларини тезлигини бир хилда оширади. Масалан:



Бу реакция босим остида турли катализаторлар (ZnO ; $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$; $8\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3$ ва бошқалар) иштирокида олиб борилади. Улар юқори босимда реакцияни чардан ўнгга, паст босимда эса ўнгдан чарга томон силжитади.

Фермент катализ кинетикаси

Ферментлар биокатализаторлар бўлиб жуда катта активликка эгадирлар, масалан, жуда кам миқдорда (10^{-9} - 10^{-7} моляр) концентрацияли фермент қўшилганда реакция тезлиги 10^{10} марта чамаси ошади.

Шу билан бир қаторда, уларнинг аҳамиятли хоссаларидан бири субстратини (реакцияга киришадиган моддаларнинг) тузилишига нисбатан жуда юқори танлановчанлик хоссасидир; кўп ҳолларда бир фермент битта маълум модданинг реакцияга киришини тезлатади, уларнинг бошқа хоссаларини ва гомологларини тезлатмайди.

Реакция фермент катализатори махсус участкалардаги актив марказларда боради.

Ферментлар юқори молекулали бирикмалари оксиллар бўлиб, бир-бири билан рертид (амид) боғ билан боғланган аминокислоталардан иборат. Актив марказлар турли биоорганик моддаларнинг радикалларида иборат бўлиб, бир-бирига яқин жойлашган, адсорбилланган субстракт молекулалари билан бир вақтда бирданига таъсирланиши қулай ҳолатда жойлашган бўлиб, актив марказларнинг сони жуда кўп бўлади. Фермент ва уларнинг актив марказлари ва унинг таъсир қилиши механизми анчагина мураккаб бўлганлигидан умумий тасаввур этиш билан чегараланамиз.

Фермент катализ кинетикаси. Фермент катализда энг содда схема, икки босқилиш схема деб аталган механизмдир. Шу схеманинг механизми қуйидагичадир.



E – фермент, C – субстрат K_C – фермент субстрат комплексининг диссоссиланиш константаси. K₂ фермент + субстрат (EC) комплекснинг тезлик константаси EC – комплекс ҳосил бўлиш реакциясининг мувозанат константасидир.

K₂ фермент+субстрат (EC) комплекснинг (биринчи тартиб билан реакция рарчаланиб) реакция маҳсулот “P” га ферменти қайтадан (E) ажралиб чиқиш (регенератсия) реакциясининг тезлик константаси. EC-комплекснинг ҳосил бўлиш реакциясининг мувозанат константаси (P_C)

$$K_c = \frac{[\text{E}][\text{S}]}{[\text{ES}]}$$

E ва C- бошланғич миқдорлар бўлиб, амалда [C], [E] бўлади. Ферментнинг умумий миқдори (E₀):

$$E_0 = E + [\text{EC}] \text{ бўлади.}$$

Яъни реакцияга киришиб комплексдаги (ЕС) ва озод ҳолдаги (реакцияга киришмаган) микдори (Е) нинг йиғиндисига тенг.

Фермент субстракт комплексининг ажралиш тезлиги эса,

$$v = k_2[ES] = \frac{k_2[E][S]}{k_2 + [S]}$$

Реакция бошларида С нинг кам реакцияга киришганини ва тажриба учун бошқа субстрат кўп микдорда олинганини эътиборга олиб бошда олинган субстрат микдорига нисбатан субстратни реакция киришган микдорини ҳисобга олмаса ҳам бўлади ($C_0 - C = C_0$), яъни $[C] = [C_0]$ деб қабул қилиши мумкин. (C_0) субстратнинг умумий (тажриба учун олинган микдори) ва

$$V = \frac{k[E][S]}{k + [S]}$$

тенглама,-схема бўйича борадиган ферментатив реакция тезлиги, субстрат ва ферментларнинг дастлабки олинган микдори билан ўзгаришини ифода қилади ва тенглама бу хил катталик реакцияга аҳамиятли катталиклар k_2 ва k_3 ни ҳисоблашга имкон беради. Реакция тезлигига (V) реагентларнинг микдоридан (концентрация) ташқари тажриба шароитида мавжуд ҳар хил омиллар таъсир қилади. Масалан, муҳитни рН система ингибитор (реакцияни тезлатувчи) мавжудлиги, бирга кўрсатилган яна бошқа қўшимча босқичлар мавжудлиги каби омиллар таъсир қилади. Бу хил омиллар таъсир қилмайдиган шароитда олиб борилган ва демак актив массалар таъсирида қонунига мувофиқ аниқланган тезлик чин тезлик дейилади, юқорида кўрсатилган омиллар мавжудлигида тажриба ўтказиб торилган тезлик кузатилган ёки эффектив тезлик дейилади. Кўпчилик тажрибаларда кузатилган тезлик олинган. Тезлик константа (к) ҳам мувозанат константа (к) тўғрисида ҳам шу мулохазаларни қайтариш мумкин. Агар k_2 , k_3 – эффектив бўлса, бу катталикларни маълум катталик реакциянинг катталик тезлик константаси ($k_{кат}$) деб аталади ва тенглама қуйидаги кўринишда бўлади.

$$V = \frac{k[E] \cdot [S_0]}{k + [S_0]}$$

31-мавзу. Гетероген катализ назариялари

Режа

1. Гетероген катализаторларни олиш усуллари: чўктириш, шимдириш, механик аралашмалар ва металл қотишмалар тайёрлаш.
2. Катализатор иштирокидаги гетероген реакцияларнинг механизмлари.
3. Катализаторларнинг асосий тавсифлари
4. Каталитик заҳарлар.

Таянч сўз ва иборалар: Гетероген катализаторларни олиш усуллари: чўктириш, шимдириш, механик аралашмалар ва металл қотишмалар тайёрлаш. Катализатор иштирокидаги гетероген реакцияларнинг механизмлари. Катализаторларнинг асосий тавсифлари. Каталитик заҳарлар.

1.1. Маъруза машгулотининг уқитиш технологияси

Вақти - 2 соат	Талабалар сони: 61 нафар
Ўқув машгулотининг шакли:	Визуал маъруза, икки томонлама таҳлил.
Маъруза машгулотининг режаси:	Гетероген катализаторларни олиш усуллари: чўктириш, шимдириш, механик аралашмалар ва металл қотишмалар тайёрлаш. Катализатор иштирокидаги гетероген реакцияларнинг механизмлари. Катализаторларнинг асосий тавсифлари. Каталитик заҳарлар.

Ўқув машғулотининг мақсади Гетероген катализаторларни олиш усуллари: чўктириш, шимдириш, механик аралашмалар ва металл қотишмалар тайёрлаш. Катализатор иштирокидаги гетероген реакцияларнинг механизмлари. Катализаторларнинг асосий тавсифлари. Каталитик заҳарлар.	
Педагогик вазифалар: Гетероген катализаторларни олиш усуллари: чўктириш, шимдириш, механик аралашмалар ва металл қотишмалар тайёрлаш. Катализатор иштирокидаги гетероген реакцияларнинг механизмлари. Катализаторларнинг асосий тавсифлари. Каталитик заҳарлар ҳақида маълумот бериш.	Ўқув фаолиятининг натижалари: Талаба: Гетероген катализаторларни олиш усуллари: чўктириш, шимдириш, механик аралашмалар ва металл қотишмалар тайёрлаш. Катализатор иштирокидаги гетероген реакцияларнинг механизмлари. Катализаторларнинг асосий тавсифлари. Каталитик заҳарлар ҳақида маълумотлар оладилар.
Ўқитиш услуби ва техникаси:	Маъруза, ҳикоя, ахборот
Ўқитиш шакли:	Гуруҳий, коллектив
Ўқитиш воситалари:	Маъруза матни, проектор, ЎТВ/КТ график органазаер
Ўқитиш шарт-шароити:	Жиҳозланган аудитория

1. Маъруза машғулотининг технологик харитаси

Босқичлар вақти	Фаолият мазмуни	
	Ўқитувчи	талаба
1-босқич. Кириш (10 мин.)	1.1. Маъруза мавзуси ва режаси эълон қилинади.	1.1. Эшитадилар, ёзадилар, жавоб берадилар.
2-босқич. Асосий (60 мин.)	Гетероген катализаторларни олиш усуллари: чўктириш, шимдириш, механик аралашмалар ва металл қотишмалар тайёрлаш. Катализатор иштирокидаги гетероген реакцияларнинг механизмлари. Катализаторларнинг асосий тавсифлари. Каталитик заҳарлар тўғрисида маълумот берилади.	2.1. Муаммоли саволларга эътибор берадилар. 2.2. Эшитадилар, ёзадилар.
3-босқич. Якуний (10 мин.)	3.1. Мавзуга хулоса чиқаради. Асосий масала устида тўхталади. Фаол талабаларни баҳолайди. 3.2. Мустақил иш учун топшириқлар беради: муаммоли саволларга тайёргарлик кўриш.	3.1. Эшитадилар, саволларини беради ёзиб оладилар. 3.2. Топшириқларни ёзиб оладилар.

Катализ ҳодисаси катта амалий аҳамиятга эга. Юзаки қараганда тушуниш қийин бўлган ҳодисаларнинг юз бэриши оқибатида катализ ҳодисасиснинг назариясини ўрганиш зарурати туғилди. Ҳозирча катализни тўла тўқис тушунтириб берадиган ягона назария йўқ, лекин катализнинг турли томонларини алоҳида тушунтириб бэрувчи назариялар мавжуд. Аммо бу назариялар ҳам мукамал эмас.

Катализ назарияси тарихий нуқтайи назардан икки груррага кимёвий назария (оралиқ бирикмалар назарияси) билан физикавий назариясига бўлинади.

Оралиқ бирикмалар назарияси гомоген катализни яхши тушунтириб беради, гетероген катализда кузатилган турли фактларнинг сабабини тушунтириб бера олади. Бундан ташқари бу назария катализ ҳодисасини фақат кимёвий томонини ҳисобга олган.

Сўнгги вақтларда бу назария катализнинг физикавий томонини - адсорбсияни е'тиборга олди ва оқибатда катализ ҳодисасини тўлароқ тушунишга имкон берди.

Гомоген катализда иштатиладиган катализаторлар, асосан, махсус усуллар билан тайёрланмайди, яъни реактив ҳолида қандай бўлса шундайлигича қўлланилади. Ба'зан уларни тозалаш, суюлтириш ва бошқа усуллар билан ўзгартириш мумкин. Кейинги вақтларда катализатор сифатида муҳитда эрийдиган металл комплекслар ҳам ишлатилмоқда. Улар ҳам алоҳида бир шаклда тайёрланмайди.

Гетероген катализда қўлланиладиган катализаторлар ҳар доим махсус усуллар билан тайёрланади. У ёки бу катализаторни ҳамда уни олиш усулини танлашда ҳамма вақт муросали йўл тугилади. Бунда унинг физикавий ва кимёвий хоссалари, таннархи, бошланғич моддаларнинг осон торилиши каби томонлари ҳисобга олинади. Умуман, катализаторнинг фаоллиги, танлаши, чидамлилиги, солиштирма сирти, механик мустаҳкамлиги ва бошқа бир қатор хоссалари кўп жиҳатдан уни тайёрлаш усулига боғлиқ.

Ҳозирги вақтда металл бирикмаларидан қаттиқ катализаторлар тайёрлашнинг қуйидаги усуллари кенг тарқалган:

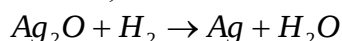
1) **чўктириш усули.** Унга биноан икки ва ундан ортиқ металл бирикмалари (масалан, тузлар) ма'лум бир нисбатларда сувда эритилади ёки уларнинг сувли суспензияси тайёрланади, аралаштирилади, сув буғлантирилади ёки суспензия филтрланиб сувли муҳитдан ажратиб олинади, чўкма сув билан ювилади, қурилади, ма'лум шаклда қуйилади ва юқори ҳароратда қиздиқилиб катализаторга ўтказилади;

2) **аралаштириш усули.** Сувда бўкадиган ёки унда бутунлай еримайдиган икки ва ундан ортиқ металл бирикмалари ма'лум нисбатларда механик аралаштирилади, кейин ундан босим таъсирида ҳар хил кўринишдаги катализаторлар тайёрланиб юқори ҳароратда чиниқтирилади. Ба'зан шу усул билан битта бирикмадан ҳам катализатор олинади.

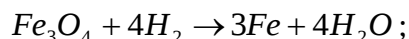
3) **шимдириш усули.** Агар катализаторлик хоссасига ега бўлган бошланғич модда ноёб ёки таннархи қиммат бўлса, уни тежаш учун сувли еритмадан ма'лум бир шаклдаги қаттиқ ўзакка шимдирилади. Кейин юқоридагилар каби қайта ишланади. Қўлланиладиган ўзак реакцияда қатнашмайдиган, механик мустаҳкам, реакцион муҳит ва ҳарорат таъсирига чидамли, йетарли солиштирма сиртли ва ғовакли бўлиши керак. Бу мақсадда алюминий ва магний оксидалиридан, кремнеземдан, сирконий гидросидидан тайёрланган ўзакдан фойдаланилади ёки фаоллашган кўмир, асбест, ремза ва бошқалар тўғридан-тўғри бу вазифани бажаради.

Гетероген катализда энг кўп қўлланиладиган катализаторлар турига ҳар хил фаоллашган металллар ҳам киради. Металл катализаторларни олиш усуллари:

1) Металл оксидлари ўзак шимдирилади ва азот билан суютирилган водород таъсирида металлгаша қайтарилади. Масалан,



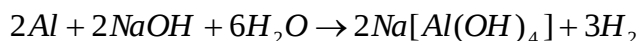
2) Аммиак синтезида ишлатиладиган темир катализаторни олиш учун юқори ҳарорат ва босимда Fe_3O_4 дан таблетка тайёрланади ва у қайтарилади:



3) Нодир металллар сим тўр ёки юрқа газлама бўлаги ҳолида қўлланилади;

4) Катализатор бўлмаган бирорта арзон металлдан ясалган буюмни сирти галваник усул воситасида катализатор вазифасини бажарувчи нодир металлнинг юрқа қатлами билан қорланади;

5) Ишқор билан ишлаш усули (**Реней усули**). Бунинг учун масалан, никел билан алюминийнинг ма'лум таркибдаги қотишмаси керакли шаклда тайёрланади, кейин у $NaOH$ нинг 20% сувли еритмаси билан қайта ишланади:



Ҳосил бўлган туз сувда яхши ериганлиги сабабли осон ювилади ва натижада қолган Ni ғоваксимон ҳолда (Реней катализатори) бўлади. Бунда никелнинг солиштирма сирти анчага кўпаяди ва унинг каталитик фаоллиги ҳам юқори бўлади. Худди шундай усул билан бошқа металллардан ҳам фаол катализаторлар олиш мумкин.

Катализнинг физик назарияси катализнинг биринчи босқичи реагентларнинг катализатор юзасида адсорбцияланишидир. Бу назария гетероген катализдаги кўпгина кузатишлар ва тажрибадан олинган натижаларни тушунтириб бера олади. Шунинг учун адсорбция ҳақида қисқача тўхталиб ўтамиз.

Газ ва буғларнинг қаттиқ моддаларга ютилиши мураккаб жараён бўлиб, уч хил айрим жараёндан адсорбцияланиш, адсорбцияланиш ва қариляр суюқланиш деб аталадиган жараёндан иборат.

Газнинг қаттиқ модда ичида дифузияланиб унинг бутун массаси бўйича ютилиши, умуман бир модда ичида эриши адсорбцияланиш дейилади.

Газнинг қаттиқ модда юзасига зичланиши ва умуман бир модданинг иккинчи модда юзасида ушланиб қолиши адсорбланиш дейилади.

Кўпинча, адсорбиланиш ва адсорбцияланиш жараёнлари бир вақтда боради. Бундай жараён сорбиланиш дейилади. Ютувчи модда адсорбент (сорбент) деб, ютилаётган модда эса адсорбтив (сорбтив) деб аталади.

Агар адсорбцияланиш жараёни газнинг критик температурасидан пастда бораётган бўлса, сиқилган буғ қатлами сорбент ғовакларида суюқланиши мумкин. Бу жараён, яънибуғнинг сорбент ғовакларида суюқланиши ҳисобига борган ютилишига қариляр суюқланиш дейилади. Адсорбиланиш икки хил - физик ва кимёвий адсорбиланиш бўлади. Адсорбиланишда адсорбтив адсорбент юзасига турли кучлар воситасида тортилиши мумкин (бу уларнинг табиатига боғлиқ).

Физик адсорбиланишда адсорбтив адсорбент юзасига кучсиз боғланган бўлиб, бирига Ван-дер Ваал'с кучи билан тортилиб туради. Жумладан, агар адсорбтив молекулалари кутбланган бўлса, у юзага ориентатсион куч билан тортилади. Адсорбтив молекулалари кутбланган бўлмаса, улар адсорбент юзасидаги мавжуд зарядлар ёки диол молекулалар таъсирида индуксион диолга эга бўлиши мумкин. Бундай ҳолда улар юзага индуксион куч таъсирида тортилади ва ниҳоят дисперсион куч билан водород боғланиш воситасида тортилади.

Кимёвий адсорбсиланишда адсорбент валент кучлари таъсирида адсорбтив молекулалари адсорбент юзасига кимёвий боғланган бўлади. Бу хил адсорбсиланиш хемосорбиланиш ҳам дейилади. Адсорбтив адсорбент юзасидаги молекула, атом ёки ионлар билан кимёвий реакцияга киришиб ёки бўлинмаган электрон жуфт ҳисобига (Л'юис типидagi бирикма ҳолида) юза бирикма ҳосил қилади.

Масалан, кислородни актив кўмирга $0^{\circ}C$ адсорбилаб, сўнгра чиқарилса унинг кўп қисми шу температурада қайтадан кислород ҳолида, бир қисми эса (айниқса юқори температурада) углерод атомлари томонидан кучли тортилиши натижасида CO ва CO_2 ҳолида ажралиб чиққанлиги кузатилган. Демак, бу тажрибага мувофиқ, кислороднинг кўп қисми кўмир билан физикавий адсорбиланган бўлса, озроқ қисми кўмир сиртидаги атомлар билан жуда мустаҳкам кимёвий боғланган бўлади. Хемосорбсия ва унда ҳосил бўлган сиртдаги бирикмалар кимёвий бирикмалардан фарқ қилади.

Гетероген катализда биринчи жараёнинг биринчи босқичи реагентларнинг катализатор юзасига адсорбиланишидан иборат. Фарадейнинг фикрича реакцияга киришувчи моддалар катализатор юзасига адсорбиланганда улар ўзаро шу қадар яқин масофада турадики натижада улар орасида кимёвий таъсирланиш вужудга келиб, реакция бошланади ва уннинг ўрнига реакцияга киришувчи моддаларнинг янги қисмлари адсорбиланади.

Баъзи муаллифларнинг фикрича, реакцияга киришувчи моддалар адсорбиланганда уларнинг юза бирлигидаги концентрасияси ортади ва натижада массалар таъсири қонунига

мувофиқ кимёвий реакция тезлиги ҳам ошади. Бу назария бир қадар тўғри бўлса-да, улар катализда кузатилган турли ҳодисалар сабабини тушунтириб беришга ожизлик қилади.

Катализнинг асосий назариясини Д.И.Менделеев яратди. Бу назарияга кўра адсорбцияланган молекула маълум ўзгаришларга учрайди. Катализатор юзасидаги актив марказлар таъсири натижасида молекуладаги боғланишлар бўшашади ва ҳатто узилади. Бунинг натижасида реакция учун кам активланиш энергияси керак бўлади ва реакциянинг бориши осонлашади.

Активланган адсорбиланишда сорбент юзасида кимёвий бирикмалар ҳосил бўлиши - активланган адсорбиланиш ўз механизми жиҳатидан катализга яқин келади. Уни катализнинг биринчи босқичи деса бўлади. Шу сабабдан активланган адсорбиланишни текшириш унга қараганда мураккаброқ бўлган катализ жараёнини ўрганишга ёрдам беради.

Сўнгги вақтда олиб борилган текширишлар ҳақиқатдан ҳам катализнинг биринчи босқичи реагент билан катализатор орасида кимёвий бирикмалар ҳосил бўлишидан иборат эканини кўрсатади. Шу жиҳатдан олганда кимёвий ва физикавий назариялар орасида рринсирал фарқ йўқ. Кимёвий ва физикавий назариялар биргаликдагина катализатор ҳодисасини яхшироқ тушунтиради.

Кимёвий адсорбциянинг каталитик жараёндаги вазифасини тиофенни гидрогенланиш (водород бирлаштириш) мисолида кўриб ўтамиз:

Демак, катализатор юзасида Льюис назариясига мос келувчи, яъни ковалент бирикма ҳосил бўлган, икки қўшбоғ ўрнига битта қўшбоғ қолган ва бу қўшбоғ 3-4 -ҳолатга кўчган. 2 ва 5- ҳолатдаги гидрогенлаш Al_2O_3 таркибидаги ОН даги водород ҳисобига борган. Реакциянинг сўнгги босқичларида дастлаб 1-5, сўнгра 1-2 боғлар узилиб н-бутен-2 ҳосил бўлган.

Адсорбсион актив марказларнинг табиати, уларнинг кимёвий таркиби ва физикавий ҳолати тўғрисида турли назариялар мавжуд. Биз бу назарияларнинг баъзилари билан танишамиз.

Тейлорнинг энергетик назарияси. Бу назарияга кўра адсорбент юзасидаги атомлар адсорбент ичидаги атомлардан ўз энергияси жиҳатидан фарқ қилади. Шунинг учун бу назария энергетик назария деб аталади. Адсорбент ичидаги атомларни бошқа атомлар бир текис қуршаб олади. Шунга кўра уларнинг валентликлари тўйинган. Адсорбент юзасига жойлашган атомлар, фақат ўзидан пастроқ жойлашган атомлар билан ўралган ва улар билан таъсирлашади. Шу сабабдан адсорбент жойлашган юзадаги атомларнинг валентликлари эса тўйинмаган. Шу сабабли уларда ортикча энергия бўлади. Юзадаги атом юзанинг қайерида туришига қараб, унинг энергияси турлича бўлади. Кристаллнинг қирраларида жойлашган атомларнинг валентликлари текис юзада жойлашган атомларнинг валентликларидан кўра камроқ тўйинган. Ҳақиқатдан ҳам кристалл қирраларининг адсорбилаш хоссаси текис юзаларникига қараганда кучлироқ бўлади. (Адсорбент юзасининг бир хил бўлмаслигини, адсорбилаш бутун юза бўйлаб эмас, фақат актив марказларда боришини Лэнгмюр ўз назариясида кўрсатиб ўтган эди).

Катализаторни заҳарлаш учун жуда кам миқдор заҳар кифоя қилиши ва қулай заҳарланиш ҳодисаси катализаторнинг бутун юзасида эмас, балки унинг жуда кичик қисмида катализ жараёнида иштирок этишини ва шу қисмдагина актив марказлар бўлишлигини, улар табиатининг турлича эканини кўрсатади. Масалан, диррорил кетон, нитробензол ва риреронал рлатина катализатор иштирокида бир вақтда гидрогенланганда CC_2 ўз миқдорига кўра турли марказларни заҳарлайди. Биринчи навбатда, катализаторнинг заҳарланиши натижасида диррорил кетоннинг спиртгача қайтақилиши тўхтайтиди, CC_2 кўпроқ қўшилса, рирероналнинг қайтақилиши ҳам тўхтайтиди.

Кўпинча, адсорбиланишдан чиққан иссиқлик адсорбиланган газнинг миқдорига боғлиқ. Дастлаб кўп иссиқлик чиқиб, юзанинг кўп қисми газ билан қорлангани сари кам иссиқлик чиқа бошлайтиди, яъни дифференциал иссиқлик турлича бўлади. Масалан, темир катализаторга аммиак (NH_3) адсорбиланганда қуйидаги натижалар олинган (биринчи

қаторда NH_3 нинг адсорбиланган миқдори, иккинчи қаторда эса бу миқдорлар адсорбиланганда чиққан иссиқлик кўрсатилган):

NH_3	2	4	6	8	10	12	14
$Q_{\text{кал.}}$	8	16	14	12,5	11,3	10,5	9,9

Бу олинган натижалар темирда бир неча хил актив марказ борлигини ва адсорбиланиш дастлаб кучли актив марказларда, сўнгра кучсизроқ актив марказларда содир бўлишини кўрсатади.

Дифференциал иссиқликнинг миқдorigа адсорбиланган газнинг табиати ҳам таъсир қилади. Бу таъсир эътиборга олинганда ҳам дифференциал иссиқлик ҳар хил бўлади.

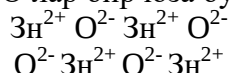
Активланган адсорбиланишда активланиш энергиясининг ва адсорбиланиш иссиқлигининг адсорбиланган газ миқдorigа боғлиқлиги ҳам актив марказларнинг турлича бўлишини кўрсатади. Кислород активланган кўмирга адсорбиланганда унинг уч хил кислород, CO ва CO_2 ҳолида қайтиб чиқишини кўриб ўтган эдик. Бу эса кўмир юзасида камида уч хил актив марказ бўлишини кўрсатади.

Шундай қилиб, кўпгина кузатишлар ва ўтказилган тажрибалар адсорбент сиртида бир жинсли бўлмаган актив марказларнинг мавжудлиги, фақат шу актив марказларгина адсорбция жараёнида иштирок этишини тасдиқлайди.

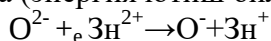
Катализнинг электрон назарияси

Бу назария С.З.Рогинский ва Ф.Ф.Вол'кенштейн томонидан ишлаб чиқилган. Кўпгина ярим ўтказгичлар (B , C , Si , Se , Te , CSi , CoO , B_2O_5 , Zn ва ҳоказо) катализатордир. Бу назария, асосан, шу хил катализаторларга мансуб. Бу назария тўғрисида жуда қисқа ва соддалаштирилган тасаввур бэриш билан чегараланамиз.

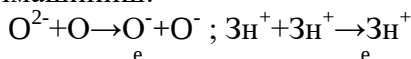
Айталик, идиш девори ZnO билан қорланган бўлсин. Шунингдек ZnO кристалл Zn^{2+} ва O^{2-} ионлардан ташкилторган. Zn ва O лар бир юза бўйлаб жойлашган деб фараз қилайлик:



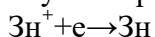
Иссиқлик ҳаракати таъсирида ёки квант энергия ютиш натижасида O^{2-} дан битта электрон Zn^{2+} га эндотермик равишда (энергия ютиш билан) ўтиши мумкин:



натижада иккита ион – радикал O^- ва Zn^+ ҳосил бўлади, яъни юзада эркин валентлик ҳосил бўлади. Қуйидагича электрон алмашиниш:



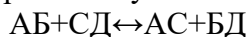
натижасида эркин валентлик кристалл юзаси бўйлаб силжиши мумкин. Ион кристаллда эркин валентлик стехиометрик таркиб бузилганда ёки жуда оз миқдор аралашма мавжудлигида ҳам намоён бўлади. Масалан, ZnO кристаллида бир оз рух атоми аралашган бўлса, иссиқлик ҳаракати натижасида рух атоми диссоциланиши мумкин. $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^+ + e$. Ҳосил бўлган электрон бир иондан иккинчи ионга ўтиб юради:

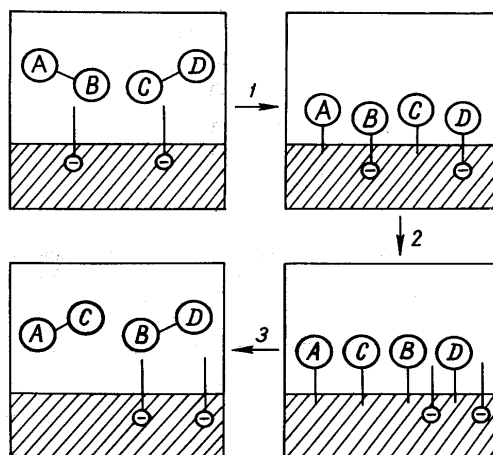


Шундай қилиб, Zn^+ ранжаранинг бўғимлари бўйлаб ҳаракат қилади. Бу жараёнлар натижасида ҳам юзада эркин валентлик пайдо бўлади. Юзада эркин валентнинг мавжудлиги дастлабки моддаларнинг кристалл юзасига адсорбилланишига олиб келади.

Агар бундай юзага бирор атом яқинлашса, у юза билан уч хил боғланиб кимёвий адсорбиланиши мумкин: а) бир электрон орқали кучсиз гомеороляр боғланиш; б) икки электрон орқали боғланиш, яъни ковалент – мустаҳкам гомеороляр боғланиш ва в) ион боғланиш.

Катализда кучсиз боғланиш – кучсиз гомеороляр боғланиш муҳим аҳамиятга эга. Фараз қилайлик, қуйидаги реакция бораётган бўлсин:





Бу реакциянинг бориши 1-расмда схематик равишда тасвирланган:

1. Реакцияга киришадиган моддалар кристалл юзасидаги эркин валентлар билан “кучсиз” – А,С ҳамда “мустаҳкам” Б ва Д юзада адсорбиланган юза радикаллари ҳосил қилади.

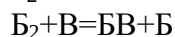
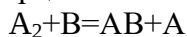
2. “Мустаҳкам” боғланишлар “кучсиз” боғланишларга айланади.

3. “Кучсиз” боғланган радикаллар маҳсулот молекулаларини ҳосил қилиб юзадан десорбланади.

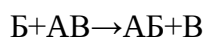
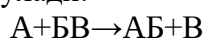
Катализнинг радикал назарияси

Бу назария Н.Н.Семёнов ва В.В.Воеводскийлар томонидан яратилган. Бу назария катализнинг электрон назарияси билан занжир реакциялар механизмига асосланган. Электрон назарияда юзада эркин валентликлар ҳосил бўлишини кўриб ўтган эдик.

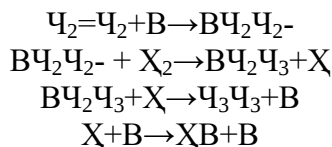
$A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$ реакциясини радикал назария асосида қуйидагича тасвирлаш мумкин: A_2 ва B_2 молекулалари юзада эркин валентлик орқали катализатор юзаси билан боғланади:



V – эркин валентлик, АВ эркин атом ёки радикаллар занжир реакцияда қўрилган актив марказ вазифасини бажаради ва ҳажмда ёки гетероген равишда юзада занжир реакцияни бошлаб боради. Агар (А) ва (В) юза билан бир электрон орқали боғланган атомлар бўлса, қуйидагича реакциялар маҳсулоти ҳосил бўлади:



Масалан, C_2X_4 нинг C_2X_6 гача гидрогенланиши қуйидаги занжир реакция билан боради деб фараз қилинади:

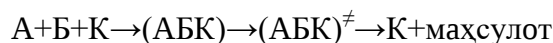


ва ҳоказо.

Юқорида баён етилган назариялар камчиликдан холи эмас. Улар ҳар қайсиси катализнинг маълум томонини ойдинлаштиради. Улар ҳаммаси ҳам ҳозир мукаммаллаштириляпти.

Гетероген каталитик жараёнларда активланиш жараёни

Катализатор юзасида реагент ва катализатор атомлари актив комплекс ҳосил қилиши мумкин. Бу жараён схематик равишда қуйидагича ифодаланади:



Катализатор юзада ҳосил бўлган бирикмаларнинг табиати (тузилиши ва улардаги боғланишлар хили) асосан кимёвий хоссалари, катализатор юзасининг хусусиятига (табиатига) боғлиқ.

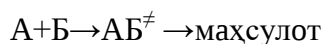
1) реагент молекуласи катализатор юзасида унчалик деформатсияланмаса, водород боғланиш ёки бўлинмаган электрон ҳисобига Льюис типидagi кучсиз боғланишлар ҳисобига бирикма ҳосил бўлади;

2) молекула қисман деформатсияланса, гетероляр боғланишли қутбланган бирикма ҳосил бўлади;

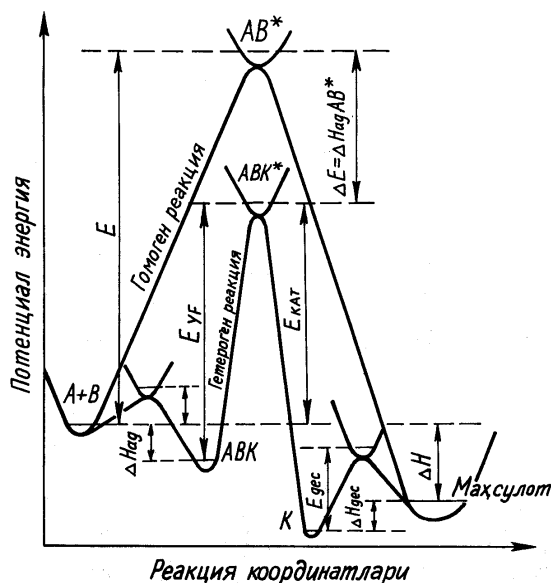
3) реагент молекуласи катализаторнинг юзаси таъсирида диссоциланганда радикал ёки ион бирикмалар ҳосил бўлиши мумкин.

Катализатор юзасида ҳосил бўлган бирикмалар оралқ бирикмалар бўлиши мумкин. Бу ҳолда кимёвий назарияда баён етилган фикрлар ўз кучини сақлаб қолади. Шундай қилиб, катализ жараёни адсорбиланиш жараёнидан ва юзада бирин-кетин борадиган бир қанча кимёвий жараёнлардан иборат.

Фараз қилайлик, катализатор бўлмаганда реакция қуйидагича борсин:

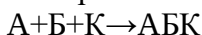


$AB^{\ddagger}$ - актив комплекс. Бу реакцияда К – катализатор мавжудлигида ҳам, нокаталитик реакция борганда ҳам бир хил маҳсулот берсин. Бунда каталитик реакцияни қуйидагича бирин-кетин борадиган жараёнлар билан тасвирлаш мумкин



2-расм. Ярим ўтказгич катализаторларда $AB-CD=AC-AD$ алмашиниш реакциясининг бориши.

1. Дастлабки моддалар К – катализатор юзасига адсорбиланади:



Бу адсорбиланиш активланган адсорбиланиш ва экзотермик бўлгани учун ABK ни потенциал энергияси $A+B+K$ системанинг потенциал энергиясидан кам бўлади.

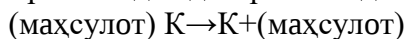
2. Система адсорбсион ҳолатда адсорбсион актив комплексга айланади. $ABK \rightarrow ABK^{\ddagger}$; бу жараён чин активланиш энергиясини талаб қилади.

3. Адсорбсион актив комплекс катализатор юзасида адсорбиланган маҳсулотга айланади.

Дастлабки моддалар актив адсорбиланганда улардаги кимёвий боғланишлар бўшашган бўлиб, натижада система энергиясининг янгидан тақсимланиши осонлашади. Ниҳоят бу реакция активланиш энергиясини кам талаб қилади ($E_{кат}$)



4. Маҳсулотлар катализатор юзасидан десорбиланади ва катализатор тикланади:



Бу жараён кўпроқ эндотермикдир. 2-расмда кўрсатилганидек $\Delta E > 0$, яъни адсорбция экзотермик бўлгани учун $E > K_{\text{кат}}$ бу ҳолат реакцияни тезлаштиради. Расмдан кўринадики, ноактив ва каталитик реакцияларда реакция иссиқлиги бир хил. Катализаторга адсорбиланган дастлабки моддалар комплексининг актив комплексга ўтиши учун керак бўлган энергия **чин активланиш энергияси** ($E_{\text{чин}}$) дейилади.

Мультплет назарияси. Актив марказларнинг табиатини ўрганиш, ўтар ҳолат назариясини катализга татбиқ этиш, юзада ҳосил бўлган оралиқ бирикмаларнинг табиатини ва уларнинг ҳосил бўлиш механизмини ўрганиш катализнинг кўпгина ҳодисаларини тушунишга ёрдам берди.

Юзада икки ўлчамда борадиган реакцияларнинг йўналишига, сайлаш ҳодисасига ва бошқа ҳодисаларга актив марказларнинг табиати, сони ва активлигидан ташқари, бир-бирига нисбатан қандай жойлашганлиги таъсир қилса керак. Бу мулоҳазаларни дастлаб А.А.Баландин эътиборга олди. У ўзининг мул'трлет назариясида бу масалаларни ёритди.

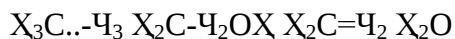
Мул'трлет назариясига кўра, адсорбсион актив марказ билан каталитик актив марказ бир хил эмас. *Адсорбсион актив марказларнинг маълум сондаги гурӯраси каталитик марказларни ҳосил қилади.* Актив марказлар юзага геометрик жиҳатдан маълум тартибда жойлашади. Бундай тартибли жойлашиш билан кристалл ранжара акс етади. Катализатор юзасида реакцияга киришувчи модданинг молекуласи биргина адсорбсион актив марказ билан эмас, балки икки (дублет), уч (трирлет) ва умуман бир қанча (мул'трлет) марказлар томонидан тортилиши мумкин. Агар реакцияга киришувчи модда молекуласи биргина актив марказга тортилса, яъни (битта актив марказ таъсирида бўлса) бу актив марказларнинг майдони кучи биттагина актив марказнинг майдонидан кучли бўлганлиги сабабли адсорбиланган молекула кучли деформатсияланади ва молекуланинг бу актив марказларга тортилиш кучи (энергияси) ундаги боғланишлар кучидан (энергиясидан) ортиқ бўлса молекула ҳатто диссоциаланади.

Геометрик мувофиқлик принцири: катализ жараёни содир бўлиши учун реагентлар молекуласининг тузилиши билан актив марказларнинг тузилиши орасида маълум геометрик мувофиқлик бўлиши керак. Масалан, X_2 молекуласи деформатсияланиши ёки диссоциланиши учун $\text{X}-\text{X}$ атомлар икки актив марказга тортилиши, бунинг учун эса актив марказлар орасидаги масофа $\text{X}-\text{X}$ боғланиши узунлигига тахминан тенг бўлиши керак. Агар шундай бўлмаса, водород атомлари икки актив марказ таъсирида бўлмайди.

Агар актив марказлар тузилиши билан реагент молекулалари тузилиши орасида юқорида айтилган геометрис мувофиқлик бўлса, дастлаб реагенткатализатор билан мул'трлет комплекс ҳосил қилади. Натижада боғлар қайта тақсимланиб янги маҳсулот ҳосил бўлади. Бу комплекс ўтар ҳолат назариясида актив комплекс эмас. Катализ жараёни бориши учун бу комплекс бошқача йўналиш билан рағжаланиши ва ҳосил бўлган маҳсулот десорбиланиши керак.

Актив марказларнинг жойлашиши кристалл ранжараси акс еттиргани сабабли, металлларнинг катализаторлик хоссаси кристалларининг шаклига боғлиқ бўлади. Шунга мувофиқ гидрогенлаш реакциялари учун, куб ёки гексагонал шаклли ранжарали ва атомлар орасидаги масофа $2,8^\circ (2,8 \cdot 10^{-10} \text{М}) - 2,47 \text{ \AA}^\circ (2,47 \cdot 10^{-10} \text{М})$ бўлган металлларнинг катализатор бўла олиши аниқланган. Бундай металллар Ni , Co , Fe , Cu , Ru , Rh , Pd , Ir , Os металлари бўлиб, уларнинг юзаларида актив марказлар тўртбурчак ёки тенг ёнли учбурчак шаклида жойлашади.

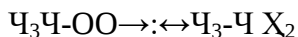
Этил спиртнинг сувсизланиши ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$) ни қуйидагича схема билан ифодалаш мумкин:



Қора нуқталар билан актив марказлар кўрсатилган. Актив марказларнинг тортиш кучи катта бўлгани учун, бир актив марказ бир вақтда икки атомни тортиши мумкин. X ва OH

группаларининг актив марказларга тортилиши натижасида С-Х ва С-ОХ боғлар бўшади ва узилади.

Этил спиртининг водородсизланиши ($C_2H_5OH \rightarrow X_2 + CH_3CHO$) куйидаги механизм бўйича боради:



Этилатсетат эфирининг рақчаланиш реакцияси:



Бу вақтда уч (трирлет) актив марказлар таъсири остида боради. Мул'трлет назарияси танлаш ҳодисаси сабабини яхши тушунтириб берди.

Бу назария заҳарланиши ва активланиш сабабларини куйидагича тушунтиради. Катализатор заҳарланганда айрим актив марказларнинг ишдан чиқишига сабаб улар орасидаги масофанинг бузилиши натижасида реакция тезлигининг камайиши ёки реакциянинг тўхтатишидир.

Промоторланган ва аралаш катализаторда эса реакциянинг боришини осонлаштирувчи янги актив марказлар вужудга келади.

Энергия мувофиқлик. Юзада борадиган реакциянинг механизмига актив марказларнинг юзадаги геометрияси (жойлашиши) билан бир қаторда, уларнинг энергиялари ҳам таъсир қилиши керак.

Мул'тплет комплекснинг ҳосил бўлишига ва ажралишига энергия сарф бўлади. Баландиннинг фикрича кимёвий жараён жуда тез боради, дастлаб моддаларнинг адсорбиланиши ва реакция маҳсулотларининг десорбцияси секин боради. Демак, жараённинг тезлиги ва активланиш энергияси, адсорбиланиш-десорбиланиш жараёнларининг боориш тезлигига ва юзага келадиган энергиянинг ўзгаришига боғлиқ. Агар дастлабки моддалар актив марказларга кучли тортилса, яъни дастлабки моддалар билан актив марказ ўртасидаги боғланиш энергияси катта бўлса, десорбция осонлашади.

Агар дастлабки моддалар актив марказлар томонидан кучсиз тортилса, аксинча, мул'трлет комплекс ҳосил бўлмайди (ёки қийинлашади). Шунга кўра бу энергия маълум ортимумда бўлиши керак.

Н.М.Кобозевнинг актив ансамбллар назарияси. Н.М.Кобозевнинг фикрича, актив марказларнинг табиатини кристалл ҳолат билан боғланиш, катализининг асосий турлари бўлмиш гомоген, гетероген ва микрогетероген (коллоид ва фермент) катализларни бир нуқтаи назардан қараб изоҳлашга имкон бермайди ва бу катализининг умумий назариясини яратишга тўсқинлик қилади. Демак, актив марказларнинг табиатини кристалл ҳолат билан боғлаш нотўғри.

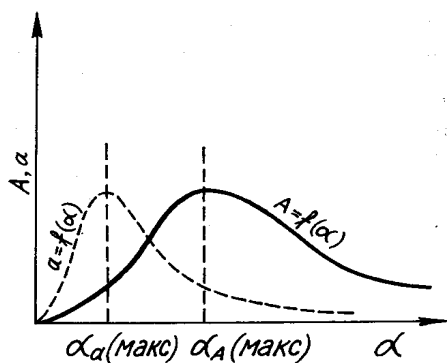
Ёювчидаги катализаторнинг миқдори одатда унинг ёювчини қорлаш даражаси (α) билан ифодаланади, α – ёювчига сочилган катализатор миқдорининг ёювчи юзасини молекуляр қатлам (бир молекула қалинлигидаги қатлам) билан қорлаш учун керак бўлган катализатор миқдorigа нисбати. Ёювчи сочилган катализаторнинг солиштирма активлиги (a)

умумий активлик (A) нинг қорлаш даражаси (a) га бўлган нисбатига тенг ($a = \frac{A}{\alpha}$). Бу

миқдор жуда кичик бўлганда, яъни унинг ёювчи юзасига жуда кам миқдорда катализатор сочилгандаги қиймати **катализаторнинг суюлтирилган қатлами** дейилади.

Катализаторнинг жуда кучли суюлтирилган қатламида олиб борилган тажрибалар каталитик активликнинг умумий (A) ва солиштирма (a) активликнинг сочилган катализатор миқдorigа экстремал боғлиқлигини (эгри чизиқнинг максимум ёки минимумдан ўтишини) кўрсатади (3-расм).

Бу графикда ординаталар ўқига катализаторнинг активлиги, абсиссалар ўқига катализаторнинг ўқига эса қорланиш даражаси қўйилган. Расмдан кўринадиган, каталитик активлик қорланишнинг маълум даражасида максимум қийматига эга бўлади ва бу максимум жуда кучли суюлтиришда (одатда, $\alpha = 0,001-0,01$ да) намоён бўлади.



3-расм.

Бу тажриба маълумотларига асосланиб Н.И.Кобозев 1939 йилда ўзининг **актив ансамбллар назариясини** яратди.

Бу назарияга кўра, актив марказлар маълум миқдордаги бир қанча атомлар ансамблидан иборат бўлади. Ансамбл' бир хил атомлардан (фақат катализатор атомларидан) ёки ҳар хил атомлардан иборат бўлиши мумкин. У аморф ҳолатда, яъни кристалланиш олди ҳолатида бўлади. Бундай актив марказлар юзанинг маълум жойига адсорбция кучи билан боғланади.

Кристалл фаза аморф ҳолатдаги ансамблларга нисбатан ёювчи вазифасини ўтайди. Кристалл фаза, ҳар қандай реал юза сингари, бир текис бўлмасдан, (мозаик) тузилишда бўлади. Унинг юзаси айрим катакчалардан тузилган бўлиб, бу катакчалар силжиш (миграция) катакчаси ёки силжиш соҳаси деб аталади. Катакчалар бир-биридан геометрик ва энергетик ғовлар билан тўсилган. Шунинг учун, маълум температурада атомларнинг гурураси маълум катакча ичидагина силжиб юради, кўшни катакчага ўта олмайди.

Бу назариянинг математик ифодасидан A ва a маълум бўлса актив марказни ҳосил қилган атомларнинг сонини маълум температурадаги силжиш соҳаларининг ўртача юзасини, бир актив марказнинг каталитик активлигини ва силжиш соҳаларининг умумий сонини ҳисоблаб туриш мумкин. Назариянинг математик ифодасига мувофиқ, катализатордаги актив марказ (маълум н сондаги атомдан иборат ансамбл учун) $a/a_{\text{макс}}$ ва $A/A_{\text{макс}}$ нинг α -га қараб ўзгариши катализаторнинг турига, реакциянинг хилига ёювчига, муҳитга, температурага ва бошқа факторларга боғлиқ бўлмайди. Бир эгри чизик бу ҳолларнинг ҳаммасини ўз ичига олади. Ўтказилган тажрибалар ва кўпгина каталитик жараёнлар назариянинг бу хоссасини тасдиқлади.

Катализатор атомларнинг ва заҳар молекулаларининг силжиш катакчалари бўйича тақсимланиши бу назарияга мувофиқ бир хил табиатга эга. Бу назарияга кўра, заҳарланиш вақтида катализаторнинг активлиги експоненсиал қонун асосида ўзгаради, яъни заҳарнинг дастлабки қисми кучлироқ таъсир қилиш керак. Заҳарланиш даражаси заҳарнинг табиатига, катализ жараёнининг табиатига боғлиқ бўлмасдан, фақат катализатор юзидаги силжиш катакчаларнинг сони қанча кўп бўлса, заҳарланиш шунча қийин боради. Бу хулосалар ҳам тажрибада яхши тасдиқланган.

Бу назарияга кўра, катализаторнинг активлиги силжиш катакчаларининг катталиги ва 1 г катализатордаги (ёки юза бирлигидаги) силжиш катакчаларининг сонига боғлиқ. Шунинг учун актив катализаторни тайёрлаш учун силжиш катакчаларининг сонини кўпайтириш керак. Бунга эса ёювчидаги мозаикаларнинг сонини ошириш, масалан, микроғоваклар ва микроёриқчаларни бузиш йўли билан эришиш мумкин. Металл ёювчиларда силжиш катакчаларнинг юзаси, металл оксиди (ғовак) ёювчилардаги силжиш катакчаларга нисбатан анча кичик бўлади. Бинобарин метал ёювчида силжиш катакчаларнинг сони ғовак ёювчилардагига қараганда кўп бўлади. Шунга кўра, бу назарияга мувофиқ, металл катализатор актив ва заҳарланишга чидамли бўлади.

Гетероген каталитик реакцияларнинг турлари

Гетероген катализни шартли равишда қуйидаги турларга бўлиш мумкин:

1. Металлар, уларнинг оксидлари ва қорланган катализаторлар сиртидаги катализ.

2. Қаттиқ кислоталар ва оксидлар (кислотали катализаторларнинг фаол марказларини тавсифловчи протонлар – Бренстед марказлари ёки тақсимланмаган электрон марказлари ёки тақсимланмаган электрон жуфтини бириктирувчи атомлар-Льюис марказлари: масалан, алюминий оксиди сиртидаги алюминий атомлари). Бунда фаол марказлар протонларга акцептор ёки электрон жуфтларга донор бўлади.

3. Кўпфункционал катализаторлар сиртидаги катализ. Бундай катализаторлар ўзида ҳар хил функцияларни мужассамлаштирган бўлиб, компонентлар аралашмасидан ташкил тоиради. Масалан, металл катализатор (рлатина ёки никел) кислотали катализатор (алюминий оксид) билан комбинатсиялаштирилади, бу катализатор Льюис кислотаси вазифасини ўтайди.

4. Гетерогенлаштирилган металл комплекс сиртидаги катализ (катализаторлар ролистирол, шиша ва бошқа қаттиқ ташувчилар сиртига ўтказилган металл комплекслари).

Катализаторни реакцияга таъсир қилиш сабаблари

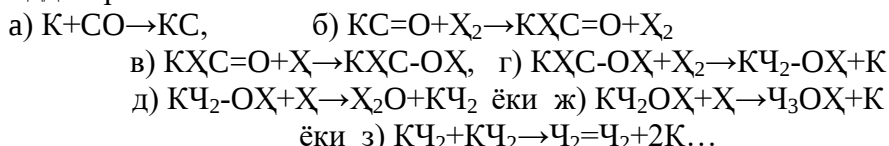
Ҳозирги вақтда бу сабаблар асосан, 3 та еканлиги аниқланган:

1) катализатор иштирокида реакцияни фаолланиш энергияси (E) камаяди. Бу асосан, катализатор билан субстрат орасида фаол ўтиш комплексини ҳосил бўлиши ва уни осон рағжаланиши билан боғлиқдир. Катализаторсиз борадиган реакцияларда $E=30-45$ ккал бўлса, аксарият каиалитик реакцияларда $E=16-30$ ккал.

Бу йерда E-катализаторсиз, E_1 ва E_2 -катализатор иштирокида фаол оралиқ моддани ҳосил бўлишига ва уни рағжаланишига тегишли. $E_1+E_2 < E$ ва шу сабабли ҳам реакция тезлашади;

2) катализаторлар иштирокида реаксион муҳитнинг энтропияси ошади, чунки ҳосил бўлган фаол оралиқ бирикмалар бошланғич моддаларга қараганда анча ҳаракатчан бўлади ва натижада тўқнашишлар сони ортади;

3) **Семёнов ва Воеводский**ларни фикрича, катализаторларни таъсири занжир жараёни юзага келишидир. Натижада энергияга бой заррачалар ҳосил бўлади ва уларнинг концентрасияси мувозанат ҳолатидан анча юқоридир. Масалан, ZnO иштирокида CO ва X_2 дан органик моддаларни синтези:



Худди шундай углерод оксидини сув таъсирида оксидланиши ҳам занжир механизми билан кетади.

Катализатор заҳарлари

Баъзи моддалар катализаторнинг активлигини камайтиради ёки бутунлай йўкотади. Бундай моддалар катализатор заҳари (ёки заҳар ба`зан эса антикатализатор) деб аталади.

Типик заҳарларга Br бирикмалари, HCH , As , PX_3 , AsH_3 , Al_2O_3 , P_2O_5 , CO , X_2C , $HgCl_2$, $HgBr_2$ лар мисол бўла олади.

Катализаторнинг заҳарланиши тўрт хил бўлиши мумкин:

1. Қайтар заҳарланиш;
2. Қайтмас заҳарланиш;
3. Куммулатив заҳарланиш;
4. Қулай заҳарланиш.

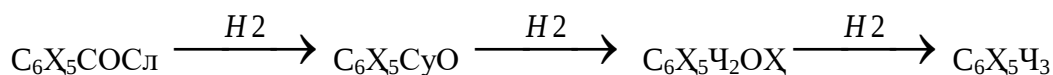
Қайтар заҳарланишда заҳарланиб активлигини йўқотган катализаторни турли усуллар билан яна актив ҳолга келтириш мумкин. Бу усуллардан бири катализатор юзасидан заҳарни газ ёки суюқлик оқими ёрдамида десорбсиялантириб йўқотишдир. Лекин заҳа катализатор қаттиқ ёришганлигидан бу усул ҳамма вақт ҳам яхши натижа беравермайди,

иккинчи усул - заҳар қандай бўлмасин бирор модда билан кимёвий реакцияга киритиб заҳар бўлмаган ёмон адсорбиланувчи моддага айлантириқиши мумкин. Масалан, X_2O_2 ни Рт катализатор иштирокида рарчаланиш реакциясида СО гази заҳардир. Бу заҳар иштирокида реакция олдин тез сусайиб сўнгра секин аста ўз - ўзидан яна тезлаша бошлайди. Бунинг сабаби X_2O_2 нинг рарчаланишидан ҳосил бўлган кислороднинг СО ни CO_2 га оксидланишидир. CO_2 эса ёмон адсорбиланади; CO_2 катализатор учун заҳар эмас, CH_4 га айлантириш ёли билан ҳам (CH_4 заҳар эмас) СО ни йўқотиш мумкин

Қайтмас заҳарланишда заҳар катализаторнинг активлигини бутунлай йўқотади заҳарланган катализаторнинг активлигини қайтадан чеклаб бўлмайди. Масалан: X_2C ва PX_3 - газлари катализаторларни қайтмас заҳарлайди.

Ба'зан реагент таркибидаги озгина заҳар ҳам катализаторнинг активлигини кескин пасайтиради. Бу хил заҳарланиш куммулатив ёки йиғилиб борадиган заҳарланиш дейилади. Масалан, X_2O_2 ни Рт катализатори иштирокида рарчалашда катализаторни ёд заҳарлайди (вақт ўтиши билан реакция тезлиги камай боради).

Ба'зан катализаторнинг активлигини камайтирувчи қўшилмалар катализатор активлигини камайтириш билан бирга унинг хусусиятини ва функцияларини ўзгартиради. Натижада кўп босқич билан борадиган жараён бирорта оралиқ босқичда тўхтаб қолади. Катализаторнинг бундай заҳарланиши қулай заҳарланиш дейилади. Масалан, бензол эритмасида бензол хлорид рлатина катализатори иштирокида гидрогенланда толуол ҳосил бўлади. Лекин бу реакция бир қанча босқич билан боради.



Агар тоза бензол ўрнига ифлосроқ бензол ёки хинолин аралашган бензол ишлатилса катализаторнинг активлиги камайди ва жараён алдегиднинг ҳосил бўлиш босқичида тўхтаб қолади. Бу эса катализатор сатҳини (юзасининг) ҳамма жой бир хил табиатга эга эмаслигини, яъни бир жинсли бўлмасдан турлича активликка эга бўлган актив марказлар мавжудлигини, юзанинг кўп жинслилигини кўрсатади.

Контакт заҳарларнинг ўзига хос хусусиятларидан бири булар жуда оз микдорда бўлганида ҳам катализаторнинг активлигини сезиларли даражада камайтириб юбориши ва ҳатто бутунлай йўқ қилишдан иборат. Масалан, Ни катализаторининг активлигини сезиларли даражада камайтириб юбориши ва ҳатто бутунлай йўқ қилишидан иборат. Масалан, Ни катализаторининг активлиги 0,000005г HCN таъсирида икки баробар камайди. 0,00003г HCN таъсирида эса катализатор тамомила рассивлашади. Мис катализатор иштирокида метил спиртни гидрогенлашда CCl_2 , $CHCl_3$, Br_2 , HgI_2 лар заҳарлидир. Бу реакцияда бир г-атом катализаторнинг активлигини тамомила йўқотиш учун қуйидаги микдордаги (г-атом) заҳар кифоя қилади: CCl_2 дан 0,0069, $CHCl_3$ дан 0,0069, Br_2 дан 0,016, HgI_2 дан 0,00022. Заҳарнинг биринчи унуми катализаторнинг активлигини 70-80% кэсади. Бу чегарада активликнинг камайиши тўғри чизик қонуни бўйича боради:

$$\frac{A_3}{A_0} = 1 - \alpha \cdot C$$

A_0 , A_3 - катализаторнинг олдинги ва заҳарлангандан кейинг активлиги, α -заҳарланиш коеффициенти, C - заҳар концентрасияси. Заҳарнинг сўнгги улушларида активлик аста-секин ўзгаради.

Заҳарларда ҳам катализаторлардаги сингари сайлаш хусусияти бор. Бирор заҳар маълум катализатор учун маълум реакциядагина заҳар бўла олиши мумкин. Бир реакция катализаторнинг активлигини камайтирувчи заҳар бошқа бир реакцияда шу катализатор учун заҳар бўлмаслиги мумкин. Масалан, Fe груприси катализаторлари учун гидрогенлаш реакциясида висмут бирикмалари заҳар, бошқа реакцияларда эса, маслан, темир (III)-оксид

катализатор иштирокида аммиакни нитрат кислотасига оксидлашда заҳар эмас, балки рмотор (активловчи)дир.

Температура кўтачилиши билан заҳарларнинг таъсири расаяди. Маслан, V_2O_5 катализатор одатдаги температурада мишяк бирикмалари заҳари таъсиридан жуда тез заҳарланади, лекин $500^{\circ}C$ да кучли заҳар As_2O_3 таъсирига бардош беради. Умуман, юқори температурада, масалан, $700-1000^{\circ}C$ дан юқорида заҳарланиш ҳодисаси жуда кам кузатилади.

Қилинган ҳисоблашлар шуни кўрсатадики, катализаторнинг активлигини тамомила йўқ қилувчи заҳарларнинг миқдори баъзан катализатор юзасида монромалекуляр қават (битта молекула қолирдаги парда) ҳосил қилишга ҳам йетмайди.

Актив марказ назариясига мувофиқ заҳарланишнинг асосий сабаби заҳарнинг катализатордаги актив марказларга мустаҳкам адсорбцияланиб, уларни қорлаб ва катализатор билан кимёвий бирикмалар ҳосил қилишдир. Шундай экан заҳар катализатор орасида катта кимёвий мойиллик бор ва шунинг учун заҳар катализаторнинг актив марказларига жуда мустаҳкам адсорбцияланади. Натижада реагентлар молекуласининг заҳарни сиқиб чиқариб, актив марказларга ўтириши қийинлашади. Маслан, заҳар CO нинг кўпчилик металл катализаторларга жуда мустаҳкам адсорбцияланиши аниқланган. Ҳовак рлатинага адсорбцияланган $5\text{см}^3 CO$ дан $250^{\circ}C$ да насос ёрдамида атиги $0,3\text{см}^3 CO$ ни бўғлатиб чиқариш мумкин бўлган.

Олтингугурт бирикмалари билан Ni катализаторнинг заҳарланиши NiS нинг ҳосил бўлиши натижасидир. Ni нинг S га мойиллиги шу қадар кучлики, Ni катализатори олтингугуртни унинг исталган бирикмасидан ажратиб чиқариб, ўзига бириктириб олади.

32-мавзу. Статистик термодинамика элементлари. Ҳолатлар бўйича йиғинди

Режа

1. Статистик термодинамика вазифалари.
2. Макро- ва микроҳолатлар ва термодинамик эҳтимоллик.
3. Фазавий фазо тушунчаси.

Таянч сўз ва иборалар: Статистик термодинамика вазифалари. Макро- ва микроҳолатлар ва термодинамик эҳтимоллик. Фазавий фазо тушунчаси

1.1. Маъруза машғулотининг уқитиш технологияси

Вақти - 2 соат	Талабалар сони: 61 нафар
Ўқув машғулотининг шакли:	Визуал маъруза, икки томонлама таҳлил.
Маъруза машғулотининг режаси:	Статистик термодинамика вазифалари. Макро- ва микроҳолатлар ва термодинамик эҳтимоллик. Фазавий фазо тушунчаси
Ўқув машғулотининг Статистик термодинамика вазифалари. Макро- ва микроҳолатлар ва термодинамик эҳтимоллик. Фазавий фазо тушунчаси.	
Педагогик вазифалар: Статистик термодинамика вазифалари. Макро- ва микроҳолатлар ва термодинамик эҳтимоллик. Фазавий фазо тушунчасини ўргатиш.	Ўқув фаолиятининг натижалари: Талаба: Статистик термодинамика вазифалари. Макро- ва микроҳолатлар ва термодинамик эҳтимоллик. Фазавий фазо тушунчаси ҳақида маълумотлар оладилар.
Ўқитиш услуби ва техникаси:	Маъруза, ҳикоя, ахборот
Ўқитиш шакли:	Гуруҳий, коллектив
Ўқитиш воситалари:	Маъруза матни, проектор, ЎТВ/КТ график органазаер
Ўқитиш шарт-шароити:	Жиҳозланган аудитория

1. Маъруза машғулотининг технологик харитаси

Босқичлар вақти	Фаолият мазмуни	
	ўқитувчи	талаба
1-босқич. Кириш (10 мин.)	1.1. Маъруза мавзуси ва режаси эълон қилинади.	1.1. Эшитадилар, ёзадилар, жавоб берадилар.
2-босқич. Асосий (60 мин.)	Статистик термодинамика вазифалари. Макро- ва микроҳолатлар ва термодинамик эҳтимоллик. Фазавий фазо тушунчаси тўғрисида маълумот берилади.	2.1. Муаммоли саволларга эътибор берадилар. 2.2. Эшитадилар, ёзадилар.
3-босқич. Яқуний (10 мин.)	3.1. Мавзуга хулоса чиқаради. Асосий масала устида тўхталади. Фаол талабаларни баҳолайди. 3.2. Мустақил иш учун топшириқлар беради: муаммоли саволларга тайёргарлик кўриш.	3.1. Эшитадилар, саволларини беради ёзиб оладилар. 3.2. Топшириқларни ёзиб оладилар.

Статистик термодинамика муаммолари.

Энтропиянинг физик ма'носи ички энергиянинг физик ма'носи сингари емас. Энтропиянинг характерли хусусияти шундан иборатки, барча табиий жараёнларда у бир хилда ошиб боради. Бизнинг тушунчамизга кўра у биз қўлга киритиб бўлмайдиган энергия.

Бу муаммони 1877 йилда Л.Болсман ҳал қилди. У иссиқлик назариясига статистик тушунча киритиб, системанинг ҳар бир ҳолати учун термодинамик эҳтимоллик ёзди. Қайсики, системада тартибсизлик қанча ката бўлса у ҳам шунча катта бўлади. Энтропиянинг ошиб боришига бундай ёндашиш шуни билдирадики, система бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга (термодинамик эҳтимоллиги катта бўлган) ўз-ўзидан ўтади.

Масалан, мембрана билан ажратилган икки хил газни олайлик. Агар мембрана олиб ташланса газлар дарҳол диффузия орқали бир-бирига аралашиб кетади. Бу қайтмас жараёнга яққол мисолдир. Бу газларнинг ҳар бири аввалги егаллаган жойига қайтиш эҳтимоли йўқ. Демак система дастлаб эҳтимоллиги кам бўлган ҳолатда бўлган. Шунинг учун молекулалар дарҳол аралашиб кетган. Шундай қилиб, қайтмас жараёнлар эҳтимоллик энг юқори бўлган ҳолатгача, яъни энтропия қиймати максимум бўлганча давом этади.

Статистик тушунчалар системанинг классик рапарметрларидан фарқ қиладиган рапарметрларга таянади.

Агар биз олдин кўриб ўтган рапарметрларни макроскорик рапарметрлар десак, статистик термодинамикада микроскорик рапарметрлар қўлланилади.

Мабодо системанинг макроскорик рапарметрлари (босим, ҳарорат, системанинг кимёвий таркиби) ма'лум бўлса системанинг микроскорик ҳолатини аниқлаш мумкин. Бу рапарметрлар қандайдир ма'нода ўртача ифода беради. Чунки улар ҳар бир заррача билан системани алоҳида олиб қарамасдан уларнинг умумий хоссасини характерлайди.

Ҳар бир заррачанинг нисбий характеристикаси ма'лум бўлса системанинг микроскорик ҳолатини аниқлаш мумкин.

Қоидага кўра айни макроскорик ҳолатга жуда кўп сондаги микроскорик ҳолатлар тўғри келади. Бу ҳолатлар макроскорик ҳолатда бир-биридан фарқ қилмайди. Бундан ташқари вақтнинг турли оралиқларида макроскорик рапарметрлар ўзгармасдан келиши мумкин, микроскорик рапарметрлар еса ўзгаради.

Шундай қилиб босим ва ҳароратнинг қийматини ва система кимёвий таркибини белгилаб системанинг макроскорик ҳолати аниқланган ҳисобланади. Шу вақтда еса микроскорик масштабда системадаги ҳар бир атом ёки молекуланинг тезлиги, ҳолати

нома'lум бўлиб қолади. Масалан, т, вақтда н молекула в тезликка ега бўлса, t_2 вақтда шу н молекула v_1 ва v_2 тезликка ега бўлади. Шу вақт ичида еса бошқа молекулалар в тезликка ега бўлади. Системанинг умумий энергияси доимий сақланиб қолинади, унинг макроскорик рапараметрлари ўзгармаслиги мумкин. Аммо ҳар бир молекуланинг энергияси исталган вақтда ўзгариб туради.

Энтропиянинг статистик талқини.

Л.Болсман 1877 йилда статистик термодинамикани яратиб статистик тушунчалар иссиқлиги назариясини фанга киритди. Статистик термодинамикага мувофиқ микроскорик ҳолатлар сони ёки бошқача қилиб айтганда макроскорик ҳолатга мувофиқ келадиган термодинамик эҳтимоллик ҳолатининг аниқ қийматлари билан аниқланиб Ω ҳарфи билан ифодаланади. Масалан иккита бир хил тангани ўхшаш томонларини бир тарафга қилиб битта комбинация орқали ётқизиш мумкин. Демак бундай ҳолатни амалга ошириш сони 1 га тенг. Агар бир танга юза томони билан иккинчиси орқа томони билан ётган бўлса юза-орқа ҳолатни амалга ошириш учун 2 усулдан фойдаланиш мумкин. аммо яна ўша ҳолат юза-орқани ҳосил қиламиз. Шундай қилиб юза-юза ҳолати учун Ω 1 га тенг бўлса юза-орқа ҳолати учун Ω 2 га тенг. Агар тангалар ташланса юза-орқа ҳолатни амалга ошириш эҳтимоллиги анча катта бўлади.

Демак, система микроскорик масштабда эҳтимоллиги кўп бўлган ҳолат томон ўз-ўзидан интилади.

Худди шунингдек ериган каттиқ модда молекулалари тасодифан эритувчи молекулалари орасига тарқалади. Эритувчи ёки ермаган моддага нисбатан еритмада микроскорик ҳолатларни амалга ошириш эҳтимоллиги анча катта. Еритма ҳажмининг қандайдир қисмига ериган модда заррачаларининг йиғилиш эҳтимоллиги жуда кам. Чунки бундай ҳолат кам сондаги макроскорик ҳолатларга мувофиқ келади.

Идеал газнинг бўшлиққа кенгайиши кўпроқ сондаги микроскорик ҳолатларга олиб келади. Чунки молекулалар фазода кўпроқ сондаги ҳолатларни егаллаши мумкин.

3. Агар изоляцияланган системада жараён ўз-ўзидан содир бўлса, микроскорик ҳолатларнинг сони Ω ошади. Худди шу нарсани система энтропияси ҳақида ҳам айтиш мумкин.

Изоляцияланган системада борадиган жараёнлар энтропия ошиши билан содир бўлади. Ўз навбатида барча табиий жараёнларда система эҳтимоллиги кам бўлган ҳолатдан эҳтимоллиги катта бўлган ҳолатга, яъни термодинамик эҳтимоллиги энг катта бўлган ҳолатга томон интилади. Шунини текшириб, Л. Болсман кўрсатдики, система энтропияси унинг эҳтимоллик ҳолати функцияси:

$$S = k \ln \Omega$$

Функциянинг бу кўринишини ториш учун иккита ҳар хил ҳолатларга ега бўлган икки газни тасаввур қиламиз. Уларнинг энтропияси S_1 ва S_2 , термодинамик эҳтимоллиги еса Ω_1 ва Ω_2 бўлсин. Системани яхлит деб қарасак унинг энтропияси ҳар иккала энтропиялар йиғиндисидан иборат бўлади:

$$S = S_1 + S_2$$

Эҳтимоллик назариясига кўра бир-бирига боғлиқ бўлмаган икки ҳодисанинг содир бўлиш эҳтимоллиги улар эҳтимолликлари кўпайтмасига тенг:

$$\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2$$

Юқоридаги тенгламаларни бир вақтда қониқтирадиган битта функция мавжуд:

$$S = K \cdot \ln \Omega$$

Бунда K – Болсман доимийси.

Шундай қилиб, статистик термодинамиканинг асосий хулосасини чиқариш мумкин:

Системанинг энтропияси унинг эҳтимоллик ҳолати логарифмига пропорционал бўлади.

Болсман формуласи система ҳолати эҳтимоллиги билан боғлиқ энтропиянинг статистик моҳиятини очиб беради. Термодинамиканинг иккинчи қонунини қуйидагича та’риф бериш мумкин:

Изоляцияланган система эҳтимоллиги катта бўлган ҳолат томон яъни кўп сонли микроскорик ҳолатларга мувофиқ келадиган макроскорик ҳолат томон интилади.

Энтропиянинг камайиши билан борадиган жараёнлар ҳам бор-ку, деган савол туғилиши табиий. Ҳа, бунга жуда кўп мисоллар келтириш мумкин. Масалан, рудалардан металллар қазиб олиш ва улардан машиналар яратиш ёки лифтларнинг юқорига кўтақилиши, автомобилларининг тоққа кўтақилиши ва ҳ.қ. Энтропиянинг камайиши билан борадиган барча жараёнлар инсон фаолияти билан боғлиқ.

У ҳолда ақлий ҳаёт энтропияни тескари томонга буриши мумкин эканда, деган фикр райдо бўлади. Аммо бу ерда ҳамма нарса инобатга олинмаган.

Инсонлар ҳаёт фаолиятини давом еттириш учун овқатланадилар ва биокимёвий реакциялар натижасида чиқадиган энергиядан фойдаланадилар. Машиналарга энергия бериш учун еса кўмир, нефт ёқилади, металллар ишлаб чиқариш учун гидроэлектростансиялар энергиясидан фойдаланади. Инсоннинг энтропияни камайитиришга йўналтирилган барча фаолияти энтропия ошиши билан борадиган жараёнлар ҳисобига амалга оширилади.

Энтропия ошиши билан бўладиган фаолият доимо энтропия камайиши билан бўладиган фаолиятдан катта бўлади. Умумий охириги натижа—энтропия ошади.

Шундай қилиб, тартибсизлик қанча катта бўлса, система энтропияси шунча катта бўлади. Энтропия—системадаги тартибсизликнинг ўлчовидир.

Больсман тақсимоти.

Изоляцияланган системада В ҳажмда Н молекула идеал газ бор деб ҳисоблаймиз. Система изоляцияланган бўлса У нинг қиймати доимий бўлади. Бу газнинг муайян ҳолатдаги статистик оғирлиги W ни аниқлаймиз.

Сректрларни ўрганиш натижалари шуни кўрсатадики, атом ва молекулаларнинг ички ҳолати энергиянинг дискрет қиймати билан боғлиқ. Ҳар бир молекуланинг энергиялари қийматлари минималдан максимал қийматгача дискрет қаторни ташкил етади: $\varepsilon_m : \varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_m. \varepsilon_0 < \varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \varepsilon_3 < \dots < \varepsilon_m$. Шунингдек, бу эҳтимолликнинг ҳар бир қийматига молекуланинг бир неча турли ҳолатлари мувофиқ келади деб ҳисоблаймиз. Масалан, ε_0 энергияга ега бўлган молекула g_0 ҳолатларга, ε_1 энергияга ега бўлган молекула g_1 ҳолатларга ега бўлиши мумкин. $g_0, g_1, \dots, g_m$ сонлари энергия даражаларининг карралиги дейилади.

Айтайлик, Н молекуладан N_0 таси ε_0 энергияга, N_1 таси ε_1 энергияга, N_m молекулалар ε_m энергияга ега бўлсин. Бундай ҳолатлар қуйидаги тенгламаларни қаноатлантириши керак:

$$\sum_{i=0}^m N_i = N \quad \text{ва} \quad \sum_{i=0}^m \varepsilon_i N_i = U$$

$N_0, N_1, \dots, N_m$ сонларининг яхлитлиги газ молекулаларининг муайян энергетик даражада тақсимланганлигини билдиради. Бу сонларнинг ҳар бири еса алоҳида олинганда тегишли энергетик ҳолатни тўлдирувчи қатор дейилади.

Энергия бўйича газ молекулаларининг муайян тақсимланишини амалга оширувчи микроҳолатлар сонини санаймиз. Дастлаб ҳар бир энергетик даражада молекуланинг битта ҳолати мос келади деб ҳисоблаймиз. У ҳолда бу сон қуйидагича бўлади.

$$\frac{N!}{N_0! N_1! \dots N_m!}$$

Энди ε_0 энергияга ега бўлган N_0 молекулалар g_0 ҳолатдалигини инобатга оладиган бўлсак, $g_0^{N_0} g_1^{N_1} \dots g_m^{N_m} \frac{N!}{N_0! N_1! \dots N_m!}$ тенгламага, яъни тўлиқ сондаги макро-ҳолатларга ега бўламиз. Бундан $W = \frac{g_0^{N_0} g_1^{N_1} \dots g_m^{N_m}}{N_0! N_1! \dots N_m!}$ келиб чиқади.

Юқоридаги тенгламани Болсман-Рланк тенграмасига қўйсак шу ҳолатдаги газнинг энтропиясини аниқлайдиган формулага ега бўламиз:

$$S = R \sum_{i=0}^m (N_i \ln g_i - \ln N_i!)$$

Стилинг формуласидан $N! \cong N^N e^{-N}$ фойдаланганимизда юқоридаги ифода куйидагича бўлади:

$$S = R \sum_{i=0}^m (N_i \ln g_i + N_i - N_i \ln N_i)$$

Шунингдек, Болсман тақсимои учун тенгламани келтирамиз:

$$N_i = N \frac{e^{-\varepsilon_i / RT}}{\sum e^{-\varepsilon_i / RT}}$$

Бунда N_i – и даража тўлишининг ўртача сони,
 $\varepsilon_i - i$ даража энергияси,

Асосий термодинамик катталиклар учун статистик ифодалар.

Исталган термодинамик катталик учун ўртача қиймат келтириб чиқариш мумкин. Масалан, ички энергияни U олайлик, и система ε_i энергияга ега бўлганда p_i унинг эҳтимоллиги бўлсин. Энергиянинг ўртача қийматини ички энергия сифатида қабул қилайлик:

$$U = \sum p_i \varepsilon_i \quad p_i = \frac{N_i}{N} \text{ бўлса, } U = \frac{1}{Q} \sum_{\varepsilon_i} e^{-\beta \varepsilon_i} \text{ бўлади.}$$

Бундан $U = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{V, N}$ келиб чиқади. β нинг қийматини аниқлаш учун статистик

механика нисбатини термодинамика биринчи ва иккинчи қонуни билан таққослаймиз. Яъни $dU = TdS - pdV$

Агар N доимий бўлганда V ва T ўзгарса, статистик механика ёрдамида dU ни ҳисоблаш мумкин:

$$dU = \sum E_i dp_i + \sum p_i dE_i$$

Тенгламадаги биринчи а’зо энергия даражасига таъсир етмайди ҳамда энергетик даражаларда энергиянинг кўчиши билан боғлиқ бўлади. Иккинчи а’зоси еса энергия даражаларининг ўзгариши билан боғлиқ. Бу еса система устидан бажарилган ишга мувофиқ келади.

Биринчи а’зога Болсман тенграмасини логарифмик кўринишда киритсак,

$$E_i = - \frac{1}{\beta} (\ln p_i + \ln Q)$$

юқоридаги тенглама куйидаги кўринишга ега бўлади:

$$dU = \frac{1}{\beta} \sum (\ln p_i + \ln Q) dp_i + \sum p_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial V} \right)_N dV \text{ инобатга олиб, } \ln Q \sum dp_i = 0 \text{ дан}$$

тенгламани қисқартирамиз: $dU = - \frac{1}{\beta} d(\sum \ln p_i) - pdV$

Бунда p_i и ҳолат босими бўлиб қуйидагига тенг: $p_i = -\left(\frac{\partial E_i}{\partial V}\right)_N$

Бу нисбат шунга асосланганки, и ҳолат энергияси dE_i га ўзгариши учун система устидан бажарилган иш $-p_i dV = dE_i$ га тенг бўлади. 3 эса қуйидагига тенг:

$$p = \sum p_i \cdot p_i$$

$dU = -\frac{1}{\beta} d(\sum \ln p_i dp_i) - p dV$ тенгламани термодинамика биринчи қонуни билан

таққослайдиган бўлсак, $dq = \frac{1}{\beta} d(\sum \ln p_i dp_i) - p dV$ бўлади.

Статистик механиканинг бу тенгламаси термодинамика иккинчи қонунидаги $dq = T dS$ га аналог бўлади. Демак, β ҳарорат T га тескари пропорционал бўлади:

$$\beta = \frac{1}{RT}$$

Бунда пропорционаллик коэффициенти R ҳарорат бирлиги ўлчамига боғлиб бўлади. Кўпинча Болсман доимийси ($R = R/N_A$) қўлланилади.

Қайтар жараён учун $dS = dq/T$ бўлганлиги учун $S = -R \sum p_i \ln p_i$ ифодага ега бўламиз.

Шундай қилиб энтропия фақат турли ҳолатларнинг эҳтимоллиги p_i га боғлиб бўлади. Эҳтимолликлар бирдан кичик катталиклар бўлганлиги учун энтропия албатта мусбат бўлади.

Агар фақат битта эҳтимоллик ҳолати (масалан, абсолют нолдаги кристалл) бўладиган бўлса, $S = 0$ бўлади.

Такрорлаш учун саволлар.

1. Қандай рапарметрлар макроскорик рапарметрлар дейилади?
2. Микроскорик рапарметрлар деганда нимани тушинасиз?
3. Статистик термодинамиканинг мақсади нимада?
4. Статистик термодинамика асосида термодинамика иккинчи қонунига та'риф беринг.

Ҳолатлар бўйича йиғинди

Режа

1. Больцман тенгламаси.
2. Статистик термодинамиканинг постулоти.
3. Ҳолатлар бўйича йиғинди.

Таянч сўз ва иборалар: Больцман тенгламаси. Статистик термодинамиканинг постулоти. Ҳолатлар бўйича йиғинди.

1.1. Маъруза машғулотининг уқитиш технологияси

Вақти - 2 соат	Талабалар сони: 61 нафар
Ўқув машғулотининг шакли:	Визуал маъруза, икки томонлама таҳлил.
Маъруза машғулотининг режаси:	Больцман тенгламаси. Статистик термодинамиканинг постулоти. Ҳолатлар бўйича йиғинди.
Ўқув машғулотининг мақсади	Больцман тенгламаси. Статистик термодинамиканинг постулоти. Ҳолатлар бўйича йиғинди ҳақида маълумот бериш.
Педагогик вазифалар:	Ўқув фаолиятининг натижалари: Талаба: Больцман тенгламаси. Статистик термоди-

термодинамиканинг постулоту. Ҳолатлар бўйича йиғинди ҳақида маълумотлар бериш.	намиканинг постулоту. Ҳолатлар бўйича йиғинди ҳақида маълумот эгаллайдилар.
Ўқитиш услуби ва техникаси:	Маъруза, ҳикоя, ахборот
Ўқитиш шакли:	Гуруҳий, коллектив
Ўқитиш воситалари:	Маъруза матни, проектор, ЎТВ/КТ график органазаер
Ўқитиш шарт-шароити:	Жиҳозланган аудитория

4. Маъруза машғулотининг технологик харитаси

Босқичлар вақти	Фаолият мазмуни	
	Ўқитувчи	талаба
1-босқич. Кириш (10 мин.)	1.1. Маъруза мавзуси ва режаси эълон қилинади.	1.1. Эшитадилар, ёзадилар, жавоб берадилар.
2-босқич. Асосий (60 мин.)	Больцман тенгламаси. Статистик термодинамиканинг постулоту. Ҳолатлар бўйича йиғинди ҳақида маълумот берилади.	2.1. Муаммоли саволларга эътибор берадилар. 2.2. Эшитадилар, ёзадилар.
3-босқич. Яқуний (10 мин.)	3.1. Мавзуга хулоса чиқаради. Асосий масала устида тўхталади. Фаол талабаларни баҳолайди. 3.2. Мустақил иш учун топшириқлар беради: муаммоли саволларга тайёргарлик кўриш.	3.1. Эшитадилар, саволларини беради ёзиб оладилар. 3.2. Топшириқларни ёзиб оладилар.

Физикавий кимёнинг купгина қисмларида мувозанат ҳолатидаги молекуляр системада молекулаларнинг энергиялар бўйича тақсимланишини ифодаладиган қонун ишлатилади. Купинча мувозанат ҳолатидан унчалик катта фарқ қилмайдиган номувозанат системаларда ҳам ушбу қонуннинг ишлатилиши фойдали бўлади. Масалан, кимёвий кинетика назариясида қатор ҳолларда охириги махсулотга нисбатан секинроқ узгарувчи қандайдир оралик махсулот (ёки ҳолат) ҳосил бўлиши ҳақидаги тасаввурдан фойда. Шу сабабли, бундай оралик махсулотнинг концентрацияси мувозанат ҳолатидан унчалик фарқ қилмайди ва термодинамик усулларда тахминий ҳисобланиши мумкин. Умуман, худди шу юл билан кинетика ва термодинамика уртасида боғлиқлик пайдо бўлади. Шунинг учун алоҳида молекулаларнинг тавсифи асосида қуп сонли молекулалардан иборат бўлган системанинг термодинамик функцияларини ҳисоблашга юл берувчи статистик термодинамика усуллари (спектроскопик, электронографик) фақат термодинамика соҳасидагина аҳамиятли эмас. Улар кимёвий кинетикада ҳам, авваламбор, реакция тезлигини статистик ҳисоблашда (абсолют эзликлар назарияси) катта аҳамиятга эга.

Ушбу усуллар асосида молекулаларнинг энергиялар бўйича тақсимланиш қонуни - Больцман қонуни ётади. Больцман қонунини келтириб чиқариш учун **1 моль** идеал газ тутган изоляцияланган системани қуриб чиқамиз. Газнинг **$H_1, H_2, H_3, \dots, H_n$** молекулалари **$\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \dots, \epsilon_n$** энергияларга эга бўлсин. Алоҳида молекулаларнинг энергиялари фақат дискрет **$\epsilon = \epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \dots, \epsilon_n$** қийматларни қабул қилади, деб ҳисоблаймиз. Изоляцияланган системада молекулаларнинг умумий сони ва системанинг ички энергияси узгармас катталиклардир:

$$N = N_1 + N_2 + \dots + N_n = \text{const}; \quad U = U_1 + U_2 + \dots + U_n = \text{const} \quad (\text{III.8})$$

Термодинамик мувозанатда системанинг эҳтимоллиги энг юқори ҳолатда бўлади. Изоляцияланган система учун термодинамик эҳтимоллик **W** ва энтропия **S** максимал қийматга эга бўлади. Система мувозанат ҳолатида идеал газ заррачаларининг энергиялар бўйича тақсимланиш қонунини келтириб чиқарамиз.

Термодинамик эҳтимоллик тенгламасидан W нинг қийматини $S = k \ln W$ тенгламага қўямиз $S = k \ln \left(\frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_n!} \right)$ ёки $S = k \ln N_A! - k \ln \sum N_i!$ ва Стирлинг тенгламасини $\ln N! = N \ln N - N$ ҳисобга олиб, $N = N_A = \sum N_i$ да: $S = (k N_A \ln N_A - N_A) - (k \sum N_i \ln N_i - \sum N_i)$ ифодани ёзишимиз мумкин. Бу тенгламада $N_A = \sum N_i$ эканлигини ҳисобга олиб, қисқартиришларни амалга оширсак, қуйидаги

$$S = k N_A \ln N_A - k \sum N_i \ln N_i \quad (\text{III.9})$$

тенгламани оламиз. (III.9) ни дифференциаллаймиз, бунда $N_A = \text{const}$ булганлиги сабабли тенгламанинг биринчи хади нолга айланиб кетади ва қуйидаги ифода келиб чиқади:

$$dS = -k \sum \left(N_i \frac{1}{N_i} dN_i + dN_i \ln N_i \right) = -k \sum (\ln N_i + 1) dN_i.$$

Максимумга мос келадиган энтропияни аниқлаш учун N_i ни ўзгарувчан катталиқ деб ҳисоблаб, (III.9) тенгламанинг дифференциалини нолга тенглаштирамиз: $dS = -k \sum (\ln N_i + 1) dN_i = 0$ (III.10) $\ln N_i$ ни катта сон деб олсак, (III.10) ни ўрнига

$$-\frac{1}{k} dS = \sum \ln N_i dN_i = 0 \quad (\text{III.11})$$

деб ёзишимиз мумкин.

Изоляцияланган система учун (III.8) тенгламаларга биноан (ε_i ларни ўзгармас катталиқ деб оламиз): $dN_A = \sum dN_i = 0$ (III.12)

$$dU = \sum \varepsilon_i dN_i = 0 \quad (\text{III.13})$$

S ни максимумга айлантирувчи N_i нинг қиймати (III.11–III.13) тенгламаларни биргаликда ечиб аниқланади. Лагранжнинг ихтиёрий кўпайтувчилар усулидан фойдаланиб, (III.12) ни λ га ва (III.13) ν га кўпайтирамиз, сўнгра уччала тенгламани қўшамиз:

$$\sum (\ln N_i + \lambda + \nu \varepsilon_i) dN_i = 0 \quad (\text{III.14})$$

бу ерда λ ва ν – ихтиёрий кўпайтувчилар. (III.14) тенглама фақат dN_i олдидаги коэффициентлар йиғиндининг ҳар бир қўшилувчиси учун нолга тенг бўлгандагина адолатлидир, чунки N_i заррачаларнинг сони ихтиёрий ўзгариши мумкин: $\ln N_i + \lambda + \nu \varepsilon_i = 0$ (III.15)

$$\text{Бундан} \quad N_i = e^{-\lambda} e^{-\nu \varepsilon_i} \quad (\text{III.16})$$

λ ва ν кўпайтувчиларни аниқлаш учун (III.16) ни (III.8) га қўйиб

$$e^{-\lambda} = \frac{N_A}{\sum e^{-\nu \varepsilon_i}} \quad (\text{III.17})$$

ни оламиз. (III.17) нинг махражидаги ифода Q харфи билан белгиланади ва ҳолатлар бўйича йиғинди дейилади:

$$Q = \sum e^{-v\epsilon_i} \quad (\text{III.18})$$

(III.17) ва (III.18) дан λ учун қуйидагини оламиз:

$$e^{-\lambda} = \frac{N_A}{Q} \quad (\text{III.19})$$

(III.19) ни (III.16) га қўйсак $N_i = \frac{N_A}{Q} e^{-v\epsilon_i}$

ёки $\ln N_i = \ln N_A - \ln Q - v\epsilon_i$ (III.20)

ифодалар келиб чиқади. (III.20) тенглама Больцман тақсимотини ёки Больцманнинг молекулаларни энергиялар бўйича тақсимланишини ифодаловчи тенгламадир.

Мувозанатдаги 1 моль идеал газ системасининг ички энергиясини ва унинг энтропиясини ҳолатлар бўйича йиғинди орқали ифодалаймиз. (III.20) тенгламани ҳисобга олсак, (III.8) тенглама U учун қуйидаги кўринишни олади:

$$U = \frac{N_A}{Q} \sum \epsilon_i e^{-v\epsilon_i} \quad (\text{III.21})$$

Энтропия учун эса, (III.9) тенгламадан қуйидаги ифодани оламиз:

$$S = kN_A \ln N_A - \frac{kN_A}{Q} \ln N_A \sum e^{-v\epsilon_i} + \frac{kN_A}{Q} \ln Q \sum e^{-v\epsilon_i} + \frac{kN_A}{Q} \sum \epsilon_i e^{-v\epsilon_i}$$

ва (III.18) тенгламани ҳисобга олсак ва қатор қисқартиришлар қилсак,

$$S = kN_A \ln Q + kvU \quad (\text{III.22})$$

тенгламани оламиз.

v нинг термодинамик маъносини аниқлаш учун (III.22) ифодадан v бўйича ҳосила оламиз:

$$\frac{dS}{dv} = \frac{kN_A}{Q} \cdot \frac{dQ}{dv} + kv \frac{dU}{dv} + kU \quad (\text{III.23})$$

(III.23) ни соддалаштириш мақсадида (III.18) тенгламадан v бўйича

ҳосила оламиз: $\frac{dQ}{dv} = -\sum \epsilon_i e^{-v\epsilon_i}$ (III.24)

(III.21) ни ҳисобга олсак, (III.24) қуйидаги кўринишга келади:

$$\frac{dQ}{dv} = -\frac{Q}{N_A} U \quad (\text{III.25})$$

Энтропия учун эса, (III.9) тенгламадан қуйидаги ифодани оламиз:

$$S = kN_A \ln N_A - \frac{kN_A}{Q} \ln N_A \sum e^{-v\epsilon_i} + \frac{kN_A}{Q} \ln Q \sum e^{-v\epsilon_i} + \frac{kvN_A}{Q} \sum \epsilon_i e^{-v\epsilon_i}$$

ва (III.18) тенгламани ҳисобга олсак ва қатор қисқартиришлар қилсак,

$$S = kN_A \ln Q + kvU \quad (\text{III.22})$$

тенгламани оламиз.

v нинг термодинамик маъносини аниқлаш учун (III.22) ифодадан v бўйича ҳосила оламиз:

$$\frac{dS}{dv} = \frac{kN_A}{Q} \cdot \frac{dQ}{dv} + kv \frac{dU}{dv} + kU \quad (\text{III.23})$$

(III.23) ни соддалаштириш мақсадида (III.18) тенгламадан v бўйича

$$\text{ҳосила оламиз:} \quad \frac{dQ}{dv} = -\sum \epsilon_i e^{-v\epsilon_i} \quad (\text{III.24})$$

(III.21) ни ҳисобга олсак, (III.24) қуйидаги кўринишга келади:

$$\frac{dQ}{dv} = -\frac{Q}{N_A} U \quad (\text{III.25})$$

(III.25) ни (III.23) га қўйсак, статистик термодинамикадан dS/dv учун қуйидаги

$$\frac{dS}{dv} = kv \frac{dU}{dv} \quad (\text{III.26})$$

ифодани оламиз.

Классик термодинамикадан хажм ўзгармас бўлганда $dS=dU/T$ (қайтар жараён учун) ифодадан қайтар жараён учун dv бўйича ҳосила олсак:

$$\frac{dS}{dv} = \frac{1}{T} \frac{dU}{dv} \quad (\text{III.27})$$

келиб чиқади.

(III.26) ва (III.27) тенгламаларнинг ўнг томонларини тенглаш- тирсак, v нинг қийматини топамиз: $kv = \frac{1}{T}$; $v = \frac{1}{kT}$ (III.28)

(III.28) тенгламадан $\frac{1}{v} = kT$ бўлади, яъни v кўпайтувчининг тескари қиймати абсолют ҳароратга пропорционал, бунда пропорционаллик коэффициентини Больцман доимийси ўйнайди $k = \frac{R}{N_A}$.

(III.28) дан ν нинг қийматини (III.18, III.19, III.20, III.21, III.22) тенгламаларга қўйсак, ҳолатлар бўйича йиғиндининг ифодаси учун:

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

молекулаларнинг энергиялар бўйича тақсимланишини ифодаловчи Больцманнинг экспоненциал тенгламаси учун:

$$N_i = \frac{N_A}{Q} e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \quad (\text{III.30})$$

ички энергия учун:

$$U = \frac{N_A}{Q} \sum \epsilon_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \quad (\text{III.31})$$

энтропия учун:

$$S = kN \ln Q + \frac{U}{T} \quad (\text{III.32})$$

$e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}$ катталигининг айрим муҳим хоссаларини кўриб чиқамиз. Бунинг учун Больцман тенгламасидан (III.30) фойдаланамиз. Уни қуйидаги кўринишга келтирамиз: $N_i = A e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}$ (III.33)

бу ерда $A = N_A/Q = \text{const.}$ (III.33) дан: $T \rightarrow 0$ да $e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \rightarrow \infty$ ва $N_i = 0$. Бу абсолют нольга яқинда қўзғалган (1, 2, 3, ...) поғоналарда молекулалар йўқлигини кўрсатади, уларнинг ҳаммаси қўзғалмаган

нолинчи поғонада бўлади. $T \rightarrow \infty$ да $e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \rightarrow 1$ ва $N_i = A = \text{const.}$, яъни юқори ҳароратларда молекулаларнинг қўзғалган энергетик поғоналарга тақсимланиши бир текис бўлади: $N_1 = N_2 = \dots = N_i = \text{const.}$

Куриб чиқилган Больцманнинг тақсимланишини келтириб чиқаришнинг ячейкалар усули (Больцман усули) жуда ҳам аниқ эмас ва катор эътирозларни келтириб чиқаради: ячейкалараро айний заррачаларнинг алмашилиши янги микроҳолатни келтириб чиқармайди; заррачаларни ракамлаб бўлмайди; Стирлинг тенгламасини куллаш ҳам унчалик тугри эмас, чунки баъзи ячейкаларда заррачаларнинг сони унчалик катта бўлмаслиги мумкин. Шунга қарамайдан,

Больцман тақсимланиши идеал газнинг хоссаларини тугри ифодалайди. Бизнинг вазифаларимизга мос келувчи тақсимланиш қонуни нинг қурилишини олиш учун тажриба натижаларидан ҳамда квант назариясидан келиб чиқадиган молекулалар энергия сатхларининг айрим қушимча тавсифларини ҳисобга оламиз. Гап шундаки, маълум энергияли молекуланинг ҳолати боншача белгилар ёки хоссалар билан тавсифланиши мумкин экан, масалан, магнит (Зееман эффекти) ёки электр (Штарк эффекти) майдонлари таъсирида бундай хоссалар намоён бўлади. Демак, молекула энергиясининг бир хил қийматига турли юлларда эришиш мумкин, яъни квант механика тили билан айтсак, молекуланинг биттагина энергиясига бир неча хусусий *ги* ҳолатлар жавоб бериши мумкин экан. Юқоридаги фикрлардан, молекулада биттагина энергияга эга бўлган бир неча энергия поғоналарининг мавжудлиги хақида гапиришимиз мумкин. Бундай қайтариловчи энергетик иогоналарни айний поғоналар

дейилади, айнийлик даражасини эса, энергетик иогонанинг статистик массаси ёки унинг априор эхтимоллиги ҳам деб аталади:

$$N = \sum_i N_i = N_0 \sum_i g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \quad (\text{III.34})$$

бу ерда: N – системадаги молекулаларнинг сони; N_i – маълум энергияга эга бўлган молекулаларнинг сони; N_0 – қуйи энергетик поғонадаги молекулаларнинг сони; g_i – энергетик поғонанинг статистик массаси ёки унинг *a priori* эхтимоллиги.

(III.34) теглама барча энергетик поғоналардаги N_i молекулаларнинг йигиндисидир, ундан

$$\sum_i g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} = \frac{N}{N_0} = Q \quad (\text{III.35})$$

га тенг булиб, бу ерда K - ҳолатлар бўйича молекуляр йигинди ёки статистик йигинди дейилади, у факат ушбу модда молекулаларининг δu ва e , хоссаларига ва ҳароратга боғлиқ булиб, модданинг массасига боғлиқ эмас. Ҳолатлар бўйича молекуляр йигинди ҳар бир модда учун хос катталиқ булиб, система молекулаларининг энергетик ҳолатларини турлитуманлигини ва ушбу ҳолатларнинг нисбий эхтимоллигини (ω - энг қуйи энергетик поғонага нисбатан) ифодалайди ва ҳарорат ортиши билан ортади. K нинг улчов бирлиги юк, унинг киймати модданинг молекуляр массасига, ҳажм, ҳарорат ва молекулаларнинг ҳаракат тавсифига боғлиқ. Ноидеал системаларда K молекулалараро масофа ва молекулалараро кучларга ҳам боғлиқ. K алоҳида молекулаларнинг микроскопик хоссаларини (яъни энергиянинг дискрет поғоналарини, инерция моментларини, диполь моментларини) модданинг макроскопик хоссалари (ички энергия, энтропия, иссиқлик сизими) билан боғлайди. Охириги атамалар айний ҳолатларда ушбу энергияга эга бўлган сатҳларнинг умумий сони қўпайиши билан ва ушбу энергияли молекулалар пайдо бўлишининг эхтимоллиги ортиши билан боғлиқдир. Ушбу мулоҳазалардан келиб чиққан ҳолда Больцманнинг тақсимот қонунини (111.30) ёки (111.33) тенгламалар урнига қуйидаги k финишда ёзишимиз мумкин:

$$N_i = \frac{N_A}{Q} g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \quad (\text{III.36})$$

ёки

$$N_i = A g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \quad (\text{III.37})$$

Больцман қонуни қуйидагича таърифланади: мувозанатдаги молекуляр система учун ϵ_i энергияга эга бўлган молекулаларнинг

сони Больцман қўпайтирувчиси $e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}$ га пропорционалдир. Больцманнинг экспоненциал қонуни жуда катта аҳамият қозониб, турли амалий масалаларни ҳал қилишда ҳам қўлланилмоқда. У статистик термодинамикада ва кимёвий кинетика назариясида жуда ҳам аҳамиятлидир. Больцман тенгламасининг экспонентаси олдидаги

кўпайтирувчи $A = \frac{N_A}{Q}$ ҳароратга ҳамда системани ташкил қилувчи молекулаларнинг сони ва табиатига боғлиқ. Демак, A модданинг хоссаларига боғлиқ бўлса, k – универсал доимийдир.

$$\text{Агар (III.36) тенгламани қуйидаги} \quad \frac{Q}{N_A} = \frac{g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}{N_i} \quad (\text{III.38})$$

кўринишида ёзсак, ҳолатлар бўйича йиғиндини молекулаларнинг тўлиқ N_A сонига нисбати g_i марта кўпроқ олинган Больцман кўпайтирувчисининг $e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}$ энергияга эга бўлган молекулаларнинг N_i сонига нисбати каби бўлади. Шундай қилиб, ҳолатлар бўйича йиғиндига системадаги ушбу турдаги молекулаларнинг тўлиқ сонини тавсифловчи Больцманнинг умумлаштирилган кўпайтирувчиси каби қараш мумкин экан. Юқорида таъкидлаганимиздек, Q ўлчов бирлигига эга эмас, у системадаги молекулалар ўртасида энергиянинг тақсимланишини қулай математик кўринишда ифодалашга ёрдам беради.

Биринчи ҳол учун системанинг ҳолатлар бўйича йиғиндисини

$$Q_i = \left(\sum_j e^{-\frac{\epsilon_j}{kT}} \right)^N = Q^N \quad (\text{III.39})$$

га тенг бўлади, бу ерда Q_i – системанинг i -ҳолатдаги ҳолатлар бўйича йиғиндисини; ϵ_i – битта молекуланинг i -ҳолатдаги энергияси; Q – ҳолатлар бўйича молекуляр йиғинди. (III.39) тенгламани ёзаётганда алоҳида i -поғоналар бўйича йиғинди назарда тутилади. Бир неча поғоналарнинг бир хил энергияга эга бўлганлиги оқибатида ҳосил бўлган айнийликни ҳисобга олганда, (III.39) тенгламани қуйидаги

кўринишида ёзиш мумкин, бу ерда g_i нинг маъноси худди аввалгидек, бир хил энергияли фарқланувчи поғоналарнинг сони. Шундай қилиб, юқоридаги ифода N та фарқланувчи таъсирлашмаётган заррачалардан иборат Максвелл-Больцман системасининг ҳолатлар бўйича йиғиндисидир.

Иккинчи ҳолда Бозе-Эйнштейн ва Ферми-Дирак туридаги газлар кўриб чиқилади. Ушбу газларнинг ҳолати, турли ҳолатларда бўлиши мумкин бўлган заррачаларнинг сонини кўрсатиш билангина белгиланади. Бунда Максвелл-Больцман статистикасидан фарқли у ёки бу ҳолатда хусусан қандай заррачалар борлиги фарқсиздир. Бошқача айтганда, заррачалар фарқсиз деб ҳисобланади, бунда системанинг айний ҳолатлари мавжуд бўлиши мумкинлиги ҳақида гапирилади. Аммо ушбу айнийликнинг маъноси аввал айтиб ўтилган айнийликдан фарқ қилади ва бутун системага тааллуқли бўлади. Ушбу турдаги айнийлик паст ҳароратлар ва юқори босимларда намоён бўлади ва заррачаларнинг массаси қанчалик кичик бўлса, шунчалик осон кузатилади. N та бир хил молекулалардан иборат идеал газнинг ҳолатлар бўйича йиғиндиси учун қуйидаги

$$Q_i = \frac{1}{N!} \left(\sum_i g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \right)^N = \frac{1}{N!} Q^N \quad (\text{III.41})$$

ифодани ёзишимиз мумкин. (III.41) тенгламани (III.40) билан солиштирсак, заррачаларнинг фарқланмаслик шарти системанинг ҳолатлар бўйича йиғиндиси ифодасида қўшимча $\frac{1}{N!}$ кўпайтирувчисининг пайдо бўлишига олиб келганини кўрамыз.

(III.41) тенгламадаги Q ни логарифмлаб, Стирлинг тенгламасини қўлласак ва N ни жуда катта сон деб олсак, қуйидаги ифодага келамиз:

$$\ln Q_i = N \ln \frac{Q}{N} \quad (\text{III.42})$$

Системанинг ҳолатлар бўйича йиғиндисини ҳолатлар бўйича катта йиғинди деб ҳам аташади.

III. 6. Идеал газнинг ҳолатлар бўйича йиғиндиси

Молекуланинг тўлиқ энергияси ϵ_i илгариланма $\epsilon_{\text{из}}$, айланма $\epsilon_{\text{ай}}$, тебранма $\epsilon_{\text{теб}}$ ва электрон $\epsilon_{\text{эл}}$ ҳаракатларнинг энергияларига тенг:

$$\epsilon_i = \epsilon_{\text{из}} + \epsilon_{\text{ай}} + \epsilon_{\text{теб}} + \epsilon_{\text{эл}} \quad (\text{III.57})$$

Ядро энергияси ҳам киритилиши керак эди, аммо кимёвий реакцияларда ядроларнинг энергияси ўзгармаслиги сабабли, уни ҳисобга олмаймиз.

Ҳар бир энергетик поғонага (ҳолатга) молекуланинг ушбу ҳаракат тури учун маълум айнийлик мос келади. Молекуланинг i -поғонасининг энергиясининг айнийлик даражаси

$$g_i = g_{ай} g_{теб} g_{эл} \quad (III.58)$$

га тенг, бу ерда $g_{ай}$, $g_{теб}$, $g_{эл}$ – молекуланинг айланма, тебранма ва электрон ҳаракатлари энергетик поғоналарининг айнийлик даражалари. Молекулаларнинг илгариланма ҳаракати энергияси поғоналарининг айнийлик даражаси 1 га тенг.

Ҳолатлар бўйича йиғиндидаги ҳар бир ҳолатнинг эҳтимоллиги эҳтимолликларнинг кўпайтмаси сифатида аниқланади:

$$g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} = e^{-\frac{\epsilon_{ул}}{kT}} g_{ай} e^{-\frac{\epsilon_{ай}}{kT}} g_{теб} e^{-\frac{\epsilon_{теб}}{kT}} g_{эл} e^{-\frac{\epsilon_{эл}}{kT}} \quad (III.59)$$

Ҳолатлар бўйича йиғиндини олиш учун (III.59) ифодани $\epsilon_{ул}$, $\epsilon_{ай}$, $\epsilon_{теб}$, $\epsilon_{эл}$ ларнинг барча қийматлари бўйича қўшиш керак:

$$Q = \sum_{ул} \sum_{ай} \sum_{теб} \sum_{эл} e^{-\frac{\epsilon_{ул}}{kT}} g_{ай} e^{-\frac{\epsilon_{ай}}{kT}} g_{теб} e^{-\frac{\epsilon_{теб}}{kT}} g_{эл} e^{-\frac{\epsilon_{эл}}{kT}} \quad (III.60)$$

Аммо, кўпайтмаларнинг йиғиндиси йиғиндиларнинг кўпайтмасига тенгдир, шу сабабли, $Q = Q_{ул} Q_{ай} Q_{теб} Q_{эл}$ (III.61)

бу ерда: $Q_{ул} = \sum e^{-\frac{\epsilon_{ул}}{kT}} ; \quad Q_{ай} = \sum g_{ай} e^{-\frac{\epsilon_{ай}}{kT}} \quad (III.62)$

$$Q_{теб} = \sum g_{теб} e^{-\frac{\epsilon_{теб}}{kT}} ; \quad Q_{эл} = \sum g_{эл} e^{-\frac{\epsilon_{эл}}{kT}} \quad (III.63)$$

$Q_{ул}$, $Q_{ай}$, $Q_{теб}$ ва $Q_{эл}$ – молекулаларнинг илгариланма, айланма, тебранма ва электрон ҳаракатлари билан боғлиқ бўлган ҳолатлар

бўйича йиғиндилар. 3 та охириги ҳаракатлар “молекуланинг ички ҳаракатлари” деган умумий ном билан аталади.

Статистик термодинамика усулида термодинамик функцияни ҳисоблаш учун унинг турли ҳаракат турларига мансуб бўлган қисмларини топиш керак. (III.61) тенгламадан

$$\ln Q = \ln Q_{ул} + \ln Q_{ай} + \ln Q_{теб} + \ln Q_{эл} \quad (III.64)$$

ва $\frac{\partial \ln Q}{\partial T} = \frac{\partial \ln Q_{ул}}{\partial T} + \frac{\partial \ln Q_{ай}}{\partial T} + \frac{\partial \ln Q_{теб}}{\partial T} + \frac{\partial \ln Q_{эл}}{\partial T} \quad (III.65)$

$\ln Q$ нинг қийматини (III.64) тенгламадан бирор бир термодинамик функциянинг, масалан, Гельмгольц энергиясининг $F = U - TS = -RT \ln Q$ тенгламасига қўйсак, қуйидагини оламиз:

$$F = F_{ул} + F_{ай} + F_{теб} + F_{эл} \quad (III.66)$$

бу ерда: $F_{ул} = -RT \ln Q_{ул}; \quad F_{ай} = -RT \ln Q_{ай};$
 $F_{теб} = -RT \ln Q_{теб}; \quad F_{эл} = -RT \ln Q_{эл} \quad (III.67)$

Бошқа термодинамик функциялар учун ҳам шунга ўхшаш натижалар олинади.

Бир атомли идеал газ учун фақатгина илгариланма ва электрон ҳаракатлари ҳосдир. Электрон ҳаракат билан боғлиқ бўлган ҳолатлар бўйича йиғиндини илгариланма ҳаракат билан боғлиқ бўлган ҳолатлар бўйича йиғиндига киритиш қабул қилинган:

$$Q_{ил, эл} = Q_{ил} Q_{эл} \quad (III.68)$$

Икки ва кўп атомли газларда илгариланма ҳаракатдан ташқари айланма ва тебранма ҳаракатлар, юқори қўзғалишда эса, электрон ўтишлар ҳам кузатилади.

33-мавзу. Асосий термодинамик катталиклар учун статистик ифодалар. Аралашиш энтропияси

Режа

1. Асосий термодинамик катталиклар учун статистик ифодалар.
2. Уларнинг ҳолатлар бўйича йиғинди орқали ифодалаш.

Таянч сўз ва иборалар: Асосий термодинамик катталиклар учун статистик ифодалар. Уларнинг ҳолатлар бўйича йиғинди орқали ифодалаш.

1.1. Маъруза машғулотининг уқитиш технологияси

Вақти - 2 соат	Талабалар сони: 61 нафар
Ўқув машғулотининг шакли:	Визуал маъруза, икки томонлама таҳлил.
Маъруза машғулотининг режаси:	Асосий термодинамик катталиклар учун статистик ифодалар. Уларнинг ҳолатлар бўйича йиғинди орқали ифодалаш.
Ўқув машғулотининг мақсади Асосий термодинамик катталиклар учун статистик ифодалар. Уларнинг ҳолатлар бўйича йиғинди орқали ифодалаш ҳақида маълумот бериш.	
Педагогик вазифалар: Асосий термодинамик катталиклар учун статистик ифодалар. Уларнинг ҳолатлар бўйича йиғинди орқали ифодалаш ҳақида маълумотлар бериш.	Ўқув фаолиятининг натижалари: Талаба: Асосий термодинамик катталиклар учун статистик ифодалар. Уларнинг ҳолатлар бўйича йиғинди орқали ифодалаш ҳақида маълумот эгаллайдилар.
Ўқитиш услуби ва техникаси:	Маъруза, ҳикоя, ахборот
Ўқитиш шакли:	Гуруҳий, коллектив
Ўқитиш воситалари:	Маъруза матни, проектор, ЎТВ/КТ график органазаер
Ўқитиш шарт-шароити:	Жиҳозланган аудитория

Маъруза машғулотининг технологик харитаси

Босқичлар вақти	Фаолият мазмуни	
	Ўқитувчи	талаба
1-босқич. Кириш (10 мин.)	1.1. Маъруза мавзуси ва режаси эълон қилинади.	1.1. Эшитадилар, ёзадилар, жавоб берадилар.
2-босқич. Асосий (60 мин.)	Асосий термодинамик катталиклар учун статистик ифодалар. Уларнинг ҳолатлар бўйича йиғинди орқали ифодалаш ҳақида маълумот берилади.	2.1. Муаммоли саволларга эътибор берадилар. 2.2. Эшитадилар,

		ёзадилар.
3-босқич. Якуний (10 мин.)	3.1. Мавзуга хулоса чиқаради. Асосий масала устида тўхталади. Фаол талабаларни баҳолайди. 3.2. Мустақил иш учун топшириқлар беради: муаммоли саволларга тайёргарлик кўриш.	3.1. Эшитадилар, саволларини беради ёзиб оладилар. 3.2. Топшириқларни ёзиб оладилар.

1 моль идеал газ учун термодинамик функцияларнинг ҳолатлар бўйича молекуляр йиғинди орқали ифодаларини оламиз ва уларни системанинг ҳолатлар бўйича йиғиндиси ифодалари билан солиштирамиз.

Гельмгольц энергиясининг $F=U-TS$ тенгламасига $S=kN\ln Q+U/T$ қийматни қўйсак: $F=-RT\ln Q$ (III.43)
бу ерда $R=kN_A$.

Характеристик функцияларнинг тенгламаларига (III.43) дан F нинг қийматини қўйиб, қуйидагини оламиз:

$$S=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V=-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P=RT\ln Q+RT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_P \quad (\text{III.44})$$

(III.43) ва (III.44) тенгламалардан ички энергия учун

$$U=F+TS=RT^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V \quad (\text{III.45})$$

ифодасини келтириб чиқарамиз. (III.45) дан C_V нинг Q орқали ифодасини оламиз:

$$C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=2RT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V+RT^2\left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2}\right)_V \quad (\text{III.46})$$

(III.46) дан босим учун: $P=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T=RT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T$ (III.47)

(III. 43) ва (III.47) тенгламалардан энтальпия учун:

$$H=U+pV=RT^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_P+RT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V}\right)_P \quad (\text{III.48})$$

(III. 48) дан C_P учун ифодани олиш мумкин, чунки $C_P=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$.

(III.43) ва (III.47) тенгламалардан Гиббс энергияси учун қуйидаги ифодани оламиз: $G=F+pV=-RT\ln Q+RT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V}\right)_T$ (III.49)

1 моль идеал газ учун $pV=RT$ ва $\ln e=1$ эканлигини ҳисобга олсак, (III.49) дан: $G=F+RT=-RT\ln Q^*$ (III.50)

бу ерда $Q^*=\frac{Q}{e}$. (III.49) ва (III.50) тенгламаларнинг солиштирсак,

идеал газ учун $\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V}\right)_T=1$ (III.51)

ифодани чиқарамиз.

(III.43) ва (III.44) тенгламалардан ички энергия учун

$$U = F + TS = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \quad (\text{III.45})$$

ифодасини келтириб чиқарамиз. (III.45) дан C_V нинг Q орқали ифодасини оламиз:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 2RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + RT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_V \quad (\text{III.46})$$

(III.46) дан босим учун:
$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T \quad (\text{III.47})$$

(III.43) ва (III.47) тенгламалардан энтальпия учун:

$$H = U + pV = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V} \right)_T \quad (\text{III.48})$$

(III.48) дан C_P учун ифодани олиш мумкин, чунки $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$.

(III.43) ва (III.47) тенгламалардан Гиббс энергияси учун қуйидаги ифодани оламиз: $G = F + pV = -RT \ln Q + RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V} \right)_T \quad (\text{III.49})$

1 моль идеал газ учун $pV = RT$ ва $\ln e = 1$ эканлигини ҳисобга олсак, (III.49) дан:

$$G = F + RT = -RT \ln Q^* \quad (\text{III.50})$$

бу ерда $Q^* = \frac{Q}{e}$. (III.49) ва (III.50) тенгламаларнинг солиштирсак,

идеал газ учун
$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V} \right)_T = 1 \quad (\text{III.51})$$

ифодани чиқарамиз.

Агар термодинамик функцияларни системанинг ҳолатлар бўйича йиғиндиси (ҳолатлар бўйича катта йиғинди) орқали ифодаласак қуйидаги тенгламаларни оламиз.

1 моль идеал газнинг ички энергияси учун

$$U - U_0 = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_i}{\partial T} \right)_V = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \quad (\text{III.52})$$

тенглама келиб чиқади. Бу ҳолда ички энергиянинг абсолют қиймати эмас, балки абсолют нолда нолинчи поғона энергиясидан қанчалик ортгани ҳисобланади. Ички энергиянинг ўзгаришларини ҳисоблаш учун ҳолатлар бўйича катта йиғиндидан ёки молекуляр йиғиндидан фойдаланиш бир хил натижаларга олиб келиши (III.52) тенгламадан кўриниб турибди.

1 моль идеал газнинг энтальпияси учун

$$H - H_0 = U - U_0 + pV = U - U_0 + RT = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_P \quad (\text{III.53})$$

чунки абсолют ноль ҳароратда $H_0 = U_0$ бўлади.

Энтропиянинг ҳолатлар бўйича катта йиғинди билан боғликлиги

$$S = k \ln Q_i + kT \left(\frac{\partial \ln Q_i}{\partial T} \right)_V \quad (\text{III.54})$$

тенглама орқали ифодаланади. Агар (III.54) ва (III.44) тенгламаларни солиштирсак, улар логарифм олдидаги кўпайтирувчилар билангина эмас, балки логарифм остидаги функция билан ҳам фарқланишини кўрамиз. Энтропия учун (III.44) ва (III.54) тенгламалар, ички энергия ва энтальпия учун келтирилган (III.52) ва (III.53) тенгламалардан фарқли ўлароқ, термодинамик функциянинг абсолют қийматини беришини алоҳида таъкидламоқ зарур.

Гельмгольц энергияси учун $F = U - TS$ ифодага (III.52) дан ички энергиянинг ва (III.54) дан энтропиянинг қийматларини қўйсак, қуйидаги

$$F - U_0 = -kT \ln Q_i = -RT \ln \frac{Q_c}{N_A} \quad (\text{III.55})$$

тенгламани оламиз, бу ерда $\ln e = 1$ эканлигини ҳисобга олиш керак.

Гиббс энергияси учун $G = F + pV = U - TS + pV$ ёки 1 моль идеал газ учун юқоридаги (III.55) тенгламадан фойдаланиб,

$$G - H_0 = F - U_0 + RT = -kT \ln Z + RT = -RT \ln \frac{Q}{N_A} \quad (\text{III.56})$$

ифодани келтириб чиқарамиз.

R газ доимийсини тутган (III.54, III.55, III.56) тенгламаларда ҳисоблар 1 моль газ учун олиб борилганлигига ва абсолют ноль ҳароратда термодинамик потенциалларнинг қийматлари ўзаро тенглигига, яъни $U_0 = H_0 = F_0 = G_0$ эканлигига яна бир бор эътибор бериш керак.

Стандарт босимда ($p = 0,1013 \text{ МПа}$) ва $T = 0$ да иккита газ орасида бораётган гипотетик реакцияни кўриб чиқамиз. Ички энергиянинг ўзгаришини ΔU_0^0 ва энтальпиянинг ўзгаришини ΔH_0^0 деб белгилаймиз. 1 моль идеал газнинг энтальпияси $H = U + pV = U + RT$ тенглама орқали ифодаланади. Абсолют ноль ҳароратда

$$U_0^0 = H_0^0 \quad \text{ва} \quad \Delta U_0^0 = \Delta H_0^0 \quad (\text{III.69})$$

$$\text{Қуйидаги айниятнинг} \quad \Delta G^0 = G^0 - \Delta H_0^0 + \Delta H_0^0 \quad (\text{III.70})$$

$$\text{икки тарафини } T \text{ га бўлсак,} \quad \frac{\Delta G^0}{T} = \Delta \left(\frac{G^0 - H^0}{T} \right) + \frac{\Delta H_0^0}{T} \quad (\text{III.71})$$

ифодани оламиз.

Кимёвий реакциянинг стандарт Гиббс энергияси ΔG^0 билан стандарт мувозанат константаси орасидаги боғлиқлик $\Delta G_T^0 = -RT \ln K^0$ тенглама орқали ифодаланади, ундан $\ln K^0 = -\frac{1}{R} \cdot \frac{\Delta G^0}{T}$ (III.72)

(III.71) тенгламадан (III.72) тенгламага $\Delta G^0/T$ нинг қийматини қўйсак, мувозанат константаси учун

$$\ln K^0 = -\frac{1}{R} \left[\Delta \left(\frac{G^0 - H_0^0}{T} \right) + \frac{\Delta H_0^0}{T} \right] \quad (\text{III.73})$$

ифодани оламиз.

Маълумки, термодинамик мувозанат константаси K_p стандарт мувозанат константаси K^0 билан $K_p = K^0 (p_i^0)^{\Delta \nu}$ муносабат орқали боғланган. K_p ни ҳисоблаш учун (III. 73) тенгламадаги K^0 нинг қийматларини билиш керак, K^0 нинг қийматлари эса, реакцияда қатнашаётган барча моддалар учун Гиббснинг келтирилган энергияси $(G^0 - H_0^0)/T$ нинг турли ҳароратлардаги ҳамда абсолют ноль ҳароратдаги реакциянинг иссиқлик эффекти ΔH_0^0 нинг қийматлари орқали ҳисобланади.

Берилган газ учун Гиббснинг келтирилган стандарт энергияси молекулаларнинг илгариланма (электрон ҳаракат билан биргаликда), айланма ва тебранма ҳаракатларининг йиғиндисига тенг:

$$\frac{G^0 - H_0^0}{T} = \frac{G_{\text{ил}}^0 - H_{0,\text{ил}}^0}{T} + \frac{G_{\text{ай}}^0}{T} + \frac{G_{\text{теб}}^0 - H_{0,\text{теб}}^0}{T} = -R \ln Q_{\text{ил}} \cdot Q_{\text{эл}} \cdot Q_{\text{ай}} \cdot Q_{\text{теб}} \quad (\text{III.74})$$

Қўрилаётган реакция энтальпиясининг ўзгариши ΔH_0^0 бир неча усулларда ҳисобланиши мумкин: реакция учун K_p нинг тажрибада топилган қиймати ва $(G^0 - H_0^0)/T$ нинг берилган ҳароратда барча компонентлар учун маълум бўлган қийматлари бўйича T ҳароратда реакциянинг ΔH_T^0 ўзгариши ва барча компонентларнинг $H_T^0 - H_0^0$ қийматлари бўйича: $\Delta H_0^0 = \Delta H_T^0 - \Delta(H_T^0 - H_0^0)$, бу ерда ΔH_T^0 ни $298^0 K$ даги стандарт ҳосил бўлиш иссиқликлари бўйича аниқланади. $H_T^0 - H_0^0$ нинг қиймати илгариланма, айланма ва тебранма энтальпияларнинг йиғиндиси тарзида ҳисобланади.

Мувозанат константаларини статистик термодинамика ёрдамида ҳисоблаш классик термодинамика ёрдамида ҳисоблангандан аниқроқ бўлади. Бундай натижанинг сабаби турли ҳароратлардаги келтирилган Гиббс энергиясини спектрал усулларда юқори аниқликда топилиши мумкинлигидир.

Аралашиш энтропияси

Режа

1. Аралашиш энтропияси.
2. Илгариланма, тебранма, айланма ва электрон ҳаракатлар ҳолатлари бўйича йиғинди.

Таянч сўз ва иборалар: Аралашиш энтропияси. Илгариланма, тебранма, айланма ва электрон ҳаракатлар ҳолатлари бўйича йиғинди.

1.1. Маъруза машғулотининг уқитиш технологияси

Вақти - 2 соат	Талабалар сони: 61 нафар
Ўқув машғулотининг шакли:	Визуал маъруза, икки томонлама таҳлил.
Маъруза машғулотининг режаси:	Аралашиш энтропияси. Илгариланма, тебранма, айланма ва электрон ҳаракатлар ҳолатлари бўйича йиғинди.
Ўқув машғулотининг мақсади Аралашиш энтропияси. Илгариланма, тебранма, айланма ва электрон ҳаракатлар ҳолатлари бўйича йиғинди ҳақида маълумот бериш.	
Педагогик вазифалар: Аралашиш энтропияси. Илгариланма, тебранма, айланма ва электрон ҳаракатлар ҳолатлари бўйича йиғинди ҳақида маълумотлар бериш.	Ўқув фаолиятининг натижалари: Талаба: Аралашиш энтропияси. Илгариланма, тебранма, айланма ва электрон ҳаракатлар ҳолатлари бўйича йиғинди ҳақида маълумот эгаллайдилар.
Ўқитиш услуби ва техникаси:	Маъруза, ҳикоя, ахборот
Ўқитиш шакли:	Гуруҳий, коллектив
Ўқитиш воситалари:	Маъруза матни, проектор, ЎТВ/КТ график органазаер
Ўқитиш шарт-шароити:	Жиҳозланган аудитория

Маъруза машғулотининг технологик харитаси

Босқичлар вақти	Фаолият мазмуни	
	Ўқитувчи	талаба
1-босқич. Кириш (10 мин.)	1.1. Маъруза мавзуси ва режаси эълон қилинади.	1.1. Эшитадилар, ёзадилар, жавоб берадилар.
2-босқич. Асосий (60 мин.)	Аралашиш энтропияси. Илгариланма, тебранма, айланма ва электрон ҳаракатлар ҳолатлари бўйича йиғинди ҳақида маълумот берилади.	2.1. Муаммоли саволларга эътибор берадилар. 2.2. Эшитадилар, ёзадилар.
3-босқич. Яқуний (10 мин.)	3.1. Мавзуга хулоса чиқаради. Асосий масала устида тўхталади. Фаол талабаларни баҳолайди. 3.2. Мустақил иш учун топшириқлар беради: муаммоли саволларга тайёргарлик кўриш.	3.1. Эшитадилар, саволларини беради ёзиб оладилар. 3.2. Топшириқларни ёзиб оладилар.

Аралашуш энтропияси.

Агар бир хил босим ва ҳароратга ега бўлган икки газ бирлаштирилса, улар ўз-ўзидан газ фаза макроскорик бир жинсли бўлгунча бир-бирига диффузияланади. Идеал газ молекулалари орасида ўзаро таъсир бўлмаганлиги учун аралашуш райтида энергия ўзгармайди. Аралашуш энтропия ўзгариши ҳисобидан ўз-ўзидан содир бўлади. Энтропиянинг бу ўзгариши ҳар қайси газга дастлабки ҳажмдан аралашма умумий ҳажмигача изотермик кенгайиш имконияти берилгандаги энтропиянинг ўзгаришига тенг бўлади. Ҳар қайси газ учун энтропиянинг ўзгаришини қуйидаги тенглама орқали ҳисоблаш мумкин. Масалан, биринчи газ учун

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}$$

Бунда n_1 – биринчи газнинг моллар сони, V_1 – газнинг бошланғич ҳажми, $V_1 + V_2$ – газ аралашмасининг ҳажми.

Иккала газнинг аралашуш энтропияси қуйидагига тенг:

$$\Delta S_{\text{аралашуш}} = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

Ҳар иккала идеал газнинг моляр улушлари X_1 ва X_2 қуйидаги тенгламалар орқали ифодаланади:

$$X_1 = n_1 / (n_1 + n_2) = V_1 / (V_1 + V_2)$$

$$X_2 = n_2 / (n_1 + n_2) = V_2 / (V_1 + V_2)$$

Шунинг учун $\Delta S_{\text{аралашуш}} = R(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2)$ бўлади.

Агар $n_1 + n_2 = 1$ бўладиган бўлса, энтропиянинг ўзгариши моляр катталиқ бўлади ва юқоридаги тенглама қуйидаги кўринишга ега бўлади:

$$\Delta \bar{S}_{\text{аралашуш}} = -R(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2)$$

Аралашуш энтропияси мусбат бўлади. Чунки, $X_1 < 1$, $X_2 < 1$. Шундай экан, изоляцияланган системада бир газнинг иккинчисига диффузияси энергия ўзгармасада, ўз-ўзидан содир бўлади.

1 мол и компонентларнинг аралашиб идеал еритма ҳосил қилиши учун юқоридаги тенгламани умумлаштирган ҳолда қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\Delta \bar{S}_{\text{аралашуш}} = -R \sum_i X_i \ln X_i$$

Мисол. Стандарт шароитда 1 мол водород ва 1 мол азотнинг ара-лашишида энтропиянинг ўзгаришини ҳисобланг. Газлар идеал деб ҳисоблансин.

Ечиш.

$$\Delta S = -2,303R(n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2) = -(2,303 \cdot 8,314) \cdot (\ln 0,5 + \ln 0,5) = 11,52 \text{ Ж} / \text{К}$$

Идеал газларнинг термодинамик хоссалари.

Газ фазадаги молекула энергиянинг ҳар хил турига ега бўлади: илгариланма, айланма, тебранма ва электрон. Қандайдир ҳолатда молекуланинг тўлиқ энергиясини бу турли энергияларнинг йиғиндиси деб айтиш мумкин:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{илг}} + \mathcal{E}_{\text{айл}} + \mathcal{E}_{\text{тебр}} + \mathcal{E}_{\text{ел}}$$

Умумий тақсимланиш даражасида айланма ва тебранма энергиялар электрон ҳолатга боғлиқ бўлади. Аммо одатдаги ҳароратда ҳолат бўйича молекуляр йиғиндини ҳисоблашда фақат асосий электрон ҳолат ёки энергиялари бир-бирига яқин бўлган электрон ҳолатлар гуруҳини инобатга олиш kifoya қилади.

Юқоридаги тенгламани $q_a = \sum_i e^{-\mathcal{E}_{a_i} / RT}$ формулага қўйсақ қуйидагига ега бўламиз: $q = \sum e^{-\mathcal{E}_{\text{илг}} / RT} \sum e^{-\mathcal{E}_{\text{айл}} / RT} \sum e^{-\mathcal{E}_{\text{тебр}} / RT} \sum e^{-\mathcal{E}_{\text{ел}} / RT}$ ёки

$$q = q_{ilg} q_{ayl} q_{tebr} q_{el}, \text{ бундан } q_{ilg} = \sum e^{-\varepsilon_{ilg} / RT} \text{ ва х.к.}$$

Бу даражада каноник ансамбл ҳолати бўйича йиғинди қуйидагича бўлади:

$$Q = \frac{1}{N!} (q_{ilg} q_{ayl} q_{tebr} q_{el})^N = Q_{ilg} Q_{ayl} Q_{tebr} Q_{el} \text{ ёки}$$

$$\ln Q = \ln Q_{ilg} + \ln Q_{ayl} + \ln Q_{tebr} + \ln Q_{el}$$

$$\text{Бунда } Q_{ilg} = \frac{q_{ilg}^N}{N!} \quad Q_{ayl} = \frac{q_{ayl}^N}{N!} \quad Q_{tebr} = \frac{q_{tebr}^N}{N!} \quad Q_{el} = \frac{q_{el}^N}{N!}$$

Илгариланма ҳолат бўйича йиғинди.

Квант механикасида идеал газнинг а х б х с ўлчамли идишдаги молекула-лари энергиялари даражаси

$$E = \frac{n_x^2 h^2}{8ma^2} + \frac{n_y^2 h^2}{8mb^2} + \frac{n_z^2 h^2}{8mc^2}$$

тенглама бўйича ҳисобланадиган даражага мувофиқ келади.

м массадаги молекулаларнинг квант ҳолатлари энергияси учун бу тенгламани

$$q_a = \sum_i e^{-\varepsilon_{ai} / RT} \text{ формулага қўйсақ қуйидагига ега бўламиз:}$$

$$q_{ilg} = \sum_{n_1=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} \sum_{n_3=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{h^2}{8mRT} \left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2} \right) \right] = \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left(-\frac{h^2 n^2}{8ma^2 RT} \right) \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left(-\frac{h^2 n^2}{8mb^2 RT} \right) \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left(-\frac{h^2 n^2}{8mc^2 RT} \right)$$

Бу йиғиндиларни ҳисоблашда шуни назарда тутиш лозимки, макроскорик идишларда даража кўрсаткичлари кичик бўлади. Йиғиндиларда кетма-кет келадиган а'золар унча катта бўлмаган қийматлар билан фарқ қилади. Шунинг учун йиғиндини интеграл билан алмаштириш мумкин:

$$\int_0^{\infty} e^{-h^2 x^2 / RT 8ma^2} dx = (2\pi m RT)^{1/2} a / h$$

Шу усулда торилган интегралларни юқоридаги тенгламага қўйсақ (абс=В еканлигини инобатга олган ҳолда) молекуляр йиғинди учун илгариланма энергиянинг ҳиссасини қуйидаги тенгламага мувофиқ ҳисоблаймиз:

$$q_{ilg} = \frac{(2\pi m RT)^{3/2} V}{h^3}$$

Электрон қўзғалмаган райтда бир атомли газ учун бу ифода қуйидагича бўлади:

$$Q_{ilg} = \frac{(2\pi m RT)^{3/2} V^N}{h^{3N} N!} = \frac{(2\pi RT m)^{3N/2} V^N C^N}{h^{3N} N^N}$$

Бир атомли идеал газнинг термодинамик хоссаси.

Юқоридаги тенгламадан бир атомли идеал газнинг барча термодинамик хоссаларини ҳисоблаш мумкин. Яъни,

$$p = \frac{NRT}{V}, \quad U = \frac{3}{2} NRT, \quad H = \frac{5}{2} NRT, \quad C_p = \frac{5}{2} NR, \quad S = NR \ln \left[\frac{(2\pi m RT)^{3/2} V e^{5/2}}{h^3 N} \right]$$

$$A = -NRT \ln \left[\frac{(2\pi m RT)^{3/2} V e}{h^3 N} \right], \quad G = -NRT \ln \left[\frac{(2\pi m RT)^{3/2} V}{h^3 N} \right]$$

Айланма ҳолат бўйича йиғинди.

Қаттиқ икки атомли молекуланинг айланма энергияси учун ифода қуйидагича:

$$\varepsilon_{ayl} = \frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I}$$

Бунда 1-айланма квант сон, И-икки атомли молекуланинг инерсия моменти.

Айланма энергия фақат И га боғлиқ бўлсада, каттик рататорнинг ҳолати И квант сони ва қўшимча М квант сонлари билан белгиланади. И ва М бутун сонлар бўлиб, -И ва +И оралиғида бўлади. Шундай қилиб ҳар қайси И квант сон қиймати учун М нинг 2И+1 қиймати мавжуд. Бошқача қилиб айтганда айланма даража (2И+1) лар каррали бўлади. Бундан келиб чиққан ҳолда айланма йиғинди қуйидаги кўринишга ега бўлади:

$$q_{ayl} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)e^{-J(J+1)h^2/8\pi^2 IRT}$$

Инерсия моменти катта бўлган молекулалар учун энергия даражалари одатда бирига шунчалик яқин бўладики, 10-100 К дан юқори ҳароратда уларни узлуксиз деб қабул қилиш мумкин. Шунинг учун йиғинди интеграл билан алмаштирилса бўлади:

$$q_{ayl} = \int_0^{\infty} (2J+1)e^{-J(J+1)h^2/8\pi^2 IRT} dJ$$

(2И+1)дИ ифода И(И+1) = И² + И нинг дифференсиали бўлганлиги учун интеграл ости ифодаларини $8\pi^2 IRT/h^2$ га кўпайтириш ва бўлиш орқали тенгламани интеграллаш мумкин:

$$q_{ayl} = \frac{8\pi^2 IRT}{h^2} \int_0^{\infty} e^{-u} dU = \frac{8\pi^2 IRT}{h^2}$$

Агар икки атомли молекулада ҳар иккала атом бир хил бўлса, у ҳолда йиғиндини аниқлашда икки марта кўп қийматлар инобатга олинган. Шунинг учун ҳақиқий натижа йиғиндиси иккига бўлиш орқали олинади.

$$q_{ayl} = \frac{8\pi^2 IRT}{\sigma h^2}$$

бунда σ – симметрия сони бўлиб, молекулада ҳар иккала атом бир хил бўлса иккига, ҳар хил бўлса бирга тенг бўлади.

Тебранма ҳолат бўйича йиғинди.

Тебранма ҳолат бўйича йиғиндини ҳисоблашда тебранма энергияни асосий ҳолат (В=0) дан бошлаб саналади. Бу тенгламани соддалаштиради. Чунки, нол энергия инобатга олинмайди ($h\nu_0/2$).

$$\varepsilon_{теб} = h\nu, \quad \nu = 0, 1, 2, \dots, \text{ Шунинг учун } q_{тебр} = \sum_{\nu=0}^{\infty} e^{-h\nu/RT} = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots,$$

$$\text{Бунда } x = e^{-h\nu/RT} \quad x < 1 \text{ бўлганда } \frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots$$

$$e^{-h\nu/RT} < 1 \text{ бўлгани учун}$$

$$q_{тебр} = \frac{1}{1-e^{-h\nu/RT}} = \frac{1}{1-e^{-\theta_v/T}}$$

Бунда θ_v -тебранма характеристик ҳарорат.

$$\theta_v = h\nu/P = hc\bar{\nu}/P$$

Қандайдир тебранишнинг характеристик ҳарорати (θ_v) деганда тебранма квант энергияси РТ бўлган ҳарорат тушунилади.

тебранма характеристик рапарметрлар келтирилган. Жадвалдаги маълумотлардан кўрииб турибдики, хона ҳароратида енгил икки атомли молекулаларнинг тебраниши деярли кўзғолмаган ҳолатда бўлади. Оғир атомли молекулалар еса раст частотали тебранишга ега. Шунинг учун термодинамик катталикларда тебранма ҳаракат раст ҳароратларда ўз хиссасини кўшади.

Кўп атомли молекулаларнинг тебранишни нормал тебранишлар ёрдамида аниқлаш мумкин. Чизикли бўлмаган Н атомли молекулалар учун 3Н-6 нормал тебранишлар, чизикли молекулалар учун 3Н-5 нормал тебранишлар мавжуд. Гармоник тебранишларда тебранишнинг ҳолат бўйича йиғиндиси кўп атомли молекулалар учун қуйидаги кўринишда ёзилади:

$$K_{\text{теб}} = K_1 K_2 \dots K_{3N-6}$$

Бунда ҳар қайси кўпайтувчи битта нормал тебранишга тегишли. Чунки, нормал тебранишлар мустақил бўлиб ҳисобланади.

Электрон ҳолат бўйича йиғинди.

Электрон ҳолат бўйича йиғинди ($K_{\text{ел}}$) да фақат йиғиндининг биринчи а'зоси кўриб чиқилади.

$$q_{\text{эл}} = q_0 e^{-\varepsilon_0 / RT} + q_1 e^{-\varepsilon_1 / RT} + \dots,$$

Чунки биринчи кўзғолган даража асосий ҳолатлар ($(\varepsilon_1 - \varepsilon_0) \gg RT$) жуда юқорида жойлашган. Аммо, баъзи молекулалар, масалан НО, НО₂, О₂ қуйи электрон ҳолатга ега бўлади.

Атомлар учун асосий ҳолатдаги энергия нолга тенглаштирилган. Демак, $\varepsilon_0 = 0$ бўлса, $K_{\text{ел}} = K_0$ бўлади.

Икки атомли молекулалар учун энергиянинг ҳисоблаш а молекулани атомларга ажратиш энергиясидан бошланади. Демак $\varepsilon_0 = D_0$, яъни молекуланинг атомларга диссоциланиш энергиясига тенг. Молекуланинг атомларга диссоциланиш энергияси экспериментал усулда торилади. Шунинг учун юқоридаги тенгламани қуйидаги кўринишда ифодалаш мумкин: $q_{\text{эл}} = q_0 e^{D_0 / RT}$

34-мавзу. Чизикли термодинамика. Номувозвнвт жараёнлар термодинамикаси. Локал мувозанатлар.

Режа

1. Қайтмас жараёнлар термодинамикаси.
2. Оқимлар. Умумашган кучлар. Оқим ва умумлашган кучлар орасидаги мунособат.
3. Оқимларнинг ўзаро таъсири, термодиффузия, Дюфур эффекти, потенциал ва концентрацион кутбланиш.
4. Изояцияланган системалар учун энтропиянинг тўлиқ ўзгариши.

Таянч сўз ва иборалар: *Қайтмас жараёнлар термодинамикаси. Оқимлар. Умумашган кучлар. Оқим ва умумлашган кучлар орасидаги мунособат. Оқимларнинг ўзаро таъсири, термодиффузия, Дюфур эффекти, потенциал ва концентрацион кутбланиш. Изояцияланган системалар учун энтропиянинг тўлиқ ўзгариши.*

1.1. Маъруза машғулотининг уқитиш технологияси

Вақти - 2 соат	Талабалар сони: 61 нафар
Ўқув машғулотининг шакли:	Визуал маъруза, икки томонлама таҳлил.
Маъруза машғулотининг режаси:	Қайтмас жараёнлар термодинамикаси. Оқимлар. Умумашган кучлар. Оқим ва умумлашган кучлар орасидаги мунособат. Оқимларнинг ўзаро таъсири, термодиффузия, Дюфур эффекти, потенциал ва концентрацион кутбланиш. Изояцияланган системалар учун энтропиянинг тўлиқ

	Ўзгариши.
Ўқув машғулотининг мақсади Қайтмас жараёнлар термодинамикаси. Оқимлар. Умумашган кучлар. Оқим ва умумлашган кучлар орасидаги мунособат. Оқимларнинг ўзаро таъсири, термодиффузия, Дюфур эффекти, потенциал ва концентрацион кутбланиш. Изояцияланган системалар учун энтропиянинг тўлиқ ўзгариши ҳақида маълумот бериш.	
Педагогик вазифалар: Қайтмас жараёнлар термодинамикаси. Оқимлар. Умумашган кучлар. Оқим ва умумлашган кучлар орасидаги мунособат. Оқимларнинг ўзаро таъсири, термодиффузия, Дюфур эффекти, потенциал ва концентрацион кутбланиш. Изояцияланган системалар учун энтропиянинг тўлиқ ўзгариши ҳақида маълумотлар бериш.	Ўқув фаолиятининг натижалари: Талаба: Қайтмас жараёнлар термодинамикаси. Оқимлар. Умумашган кучлар. Оқим ва умумлашган кучлар орасидаги мунособат. Оқимларнинг ўзаро таъсири, термодиффузия, Дюфур эффекти, потенциал ва концентрацион кутбланиш. Изояцияланган системалар учун энтропиянинг тўлиқ ўзгариши ҳақида маълумотлар бериш ҳақида маълумот эгаллайдилар.
Ўқитиш услуби ва техникаси:	Маъруза, ҳикоя, ахборот
Ўқитиш шакли:	Гуруҳий, коллектив
Ўқитиш воситалари:	Маъруза матни, проектор, ЎТВ/КТ график органазаер
Ўқитиш шарт-шароити:	Жиҳозланган аудитория

Маъруза машғулотининг технологик харитаси

Босқичлар вақти	Фаолият мазмуни	
	Ўқитувчи	талаба
1-босқич. Кириш (10 мин.)	1.1. Маъруза мавзуси ва режаси эълон қилинади.	1.1. Эшитадилар, ёзадилар, жавоб берадилар.
2-босқич. Асосий (60 мин.)	Қайтмас жараёнлар термодинамикаси. Оқимлар. Умумашган кучлар. Оқим ва умумлашган кучлар орасидаги мунособат. Оқимларнинг ўзаро таъсири, термодиффузия, Дюфур эффекти, потенциал ва концентрацион кутбланиш. Изояцияланган системалар учун энтропиянинг тўлиқ ўзгариши ҳақида маълумотлар бериш ҳақида маълумот берилади.	2.1. Муаммоли саволларга эътибор берадилар. 2.2. Эшитадилар, ёзадилар.
3-босқич. Яқуний (10 мин.)	3.1. Мавзуга хулоса чиқаради. Асосий масала устида тўхталади. Фаол талабаларни баҳолайди. 3.2. Мустақил иш учун топшириқлар беради: муаммоли саволларга тайёргарлик кўриш.	3.1. Эшитадилар, саволларини беради ёзиб оладилар. 3.2. Топшириқларни ёзиб оладилар.

Қайтмас жараёнлар термодинамикаси. Онзагер назарияси.

Юқорида кўрилдики, қайтар жараёнларга мансуб математик ифодаларда тенглик аломати (=), қайтмас жараёнларда нотенглик аломати (> ёки <) мавжуд. Шунга кўра, ИИ бош қонуннинг термодинамик раметрларини қайтмас жараёнларни ҳисоблашларда қўллаб бўлмайди. Бу имкониятни қайтмас (ностационар) жараёнлар термодинамикаси яратади. Биз бу соҳа тўғрисида қисқача маълумот берамиз.

Классик термодинамика, унинг И ва ИИ бош қонунлари, асосан, қайтар ёки мувозанат ҳолатдаги жараёнларни ўрганиш билан шуғулланади. Лекин табиатда кўпчилик жараёнлар ба'зан очиқ системалар деб ҳам аталади. Мувозанат (қайтар) жараёнларнинг бориш тезлиги чексиз кичик бўлганлигидан, классик термодинамикада жараённинг боришига вақтнинг таъсири текширилган эмас. Номувозанат системалардаги жараён ўлчаш мумкин бўлган аниқ тезлик билан содир бўлади. Шунга кўра жараённинг боришига вақтнинг таъсирини ўрганиш асосий вазифалардан биридир.

Қайтмас жараёнлар бир неча синфга бўлинади. Қайтмас жараёнлар турли оқимлар райдо бўлиши натижасида вужудга келади. Системада интенсив хоссаларнинг ҳамма жойда бир хил бўлмаслиги (градиентининг мавжудлиги) натижасида турли оқимлар ҳосил бўлади. Масалан, системанинг турли жойида ҳароратнинг турлича бўлиши, яъни ҳарорат градиентининг мавжудлиги табиатда иссиқлик оқимини юзага чиқаради. Агар металл симнинг бир учи қиздиқилиб, иккинчи учи совитилса, сим бўйлаб иссиқлик оқими ўта бошхлайди. Системанинг икки жойида моддалар концентрасияси ҳар хил бўлса, яъни концентрасия градиенти мавжуд бўлса, модда бир жойдан иккинчи жойга кела бошлайди – диффузион оқим вужудга келади. Потенциаллар градиенти борлиги натижасида термоэлектрик оқими ҳосил бўлади ва ҳақозо. Оқимларнинг райдо бўлишига ҳароратлар фарқи – градиенти, концентрасиялар фарқи, потенциаллар фарқи, кимёвий мойилликлар фарқи сингари омиллар сабаб бўлиши мумкин. Улар қайтмас жараёнларда куч (ёки термодинамик куч) деб аталади. Бу кучлар таъсирида турли оқимлар – иссиқлик оқими, моддалар оқими (диффузия), электр оқими, кимёвий оқим (реаксия) вужудга келади.

Агар юқоридаги оқимлар тезлиги турғун бўлса, исталган нуктада модда (жисм) нинг ҳолати вақтга боғлиқ бўлмайди. Агар металл парчасининг бир учига иссиқлик оқими бир хил тезликда беқилиб, иккинчи учидан турғун тезликда олиниб турилса, металлнинг ҳамма нукталарида ўзгармас ҳарорат қарор топиши мумкин. Бундай шароитда, системанинг ҳолати вақт ўтиши билан ўзгармай қолади. Лекин бу жараённи (ҳолатни) қайтар жараён ёки ёки унинг мувозанати деб бўлмайди. Оқим мавжудлиги туфайли бу жараён қайтар жараёндан фарқ қилади. Иккинчи томондан, стационар жараёнда вақт муҳим рол ўйнайди, лекин вақт фактори жараён тезлиги билан ниқобланади. Жараён тезлиги доимий бўлганлигидан гўё вақтнинг таъсири йўқдек бўлиб кўринади. Бундай жараёнлар стационар жараёнлар деб аталади. Биологик об'ектлар ҳам стационар жараёнлар жумласига киради.

Онзагер назарияси қайтмас жараёнлар термодинамикасининг умумлашган асосий қонуни бўлиб, у статистика усули воситасида келтириб чиқарилган ва математик жиҳатдан исботланган. Лекин шунга қарамасдан, у одатда, постулат сифатида қабул қилинади.

Тажриба ва кузатишлар натижасида оқим интенсивлиги (сурати ёки миқдори) билан бу оқимни вужудга келтирган кучлар катталиги орасида ма'лум боғланиш борлиги аниқланган. Агар система номувозанат ҳолатдан кўп фарқ қилмаса ва битта оқим мавжуд бўлиб, унинг ҳосил бўлишига бир хил куч сабаб бўлган бўлса, бу кучнинг ўзгариши билан оқимнинг интенсивлиги орасида тўғри чизик қонуни шаклида ифодаланадиган боғланиш ҳосил қиламиз. Агар оқим интенсивлиги L_n ва бу оқимга сабабчи куч X_n билан ифодаланса:

$$L_n = X_n L_n$$

бўлади. Бу ерда L_n – феномен ёки кинетик коэффициент деб аталади. Бу коэффициент тажрибади бевосита ўлчанади.

Ҳақиқатда ҳам, Фуре қонунига мувофиқ жисмнинг иссиқлик ўтказиши (оқим) ҳарорат градиентига пропорционал бўлиб, ҳарорат градиенти ўзгариши билан иссиқлик оқими ҳам тўғри чизик қонуни бўйича ўзгаради. Шунингдек, Фик қонунига мувофиқ, диффузия тезлиги (оқим) концентрасиялар градиентига пропорционал бўлади. Ом қонунига мувофиқ еса оқиб ўтган электр миқдори (оқим) потенциаллар градиентига пропорционал бўлади ва ҳақозо. Фик ва Ом қонунлари тўғри чизик тенгламаларига бўйсунади.

Онзагер назарияси системанинг стационар ҳаракатида куч билан жараён тезлиги орасидаги боғланишни ифодалайди, уни ҳар қандай стационар жараён учун жорий қилиш мумкин. Онзагернинг биринчи қонунига мувофиқ, турли хил жараёнлар (оқимлар) тезлиги

билан термодинамик куч орасида тўғри чизик қонуни ҳукм суради. Онзагер назарияси жараён қайтарликдан кам фарқ қиладиган ҳоллар учун тааллуқлидир.

Баъзи юқорида баҳс етилган жараёнларнинг бир нечтаси энг оддий ҳолда, икkitаси бир вақтда бориши мумкин. Улар бир-бирига таъсир етиб, бирлашган, қўшни эффектни вужудга келтиради. Фараз қилайлик, моддалар концентрасияси системанинг ҳамма жойида бир хил бўлгани ҳолда ҳарорат градиенти мавжуд бўлсин. Ҳарорат градиенти таъсирида иссиқлик оқими вужудга келади ва уни модда ташийди, натижада модда оқими – диффузия вужудга келади. Бинобарин диффузия билан иссиқлик ўтказиш (икки оқим) бир вақтда боради ва термодиффузия ҳодисаси (Соре эффекти) содир бўлади. Бу жараёнда диффузия оқими натижасида концентрасия градиенти вужудга келади. Шундай қилиб, ҳарорат градиенти концентрасия градиентини вужудга келтиради. Лекин вужудга келган концентрасион фарқ жараёни тескари томонга йўналтиришга интилади. Шундай қилиб, дастлабки куч ҳарорат градиенти ва янги вужудга келган куч – концентрасия градиент қарама – қарши томонга йўналган бўлади.

Ба'зан юқоридаги жараённинг акси содир бўлади, яъни концентрасия градиенти ҳарорат градиентини вужудга келтиради, яъни диффузион оқими иссиқлик оқимини вужудга келтириб, бу оқим бир вақтда боради (Дюфор эффекти). Шунингдек, иссиқлик ўтказиш билан электр ўтказиш ҳам бир вақтда бориши мумкин (Релт эффекти) ва ҳақозо.

Демак, қандай бўлмасин бирор оқим икки куч – X_1 ва X_2 сабабли вужудга келса, Онзагер назариясига мувофиқ, муайян оқим билан кучлар орасидаги боғланиш мавжуд бўлади:

$$I_i = L_{1,1}X_{1,1} + L_{1,2}X_{1,2}$$

Масалан, диффузия оқими I_i , концентрасия градиенти $X_{1,1}$ ва ҳарорат градиенти $X_{1,2}$ таъсирида вужудга келиши мумкин. $L_{1,1}L_{1,2}$ – тегишли феномен коэффициентлардир. Умуман қандай бўлмасин бир оқим бир неча куч таъсирида, вужудга келса:

$$J_i = \sum_{n=1}^n L_{i,k} \cdot X_k (n=1,2,3,...n)$$

Агар бир-бири билан боғланган икки J_1 , J_2 оқим борса, (масалан, Дюфор эффекти), Онзагер қонунига мувофиқ:

$$J_1 = L_{1,1}X_{1,1} + L_{1,2}X_{1,2}$$

$$J_2 = L_{2,1}X_{2,1} + L_{2,2}X_{2,2}$$

Фараз қилайлик, ҳарорат градиенти таъсирида концентрасия градиенти вужудга келиб, натижада иссиқлик ва диффузия оқимлари ҳосил бўлсин.

L_1 - иссиқлик оқими ва L_2 – диффузия оқими бўлса, X_1 – иссиқлик оқимини вужудга келтирган асосий сабаб (куч) ҳарорат градиенти, X_2 – диффузия оқимини вужудга келтирган асосий куч – концентрасион градиентдир. Ма'лум оқимни вужудга келтирувчи асосий куч бу оқим билан интенсивлиги орасидаги боғланишни ифодаладиган феномен коэффициентлар - $L_{1,1}L_{1,2}$ хусусий коэффициентлар дейилади. $L_{1,2}X_{1,2}$ – концентрасия градиенти билан иссиқлик орасидаги боғланишни; $L_{2,1}X_{2,1} + L_{1,2}X_{1,2}$ – ҳарорат градиенти билан диффузия оқими орасидаги боғланишни ифодалайди. $L_{1,2}$ ва $L_{2,1}$ ўзаро боғловчи коэффициентлар деб аталади.

Онзагернинг иккинчи қонуни ўзаро боғланиш тенгламаси номи билан юритилади ва бу қонун қайтмас жараёнларнинг энг асосий қонуни ҳисобланади. Бу қонунга мувофиқ ўзаро боғловчи коэффициентлар бир-бирига тенг бўлади, яъни

$$L_{1,2} = L_{2,1}$$

Умуман, агар X_k куч билан L_i оқими орасида боғланиш мавжуд бўлса, бу боғланишнинг акси ҳам мавжуд бўлади, яъни X_1 куч билан J_x оқими орасида ҳам боғланиш мавжуд бўлади:

$$L_{1,k} = L_{k,1}$$

Шундай қилиб, бу тенглама биргаликда борадиган икки ҳодиса орасидаги боғланишни ифодалайди. Бу боғланиш бир вақтда борадиган икки ҳодисанинг биргалашиши натижасида ҳосил бўлади.

Номувозанат жараёнлар термодинамикаси. Локал мувозанат

Режа

1. Номувозанат жараёнлар термодинамикасининг ривожланиш босқичлари.
2. Пригожин, Глансдорф, Казимир ва бошқа олимларнинг номувозанат жараёнлар термодинамикасининг усулларни чизикли бўлмаган соҳага тадбиқ қилиш.
3. Локал мувозанатлар ҳақидаги постулот. Компенсацияланмаган иссиқликнинг термодинамик функцияларининг ўзгариши билан боғлиқлиги.
4. Кимёвий ўзгарувчи, кимёвий мойиллик ва термодинамиканинг биринчи қонуни.
5. Очиқ системалар учун термодинамиканинг биринчи қонуни.

Таянч сўз ва иборалар: Номувозанат жараёнлар термодинамикасининг ривожланиш босқичлари. Пригожин, Глансдорф, Казимир ва бошқа олимларнинг номувозанат жараёнлар термодинамикасининг усулларни чизикли бўлмаган соҳага тадбиқ қилиш. Локал мувозанатлар ҳақидаги постулот. Компенсацияланмаган иссиқликнинг термодинамик функцияларининг ўзгариши билан боғлиқлиги. Кимёвий ўзгарувчи, кимёвий мойиллик ва термодинамиканинг биринчи қонуни. Очиқ системалар учун термодинамиканинг биринчи қонуни

1.1. Маъруза машғулотининг уқитиш технологияси

Вақти - 2 соат	Талабалар сони: 61 нафар
Ўқув машғулотининг шакли:	Визуал маъруза, икки томонлама таҳлил.
Маъруза машғулотининг режаси:	Номувозанат жараёнлар термодинамикасининг ривожланиш босқичлари. Пригожин, Глансдорф, Казимир ва бошқа олимларнинг номувозанат жараёнлар термодинамикасининг усулларни чизикли бўлмаган соҳага тадбиқ қилиш. Локал мувозанатлар ҳақидаги постулот. Компенсацияланмаган иссиқликнинг термодинамик функцияларининг ўзгариши билан боғлиқлиги. Кимёвий ўзгарувчи, кимёвий мойиллик ва термодинамиканинг биринчи қонуни. Очиқ системалар учун термодинамиканинг биринчи қонуни.
Ўқув машғулотининг мақсади	Номувозанат жараёнлар термодинамикасининг ривожланиш босқичлари. Пригожин, Глансдорф, Казимир ва бошқа олимларнинг номувозанат жараёнлар термодинамикасининг усулларни чизикли бўлмаган соҳага тадбиқ қилиш. Локал мувозанатлар ҳақидаги постулот. Компенсацияланмаган иссиқликнинг термодинамик функцияларининг ўзгариши билан боғлиқлиги. Кимёвий ўзгарувчи, кимёвий мойиллик ва термодинамиканинг биринчи қонуни. Очиқ системалар учун термодинамиканинг биринчи қонуни ҳақида маълумот бериш.
Педагогик вазифалар: Номувозанат жараёнлар термодинамикасининг ривожланиш босқичлари. Пригожин, Глансдорф, Казимир ва бошқа олимларнинг номувозанат жараёнлар термодинамикасининг усулларни чизикли бўлмаган соҳага	Ўқув фаолиятининг натижалари: Талаба: Номувозанат жараёнлар термодинамикасининг ривожланиш босқичлари. Пригожин, Глансдорф, Казимир ва бошқа олимларнинг номувозанат жараёнлар термодинамикасининг усулларни чизикли бўлмаган соҳага тадбиқ қилиш. Локал мувозанатлар ҳақидаги

тадбиқ қилиш. Локал мувозанатлар ҳақидаги постулот. Компенсацияланмаган иссиқликнинг термодинамик функцияларининг ўзгариши билан боғлиқлиги. Кимёвий ўзгарувчи, кимёвий мойиллик ва термодинамиканинг биринчи қонуни. Очик системалар учун термодинамиканинг биринчи қонуни ҳақида маълумотлар бериш.	постулот. Компенсацияланмаган иссиқликнинг термодинамик функцияларининг ўзгариши билан боғлиқлиги. Кимёвий ўзгарувчи, кимёвий мойиллик ва термодинамиканинг биринчи қонуни. Очик системалар учун термодинамиканинг биринчи қонуни ҳақида маълумотлар бериш ҳақида маълумот эгаллайдилар.
Ўқитиш услуби ва техникаси:	Маъруза, ҳикоя, ахборот
Ўқитиш шакли:	Гуруҳий, коллектив
Ўқитиш воситалари:	Маъруза матни, проектор, ЎТВ/КТ график органазаер
Ўқитиш шарт-шароити:	Жиҳозланган аудитория

Маъруза машғулотининг технологик харитаси

Босқичлар вақти	Фаолият мазмуни	
	Ўқитувчи	талаба
1-босқич. Кириш (10 мин.)	1.1. Маъруза мавзуси ва режаси эълон қилинади.	1.1. Эшитадилар, ёзадилар, жавоб берадилар.
2-босқич. Асосий (60 мин.)	Номувозанат жараёнлар термодинамиканинг ривожланиш босқичлари. Пригожин, Глансдорф, Казимир ва бошқа олимларнинг номувозанат жараёнлар термодинамиканинг усулларни чизиқли бўлмаган соҳага тадбиқ қилиш. Локал мувозанатлар ҳақидаги постулот. Компенсацияланмаган иссиқликнинг термодинамик функцияларининг ўзгариши билан боғлиқлиги. Кимёвий ўзгарувчи, кимёвий мойиллик ва термодинамиканинг биринчи қонуни. Очик системалар учун термодинамиканинг биринчи қонуни ҳақида маълумотлар берилади.	2.1. Муаммоли саволларга эътибор берадилар. 2.2. Эшитадилар, ёзадилар.
3-босқич. Яқуний (10 мин.)	3.1. Мавзуга хулоса чиқаради. Асосий масала устида тўхталади. Фаол талабаларни баҳолайди. 3.2. Мустақил иш учун топшириқлар беради: муаммоли саволларга тайёргарлик кўриш.	3.1. Эшитадилар, саволларини беради ёзиб оладилар. 3.2. Топшириқларни ёзиб оладилар.

Агар системани мувозанатдан чиқариб, уз холига қуйилса, у мувозанат ҳолатига келади. Ушбу жараён релаксация ва унга кетган вақт релаксация вақти дейилади. Система канчалик катта бўлса, релаксация вақти шунчалик узок; бўлади. Аммо системанинг шундай макроскопик алоҳида қисмлари бўладик, улар бутун системага Караганда 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 кайтмас жараёнлар термодинамикасининг 1-постулата ролини уйнайди.

Номувозанат жараёнлар термодинамикасини ишлаб чиқишда микроскопик қайтарлик принципи ишлатилган. Ушбу принцип буйича мувозанат ҳолатида тугри ва тескари жараёнларнинг тезлик тезликлари хоҳдаган юлда узаро тенгдир ва мувозанат макрожараёнда эмас, балки ҳар бир микрожараёнда кузатилади. Микроскопик қайтарлик принципи номувозанат жараёнлар термодинамикасининг иккинчи постулатидир. Нихоят, кинетик коэффицентларнинг симметриклик принципи ёки Онзагернинг узаролик принципи номувозанат жараёнлар термодинамикасининг учинчи постулатидир. Ушбу постулат оқим билан хароратлантирувчи куч уртасида чизикли муносабат борлигини курсатади. Онзагернинг узаролик муносабати чизикли соҳада номувозанат жараёнлардаги боғланишларни урганишнинг асосини ташкил қилади.

Онзагернинг узаролик муносабати

$$\text{Энтропиянинг ҳосил булиш тезлиги } a = -\Lambda \quad (\text{ИВ. 16})$$

$$\text{у доимо мусбат} \quad > 0 \quad (\text{ИВ. 17})$$

Энергиянинг минимал диссипациясининг маъносини аниқлаш учун Онзагер иккита функция киритди:

$$\text{диссипатив потенциал } \langle p(X, X) = \sim L_{um} X_m X_k \rangle > 0 \quad (\text{ИВ. 18})$$

$$\text{-оқим функцияси} \quad (\text{ИВ. 19})$$

(p, Φ ва a лар оқим ва умумлашган кучларнинг функцияси

$$\langle \dot{y}(J, x) = \dot{\phi}, J, x_L \rangle > 0 \quad (\text{ИВ.20})$$

$\neq 1$

ва кайтмасликнинг локал улчови ҳисобланади.

Онзагер вариацион усулда экстремумларнинг шартини аниқлади ва оқим 1 кучга X_k тугри пропорционаллигини айтди:

$$/ = \quad (\text{ГУ .21})$$

$\kappa = 1$

$$\text{Экстремумлик шarti: } \delta(a - (p)_m) = 0 \quad (\text{ИВ.22})$$

Онзагер назарияси номувозанат жараёнлар термодинамикасининг назарий асосидир (Пригожин назарияси хусусий ҳол): —ҳаракат термодинамик тенгламаларининг чизикли бўлиши;

—и -хосса оқимининг системага таъсир қилаётган барча кучларга боғлиқлиги;

—узаролик муносабати.

Ушбу муносабатларни олишда молекуляр хоссалар - микро-скопик қайтарлик хоссаси асосий манба булган: мувозанат ҳолатда тугри ва тескари жараёнларнинг тезликлари хоҳлаган юлда тенгдир.

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

эканлигини курсатди. Ушбу тенглама Онзагернинг машхур узаролик муносабатидир.

Ташиш ходисаларининг назариясида мураккаб ходисаларни - ташишнинг чоррахавий ходисаларини (термоэлектрик ходисалар; термодиффузия, диффузион термоэффект) ифодалашда янги натижа-жаларга эришилган. Умумий ҳолда чоррахавий ташиш ходисаларининг тезлиги куйидаги курунишдаги чизикли кинетик тенгламалар билан ифодаланади:

$$\chi = \wedge L_{ик} \epsilon \kappa \partial P_{\kappa} \quad (\text{IV.24})$$

бу ерда: $-\epsilon \partial P_{\kappa} = X_{\kappa}$, умумий холда хамма кучлар ва окимлар узаро боглик эмас, балки бир хил тензор улчовига эга булганларигина богликдир:

-термодиффузияда масса ва иссиклик окимлари ва унга жавоб берувчи X_{κ} кучлар векторлардир;

-анизотроп системаларда диффузия ва иссиклик u^{TM} азиш коэффициентлари 2-рангдаги тензорлардир;

-гомоген системалардаги кимёвий реакциялар тезликлари скаляр катталиклардир.

Шу сабабли, (IV.24) тенгламада турли тензор улчамларидаги окимлар учун барча $L_{ик}$ лар нолга тенг. Масалан, компонентнинг диффузион ташилиш тезлигининг кимёвий реакция тезлигига таъсири кутилмайди.

Демак, кайтмас жараёнлар чизикли термодинамикасининг усуллари куйидаги шартлар бажарилганда ташиш ходисаларини ифодалашга кулланиши мумкин:

-системада локал мувозанатлар урнатилиши;

“юкотилган ишнинг” иссикликка тулик утиши;

—оким ва кучларни богловчи чизикли кинетик конунларнинг бажакилиши;

-Онзагернинг узаролик муносабатини ишлатиш мумкинлиги.

К^айтмас жараёнларнинг термодинамик анализида Пригожин теоремаси мухимдир, у номувозанат системанинг стационар ҳолати билан ностационар ҳолати орасидаги фаркни курсатади: агар система юкоридаги туртта талабга жавоб берса, барча $L_{ик}$ коэффициентлар узгармас булса, P_{κ} нинг доимий кийматларининг стационар ҳолатда ушлаб турганда энтропиянинг ҳосил булиши a минимал булади.

Компенсацияланмаган иссикликнинг термодинамик функцияларнинг узгариши билан богликлги

Термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонунлари ва

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta Q'}{T} \text{ тенгламаларидан } \delta Q = dU + p dv = T dS - \delta Q' \quad (\text{IV.25})$$

(IV.25) тенгламадан ички энергия $dU = T dS - p dV - \delta Q'$ (IV.26)

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

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

Термодинамиканинг биринчи ва иккинчи қонунлари ва

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta Q'}{T} \text{ тенгламаларидан } \delta Q = dU + p dv = T dS - \delta Q' \quad (\text{IV.25})$$

(IV.25) тенгламадан ички энергия $dU = T dS - p dV - \delta Q'$ (IV.26)

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

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

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

$$dH = TdS + Vdp - \delta Q' \quad (\text{IV.28})$$

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

яъни компенсацияланмаган иссиқлик S ва $p=\text{const}$ да энтальпиянинг камайишига тенг.

Гиббс ва Гельмгольц энергиялари учун

$$dG_{T,P} = -\delta Q' \leq 0 \quad (\text{IV.30})$$

$$dF_{T,V} = -\delta Q' \leq 0 \quad (\text{IV.31})$$

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

Кимёвий ўзгарувчи, кимёвий мойиллик ва термодинамиканинг биринчи конуни

1922 йилда Де Донде кимёвий мойиллик (A) ни Клаузиуснинг компенсацияланмаган иссиқлиги орқали қуйидагича ифодалади:

$$\delta Q' = Ad\xi \geq 0 \quad (\text{IV.33})$$

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. (IV.33) муносабат Де Донде тенгсизлиги дейилади. Ушбу муносабат кимёвий мойилликнинг классик таърифидан унчалик фарқ қилмайди. Масалан, $dG_{T,P} = -\delta Q' \leq 0$ ва $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P} = \mu_i$ лардан:

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

Классик термодинамикада (Вант-Гофф, Гельмгольц) кимёвий мойилликнинг ўлчови сифатида максимал фойдали ишни ($T, P = \text{const}$) 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 фаркланади: Де Донде бўйича мойиллик классикга қараганда аниқроқдир.

Очик системалар учун термодинамиканинг биринчи конуни

Ташки муҳит билан энергия ва модда алмашилиши мумкин булган очик системаларни куриб чикамиз.

Термодинамиканинг биринчи конуни ёпик система учун $\delta J \sim 3K-p\delta V$ булса, очик системалар учун $\delta U = \delta Q - p\delta V$ (IV.35)

бўлади. $d\Phi$ – энергия оқими (энтальпия оқими). Очиқ система учун $p dV$ реал ишга мос келмаслиги мумкин, чунки системанинг ҳажми конвекция ҳисобига ҳам ўзгариши мумкин.

Энтальпиянинг тўлиқ ўзгариши учун (IV.35) ни ўрнига

$$dH = d\Phi + V dp \quad (\text{IV.36})$$

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

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