

O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI

XALQ TA'LIMI VAZIRLIGI

O.M.Yoriyev, D.A.Karimova

FIZIKAVIY KIMYO

Navoiy – 2011 yil

Ushbu o'quv qo'llanma O'zbekiston Respublikasi Xalq ta'limi Vazirligiga qarashli Nizomiy nomidagi Toshkent Davlat Pedagogika Universitetining 2008-yilda tasdiqlangan namunaviy dasturi asosida tuzilgan bo'lib, institutimizning "Kimyo" 5140300 ixtisosligi talabalari uchun mo'ljallangan.

Tuzuvchilar:

k.f.d., prof. O.M.Yoriyev

k.f.n. D.A.Karimova

Taqrizchilar: NDKI Ilmiy ishlar bo'yicha prorektor, k.f.d.,
prof. **B.F. Muhiddinov**

NDPI "Kimyo va ekologiya" kafedrası

dotsenti, k.f.n. **N.A.Xolmurodov**

NDKI "Kimyo va kimyoviy texnologiya"

kafedrası mudiri, t.f.n., dots. **F.E.Umirov**

SO'Z BOSHI

Kitobxonlar e'tiboriga havola etilayotgan ushbu o'quv qo'llanma "Ta'lim to'g'risida"gi Qonun, "Kadrlar tayyorlash milliy dasturi"da ko'zda tutilgan vazifalar asosida, ta'lim sohasida amalga oshirilayotgan islohotlarni e'tiborga olib hamda "Fizik kimyo" fanidan tasdiqlangan namunaviy o'quv dasturi, "Davlat ta'lim standartlari" va O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligining 2006-yil 30-noyabrdagi "Oliy va o'rta maxsus, kasb-hunar ta'limi muassasalarini zamonaviy o'quv adabiyotlar bilan ta'minlash to'g'risida"gi 5/3 Qarori talablari asosida yozildi.

O'quv qo'llanmada o'quv materiallarining ketma-ketligi, hajmi, bayon etilishi, nazariy jihatdan chuqurligi va amaliy tomondan talabalar tanlagan ixtisosligi doirasida egallashlari lozim bo'lgan bilim va ko'nikmalar hisobga olingan.

O'quv qo'llanmada fizik kimyo va unda o'rganiladigan mavzular ketma-ket berilgan. Talabalarning o'zlashtirishlari oson va qulay bo'lishi hamda o'quv qo'llanmaning samaradorligini oshirish maqsadida jadvallar, ko'plab tasviriy vositalar (chizmalar, rasmlar), ilovalar va o'z-o'zini nazorat qilish uchun testlarga keng o'rin berilgan. Mavzularni yoritishda ilg'or pedagogik va axborot texnologiya elementlaridan foydalanilgan.

O'quv qo'llanma o'n bobdan iborat bo'lib, turdosh darsliklardan farqli ravishda, fanlararo va Oliy ta'limning umumiy o'rta, o'rta maxsus, kasb-hunar ta'limlari orasidagi bog'lanishga ham yetarlicha e'tibor qaratilgan.

Ushbu o'quv qo'llanma aynan pedagogika oliy o'quv yurtlari talabalari uchun mo'ljallangan bo'lib, fandan lotin yozuviga asoslangan o'zbek alifbosida o'quv adabiyoti yo'qligini nazarda tutib, mualliflar o'zlarining uzoq yillar davomida Oliy o'quv yurtlarida "Fizik-kimyo" fanini o'qitishda to'plagan tajribalari asosida yozilgan.

O'quv qo'llanma asosan, Oliy ta'limning "Kimyo" ta'lim yo'nalishi talabalari uchun mo'ljallangan bo'lib, texnika va tabiiy fanlar ta'lim yo'nalishi talabalari uchun ham muhimdir.

KIRISH

FIZIKAVIY KIMYO FANINING PREDMETI. MAQSAD VA VAZIFALARI

Tabiiy ilmiy fanlar o'zining rivojlanish jarayonida inson faoliyatiga borgan sari ko'proq ta'sir ko'rsatmoqda. Mexanika, optika, elektromagnetizm qonunlarini tushunmay turib, rivojlanish taraqqiyotini ko'z oldimizga keltirishimiz qiyin. Matematik bazasiz texnika sohasida tajriba almashish mumkin emas. Shuningdek, biz yashab turgan davrda kimyo fanining va kimyoviy bilimlarning alohida ahamiyatga ega ekanligi hech kimga sir emas. Inson faoliyatining deyarli barcha sferalarini kimyolashtirish ilmiy-texnika revolyutsiyasi rivojlanishining ob'ektiv qonunidir.

Fan-texnikaning hozirgi taraqqiyotida malakali kimyogar mutaxassislar kimyoning boshqa sohalari bilan bilan bir qatorda fizik kimyoni ham chuqur bilishlari talab etiladi. Fizik kimyo fani atom, molekula, moddalardagi hodisalar, kimyoviy o'zgarishlar va tuzilishlarni fizika usullarida o'rganib, fizika qonun-qoidalari asosida yechib beradigan fan sifatida 1750-yilda vujudga keldi.

Ma'lumki, moddiy olamning harakat qonunlarini, jumladan, kimyoviy jarayonlarni asosan ikki usul bilan kuzatish – tajriba va fikrlash yo'li bilan o'rganish mumkin.

Kuzatish tajriba usuli asosiy usul bo'lsa ham, uning vositasida turli kimyoviy jarayonlarni ulardagi umumiylik, farqni va umumlashgan qonuniyatlarni bilib bo'lmaydi.

XVIII asrning o'rtalarida buyuk rus olimi M.V.Lomonosov tabiat sirlarini shu jumladan, kimyoviy jarayonlarni o'rganishda kuzatish tajriba usuli bilan bir qatorda fikrlash usulini ham tavsiya etdi va yuqorida bayon etilgan vazifalarni hal etuvchi “Nazariy kimyo” fanining yaratilishi kerakligini, ya'ni kimyoviy jarayonlarni o'rganishda fizika qonunlari va usullariga asoslanish lozimligini maslahat berdi va bu yangi fanni “Fizik kimyo” nomi bilan atadi.

Fizik kimyoning nomi va uning vazifasi birinchi marta M.V.Lomonosov tomonidan 1755-yilda uning “Haqiqiy fizik kimyo” kitobida berildi. Fizik kimyo murakkab moddalarda sodir bo'ladigan kimyoviy jarayonlarning sababini fizika qonunlari va tajribalari asosida tushuntiruvchi fandır.

Shunday qilib, fizik kimyo kimyoviy jarayonlarning umumlashgan qonunlari va ular orasidagi bog'lanishlarni aniqlaydigan fandır.

Fizik kimyo fani bu vazifalarni yechishda asosan termodinamika, molekulyar kinetik nazariya va kvant mexanika usulidan foydalanadi.

Termodinamika usuli termodinamikaning uch qonuniga asoslangan bo'lib, unda uzoq vaqt davomida to'plangan tajriba va kuzatish natijalari umumlashtirilgandır.

Bu usulda termodinamikaning uch postulatidan foydalanib aniq natijalar olinadi. Termodinamika usulida sistemadagi moddalar molekulalarining tuzilishini bilish shart emas. Ya'ni bu usul vositasida jaryonning mohiyati oydinlashmaydi. Bu usulning yana bir xususiyati shundaki, unda sistemaning umumiy xossalari bilan ish ko'riladi.

Molekulyar kinetik yoki statistik usulda sistemani tashkil etuvchilarning xossalari tekshirilib jamlanadi. Bu usuldan foydalanish uchun asosan sistemaning tuzilishini bilish kerak. Biroq, bu usulda ko'pincha taxmin qilishga va soddalashtirishga yo'l qo'yiladi. Bu esa natijalarning bir oz noaniq chiqishiga sabab bo'ladi. Bu usulda jarayonning mohiyati oydinlashadi. Termodinamika va molekulyar kinetik usullar bir- birini to'ldiruvchi usullardir.

Kvant mexanika usuli asosan moddalarning tuzilishini o'rganishda qo'llaniladi.

Fizik kimyo sof nazariy fan bo'lib, unda faqat sof nazariy usullardan foydalaniladi, deyish noto'g'ridir. Chunki, fizik kimyo fani kimyo fanining boshqa bo'limlari kabi tajribalarga tayanadi.

Fizik kimyo mustaqil fan sifatida birinchi marta 1865-yilda Xarkov universitetida N.N.Beketov tomonidan o'qitila boshlangan. Lekin uning ayrim qonunlari ancha ilgariroq kashf etilgan.

Fizik kimyo aniq fan bo'lib, nazariy qarashlarning eksperimental usullari fizikaning mantiq va matematik qonun va qonuniyatlaridan keng foydalanadi. Bu esa jarayonlarning qanday borishini va sodir bo'ladigan o'zgarishlarni oldindan aytib berish imkoniyatini beradi.

XX asrda fizik kimyo fani juda katta sur'at bilan rivojlandi. Bunga sabab uning kimyo fani sanoatining asosiy talablariga to'la javob beradigan yo'nalishidir.

Ma'lumki, kimyo fanining anorganik kimyo bo'limi noorganik moddalarning organik kimyo bo'limi organik moddalarning olinish

yo'llari va xossalarini analitik kimyo eritmalarning sifat miqdoriy tarkibini tekshiradi. Fizik kimyo fani esa, kimyoviy jarayonlarni har tomonlama va kimyoviy jarayon bilan yondosh boradigan fizikaviy jarayonlar bilan kompleks ravishda tekshiradi va o'rganadi.

Kimyoviy jarayonlarda qanday moddalar ishtirok etishidan qat'iy nazar, fizik kimyo qonunlari o'z kuchini saqlaydi. Kimyoviy jarayonlarning borish yoki bormasligi to'liq yoki noto'liq borishi uning bilan yondosh boradigan fizik hodisalar bilan bog'liqligini, borish tezligini, mexanizmini va hokazolarni o'rganadi. Ba'zan kimyoviy jarayon sistema aregat holatining o'zgarishi va fazalar bo'yicha taqsimlanishi bilan sodir bo'ladi. Fizik kimyo reaksiyaning tezligiga turli omillarning ta'siri, reaksiyaning yo'nalishini tezlatish, xalal beruvchi yo'nalishini sekinlatish yo'llarini ko'rsatib beradi.

Bu sohadagi tekshirishlar reaksiyaning borish mexanizmini oydinlashtirib beradi. Bu sohadagi tekshirishlar reaksiyaning borish mexanizmini oydinlashtirib beradi. Moddalarning tuzilishini o'rganib moddalarning reaksiyaga kirishish qobiliyati va bu qobiliyatlar yondosh holda ta'sir etuvchi kuchlarga ham bog'liq ekanligini tushuntiradi. Demak, fizik kimyo reaksiyalarning nazariy va amaliy mohiyatini ochib beradi.

Fizikaviy kimyo sohasida qator o'zbek olimlari ham ish olib bordilar, jumladan Rustamov Husniddin Rustamovich (1910-2009) respublikamizda fizik-kimyo fanini rivojlantirishda munosib hissa qo'shgan olimlardan biri. O'ZR FA akademigi. Olimning dastlabki ilmiy ishlari sirt hodisalarni o'rganishga bag'ishlangan edi. Ikkinchi jahon urushi tugagandan keyin olim kislota-ishqorli jarayonlar kinetikasini o'rganishga kirishdi. H.R.Rustamov o'ttizdan ortiq murakkab kimyoviy reaksiyalarning kinetikasi va mexanizmini o'rganib, chuqur ilmiy fikrlar va xulosalar muallifi bo'ldi. Olim ionli kataliz sohasida ham muhim ishlar qildi. Ionitlar ishtirokida efirlar gidrolizi, glyukoza mutoratsiyasi, nitrometanning furfurol bilan kondensatsiyasi, ko'p atomli spirtlar eterifikatsiyasi, fenolning atseton bilan kondensatsiyasi, Prins reaksiyasi va boshqalarning kinetikasini o'rgandi. Ionitlarni kimyoviy reaksiyalar tezligini oshiruvchi mahsulotlar hosil bo'lish unumdorligini oshiruvchi sifatida ishlatish mumkinligini isbotladi. H.R.Rustamov metallar ishtirokida (katalizatorlar sifatida) ba'zi reaksiyalarning kinetikasi va mexanizmini o'rganishga, benzoy aldegid va furfurolning

disproporsiyalanish reaksiyasi kinetiksini o'rganib, fan uchun muhim ma'lumotlarni olishga muvaffaq bo'ldi.

Olim o'zining pedagogik va ilmiy ishlari bilan bir qatorda jamoat vazifalarini bajarishda ham faol ishtirok etdi. Husniddin Rustamovich Rustamov Respublikada kimyo bilimlarini keng tarqatish va targ'ib qilishda ham namunali ishlarni amalga oshirdi. O'zbek tilida kimyo terminologiyasi ma'lumotnomasini yaratishda qatnashdi, maktab hamda oliy o'quv yurtlari talabalari uchun 7 ta darslik va bir nechta o'quv qo'llanmalarini yozdi. "O'zbekistonda xizmat ko'rsatgan fan va texnika arbobi" degan faxriy unvon sohibi. O'zbekistonda fan va ta'limni tarqqiy ettirishdagi fido-yiligi hamda samarali faoliyatini hukumatimiz yuksak baholab, bir qancha orden va medallar, faxriy yorliqlar bilan taqdirladi.

Usmonov Hamdam Usmonovich (1916-1994) o'zbek kimyogari, O'zbekiston Respublikasi FA akademigi. 1937-yilda O'rta Osiyo Davlat universiteti (hozirgi O'zMU) ni muvaffaqiyatli tugallab, fizik-kimyo kafedrasida aspiranturaga qabul qilindi. 1941-yilda kimyo fanlari nomzodi ilmiy ishini himoya qilgan. 1950-yili H.U.Usmonov O'zbekistonda birinchi bo'lgan tabiiy polimerlar kimyosi laboratoriyasini tashkil qildi. 1954-yilda doktorlik ishini himoya qildi. 1959-yili O'zR FA da polimerlar kimyosi institutini tashkil qildi va uni boshqardi. Asosiy ilmiy yo'nalishi fiziologik kimyo va polimerlar texnologiyasiga oiddir. Olim rahbarligida paxta sellyulozasini modifikatsiyalashning yangi usullari ishlab chiqildi. H.U.Usmonov polimerlar kimyosi va fizik-kimyo ustida ham diqqatga sazovor ishlar qildi. Sellyuloza tolalarining fizik-kimyoviy, mexanik va eksplutatsion xossalardagi farqlar sababini olim gipotezasi yordamida tushuntirildi. H.U.Usmonov g'o'zapoya va paxta chiqindilaridan sanoat miqyosida foydalanish sohasida ham ancha ishlar qildi. Uning rahbarligida chigitdan momiqni kimyoviy yo' bilan ajratib olish va undan foydalanish bo'yicha hamda g'o'zapoya gidrolizi ustida fundamental ishlar olib borildi. Olimning tabiiy polimerlar sohasinigina emas, balki sintetik polimerlar ustidagi ilmiy kuzatuvlari ham ko'pchilikka ma'lum. H.U.Usmonov o'zining ilmiy faoliyatini pedagogik ishi bilan qo'shib olib bordi. Uning rahbarligida 11 nafar doktorlik, 50 nafardan ortiq xodim nomzodlik ishini himoya qildi. Olim monografiya yozdi, 250 dan ortiq ilmiy maqolalar e'lon qilgan. Uning ilmiy ishlari Ruminiya, Chexoslovakiya, AQSh, Fransiya va boshqa mamlakatlarda ma'lumdir. H.U.Usmonov

o'lkamizda kimyo fani va sanoatini rivojlantirish, ilmiy pedagogik kadrlar tayyorlash borasida katta xizmatlari hamda jamoat ishlaridagi faol ishtiroki uchun orden, medal va faxriy yorliqlar bilan taqdirlangan. Unga "O'zbekistonda xizmat ko'rsatgan Fan va texnika arbobi" faxriy unvoni hamda Beruniy nomidagi Respublika davlat mukofoti berilgan. H.U.Usmonov O'zbekistonda polimerlar kimyosi taraqqiyotini boshlab bergan, makromolekulyar birikmalar kimyosi sohasiga katta hissa qo'shgan olimlardandir. U olib borgan tadqiqotlar O'zbekistonda polimerlar kimyosining jadal sur'atlar bilan rivojlanishiga olib keldi.

Axmedov Karim Sodiqovich (1914-2004) kimyogar olim, O'zbekiston FA akademigi, O'zbekistonda xizmat ko'rsatgan fan va texnika arbobi, kimyo fanlari doktori, professor. 1937-yilda O'rta Osiyo Davlat universiteti (hozirgi O'zMU) ni muvaffaqiyatli tugatgan. 1937-1941-yillarda Rossiyadagi L.Ya.Karpov nomidagi fizik-kimyo institutida ishlagan.

K.S.Axmedov 1953-yildan Toshkent Davlat universitetida tashkil etilgan kolloid kimyo kafedrasida mudir bo'lgan. K.S.Axmedovning ilmiy ishlari tabiiy yuqori dispersli sistemalar va ularning kolloid-kimyoviy xossalarini o'rganishga bag'ishlangan. Tabiiy yuqori dispersli sistemalarning elektrokinetik xossalarini o'rganish asosida O'zbekistondagi tuproq va grafitlarni boyitishning elektroforetik usulini taklif etdi. K.S.Axmedov paxta shulxasi va gidrolizatorlarning fizik-kimyoviy xossalarini o'rgandi, lignin va g'o'zapoyani kislota bilan ishlash natijasida faol bo'lgan yirik teshikli adsorbent olindi, uning fizik-kimyoviy xossalari va adsorbsion qobiliyati atroflicha tekshirildi. olim o'z xodimlari bilan birgalikda xalq xo'jaligi uchun ahamiyatga bo'lgan suvda eruvchi polimer preparatlarini olish ustida ishladi. K.S.Axmedov rahbarlik qilayotgan laboratoriyada sintetik yuqori molekulalai birikmalar asosida "K" seriyasidagi preparatlar sintez qilindi, bu preparatlarning tuproq strukturasini yaxshilashi aniqlandi, hamda ma'lum bo'lgan "Kriliyum" amerika preparatlaridan barcha xossalari bilan ustun turishi tajribada isbotlandi. K.S.Axmedov rahbarligida olib borilgan ishlarning ikkinchi yo'nalishi sintetik polimerlarni va konsentrlangan eritmalarining struktura mexanik, fizik-kimyoviy hamda termokimyoviy xossalarini o'rganishga bag'ishlangan. Sintetik va ba'zi bir tabiiy polimerlarning erish va bo'kish jarayonlarini ham kuzatgan. Bu ishlarni bajarish jarayonida K.S.Axmedov yangi tahlil

usullari, bo'kish va erishni yuqori haroratda tez uchuvchan eritmalaridagi polimerlarning yopishqoqligini o'lchovchi asboblarni yaratdi. Bu asboblarning esa turli laboratoriyalardan keng o'rin egalladi. K.S.Axmedov rahbarlik qilgan laboratoriyalarda xalq xo'jaligining ko'pgina tarmoqlari uchun zarur bo'lgan anion, kation va polimer sirt faol moddalar sintezi, hamda xossalari o'rganildi. Uning rahbarligida 21 nafar fan nomzodi va fan doktorlari yetishib chiqdi. U fanni rivojlantirishdagi va malakali kadrlar tayyorlashdagi xizmatlari uchun "El-yurt hurmati" ordeni bilan mukofotlangan.

Uzluksiz ta'lim kadrlar tayyorlash tizimining asosi va kadrlar tayyorlash milliy modelining tarkibiy qismlaridan biri, deb ta'kidlanadi "Kadrlar tayyorlash milliy dasturi" da. Uzluksiz ta'lim tizimi o'quv-tarbiya jarayonining hamma bosqichlarini qamrab oladi hamda har tomonlama yetuk barkamol avlodni yetishtirish uchun shart-sharoitlar yaratadi. Ta'lim jarayoni murakkab hamda ko'p qirralidir. Bu jarayonning muvaffaqiyatli va samarali natijasi ta'lim jarayonining qonun qoidalari, yani ta'limga qo'yilgan didaktik talablarga qay darajada amal qilishlariga bog'liq.

Ta'lim jarayonida muvaffaqiyatlarga faqat bilim berishda o'quvchi, talabaning o'ziga xos shaxsiy xususiyatlarini hisobga olganda erishish mumkin. Shuning uchun o'qituvchilarda bolalar psixologiyasiga tegishli bilimlar yetarli bo'lishi lozim. Dars jarayonida shu sinf o'quvchilariga tegishli umumiy xususiyatlarni va har qaysi o'quvchiga tegishli xususiyatlar ta'limning har bosqichida e'tiborga olinishi kerak. Bunga erishish uchun o'qituvchi o'quvchilarni kuzatishi va ularning ruhiy olamini o'rganishi lozim. Faqat shundagina o'quvchidagi kamchiliklarning kelib chiqishi sabablari aniqlanadi va ularning bartaraf qilish uchun izlanishlar olib boriladi. O'quv yurtlarida beriladigan bilim ilmiy xarakterga ega bo'lishi, texnika va fanning so'nggi yutuq va kashfiyotlarini o'zida ifoda etishi lozim. Shunday ekan o'quvchi ilm fanidagi yangiliklardan xabardor bo'lishi lozim.

Fizik kimyo predmeti ham boshqa fanlar qatori hozirgi barkamol avlodni tarbiyalab voyaga yetkazishga xizmat qiladi. Bu buyuk maqsadni amalga oshirish uchun fizik kimyo kursini o'qitishda uning ta'limiy, tarbiyaviy va rivojlantiruvchi funksiyalari birligini ta'minlash zarur.

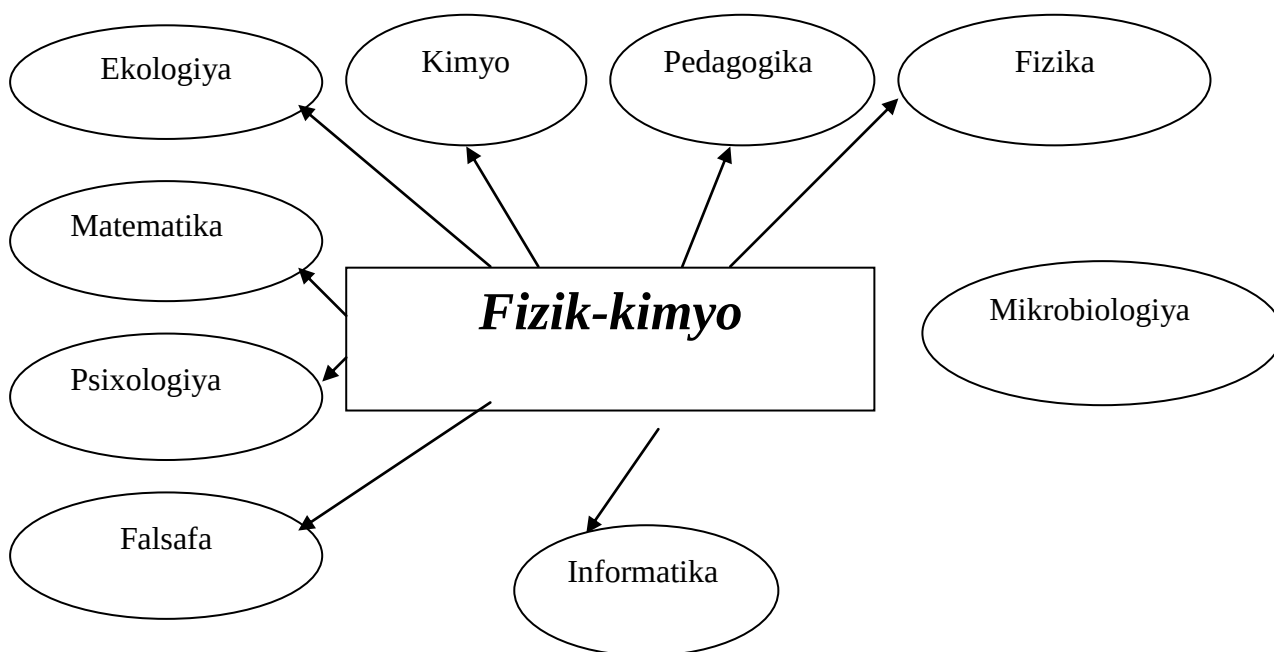
Fizika kimyo kursini o'qitish jarayonida qo'yidagilarni amalga oshirish asosiy vazifa bo'lib hisoblanadi. Fanning eng muhim tayanch

bilimlarini (tushuncha qonun nazariyalar yoki fanning asosini) o'quvchilar tushungan holda o'zlashtirib olishlariga erishish. Ilmiy materialistik dunyo qarashini shakllantirish.

O'quvchilarda hozirgi jamiyat rivojiga ijobiy munosabatda bo'lish, mehnatsevarlik fanga qiziqish tabiatga ehtiyotkorona munosabatda bo'lishni va asrash kabi hislatlarni tarbiyalash. O'quvchilarda tafakkurni rivojlantirish fanni mustaqil holda faol egallash kabilarni uyg'unlashtirish.

Ta'lim jarayonida bilmaslikdan bilishga, sayoz bilishdan aniq va chuqur bilishga tomon yoki oddiydan murakkabga boriladi. Ushbu o'quv qo'llanmani yozishda ana shu yuqorida aytilgan fikrlar e'tiborga olingan.

Fizikaviy kimyo fani kimyoning boshqa barcha sohalari, shuningdek, pedagogika, psixologiya, matematika, fizika, informatika, falsafa, ekologiya, mikrobiologiya va boshqa ko'pgina fanlar bilan birgalikda faoliyat yuritib, mazkur fanlarning yutuqlariga tayanadi.



I. BOB

TERMODINAMIKA ASOSLARI. GAZ HOLATI TENGLAMALARI. IDEAL GAZ TUSHUNCHASI VA UNING AHAMIYATI

Tabiatdagi barcha moddalar sharoitga qarab turli holatda qattiq, suyuq, gaz va plazma holatida bo'ladi. Bu holatlar modaning agregat holati, uni tashkil etuvchi zarrachalar orasidagi masofaga va bu zarrachalar orasidagi o'zaro ta'sir kuchining katta-kichikligiga qarab aniqlaniladi.

Moddaning agregat holatiga tashqi sharoit - bosim va harorat katta ta'sir ko'rsatadi. Bosim va harorat o'zgarganda moddalarni tashkil etuvchi zarrachalar orasidagi masofa o'zgarib, natijada modda asta-sekin bir agregat holatdan ikkinchi agregat holatiga o'tishi mumkin. Masalan, temir 1535°C suyuq holatga o'tadi. Qaynash haroratidan yuqori haroratga qadar qizdirilganda esa bug'ga aylanadi, ya'ni gaz holatiga o'tadi. Gaz holatidagi havoni kompressorlarda yuqori bosimda, past haroratgacha sovutish yo'li bilan suyuq holatga o'tkazish mumkin. Kimyo sanoatida ana shu yo'l bilan havodan azot va kislorod ajratib olinadi.

Suv normal atmosfera bosimida 0°C ga qadar qattiq holatda (muz), 0°C bilan 100°C orasida suyuq holatda va 100°C dan yuqori haroratda gaz holatida bo'ladi.

Ba'zi moddalar tashqi sharoit qancha o'zgartirilganda ham holatini o'zgartirmaydi. Masalan, kalsiy karbonat asosan qattiq holatda bo'lib, suyuq holatga ham, gaz holatiga ham o'tkazib, bo'lmaydi. Chunki u qizdirilganda suyuqlanmasdan va bug'lanmasdan to'g'ridan-to'g'ri kalsiy oksid bilan uglerod (IV) oksidga (CO_2) ajraladi. Moddalarning agregat holati o'zgarganda xossalari ham qisman o'zgaradi. Shuning uchun, moddaning qanday sharoitda qaysi agregat holatda bo'lishini bilish katta ahamiyatga ega.

Moddaning agregat holati zarrachalarining harakatlanish xarakteri birdan farq qiladi. Zarrachalarning eng tartibsiz harakati plazma holatidagi moddalarda bo'ladi. Plazma juda yuqori haroratlarda hosil bo'ladi. Bunda modda molekula yoki atomlarning ionlari va elektronlar aralashmasiga aylanadi.

Plazmaning o'ziga xos xususiyati shundan iboratki, u umuman elektroneytraldir (musbat zaryadlari soni manfiy zaryadlar soniga

teng). Plazmani ko'pincha zaryadlarning ichki taqsimlanishi jihatidan bir jinsli neytral deb bo'lmaydi. Shuning uchun unda zaryadlarning tebranma harakati vujudga kelib natijada plazma elektromagnit tebranishlar manbaiga aylanadi.

Yuqori haroratga ega ko'p kosmik jismlarda modda plazma holatida bo'ladi, plazma termoyadro jarayonlarini o'rganish paytida laboratoriya qurilmalarida ham hosil qilinadi.

MODDANING GAZ HOLATI

Gazlarni past bosim sharoitida bir jinsli sistemalar deb, qarash mumkin. Gaz holatida moddaning zarrachalari (atomlar, molekulalar) orasidagi masofa ancha katta bo'ladi. Shu sababli, ayrim zarrachalar orasidagi o'zaro ta'sir kuchlari juda kam bo'lib, gaz holatidagi moddani istalgancha siyraklashtirishi yoki aksincha, suyuq yoki qattiq holatga o'tgunga qadar siqish mumkin.

Modda gaz holatida ikki, uch va undan ko'p zarrachlardan tarkib topgan komplekslar hosil qilishi mumkin. Gaz modda suyuq holatga o'tkazilganda uning hajmi minglab marta kamayadi. Bunda gaz molekulalarining hajmi o'zgarmaydi. Balki ular orasidagi masofa qisqaradi, xolos.

Gazlarda molekulalar orasidagi masofa katta va molekulalarning hajmi juda kichik bo'lganligi sababli gazlarga oid qonunlarni keltirib chiqarishda gaz molekulalari orasidagi o'zaro ta'sir kuchlarini va molekulalari hajmini hisobga olmasa ham bo'ladigan gazlar **ideal gazlar** deb ataladi. Asosiy gaz qonunlari ana shunday ideal gazlar uchun keltirib chiqarilgan. Gazning holati asosan T, P, V bilan xarakterlanadi. Boyle-Mariott qonuni o'zgarmas haroratda oz'garmas gaz massasining hajmi va bosimi orasidagi bog'lanishni ifodalaydi: o'zgarmas haroratda ma'lum miqdor gazning hajmi uning bosimiga teskari proporsional bo'ladi. Agar P va V bilan gazning dastlabki bosim va hajmi P_1 va V_1 bilan gazning oxirgi bosim va hajmi ishoralansa, Boyle-Mariott qonuni quyidagicha ifodalanadi: o'zgarmas haroratda ma'lum gaz massasining hajmi uning bosimiga teskari proporsional bo'ladi:

$$\frac{P}{P_1} = \frac{V}{V_1} \quad (t = \text{const bo'lganda}) \quad \text{yoki} \quad P_1 V_1 = P \cdot V \quad \text{yoki} \quad P \cdot V = \text{const}$$

Bu yerda, P – gazning bosimi, V – hajmi. Bu qonunni 1662-yil Boyle-Mariott ta'riflagan.

Fizik kimyodan qonun-qoidalarini ifodalashning grafik uzullaridan keng foydalaniladi. Bosimning hajmga bog'liqligini diagrammada tasvirlasak teng tomonli giperbola hosil bo'ladi (1-rasm).

Chiz rasmni



1-rasm. Ideal gazning izotermalari

Rasmdagi giperbolalar turli haroratdagi bir xil miqdor gazga taalluqlidir. Bu egri chiziqlar **ideal gazning izotermalari** deyiladi.

Gazlarga doir Gey-Lyussak qonuniga muvofiq, o'zgarmas bosimda ma'lum miqdordagi gazning hajmi uning absolyut haroratiga to'g'ri proporsional bo'ladi, yani:

$$\frac{V}{T} = \text{const} \quad (\text{bunda } T = 273,15 + t) \text{ absolyut harorat yoki}$$

$$V = V_0 \left(1 + \frac{1}{273,15} t\right) \text{ bosim uchun } P = P_0 \left(1 + \frac{1}{273,15} t\right)$$

Agar hajm o'zgarmas bo'lsa, o'zgarmas miqdordagi gazning bosimi absolyut haroratga to'g'ri proporsional ravishda o'zgaradi:

$$\boxed{\frac{P}{T} = \text{const}}$$

Gey-Lyussak qonunini grafik tarzda quyidagicha ifodalash mumkin. Bosim o'zgarmas bo'lganda ideal gaz izobaralari (2-rasm), hajm o'zgarmas bo'lganda esa izoxoralar (3-rasm) deyiladi.

2-rasm. 3-rasm ko'k kitob 10-bet

Gazlarning holati bosim, hajm va haroratga bog'liq bo'lgani sababli bu 3 kattalikni ifodalovchi tenglama gazning holat tenglamasi deyiladi. Bu tenglamni keltirib chiqarish va tushunish uchun Avogadro qonunini ham bilish kerak. Avogadro qonuniga ko'ra bir xil harorat va bir xil bosimdagi turli gazlarni teng hajmlardagi molekulalar soni o'zaro teng bo'ladi.

Ideal gazning holat tenglamasi Boyle-Mariot va Gey-Lyussak qonunlarini birlashtirib, Avogadro qonunini hisobga olish yo'li bilan keltirib chiqarilgan. U quyidagicha ifodalaniladi:

$$PV = nRT$$

Bu tenglama Mendeleyev-Klapeyron tenglamasi ham deyiladi. Bunda n gazning mollar sonini bildiradi. R esa bir mol gazga tegishli o'zgarmas koeffitsiyent bo'lib, uning qiymati gazning turiga va uning mavjud bo'lish shart-sharoitiga bog'liq emas. U koeffitsiyent universal gaz doimiysi deyiladi; $R = \frac{PV}{T}$ va bosim hamda hajm qanday birliklarda o'lchanishiga qarab quyidagi qiymatlarga ega bo'ladi: $R = 0,082051 \text{ л.атм/град} \cdot \text{мол} = 62400 \text{ мл} \cdot \text{мм/град} \cdot \text{мол} = 8,313 \cdot 10^7 \text{ эрг/град} \cdot \text{мол} = 8,313 \text{ дж/град} \cdot \text{мол} = 1,987 \text{ кал/град} \cdot \text{мол}$.

Mendeleyev-Klapeyron tenglamasi bir mol uchun ($n=1$) quyidagi ko'rinishga ega:

$$P \cdot V = R \cdot T$$

Bu yerda V – bir mol gazning hajmi.

Bu tenglamaga kiruvchi kattaliklardan ikkitasining qiymati ma'lum bo'lganida uchinchi kattalikni hisoblab topish mumkin.

Ideal gazning holat tenglamasini keltirib chiqarishda molekulalarning hajmi va molekulalarning o'zaro ta'sir kuchlari hisobga olinmagan. Real gazlarga o'tilganda esa bularni e'tiborga olish kerak bo'ladi.

Gaz va suyuqliklar nazariyasini rivojlantirishga katta hissa qo'shgan golland olimi Yan Diderik Van-Der-Vaals ideal gazning holat tenglamasiga ba'zi o'zgartirishlar kiritib, uni real gazlar uchun tadbiq etsa bo'ladigan holga keltirgan: shu sababli Van-der-Vaals tenglamasi deyiladi:

$$\frac{(P+a) \cdot (P-b)}{V^2} = R \cdot T$$

Bunda a berilgan gaz uchun o'zgarmas kattalik.

a – gaz molekularining ichki o'zaro tortishuv kuchi bo'lib, V^2 -gazning ichki bosimi deyiladi.

b – molekulaning hajmiga bog'liq kattalik, lekin u molekula hajmiga teng emas. b – ning qiymati molekula hajmidan 4 marta katta bo'lishi aniqlangan. Gazning hajmi kichraygan sari $\frac{a}{V^2}$ kattalasha boradi. V kichrayganda $V \cdot b$ ning ham nisbiy qiymati kattalashadi. Aksincha hajmi katta bo'lganda, (past bosim va yuqori haroratlarda) $\frac{a}{V^2}$ nisbat kichik bo'ladi va V ning qiymati kattaligi sababli b ni hisobga olmasa ham bo'ladi. Katta hajm va kichik bosimlarda Van-Der-Vaals tenglamasining bu ikki a'zosining ahamiyati qolmaganligi sababli yuqoridagi tenglama ideal gazning holat tenglamasiga aynladi.

Gazlarning molekulyar kinetik nazariyasiga quyidagi prinsiplar asos qilib olingan:

1. Gaz zarrachalari to'xtovsiz betartib harakatda bo'ladi. Zarrachalar bir yo'nalishda harakatlanmaydi. Ularning hamma yo'nalishlarda harakatlanish ehtimolligi bir xil.

2. Zarrachalar harakatlanayotganda elastik sharlar qonuniga muvofiq bir-biriga va idish devorlariga uriladi, bu to'qnashuvlarda energiya almashinuvi sodir bo'lmaydi.

3. Zarrachalarning bir to'qnashuvdan ikkinchi to'qnashuvga o'tgan yo'li (erkin harakatlanish masfasi) zarrachaning o'lchamlaridan ancha katta bo'ladi. Shu sababli zarrachaning massasi m bo'lgan matematik nuqtalar sifatida qarash mumkin.

Kinetik nazariyaga ko'ra gaz bosimini zarrachalarning idish devorlariga urilishining yig'indisi deyish mumkin. Umuman olganda gaz molekulari turlicha tezlik bilan harakatlandi, lekin har qaysi gaz uchun muayyan haroratda molekularning o'rtacha arifmetik tezligi o'zgarmas kattalikdir. O'rtacha arifmetik tezlik i_a berilgan haroratdagi molekular tezliklari yig'indisini barcha molekular soniga bo'lish yo'li bilan topiladi:

$$i_a = \frac{i_1 + i_2 + i_3 + \dots + i_n}{n}$$

Hisoblashlarda ko'pincha o'rtacha kvadrat tezlikdan foydalanishga to'g'ri keladi. O'rtacha kvadrat tezlik i – molekular tezliklari kvadrating yig'indisini barcha molekular soniga bo'lib

oligan natijani kvadrat ildizdan chiqarish yo'li bilan hisoblab topiladi:

$$i = \sqrt{\frac{i_1^2 + i_2^2 + i_3^2 + \dots + i_n^2}{n}}$$

Gazdagi molekulalarning betartib harakatiga mexanik qonunlarni tadbiq etib, bosim bilan hajmni gaz molekulalari harakatining o'rtacha kvadrat tezligi bilan bog'laydigan asosiy tenglama olingan:

$$P \cdot V = \frac{1}{3} N \cdot m \cdot c^2$$

Bunda N – gazdagi molekulalar massasi.

Bu tenglama 1 *mol* gaz uchun quyidagicha yoziladi:

$$P \cdot V = \frac{1}{3} N_0 \cdot m \cdot c^2$$

Bunda N_0 – Avogadro soni ($N_0 = 6,02 \cdot 10^{23}$).

Bu tenglamadan foydalanib, ideal gazlarga oid barcha tenglamalarni keltirib chiqarish, molekulaning kinetik energiyasini, gaz molekulalarining o'rtacha harakatlanish tezligini va boshqa kattaliklarni hisoblab topish mumkin.

GAZLAR ARALASHMASI

Tabiatda va texnikada ko'pincha gazlar aralashmasi bilan ish ko'rishga to'g'ri keladi. Masalan, o'simlik va hayvonlar havodan nafas oladi. Havo esa gazlar aralashmasidir. Tuproqdagi havo ham azot, kislorod, argon, uglerod (VI oksid) kabi gazlar aralashmasidan iborat.

Gazlar aralashmasida past va o'rtacha bosimlarda har qaysi gaz o'zining xossalarini saqlab qoladi. Gaz aralashmalari uchun parsial bosimlar qonuni (Dalton qonuni) katta ahamiyatga ega.

Gazlar aralashmasining umumiy bosimi uning tarkibiga kiruvchi gazlar parsial bosimlarining yig'indisiga teng. Aralashma tarkibiga kiruvchilar har qaysi gaz aralashma turgan hajmni egallaganda qancha bosimni ko'rsatsa, shu bosim ana shu gazning ***parsial bosimi*** deyiladi.

Bu qonun quyidagicha ifodalaniladi:

$$r = r_1 + r_2 + r_3 + \dots + r_k$$

bu ifodaga gazning holat tenglamasini tadbiq etsa bo'ladi:

$$P = R \cdot T \cdot (n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_k)$$

Gazlar aralashmasining tarkibini bilgan holda, bu qonundan foydalanib gazlar aralashmasining umumiy bosimini topish mumkin.

MODDANING QATTIQ HOLATI

Moddaning qattiq holati agregat holatlarining biri bo'lib, u atomlarning (molekulalar, ionlarning) geometrik jihatdan batartib joylashganligi bilan ajralib turadi. Qattiq holatda modda zarrachalari orasidagi masofa shu zarrachalarning o'lchamlariga deyarli teng bo'ladi.

Shu sababli zarrachalar orasidagi o'zaro ta'sir kuchlari katta bo'lgani uchun, qattiq holatdagi moddalar muayyan shakl va hajmga ega bo'ladi. Qattiq moddalar ichki tuzilishiga, ya'ni zarrachalarning bir-biriga nisbatan qanday tartibda joylashganligiga qarab, kristall, amorf moddalarga bo'linadi. Bir moddaning o'zi ham kristall, ham amorf holatda bo'lishi mumkin (masalan, kristall holdagi kvars bilan amorf holdagi qumtuproq), lekin kristall holat doimo amorf holatga qaraganda barqaror bo'ladi.

Moddaning amorf holati shakli, optik, mexanik, elektr va boshqa fizikaviy xossalarining anizotropiyasi (ya'ni yo'nalishga bog'liq bo'lmasligi) va suyuqlanish haroratining qat'iy muayyan bo'lmasligi bilan xarakterlanadi. Tabiatda amorf holatdagi moddalar kristall moddalarga qaraganda kamroq uchraydi. Tabiiy va sun'iy smolalar doimo amorf holatda bo'ladi. Amorf jismlarning eng tipik vakili odatdagi silikat shishadir, shu sababli amorf holat shishasimon holat ham deyiladi.

Amorf moddalar tuzilishi jihatidan suyuqliklarga o'xshaydi va ulardan zarrachalarining harakatchanligi juda kamligi bilan farq qiladi. Shu sababli amorf moddalar o'ta sovutilgan suyuqliklarga o'xshatiladi.

Kristall holatining asosiy tashqi belgilari moddaning aniq muayyan haroratda suyuq holatga o'tishi va tashqi muayyan geometrik shaklga ega bo'lishidir. Undan tashqari kristallning xossalari (masalan issiq o'tkazuvchanligi) hamma yo'nalishda ham bir xil bo'lavermaydi.

Kristall moddalarda zarrachalar ma'lum tartib bilan joylashgan bo'ladi va fazoviy kristall panjarani hosil qiladi. Fazoviy kristall panjaraning ko'p marta takrorlanib, jismning butun hajmini hosil qiladigan qismi **elementar yacheyka** deyiladi.

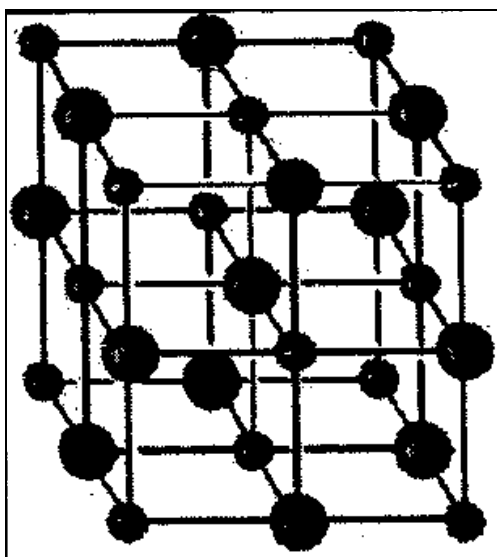
Kristall panjaralar zarrachalarning fazoda joylashish xarakteri va zarrachalar orasidagi o'zaro ta'sir turiga qarab molekulyar, atomli, ionli va metall kristall panjaralarga bo'linadi.

Bu panjaralarning har biriga kristallik qattiq jismlarning ma'lum tipi muvofiq keladi.

Molekulyar kristall panjarali moddalarning kristall panjaralari tugunlarida neytral molekulalar bo'ladi. Agar molekulalar qutblangan bo'lsa, ular bir-biriga qarama-qarshi zaryadlangan qutblar bilan yondashib turadi. Molekulalar qutblanmagan bo'lganida ham ular muayyan tartibda joylashgan bo'ladi.

Molekulalarning bunday joylashuvini qutichaga to'ldirib qoyilgan stol tennisi sharchalarining joylashuviga o'xshatish mumkin. Bunday kristall panjarada molekulalar o'zaro Van-der-Vaals kuchlari tufayligina tortishib turadi. Shu sababli molekulyar panjara ancha bo'sh va unda molekulalar o'z xossalarini saqlab qolgan bo'ladi. Azot, vodorod, kislorod kabi gazlar past haroratda qattiq holatga o'tganida molekulyar kristall panjara hosil qiladi. Oson suyuqlanadigan ko'pchilik organik moddalar kristallari ham molekulyar panjarali bo'ladi.

Kristall, panjaraning ikkinchi tipi ionli kristall panjaradir. Ionli kristall panjara ionlardan tarkib topgan bo'ladi. Masalan, natriy xlorid (osh tuzi, NaCl) kristall panjarasini olib ko'raylik. Unda har qaysi natriy ioni (Na^+) oltita xlor ioni (Cl^-) bilan, har bir xlor ioni (Cl^-) esa oltita natriy ioni (Na^+) bilan qurshab olingan. Natriy ioni musbat, xlor ioni esa manfiy zaryadli bo'lgani uchun, bu zaryadlangan zarrachalar o'zaro elektrostatik kuchlar bilan tortishib turadi.

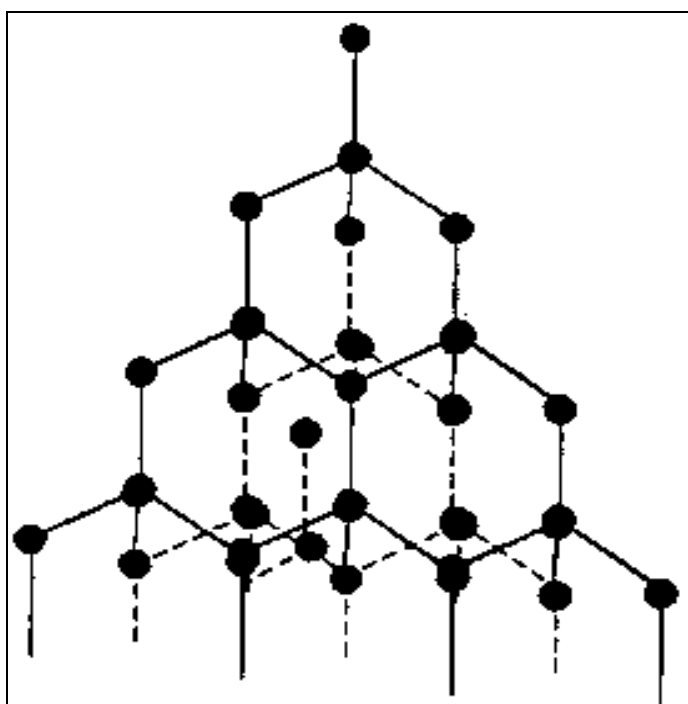


4-rasm. NaCl ning kristall panjarasi

Demak, bunday moddalar molekulalarida ionli boig'lanish mavjud bo'ladi. Ion panjarali moddalarning suyuqlanish harorati yuqori bo'ladi. Deyarli barcha tuzlar, ba'zi oksidlar va asoslarning kristall panjaralari ionli bo'ladi.

Atomli kristall panjara hosil qilgan moddalarda panjara o'zaro puxta kovalent bog'lanish bilan bog'langan elektroneytral atomlardan tarkib topgan bo'ladi.

Masalan, olmosning kristall panjarasi atomli panjaradir. Unda har qaysi uglerod atomi boshqa to'rtta uglerod atomi bilan bog'langan. Kovalent bog'lanish ancha puxta bo'lganligi sababli bunday kristallar juda qattiq, suyuqlanish haroratsi yuqori bo'ladi.



5-rasm.Olmosning kristall panjarasi.

Metall kristall panjarada musbat ionlar tebranib turadi: musbat ionlar orasida erkin elektronlar barcha yo'nalishlarda harakatda bo'ladi. Bu elektronlar panjara ichida bir iondan ikkinchisiga bimalol o'tib yurganligi sababli **erkin elektronlar** deyiladi.

Metallarning elektr, issiqlik o'tkazuvchanligi magnit xossalari va metallar uchun xos bo'lgan boshqa xususiyatlari ana shu erkin elektronlar tufaylidir. Elektronlar bir atomdan ikkinchi atomga o'tib yurib, go'yo ularni o'zaro bog'laydi, bunday bog'lanish ham anchagina puxta bo'lganligi sababli har qanday deformatsiyaga bardosh beradi. Shuning uchun metallarning bolg'alash, yupqa list

qilib yoyish, ingichka sim tarzida cho'zish mumkin, bunda uning ichki tuzilishi o'zgarmaydi.

Kristallning har bir zarrachasini (molekula, atom yoki ionni) qurshab turadigan va u bilan o'zaro ta'sirlashadigan zarrachalar soni shu kristall panjaraning **koordinatsion soni** deyiladi. Koordinatsion son odatda 3, 4, 6 va 8 ga teng bo'ladi. Kristall panjarani hosil qiluvchi ionlarni o'lchamlari bir-biridan qancha kam farq qilsa panjaraning koordinatsion soni shuncha katta bo'ladi. Masalan, metallarda 12 gacha yetishi mumkin.

Kristall panjaraning puxtaligi va barqarorligi uni hosil qiluvchi ionlar, atomlar yoki molekulalar orasidagi o'zaro ta'sir kuchlariga bog'liq bo'ladi. Zarrachalar orasidagi o'zaro ta'sir kuchlari muayyan miqdor energiya bilan xarakterlanadi, bu energiya **kristall panjaraning energiyasi** deyiladi. Panjara energiyasi qancha katta bo'lsa, kristall panjara shuncha puxta bo'ladi.

Tuproq tarkibida qattiq kristall moddalar gilsimon minerallar ko'p bo'ladi. Gilsimon minerallarning soni juda ko'p, lekin tuproqda eng ko'p uchraydigan va uning unumdorligiga ta'sir etadigan minerallar asosan uch guruhga bo'linadi:

- Kaolinit;
- Montmorillonit;
- Gidroslyuda;

Gilsimon minerallarning bir-biridan tuzilishi bilan farq qiladi. Turli gilsimon minerallar kristall panjarasi bir xil element struktura birliklaridan tuzilgan. Bu birlikmalar kremniy-kislorodli tetraedr shuningdek, alyuminiy-kislorodli oktaedr va vodorod atomlaridan tashkil topgan bo'ladi. Bundan tashqari gilsimon minerallar tarkibiga temir, kaliy, magniy, marganes va boshqa elementlar ham kirishi mumkin. Gilsimon minerallar asosan qatlamli strukturaga ega bo'ladi.

MODDANING SUYUQ HOLATI

Moddaning suyuq holati istalgan bosim va haroratda muayyan hajmni egallashi bilan gaz holatidan farq qiladi, ya'ni bosim va harorat o'zgarganda suyuqlikning hajmi deyarli o'zgarmaydi. Moddalar suyuq holatda oquvchan bo'ladi va qanday idishga solinsa shu idishning shaklini oladi.

Ularning molekulalari fazoda ma'lum tartibda joylashishga harakat qiladi. Demak, suyuqliklar xossalriga ko'ra qattiq jismlar bilan gazlar o'rtasida oraliq holatini egallaydi.

Suyuqliklarning ichki tuzilishi gazlar va kristallarning ichki tuzilishiga qaraganda ancha murakkab. Suyuqliklarda molekulalar orasidagi masofa shu qadar kichikki, suyuqlikning xossalari ko'p holatda molekulalarning hajmiga va ular orasidagi o'zaro tortishuv kuchiga bog'liq

Qutblangan suyuqliklarning xossalari yuqorida aytilganlardan tashqari, turli molekulalarning ayrim qismlari orasidagi o'zaro ta'sirga ham bog'liq.

Qutblangan molekulalar bir-biriga turli ishorali qutblari bilan yaqinlashganda o'zaro tortilib ikki va undan ortiq molekulalardan iborat komplekslar hosil qiladi. Bunday komplekslar hosil bo'lish hodisasi **assotsilanish** deyiladi.

Assotsilangan suyuqliklar jumlasiga suv, spirtlar, atseton, suyuq ammiak va boshqalar kiradi. Assotsialanganda bog'lanish issiqligi ko'payadi, suyuqlikning uchuvchanligi kamaydi. Harorat ko'tarilishi bilan suyuqliklarning assotsilanish darajasi kamayadi.

SIRT TARANGLIGI VA UNI ANIQLASH USULLARI

Suyuqlik molekulalari orasida o'zaro tortishuv kuchlari ta'sir etib turadi. Suyuqlik ichidagi molekula hamma tomondan boshqa molekulalar bilan qurshab olganligi sababli unga ta'sir etadigan tortishuv kuchlari o'zaro muvozanatlashgan bo'ladi.

Suyuqlik sirtidagi molekulalarga esa faqat pastki va yon tomondan tortishuv kuchlari ta'sir qiladi. Suyuqlikka tashqaridan ta'sir etuvchi kuchlar esa, tortishuv kuchlariga nisbatan juda kichik bo'lgandek bo'ladi. Shu sababli har qanday suyuqlik o'z sirtini kichraytirishga intiladi. Ya'ni suyuqlik sirti qancha kichik bo'lsa uning holati shuncha barqaror bo'ladi. Suyuqlik tomchisining shar shaklida bo'lishiga sabab ana shudir. Chunki sharning sirti berilgan hajmda eng kichik bo'ladi. Suyuqlik sirtini oshirish uchun tashqaridan ish sarflash kerak, ya'ni uning sirt taranglik kuchini yengish kerak.

Suyuqlik sirtini 1 sm^2 ga oshirish uchun sarflash lozim bo'lgan ish sirt taranglik ko'effitsiyenti yoki ko'effitsiyenti yoki tog'ridan-to'g'ri sirt tarangligi deyiladi. Sirt taranglik grekcha δ (sigma) harfi bilan belgilanadi. Suyuqliklarning sirt tarangligi suyuqlikning tabiatiga va haroratga bog'liq bo'ladi.

Ba'zi suyuqliklarning 20°C dagi sirt tarangligi

<i>T/r</i>	<i>Modda</i>	<i>Mn/m</i>
1	Dietilefir	16,5
2	Etil spirt	22,3
3	Sirka kislota	23,5
4	Uglerod tetlorxlorid	26,8
5	Benzol	28,9
6	Anilin	40,8
7	Gletserin	63,0
8	Suv	62,7
9	Simob	471,6

Harorat ortishi bilan moddalarning sirt tarangligi kamaydi. Misol tariqasida suvning turli haroratdagi sirt taranglik qiymatlarini keltiramiz:

<i>Harorat, °C</i>	0	10	20	30	60	80
<i>Mn/m</i>	75,6	74,2	72,7	71,2	66,2	62,5

Suyuqlikda erigan moddalar ham uning sirt tarangligini o'zgartiradi. Suyuqlikning sirt tarangligini oshiradigan moddalar sirt aktiv, sirt tarangligi kamaytirilganda esa **sirt noaktiv moddalar** deyiladi. Sirt taranglikni aniqlashning ko'p qo'llaniladigan usullari kapillyar ko'tarilish usuli va **stalogmometriya** (tomchilarni sanash) usulidir.

Suyuqlikning kapillyar ichida ko'tarilish usuli ho'llaydigan suyuqliklarning sirt taranglik tufayli kapillyarlarda ko'tarilishiga asoslangan. Kapillyar suyuqlikka botirilganda suyuqlik kapillyar devorlarini ho'llab sirt taranglik kuchi tufayli yuqoriga ko'tariladi. Suyuqlikning kapillyar nayda ko'tarilish balandligi h , nayning radius r va suyuqlik zichligi d bo'lsa, uning sirt tarangligi ushbu formuladan topiladi:

$$\delta = \frac{1}{2} r \cdot h \cdot d \cdot g$$

Bunda g – og'irlik kuchi tezlanishi.

Bu formuladan shu narsa ham ko'rinadiki, kapillyarning radiusi qancha kichik bo'lsa, suyuqlik shuncha baland ko'tariladi. Qishda tuproq ezilib, zichlashganligi sababli radiusi kichik kapillyarlar ko'payib ketadi va qishi bilan tuproqda to'plangan suv bahorda shu

kapillyarlar orqali tez ko'tarilib bug'lanib, ketadi. Tuproqda namlikni saqlab qolish uchun yer erta bahorda borolanadi. Bunda kapillyarlar buzilib, suvning bug'lanishi kamayadi.

Natijada tuproqda namlik ko'p saqlanib qoladi va ekinlardan yaxshi hosillar olinadi.

Stalogmometriya (tomchilarni sanash) usuli. Kapillyarlar uchidan oqib tushayotgan suyuqlik tomchisi sirt taranglik kuchi ta'sirida shar shaklini oladi.

Tomchining massasi sirt taranglik kuchini yenggandagina, tomchi uzilib tushadi. Bu usulda sirt taranglikni aniqlash uchun muayyan hajmdagi stalogmometrda avval, suv so'ngra tekshiralayotgan suyuqlik tomchilatib, tushiriladi. Suv tomchilari soni (n_0) yozib olinadi. Sirt taranglik ushbu formulaga ko'ra hisoblaniladi.

$$\delta = \frac{\delta_0 \cdot n_0 \cdot d}{n \cdot d_0}$$

Bu formuladagi suvning zichligi (d_0), tekshiralayotgan suyuqlik zichligi (d) va toza suvning sirt tarangligi (δ_0) tajriba haroratsida jadvaldan olinadi.

Suyuqliklarning qovushqoqligi suyuq holatdagi modda zarrachalari doimo bir-biriga tegib turadi. Shu sababli suyuqlik qatlamlari harakatlanganda katta ichki ishqalanish vujudga keladi. Bunday ichki ishqalanish molekulalar orasidagi o'zaro tortishuv kuchlariga bog'liq bo'ladi va **suyuqlikning qovushqoqligi** deyiladi.

Suyuqliklarning qovushqoqligi haroratga qarab o'zgaradi: harorat pasayganda qovushqoqlik juda ortib ketadi. Qovushqoqlik puazlarida ($1 \text{ puaz} = 1 \frac{\text{g}}{\text{sm} \cdot \text{sek}}$) yoki santipuaz va mikropuazlarda o'lchanadi.

Qovushqoqlik (η) bilan suyuqlikning solishtirma hajmi orasidagi bog'lanish A.I.Bachinskiy formulasi bilan ifodalaniladi:

$$\eta = \frac{c}{v - w}$$

Bunda v suyuqlikning solishtirma hajmi.

Suvning qovuqshqoqligi

<i>T/r</i>	<i>Harorat °C</i>	<i>Qovushqoqlik sekund</i>	<i>Harorat °C</i>	<i>Qovushqoqlik sekund</i>
1	0	0,00178	40	0,00066

2	15	0,00113	60	0,00048
3	20	0,00100	80	0,00035
4	25	0,0089	100	0,00029

c va w haroratga ham bosimga ham bog'liq bo'lmagan o'zgarmas kattaliklar. Fizik ma'nosi jihatidan w Van-der-Vaals tenglamasidagi o'zgarmas kattalik w ga o'xshaydi. Demak, v - w suyuqlikning "Erkin hajmini" bildiradi. Harorat ko'tarilganda molekulalar orasidagi masofa kattalashib, suyuqlikning hajmi ortadi. Bunda yuqoridagi formulaga ko'ra, qovushqoqlik kamayadi. Qovushqoqlik vizkozimetr yordamida o'chanadi. Qovushqoqlikga teskari kattalik ($\frac{1}{\eta}$) **oquvchanlik** deyiladi. Qovushqoqlikni bilish tibbiyotda tirik tirik organizmlarda sodir bo'ladigan ko'pgina muhim jarayonlarning qanday borishini aniqlashda, sanoatda sodir bo'ladigan jarayonlarni bilishda muhim ahamiyatga egadir.

SUYUQLIKLARNING BUG'LANISHI VA QAYNASHI

Suyuqlikdagi molekulalar doimo harakatda bo'ladi, lekin molekulalarning harakat tezligi bir-biridan farq qiladi. Suyuqlikning sirtqi qavatidagi molekulalar tezligi va demak kinetik energiyasi katta bo'lganda molekulalararo tortishuv kuchlarini yengib suyuqlik ustidagi fazoga ajralib chiqishi mumkin bunda suyuqlik bug'lanadi. Suyuqlikning bug'lanishi haroratga bog'liq. Past haroratlarda suyuqlik molekulalari orasidagi o'zaro tortishuv kuchlari molekulalarning o'rtacha kinetik energiyasidan ancha katta bo'ladi. va shu sababli juda kam molekulalargina suyuqlikdan ajralib chiqa oladi.

Harorat ko'tarilishi bilan suyuqlik molekulalarining harakatlanish tezligi va demak kinetik energiyasi ortib boradi. Va suyuqlikdan tobora ko'proq molekula ajralib chiqadi. Suyuqlik bug'langanda eng tez harakatlanayotgan kinetik energiyasi ko'p molekulalar chiqib ketishi sababli suyuqlik soviydi. Suyuqlikning sirti qancha katta bo'lsa, undan shuncha ko'p molekulalar ajralib chiqadi ya'ni bug'lanish tezlashadi. Suyuqlikning bug'lanishiga tashqi bosim ma'lum darajada qarshilik ko'rsatadi. Ya'ni bosim katta bo'lsa, bug'lanish kamaydi, chunki tashqi fazoga ajralib chiqishi uchun molekulalardan ko'p kuch talab qilinadi.

Agar suyuqlik berk idishda turgan bo'lsa, suyuqlikdan chiqayotgan molekulalar bir-birga va idish devorlariga urilib, yana suyuqlikka qaytib tushishi mumkin.

Dastlab, suyuqlik bug'langani sari bug'dagi molekulalar konsentratsiyasi ortib boradi va natijada suyuqlikka qaytib tushadigan molekulalar soni ham ko'payadi. Ma'lum vaqtdan keyin suyuqlikdan chiqib ketayotgan molekulalar soni suyuqlikka qaytib tushayotgan molekulalar soniga tenglashadi, ya'ni muvozanatda bo'lgan bunday bug' to'yingan bug' u ko'rsatgan bug' bosimi esa suyuqlikning haroratsiga bog'liq bo'ladi.

Har qanday moddaning o'zgarmas haroratdagi to'yingan bug' bosimi shu modda uchun xos o'zgarmas kattalikdir.

Suyuqlikning bug' bosimi tashqi bosimiga tenglashganda faqat suyuqlikning erkin sirtidan molekulalar ajralibgina qolmay balki uning butun hajmida bug' pufakchalari hosil bo'la boshlaydi va suyuqlikdan ajralib chiqadi. Bunday jarayon **suyuqlikning qaynashi** deyiladi.

Suyuqlikning bug' bosimi tashqi bosimga tenglashgandagi harorat **suyuqlikning qaynash harorati** deyiladi. Tashqi bosim o'zgarganda suyuqlikning qaynash harorati ham o'zgardi. Tashqi bosim kamaygan sari suyuqlik ham pastroq haroratda qaynay boshlaydi.

Bug' bosimi atmosfera bosimiga teng bo'ladigan harorat **normal qaynash harorati** deyiladi.

Suyuqlik bug'langanda issiqlik yutiladi. 1 g suyuqlik muvozanat bug'langanida yutiladigan issiqlik solishtirma bug'lanish issiqligi, 1 mol suyuqlik bug'langandagisi esa molyar bug'lanish issiqligi deyiladi. Turli suyuqliklarning solishtirma bug'lanish issiqligi turlicha bo'ladi, shu sababli taqqoslash maqsadida ko'proq mol bog'lanish issiqligidan foydalaniladi. Turli suyuqliklardagi atmosfera bosimi qaynash haroratidagi molyar bug'lanish issiqligi (L_{qayn}) ularning absolyut shkala bo'yicha olingan qaynash haroratsiga (T_{qayn}) to'g'ri mutanosib bo'ladi:

$$L_{qayn} = K_{qayn} \cdot T_{qayn}$$

Bunda K_{qayn} mutanosiblik koeffitsiyenti bo'lib, ko'pchilik suyuqliklar uchun taxminan 21-22. Agar bug'lanish issiqligi kal/g hisobida olinsa, $K_{qayn} = 21$ ga teng; agar L_{qayn} joullar bilan ifodalansa, $K_{qayn} = 87,9$ ga barobar bo'ladi:

$$\frac{L_{qayn}}{T_{qayn}} = 87,9$$

ga teng.

SUV MOLEKULARINING TUZILISHI

Suv o'simlik va hayvonlar organizmi hamda uning normal hayot kechirishi uchun juda muhim modda hisoblandi. Inson organizmida kishining yoshiga qarb 50-70% miqdorda suv bo'ladi. Ba'zi jonivorlarning 98% suvdan iborat.

Sabzavot va mevalar tarkibida 80% gacha suv bo'ladi. Suv oqsil kolloidlari tarkibiga kiradi va tirik hujayra hamda to'qimalarning tuzilishida besita ishtrok etadi. Shu sababli suvning xossalarini va ichki tuzilishi xususiyatlarini o'rganishning ahamiyati katta.

O'tgan asrning oxirlarida suyuq holdagi suv oddiy H_2O molekulalar bilan bir qatorda qo'shaloq $(H_2O)_2$ o'lchamli $(H_2O)_3$ va undan murakkab zarrachalardan tarkib topgan assotsiatlardan iborat deb hisoblanar edi. Lekin bu tajribada tasdiqlanmadi. Keyingi vaqtlarda rentgenostruktura analiz suyuq suvda molekulalar ma'lum darajada tartib bilan joylanganligini ko'rsatdi.

Odatdagi va yuqoridagi haroratlarda bunday tuzilish kvarsning strukturasiga o'xshab etadi. $4^{\circ}C$ dan past haroratda suvning zichligi kamayib odatdagi muzning strukturasiga o'xshab ketadi.

Hozirgi paytda suyuq suvni o'zaro tetraedrik bog'langan molekulalar birlashmasi bilan qisman yoki batamom erkin bog'langan molekulalardan tarkib topgan deyish mumkin.

Bunday birlashgan molekulalar (ular o'zaro vodorod bog'lanish orqali birikkan) ayniqsa suvning muz holatida ko'proq bo'ladi. Muzning haroratsi $0^{\circ}C$ ga qadar ko'tarilganda ya'ni u eriy boshlaganida issiqlik harakati tufayli suv molekulalari orasida vodorod bog'lanishlar uzila boshlaydi.

Muzning harorati $0^{\circ}C$ ga qadar ko'tarilganda, ya'ni u eriy boshlaganida issiqlik harakati tufayli suv molekulalari orasida vodorod bog'lanishlar uzila boshlaydi.

Lekin $0^{\circ}C$ va undan yuqori haroratlarda issiqlik harakat energiyasi muz kristalli molekulalari orasidagi barcha vodorod bog'lanishlarni uzishga yetarli bo'lmaydi.

Suvda dinamik muvozanat qaror topadi, bunda erkin molekulalar bilan bir qatorda o'zaro vodorod bog'lanish orqali bog'langan molekulalar ham bo'ladi.

Muz eriganda issiqlik yutiladi. Uning qismi ana shu vodorod bog'lanishlarni uzishga sarflanadi.

Muz eriganda hajm kichrayadi, bu esa suv molekulalarining muzdagi zichligi suyuq suvdagi zichlikdan kichik ekanligini ko'rsatadi. Muz strukturasida har qanday molekula o'ziga eng yaqin boshqa 4 ta molekula bilan vodorod bog'lanish orqali bog'lanib tetraedrik struktura hosil qiladi. Bunday struktura g'ovak bo'ladi. Muz eriganda esa bunday struktura buziladi. Shu sababli, muayyan miqdordagi suv muzlaganda uning hajmi kattalashadi. Suvning zichligidan katta bo'ladi va 4°C maksimum qiymatga yetadi. Suvning tabiatdagi eng muhim xususiyati uning boshqa moddlarining o'zida eritishdir. O'simliklar ham oziq moddlarning ko'pchiligini, asosan suvda erigan holda o'zlashtiradi.

TURLI AGREGAT HOLATDAGI MODDALARDA KIMYOVIY BOG'LANISH TURLARI

Moddalardagi kimyoviy bog'lanish turlari asosan moddaning agregat holatiga emas, balki shu modda qanday elementlardan tarkib topganligiga, ularning qutblanganlik darajasiga, elektromanfiy yoki elektromusbatligiga qarab aniqlaniladi.

Kimyoviy bog'lanishning asosiy turlari ikkita ionli va kovalent bog'lanish.

Ionli bog'lanishda (bunday bog'lanish elektrovalent bog'lanish ham deyiladi) elektron bir atomning elektron qavatidan ikkinchi atomning elektron qavatiga o'tadi.

Masalan, osh tuzi molekulasida hosil bo'lishida natriyning tashqi qavatidagi elektron xlor atomiga natijada natriy atomi musbat xlor atomi esa manfiy zaryadlanadi.

Bunday bog'lanish atomlarning 8 elektronli barqaror tashqi qavat hosil qilishga intilishdan kelib chiqadi ion bog'lanish sodir bo'lishi uchun o'zaro birikayotgan atomlarning elektronga moyilligi bir-biridan keskin farq qilishi kerak.

Haqiqiy ion bog'lanishli kimyoviy birikmlarning soni uncha ko'p emas.

Haqiqiy kovalent bog'lanishli kimyoviy birikmalarning soni uncha ko'p emas. Haqiqiy kovalent bog'lanishli (atom bog'lanish ham deyiladi) kimyoviy birikmalarning soni juda ko'p. Kovalent bog'lanishda birikayotgan atomlarning ikkalasi ham ma'lum sondagi elektronlarni berib umumiy elektron juft hosil qiladi. Bu elektronlar jufti ikkala atomga ham taaluqli bo'lib, ularni bgo'lab turadi.

Birikmalarning juda ko'pchiligida yuqorida keltrilgan ikki tip bog'lanishlar o'rtasida oraliq holatni egallaydigan bog'lanishlar hosil bo'ladi. Bunday bog'lanishlar qutbli va kovalent qutbli bog'lanishlar deyiladi.

Ularda elektronlar jufti atomlardan biriga tomon ko'proq yaqinlashgan bo'ladi. Bunday bog'lanishli molekulalarga va boshqa molekulalar misol bo'la oladi (bog'lovchi elektronlar jufti atomlariga yaqin joylashgan).

Kovalent bog'lanish hosil bo'lishida umumiy elektronlar jufti ikkala atomning elektronlari hisobiga emas, balki bitta atomning erkin elektronlar jufti hisobiga vujudga kelishi ham mumkin.

Masalan, bunday bog'lanish koordinatsion yoki donor-akseptor bog'lanish deyiladi. Bog'lanish hosil bo'lishi uchun o'zining elektronlarini bergan atom yoki ion donor "Begona" elektron juftidan umumiy foydalanilayotgan atom esa akseptor deyiladi. Donor-akseptor bog'lanish kompleks birikmalarda ko'proq uchraydi.

Atomlar o'zaro birikkanda ularning elektron bulutlari bir-birini ma'lum darajada qoplaydi. Ya'ni bir-biriga singib ketadi. Elektron bulutlar bir-birini qancha ko'p qoplasa bog'lanish shuncha puxta bo'ladi, bundan tashqari elektron bulutlar qoplasa bir-birini atomlarning birikish yo'nalishi ya'ni bgo'lanish chizig'i bo'yicha qoplasa bog'lanish puxta bo'lib, **σ bog'lanish** deyiladi. Agar elektron bulutlar bir-birini bog'lanish chizig'iga perpendikulyar yo'nalishda qoplasa bog'lanish ancha bo'sh bo'ladi va u π bog'lanish deyiladi. π bog'lanish atomlar orasida karrali bog'lanish (masalan, $CH=CH$) bo'lgan hollarda kuzatiladi.

Bog'lanishlar hosil bo'lishida elektronlar ishtrok etmaydigan hollarda ham bo'ladi. Bulardan biz vodorod bog'lanishini misol keltiramiz. Vodorod bog'lanishni dastlab 1887-yilda rus kimyogari M.A.Ilinskiy kashf etgan bo'lib, u gidroksid gruppasi (OH tarkibi) ga kiruvchi vodorod boshqa molekulaning kislorodi bilan bog'liq bo'lishi mumkinligini aniqladi.

Vodorod bog'lanishning tabiati hali uzil-kesil aniqlangan emas, lekin bu bog'lanishning sababi vodorod atomining yadrosi proton nihoyatda kichik uning sirtidagi musbat zaryad zichligi esa juda katta ekanligidan bo'lsa kerakmi deb taxmin qiladi. Vodorod bog'lanish vodorodning ikkita elektromanfiy atom bilan o'zaro ta'sirlashuv natijasida vujudga keladi.

Molekulalararo va ichki molekulyar vodorod bog'lanishlar bo'ladi. Ichki molekulyar bog'lanishda vodorod bitta molekula ichidagi ikkita atomni o'zaro bog'laydi.

Molekulalararo vodorod bog'lanish kovalent bog'langan protonning boshqa molekuladagi atomning elektronlariga tortilishida vujudga keladi. Masalan, suv molekulasida vodorod bog'lanish mavjud.

Vodorod bog'lanish normal bog'lanishga nisbatn juda bo'sh masalan suv bug'langanda bu bog'lanishlar uziladi. Lekin shunga qaramay vodorod bog'lanish birikmalarining fizik xossalariga katta ta'sir etadi. Suv va spirtlarning assotsilanganligi va shu sababli nisbatan yuqori haroratda qaynashi vodorod bog'lanish tufaylidir.

Vodorod birikmalarining molekulalar orasida ham ko'pincha vodorod bog'lanish vujudga keladi. Oqsillar, nuklein kislotalar va polisaxaridlarning strukturasida vodorod bog'lanish ayniqsa katta rol o'ynaydi.

II. BOB

KIMYOVIY TERMODINAMIKANING BIRINCHI QONUNI. TERMODINAMIK SISTEMA VA UNING TA'RIFI

Olamdagi har qanday jismda istalgan haroratda molekula va atomlar to'xtovsiz harakatda bo'ladi. Ularning kinetik energiyalari yig'indisi jismning issiqlik energiyasini tashkil etadi. Molekulalar yoki jismning kristall panjarasidagi atomlarning o'zaro ta'sirlashuv potensial energiyasi uning kimyoviy energiya zaxirasidir.

Umuman sodda qilib aytganda, kinetik energiya jismning harakatdagi ish bajarish energiyasi deyish mumkin. Energiyaning bu ikki turi kinetik va potesial bir-biriga o'tib turishi mumkin.

Masalan, biror jism yuqoriga ko'tarilganda uning kinetik enrgiyasi kamayib potensial nergiyasi ortadi. Bunda yerning tortishish kuchiga qarshi ish bajarilgan sari kinetik energiya potensial energiyaga aylanadi.

Biz kundalik turmushda doimo bir turdagi energiyaga aylanishiga duch kelamiz. Masalan, metall parmalanganda prazma qiziydi, mexanik energiyaning bir qismi issiqlik energiyasiga aylanadi. Elektr toki motorni harakatga keltiradi. Elektr energiyasi mexanik energiyasiga aylandi. Ko'mir yoqilganda kimyoviy energiya issiqlik va yorug'lik issiqlik energiyasiga aylandi va h.k.

Ammo bunda bir turdagi energiyaning qancha miqdori ikkinchi turdagi energiyaga aylanganini bila olmaymiz. Buni bilish uchun bizga termodinamika yordam beradi.

Termodinamika turli jarayonlarda energiyaning bir turdan ikkinchisiga va sistemaning bir qismidan ikkinchi qismiga o'tishini va chegarasini o'rganadigan fandir. Atrof-muhitdan fikran ajratilgan jism yoki o'zao ta'sir etadigan jismlar to'plami termodinamikada **sistema** deyiladi.

Termodinamik sistemaning bir holatdan boshqa holatga o'tishi termodinamikada jarayon deyiladi. Termodinamika grekcha "terme" va "dynamis", ya'ni issiqlik va "ish" so'zlaridan olingan bo'lib, harorat issiqlik hamda issiqlik va ishning bir-biriga aylanishi haqidagi fandir. Demak, biz termodinamikani o'rganish uchun issiqlik va ishning o'zi nima ekanligini bilib olmog'imiz zarur.

M.V.Lomonosov issiqlikning mexanik nazariyasi asoschisi. Uzoq vaqtlarga qadar issiqlikning tabiati haqidagi ikki xil fikr hukm

surmoqda edi. Birinchi gipotezaga ko'ra jism qizdirilganda u issiqlik oladi, sovutilganda esa issiqlik beradi, ya'ni jism shu jism moddasi bilan issiqlik aralashmasidan iborat.

Boshqacha aytganda, issiqlik ham modda. U istalgan jismga kira oladi va undan chiqa oladi. Bu fikrni 1613-yilda ilgari surgan Galiley issiqlik moddasiga flogiston, ya'ni teplorod deb nom berdi. Uning fikriga ko'ra flogiston jismlar orasida turlicha taqsimlanadi. Jismda u qancha ko'p bo'lsa jism haroratsi shuncha yuqori bo'ladi.

Ikkinchi gipotezani 1620-yilda ingliz filosofi F.Bekon ilgari surdi. U bolg'a bilan urilgan temir parchasining qizishiga va jismlar bir-biriga ishqalanganda uchqun hosil bo'lishiga asoslanib, issiqlik jismdagi nihoyatda mayda zarrachalarning harakat tezligi bilan aniqlanadi, degan xulosaga keldi. Bu nazariya fanda issiqlikning mexanik nazirayasi deb nom oldi. Uni asoslash va rivojlantirishga rus olimi M.V.Lomonosov katta hissa qo'shdi.

“Juda yaxshi ma'lumki, deb yozgan edi M.V.Lomonosov, issiqlik harakat tufayli vujudga keladi: qo'l bir-biriga ishqalanganda isiydi, yog'och alanga olib ketadi, tosh urilganda uchqun paydo bo'ladi, temirga tez-tez kuchli zarba tushirilib turilsa, zarba to'xtatilganda issiqlik kamayib nihoyat jism soviydi”.

M.V.Lomonosov shunday xulosaga keladi: “Bularning hammasidan ravshanki, issiqlik uchun yetarli asos harakatdadir”.

Harakat materiyasiz sodir bo'la olmasligi sababli issiqlik uchun yetarli asos biror materiyaning harakatida bo'lishi kerak. Jismlar ikki xil harakatda bo'ladi.

Umumiy harakat bunda materiyaning sezilmas zarrachalari o'z o'rnini o'zgartiradi. Umumiy harakat juda tez bo'lganda ham issiqlik hosil bo'lishi kuzatilmaydi. Aksincha bunday harakat bo'lmaganida ham issiqlik paydo bo'lishi kuzatiladi. Demak, ravshanki issiqlik materiyaning ichki harakatidir. Keyingi o'tkazilgan tajribalar Lomonosovning issiqlik haqidagi bu fikrlari tomonidan to'g'ri ekanligini ko'rsatadi.

Ish deganda nimani tushunamiz?

Mexanik ish bajarish uchun qarshilikni molekulyar kuchlarni og'irlik kuchini va boshqa kuchlarni yengish demakdir. Jismni qismlarga bo'lish yukni ko'tarish relslardan poyezdlarni tortish prujinani siqish bularning hammasi ish bajarish ma'lum vaqt oralig'ida qarshilikni yengish demakdir. Gazni suyuqlikni, qattiq jismni siqish ish bajarishdir.

Bu ishlar bir-biriga o'xshamasa ham ularda bitta umumiylik bor, ish harakat bilan bog'liqdir. Yuk ko'tariladi poyzd siljiydi porshen dvigatel slindrida sirpanadi. Harakatsiz ish yo'q lekin ish tartibli harakat bilan bog'liq; yukning hammasi yuqori tomon siljiydi, porshen slindrida bir yo'nalishda harakatlandi.

Demak, ish tartibli harakatning bir sistemadan boshqa sistemaga uzatilishidan iborat. Shu jihatdan ular bir-biriga o'xshaydi. Lekin ular orasida prinsipial farq bor. Issiqlik molekulalarining tartibsiz harakatining uzatilishi. Ish tartibi bir tomonga yo'naltirilgan harakatining uzatilishi. Tartibsiz harakatning iloji boricha ko'p qismini qanday qilib eng ko'p ish bajarish mumkin. Termodinamikaning muhim vazifasi ana shu masalani hal etishdan iborat.

SISTEMANING ICHKI ENERGIYASI VA ISSIQLIK SAQLAMI. ENTALPIYA.

Turli xil termodinamik jarayonlarda jism ichidagi energiya o'zgarishlari uning ichki energiyasining o'zgarishi bilan bog'lab tushuntiriladi. Ichki energiya harakatlanayotgan molekulalarning kinetik energiyasi ularning potensial energiyasi elektronlar energiyasi atom yadrolari energiyasi va nur energiyasining yig'indisidan iborat. Lekin bunga umuman jismning kinetik energiyasi va jism holatining potensial energiyasi kirmaydi. Ichki energiya moddaning tabiati va miqdoriga shuningdek uning mavjud bo'lish sharoitlariga bog'liq. Ichki energiya odatda U harfi bilan belgilanadi.

Kimyoviy jarayonlarda ichki energiyasining hammasi to'liq, namoyon bo'lmaydi, shuning uchun bir real jarayonlarda ichki energiya zaxirasining o'zgarishinigina o'rganamiz. Ichki energiya jismning holati aniqlaniladi.

Ya'ni u holat funksiyasidir, shu jihatdan u ish bilan issiqlikdan farqlanadi. Ish bilan issiqlik jarayonining qanday o'tganligiga bog'liq. Ichki energiyaning o'zgarishi esa moddaning bir holatdan ikkinchi holatga qanday yo'l bilan o'tganligidan qat'iy nazar ana shu holatida ichki energiyasi U_1 oxirgi holatida U_2 bo'lsa, ichki energiyaning o'zgarishi

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

bo'ladi.

Shunday qilib, moddaning har qaysi hoaltiga muayyan ichki energiya muvofiq keladi.

Sistema bir holatdan ikkinchi holatga o'tganda uning ichki energiyasi ortishi yoki kamayaishi mumkin. Shunga ko'ra ichki energiyaning o'zgarishi ΔU musbat yoki manfiy ishorali bo'ladi. ΔU musbat bo'lsa sistemaga issiqlik yutilgan manfiy bo'lsa, sistemaga issiqlik olingan (chiqarilgan) deymiz.

Bir-biri bilan o'zaro ta'sirlashib turadigan atrof-muhitdan fikran ajratilgan jismlar gruppasi yoki alohida **jism sistemasi** deyiladi. Ichida ajralish sirti bo'lmagan va hamma nuqtalardagi xossalari o'zaro farq qilmaydigan sistema **gomogen** ichida ajralish sirti bo'lgan sistema esa **geterogen** sistema deyiladi.

Masalan, suyuq suv vamuzdan iborat sistema geterogen sistema bo'ladi, chunki u ikki fazadan muz (qattiq) va suvdan (suyuq) tarkib topgan.

Gomogen sistema faqat bitta fazadan iborat bo'ladi. Tashqi muhit bilan modda va energiya almashina olmaydigan va hajmi o'zgarmaydigan sistema izolyatsiyalangan sistema deb qaraladi. Ilgari aytib o'tilganidek o'zgarimas hajmda boradigan jarayonlar **izoxorik** jarayon o'zgarimas bosimdagi **izobarik**, o'zgarimas haroratda boradiganlari **izotermik** jarayon deyiladi.

Izoxorik jarayonlardan boshqa har qanday termodinamik jarayonga energiyaning bir qismi kengayish ishiga sarflandi. Izoxorik jarayonida sistemaga berilgan energiya faqat uning ichki energiyasining o'zgarishiga sarflandi. Izobarik jarayonlarni xarakterlash uchun entalpiya (H) degan funksiya kiritilgan:

$$H = U + PV$$

Bunday jarayonlarda berilgan issiqlik ichki energiyasining o'zgarishi bilan kengayish ishiga sarflanadi.

$$\Delta H = Q_r$$

ya'ni sistema entalpiyasining o'zgarishi izobarik jarayonida yutilgan (yoki chiqarilgan) issiqlikka teng.

Entalpiya ham ichki energiya kabi holat funksiyasidir. Uning o'zgarishi sistemaning vaqt boshlang'ich va oxirgi holatlariga bog'liq.

Demak, ichki energiya va entalpiyaning qiymati qanday o'zgarishiga qarab sistemaning (moddaning) kimyoviy energiyasi ortadi yoki kamayadi.

TERMODINAMIK JARAYONLAR VA ULARGA TERMODINAMIKA I QONUNINING TADBIG'I

Termodinamika bitta yoki bir nechta molekulalar bilan bo'ladigan hodisalarni o'rganmay, balki ularning yig'indisidan iborat bo'lgan makroskopik sistemalarning xossalari o'rganadi.

Jismlar majmuasidan tashkil topgan va tashqi ta'sirda bo'lishi mumkin bo'lgan sistema **termodinamik sistema** deyiladi. Sistema ma'lum bir makroskopik jismdan yoki juda ko'p molekulalardan tashkil topgan bo'lishi mumkin.

Agar sistema tashqi muhitdagi jismlar bilan energiya almashinishda bo'lmasa, bunday sistema **izolyatsiyalangan** yoki **yopiq** sistema deyiladi.

Bunday sistemalarni albatta vujudga keltirib bo'lmaydi, lekin biz sistemani issiqlikni yomon o'tkazadigan yoki adiabatik qobiqqa joylashtirsak, unda sistema atrofidagi jismlar bilan hisobga olinmaydigan darajada energiya almashuvda bo'ladi. Turmushda ko'p qo'llaniladigan termoslar va Dyuar idishlari adiabatik qatlamga ega. Bu shishadan yoki metallardan yasalgan ikkita devorga ega bo'lgan ballonlar, bu devorlar orasidagi havo so'rib olingan, ya'ni vakuum hosil qilingan.

Sistemaning holatini tavsiflaydigan fizik kattaliklar, masalan bosim, harorat, hajm, zichlik va boshqalar **termodinamik parametrlar** deyiladi.

Agar termodinamik sistemaning holatini ifodalovchi termodinamik parametrlar vaqt o'tishi bilan o'zgarmasa, masalan gazning bosimi ($P=const$), harorati ($T=const$), hajmi ($V=const$) o'zgarmas bo'lsa, sistema **termodinamik muvozanatda** bo'ladi.

Agar bir xil haroratli ikkita sistema bir-biriga tekkizilsa, tajribadan ma'lumki, issiqlik bir sistemadan ikkinchi sistemaga o'tmaydi va bu tegib turgan sistemalarning harorati o'zgarmaydi. Demak, termodinamik sistemalar muvozanatligicha qolaveradi.

Biror berk suyuqlik va bug' oprasidagi muvozanatni ko'rib chiqaylik. Agar vaqt birligi ichida suyuqlikdan ajralib chiqqan molekulalar soni bug'dan suyuqlikka qaytgan molekulalar soniga teng bo'lganda suyuqlik va uning bug'i orasidagi termodinamik muvozanat vujudga keladi. Bug' to'yinadi va bundan keyin sistemada hech qanday mikroskopik o'zgarishlar bo'lmaydi-bosim va harorat o'zgarmay qoladi.

Termodinamik sistemaning tashkil qilgan zarralar soni juda ko'p bo'lganda va uning holatini ifodalovchi parametrlar o'zgarimas bo'lsa, sistemani termodinamik muvozanatda deb qarash mumkin.

ISSIQLIK VA ISH ORASIDAGI BOG'LANISH. ISSIQLIKNING MEXANIK EKVIVALENTI

XIX asrning o'rtalarigacha issiqlik tog'risidagi bilimlarda XVIII asrning boshlarida Volf tomonidan yaratilgan **teplorod** nazariyasi hokimik qildi.

Bu nazariyaga asosan issiqlik – bu vaznsiz teplorod, uning oshishi jism haroratini ko'tarilishiga olib kelsa, teplorodning kamayishi esa jism haroratining pasayishiga olib keladi. O'sha vaqtlarda fizikada ana shunday vaznsiz suyuqliklar katta rol o'ynagan edi. Unda ikkita elektr suyuqliklari, ikkita magnit suyuqliklar, teplorod va h.k. lar qaralgan edi. Teplorod nazariyasiga birinchi bo'lib M.Lomonosov qarshi chiqib, **issiqlikning mexanik nazariyasini taklif etdi**. Issiqlikning mexanik nazariyasiga asosan, issiqlik hodisalari molekulalar harakati hisobiga yuzaga keladi. Hattoki, termodinamikaning asoschisi bo'lgan Karno ham teplorod nazariyasidan foydalangan, faqat oxirgi vaqtlarda esa issiqlikning mexanik nazariyasiga o'tgan.

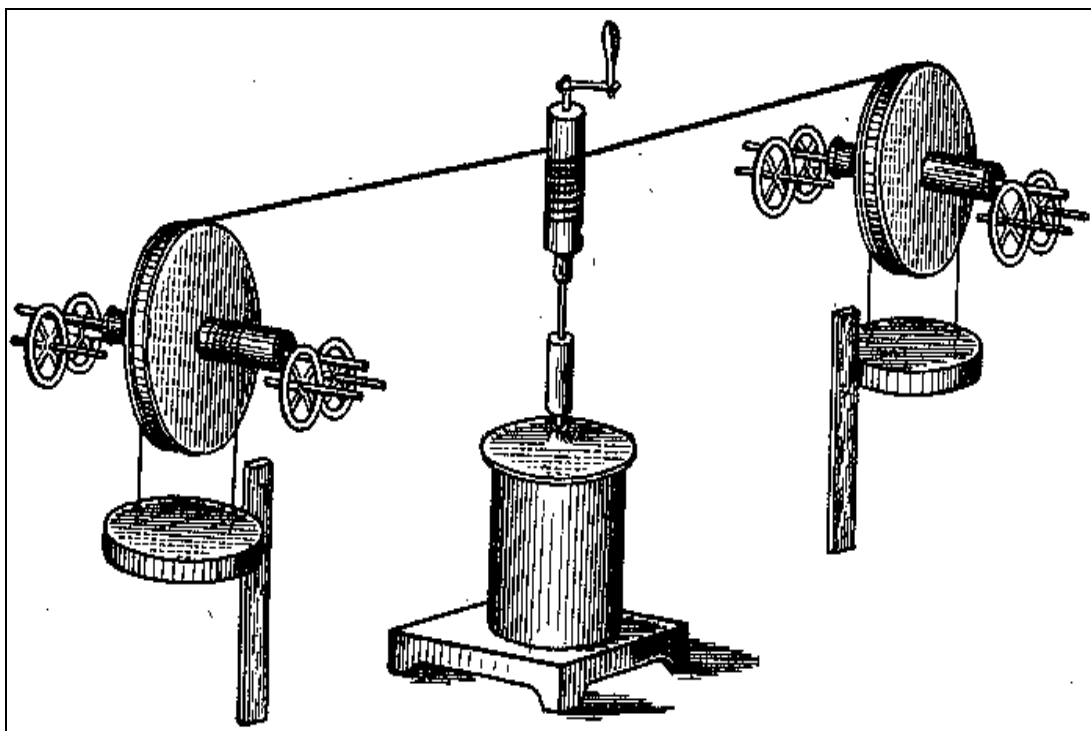
Teplorod nazariyasini olib tashlash uchun uni isbotlash zarur edi, chunki **issiqlik ish bajarilishi natijasida yuzaga keladi**. 1798-yilda Rumford tajriba o'tkazib, issiqlikning mexanik nazariyasini yetarlicha isbotlagan edi.

Unda u burg'ulash natijasida ajralib chiqqan issiqlik miqdori burg'ulash uchun sarflangan ishga mutanosib ekanligini ta'kidladi.

Rumford tajribasidan bir yildan keyin Devi, keyinroq V.Petrov ikkita muz bo'lakchalarini olib, birinchi muz bo'lakchasi harorati undan pastroq bo'lgan ikkinchi muz bo'lakchasiga ishqalanganda erishini kuzatdilar, muz havosiz fazoda va tashqi issiqlik almashinisiz holatda qo'yilgan edi. Yuqorida o'tkazilgan tajribalar teplorod nazariyasini butunlay yo'qolishiga olib kelmadi.

Issiqlikning mexanik nazariyasi to'la o'rnatilgandan so'ng, 1840-yillardan boshlab issiqlik energiyasining saqlanishi va aylanishi qonuni energiyaning bir turi sifatida qarala boshlandi. Ya'ni issiqlik va ish orasidagi miqdoriy aloqa issiqlikning mexanik ekvivalenti yaratildi.

Teplorod nazariyasida issiqlik miqdorining birligi sifatida **kaloriya**, ya'ni bir santimetr kubdagi toza suv haroratini bir 1°C ga ($19,5^{\circ}\text{C}$ dan $20,5^{\circ}\text{C}$ gacha) ko'tarish uchun berilgan issiqlik miqdori qabul qilingan. Sarflangan energiyaning, ya'ni to'la issiqlikga aylanayotgan energiyaning olingan issiqlik miqdoriga nisbati **issiqlik mexanik ekvivalenti** deb nomlandi. Issiqlikning mexanik ekvivalentiga teskari mutanosib bo'lgan kattalikka **ishning termik koeffitsiyenti** deb aytiladi. Issiqlikning mexanik ekvivalenti $\frac{J}{\text{kall}}$ larda o'lchaniladi.



1-rasm. Joule tajribasi qurilmasi

Ish va issiqlik ekvivalentining yaratilishida Robert Mayer katta o'rin tutadi. Bo'lajak vrach, Robert Mayer odamlardagi qon tarkibining o'zgarishi harorati yuqori bo'lgan joylarda kuzatilishini aytdi. Harorati past bo'lgan joylardagi odamlarning qoniga nisbatan harorati issiq bo'lgan joylardagi odamlarning qonida oksidlovchi mahsulotlar kam bo'ladi. Shu va shunga o'xshash kuzatishlarga asoslanib, Mayer ish va issiqlikning o'zaro almashinuvi va ekvivalentligi to'grisidagi xulosaga keldi.

Nazariy tavsifga ega bo'lgan Mayerning ishlari zamondoshlari uchun tushunarsiz edi. Doimiy bosim va doimiy hajmda gazlar issiqlik sig'imlari orasidagi bog'lanishni beruvchi Mayer tenglamalari

issiqlikning mexanik ekvivalenti uchun deyarli aniq qiymatlarni beradi, ya'ni $36,7 \frac{kgm}{kall}$ (aniq qiymat $427 \frac{kgm}{kall}$).

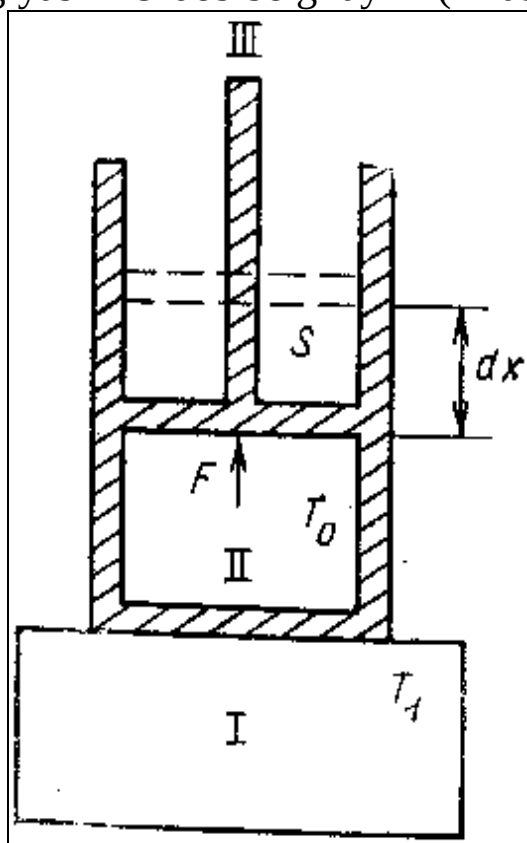
Aniq tajriba 1848-yilda Joule tomonidan o'tkazilgan. Joule suvli kalorimetrda tushayotgan yukni aylantirib, sarflangan ish va ajralgan issiqlikni hisobladi va bu tajriba issiqlikning mexanik ekvivalentini hisoblashga imkon yaratdi. Joule tajribasining qurilmasi 1-rasmda keltirilgan.

TERMODINAMIKANING I QONUNI

Termodinamikaning birinchi qonuni ***bu issiqlik jarayonlarida energiyaning aylanish va saqlanish qonunidir.***

Har qanday termodinamik sistema holatining o'zgarishi, bu sistemaning ish bajarishi yoki tashqi kuchlarning bu sistema ustidan ish bajarishi bilan bo'ladi. Bundan tashqari, termodinamik sistemaga biror issiqlik miqdori berib yoki undan olganda ham sistemaning holati o'zgaradi.

Biror termodinamik sistemani, masalan, silindr va harakatlanuvchi porshen ostidagi gazni olaylik. Bu sistemaning ichki energiyasini U deb belgilaylik (2-rasm).



2-rasm

Sistema atrofidagi jismlar bilan energiya almashinuvida bo'lsa, uning ichki energiyasi ΔU miqdorga o'zgaradi. Agar kuzatilayotgan T_0 haroratli II sistema boshqa T_1 haroratli I sistemaga tekizlilsa ($T_1 > T_0$), unda kuzatilayotgan I termodinamik sistemaga ΔQ issiqlik miqdori uzatiladi.

Bunda I sistemaning ichki energiyasi ΔU miqdorga ortadi va sistemaning holati o'zgaradi, hamda uning hajmi ortadi va tashqi sistemalarni (III) mexanik harakatga keltiradi. Bu holatda II termodinamik sistema, tashqi kuchlarga (jismlarga) nisbatan ΔA ish bajariladi. Unda energiyaning saqlanish qonunini quyidagi ko'rinishda yozamiz.

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta A$$

Bu **termodinamika birinchi qonunining matematik ifodasidir**. Shunday qilib, termodinamik sistemaga berilgan issiqlik miqdori (ΔQ) uning ichki energiyasi (ΔU) ortishiga va sistemani tashqi atrofda sistemalariga nisbatan A ish bajarishiga sarf bo'ladi.

Yuqoridagi formulani, cheksiz kichik orttirishlar bilan, ya'ni differensial almashtirsak, unda termodinamikaning birinchi qonuni quyidagicha yoziladi:

$$dQ = dU + dA$$

Endi termodinamik sistema hajmining o'zgarishida bajarilgan ishni hisoblaymiz.

2-rasmda ko'rsatilganidek, gaz yuzasi S bo'lgan qo'zgaluvchan porshen bilan berkitilgan silindrga qamalgan bo'lsin. Sistema (gaz) atrofida jismlardan dQ issiqlik miqdori olsin, bu holatda sistema (gaz) ning harorati ortishi natijasida, porshenga ta'sir qilayotgan gaz molekulalarining bosim kuchi ham o'rtadi.

Ammo tashqi bosim o'zgarmas bo'lgani uchun porshen dx masofaga siljib, ya'ni sistemaning hajmi ortadi va gaz bosimi o'zgarmas holda qoladi.

Sistema bunda dA ish bajaradi:

$$dA = Fdx = PSdx$$

Bu yerda

$$F = PS$$

Sistema (gaz) ning porshenga ta'sir qilayotgan kuchi, P – gazning bosimi.

Yuqoridagi formulada Sdx kattalik gaz hajmining dV ga o'zgarishini beradi, ya'ni

$$dV = Sdx$$

Unda sistemaning hajmi elementar kengayishlarida bajarilgan ish yuqoridagini quyidagi ko'rinishda yozsak bo'ladi:

$$dA = PdV$$

Demak, sistema hajmining o'zgarishida bajarilgan ish, gaz bosimi bilan hajm o'zgarishining ko'paytirilganiga teng.

Yuqoridagi formulani e'tiborga olsak, u holda termodinamikaning birinchi qonunini quyidagi ko'rinishda yozamiz:

$$dQ = dU + PdV$$

dA va dQ lar jarayon funksiyalaridir, dU esa to'liq differensialdir. Shu boisdan ichki energiya U sistema holatini bir qiymatli ravishda aniqlab, **holat funksiyasi** deyiladi.

IDEAL GAZNING ICHKI ENERGIYASI

Moddaning ichki energiyasi quyidagi energiyalarning yig'indisidan teng bo'ladi:

- Molekulalar xaotik harakatining kinetik energiyasi – U_k ;
- Molekulalarni o'zaro ta'sir potensial energiyasi – U_p ;
- Molekula va atomlarning tebranma harakatining kinetik va potensial energiyasi U_T dan iborat bo'ladi, ya'ni

$$U = U_k + U_p + U_T$$

Ideal gazda molekulalarning o'zaro tas'ir kuchlari nolga teng deb qaralganligi uchun ideal gazning ichki energiyasi molekulalar xaotik harakatining kinetik energiyasi bilan aniqlaniladi.

Ideal gaz molekulasining o'rtacha kinetik energiyasi quyidagi ifoda bilna aniqlaniladi:

$$\frac{m \cdot v^2}{2} = \frac{3}{2} k \cdot T$$

Yuqoridagi tenglikni, 1 mol gazdagi zarralar soniga (Avogadro soniga)

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \frac{1}{mol}$$

ko'paytirsak, u holda 1 mol ideal gazning ichki energiyasi quyidagicha ifodalaniladi.

$$U = \frac{3}{2} N_A \cdot k \cdot T = \frac{3}{2} R \cdot T$$

Ixtiyoriy m massali ideal gazning ichki energiyasi quyidagiga teng:

$$U = \frac{m}{\mu} \cdot \frac{3}{2} R \cdot T$$

Demak, m massali ideal gazning ichki energiyasi faqat haroratga bog'liq bo'lib, bosim va hajmga bog'liq emas. Yuqoridagi formula bir atomli molekulalar uchun o'rinli.

Agar gaz ko'p atomli molekulalardan tashkil topgan bo'lsa, uning ichki energiyasini hisoblaganda molekulalar aylanma va tebranma harakatlarining kinetik energiyasini ham hisobga olish kerak.

Yuqoridagi formuladan ko'rinib turibdiki, gazning haroratini o'zgartirsak, uning ichki energiyasi o'zgaradi yoki aksincha. Mexanikadan ma'lumki, energiyaning o'zgarishi bajarilgan ishga teng. Ish hamma vaqt biror kuch ta'sirida jism ko'chishi (siljishi) ga bog'liq. Ish bajarish jarayonida, sistema energiyasining uzatilishi va aylanishi kuzatiladi.

Ish-harakat tarzining o'zgarishini miqdoriy jihatdan tavsiflaydigan kattalikdir. Demak, gazning haroratini o'zgartirish uchun ish bajarish kerak ekan. Gazning haroratini o'zgartirishda faqat ish bajarish yo'li bilan emas, balki issiqlik o'tkazuvchanlik va nurlanish yo'llari bilan ham amalga oshirish mumkin.

Masalan, har xil haroratdagi termodinamik sistemalar (gaz, suyuqlik va qattiq jismlardan tashkil topgan) kontakt holatga keltirilsa, bu sistemalarning harorati o'zgarishini kuzatamiz.

Bu holatda energiya uzatilish mexanizmi shundan iboratki, bir-biriga tegib turgan sistemalarning zarralari o'zaro to'qnashuvlarda energiya almashinadi, harorati yuqoriroq bo'lgan sistemaning zarralari energiya yo'qotadi, harorati pastroq bo'lgan sistemaning zarralari energiya oladi. Demak, har xil haroratli sistemalar bir-biriga tekkizilsa, ular bir-biriga o'zaro issiqlik miqdorini beradi yoki oladi deb gapiriladi.

Shunday qilib, issiqlik miqdori bir termodinamik sistemaning ikkinchi termodinamik sistemaga bevosita tekkanida yoki nurlanishida uzatiladigan energiyadir.

IDEAL GAZNING ISSIQLIK SIG'IMI. MAYER TENGLAMASI

Biror jismni ma'lum haroratgacha isitish uchun kerak bo'ladigan issiqlik miqdori shu jismning massa miqdoriga bog'liq. Shuning uchun moddaning issiqlik xossalarini tavsiflash uchun termodinamikada ***issiqlik sig'imi*** tushunchasi kiritiladi.

Moddaning haroratini bir gradusga oshirish uchun kerak bo'lgan issiqlik miqdoriga son jihatdan teng bo'lgan fizik kattalik moddaning issiqlik si'gimi deyiladi, ya'ni

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

Moddaning birlik massasi haroratini bir gradusga o'zgartirish uchun kerak bo'lgan issiqlik miqdoriga son jihatdan teng bo'lgan fizik kattalik ***solishtirma issiqlik sig'imi*** deyiladi, ya'ni

$$C = \frac{dQ}{m dT}$$

Bir mol modda haroratini bir gradusga o'zgartirish uchun kerak bo'lgan issiqlik miqdoriga son jihatdan teng bo'lgan fizik kattalik ***molyar issiqlik sig'imi*** deyiladi, ya'ni

$$C_{\mu} = \mu c = \frac{\mu dQ}{m dT}$$

bunda μ – moddaning molyar massasi.

Termodinamik sistema holati (gaz, suyuqlik, qattiq jism) bir holatdan ikkinchi holatga qanday jarayon orqali o'tishiga bog'liq. Shuning uchun, moddaning issiqlik sig'imi har xil jarayonlarda har xil bo'ladi.

Masalan, gazning isitilishi o'zgarmas hajmda ($V=Const$) amalga oshayotgan bo'lsin. Unda bir mol ideal gazning issiqlik sig'imi

$$C_{\mu V} = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V$$

bo'ladi.

Izoxorik jarayonda $V=Const$ yoki $dV=0$ bo'lganligi uchun sistema tashqi kuchlarga nisbatan ish bajarmaydi ($dA=0$). Sistemaga berilayotgan issiqlik miqdori, uning ichki energiyasi o'zgarishiga ketadi, shuning uchun

$$dQ = dU$$

Unda

$$C_{\mu V} = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V$$

Bundan,

$$dU = C_{\mu V} \cdot dT$$

Yuqoridagidan ko'rinadiki, ideal gazning ichki energiyasini o'zgarishi haroratning o'zgarishiga bog'liq ekan.

Gazning isitilishi o'zgarmas bosimda ($P=Const$) oshsin, unda bir mol gazning issiqlik sig'imi izobarik jarayonda

$$C_{\mu P} = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P$$

bo'lib, bundan

$$dQ = C_{\mu P} \cdot dT$$

hosil bo'ladi.

Yuqoridagi formulalarni e'tiborga olsak, termodinamikaning birinchi qonunini

$$dQ = dU + PdV$$

quyidagi ko'rinishda bo'ladi:

$$C_{\mu P} \cdot dT = C_{\mu V} \cdot dT + PdV$$

Yuqoridagidan izobarik jarayonida ideal gazning molyar issiqlik sig'imi

$$C_{\mu P} = C_{\mu V} + \frac{PdV}{dT}$$

bo'ladi.

Bir mol ideal gazning holat tenglamasini ($PV=RT$) harorat T bo'yicha differensiallasak ($P=Const$), unda

$$PdV = RdT$$

hosil bo'ladi. Unda yuqoridagini e'tiborga olib, uni quyidagicha yoza olamiz:

$$C_{\mu P} = C_{\mu V} + R$$

bu tenglama **R.Mayer tenglamasi** deyiladi.

Shunday qilib, o'zgarmas bosimdagi ideal gazning molyar issiqlik sig'imi, o'zgarmas hajmdagi molyar issiqlik sig'imidan Universal gaz doimiysicha katta ekan.

III. BOB

TERMODINAMIKA I QONUNINING IZOJARAYONLARGA TATBIQI. IZOJARAYONLARDA GAZNING BAJARGAN ISHI

Termodinamik sistemaning holatini tavsiflovchi termodinamik parametrlardan (bosim, hajm, harorat) birortasi o'zgarmas bo'lsa, sistemada bo'layotgan jarayonlar **izojarayonlar** deyiladi. Mana shu izojarayonlarga termodinamika I qonuni

$$dQ = dU + PdV$$

ni tadbiq qilamiz.

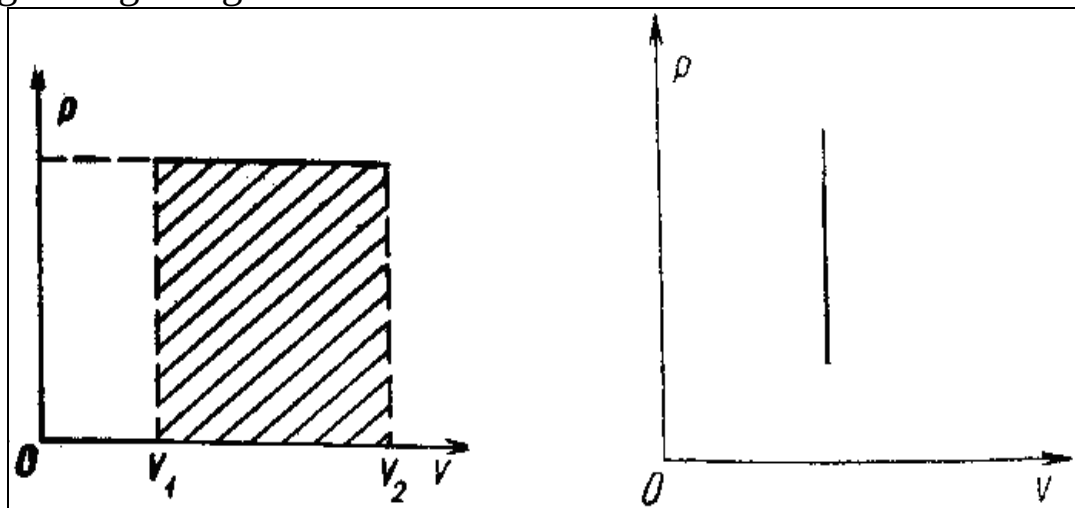
1. **Izobarik jarayonda** gazga berilgan issiqlik miqdori ($dQ = C_{\mu P} \cdot dT$) uning harorati (dT) ortishiga, ya'ni ichki energiyasining ortishiga va gaz kengayishiga bajarilgan ishga sarf bo'lar ekan.

Izobarik jarayonda ($P = \text{const}$) gazning bajargan ishi:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV = P(V_2 - V_1) = P\Delta V$$

V_1 va V_2 – mos ravishda gazning boshlang'ich va kengaygandan keyingi hajmlari.

3a-rasmda P va V koordinatalar sistemasida izobara ko'rstilgan va undagi to'g'ri to'rtburchak yuzasi, son jihatdan izobarik jarayonda bajargan ishga teng.



3-a, b-rasm

Klapeyron-Mendeleyev tenglamasi $PV_{\mu} = RT$ dan foydalansak, yuqoridagi quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi.

$$A = P(V_2 - V_1) = R(T_2 - T_1)$$

Ixtiyoriy gaz massasi uchun esa:

$$A = \frac{m}{\mu} R(T_2 - T_1)$$

2. **Izoxorik jarayonning** grafigi 3b-rasmda keltirilgan. Bu jarayonda gaz hajmi o'zgarmas bo'lganligi uchun hajmning o'zgarishi esa nolga teng bo'lib, gazning bajargan ishi ham nolga teng, ya'ni

$$dA = PdV = 0$$

Unda termodinamikaning birinchi qonuni

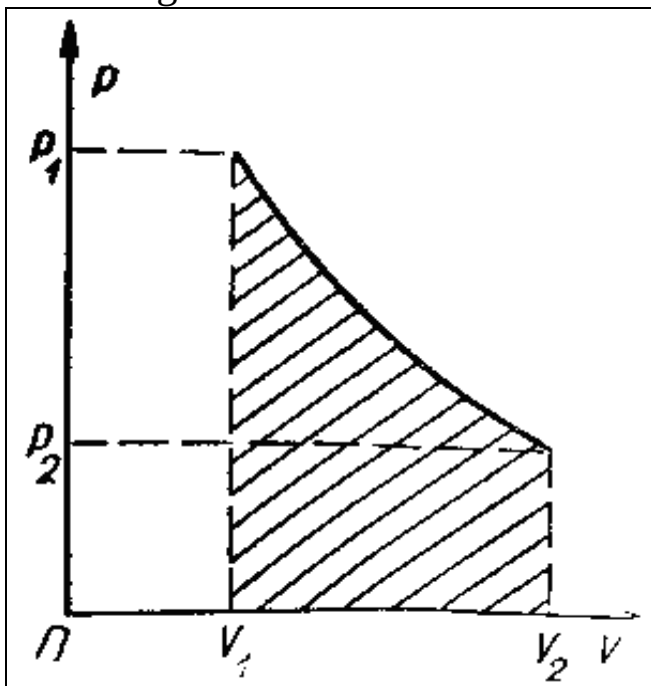
$$dQ = dU + PdV$$

ni quyidagicha yozamiz:

$$dQ = dU$$

Demak, **izoxorik jarayonda sistemaga (gazga) berilgan issiqlik miqdori, faqat uning ichki energiyasining oshishiga sarf bo'lar ekan.**

3. **Izotermik jarayon** ($T = \text{const}$). Izotermik jarayonning grafigi 4-rasmda keltirilgan.



4-rasm

Izotermik jarayonda sistemaning harorati o'zgarmas yoki haroratning o'zgarishi ($dT=0$) nolga teng, shuning uchun sistemaning ichki energiyasining o'zgarishini ham nolga teng, ya'ni

$$dU = C_{iV} \cdot dT = 0$$

Termodinamika birinchi qonuni

$$dQ = dU + PdV$$

ni izotermik jarayon uchun yozamiz:

$$dQ = dU + PdV$$

Demak, **izotermik jarayonda sistema (gaz) ga berilgan issiqlik miqdori, tashqi kuchlarga qarshi ish bajarishga sarf bo'ladi.** Hajmning elementar (dV) o'zgarishida bosimni o'zgarimas deb qarashimiz mumkin. U vaqtda bosimning ifodasini $PV_\mu = RT$ Klapeyron-Mendeleyev tenglamasidan qo'ysak, yuqoridagi quyidagi ko'rinishni oladi:

$$dA = RT \frac{dV}{V_\mu}$$

Izotermik jarayonda bir mol ideal gaz $V_{\mu 1}$ hajmdan $V_{\mu 2}$ hajmgacha kengayishida bajargan ishi

$$A = \int_{V_{1\mu}}^{V_{2\mu}} RT \frac{dV}{V_\mu} = R T \ln \frac{V_{\mu 2}}{V_{\mu 1}} = RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Ixtiyoriy gaz massasi uchun yuqoridagini quyidagicha yozsak,

$$A = \frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{m}{\mu} RT_1 \ln \frac{P_1}{P_2}$$

4-rasmda ko'rsatilgan (shtrixlangan) **figuraning yuzi son jihatdan izotermik jarayonda gazning bajargan ishiga teng.**

ISSIQLIK SIG'IMINING KLASSIK NAZARIYASI

Issiqlik sig'imining klassik nazariyasi Bolsman va Maksvell tomonidan ishlab chiqilgan. Bu nazariya quyidagi gipotezaga asoslangan: **energiya-molekula harakatining erkinlik darajalari bo'yicha teng taqsimlanadi.**

Moddiy nuqtaning fazodagi vaziyatini aniqlash uchun zarur bo'lgan erkli koordinatalar soni nuqtaning erkinlik darajasi deyiladi va u i harfi bilan belgilanadi.

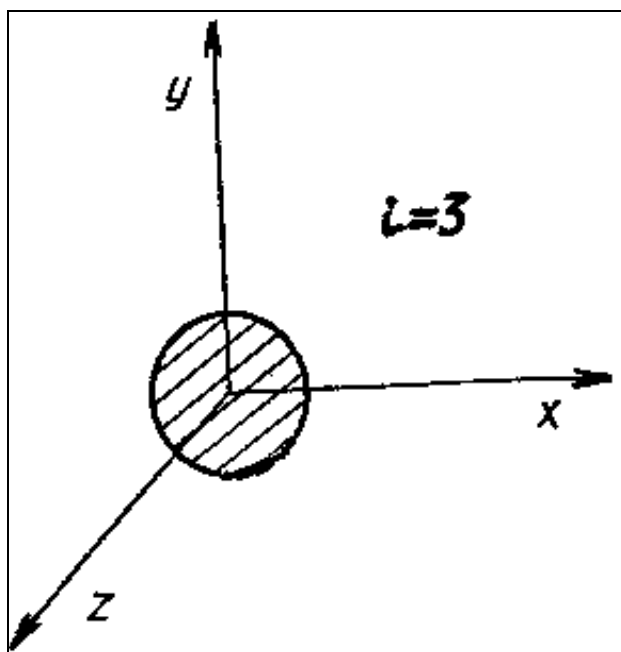
Bir atomli ideal gaz molekulalarini moddiy nuqta deb qaraymiz. Klassik mexanika qonunlariga asoslansak, molekula ilgarilanma harakat energiyasi yuqorida quyidagicha ifodalangan edi:

$$K = \frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2} kT$$

Bunday molekulalar aylanma harakat energiyasiga ega emas, shuning uchun molekulalar to'qnashuvi natijasida harakat energiyasi uzatilmaydi. Moddiy nuqta deb qaralgan molekulaning inersiya momenti va aylanma harakati kinetik energiyasi

$$K_{ayl} = \frac{I \cdot \omega^2}{2}$$

ni nolga teng deb qarash mumkin.



5-rasm

Shuning uchun Dekart koordinatalar sistemasida bir atomli gazlarning erkinlik darajasi uchga teng bo'lib (5-rasm), har bir erkinlik darajasiga to'g'ri kelgan ilgarilanma harakatdagi molekula (atom) ning o'rtacha kinetik energiyasi o'zaro teng:

$$\overline{\varepsilon} = \frac{mv_x^2}{2} = \frac{mv_y^2}{2} = \frac{mv_z^2}{2} = \frac{1}{2}kT$$

Shunday qilib, Maksvell-Bolsman nazariyasiga asosan, ixtiyoriy gaz molekulalarining har bir erkinlik darajalariga to'g'ri keladigan energiya $\frac{1}{2}kT$ ga teng ekan. Bir atomli ideal gaz massa markazining koordinatasi uchta bo'lgani uchun uning erkinlik darajasi ham uchta ($i=3$). U vaqtda bir atomli ideal gaz molekulasining o'rtacha energiyasi:

$$\overline{E} = i\overline{\varepsilon} = \frac{i}{2}kT = \frac{3}{2}kT$$

Unda bir mol ideal gazning ichki energiyasi

$$U_\mu = N_A \overline{E} = \frac{i}{2} N_A kT = \frac{1}{2} RT$$

bo'ladi.

Bu yerda N_A – Avogadro soni.

Yuqoridagiga asosan o'zgaras hajmda bir atomli ideal gazning molyar issiqlik sig'imi quyidagiga teng bo'ladi:

$$C_\mu = \frac{dU_\mu}{dT} = \frac{d\left(\frac{3}{2}RT\right)}{dT} = \frac{3}{2}R$$

Universal gaz doimiysi

$$R = 8,31 \frac{J}{mol \cdot K}$$

bo'lgani uchun,

$$C_{\mu V} = \frac{3}{2} \cdot 8,31 \frac{J}{mol \cdot K} = 12,45 \frac{J}{mol \cdot K}$$

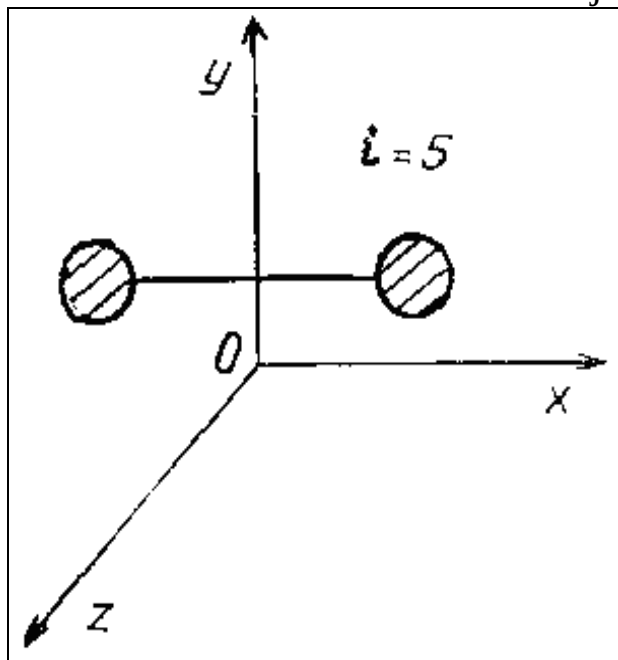
Robert Mayer tenglamasidan foydalanib, o'zgarmas bosimda bir atomli ideal gazning molyar issiqlik sig'imini hisoblaymiz, ya'ni

$$C_{\mu P} = C_{\mu V} + R = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R$$

$$C_{\mu P} = \frac{5}{2} \cdot 8,31 \frac{J}{mol \cdot K} = 20,75 \frac{J}{mol \cdot K}$$

Ikki atomli molekulaning modelini, gimnastik gantel shaklida tasavvur etish mumkin, ya'ni ikkita moddiy nuqta bir-biri bilan mahkam bog'langan model (6-rasm).

Ikki atomli gaz molekulasining massa markazi 3 ta koordinata o'qlariga nisbatan 3 ta ilgarilanma harakat va uchta o'qdan ixtiyoriy ikkitasiga nisbatan (misolimizda Z va Y o'qlariga nisbatan) ikkita aylanma harakatdan iborat erkinlik darajasiga ega.



6-rasm

Shuning uchun ikki atomli gaz molekulasining erkinlik darajasi beshga teng ($i=5$). X o'qi bo'yicha ikki atomli molekulaning aylanma harakati bir atomli molekulaning aylanma harakatiga o'xshash, shuning uchun X o'qi bo'yicha aylanma harakat energiyasi nolga teng va X o'qi bo'yicha aylanma harakat erkinlik darajasi yo'q deb qaraladi.

Endi o'zgarmas hajmda va bosimda ikki atomli bir mol ideal gazning molyar issiqlik sig'imini hisoblaymiz:

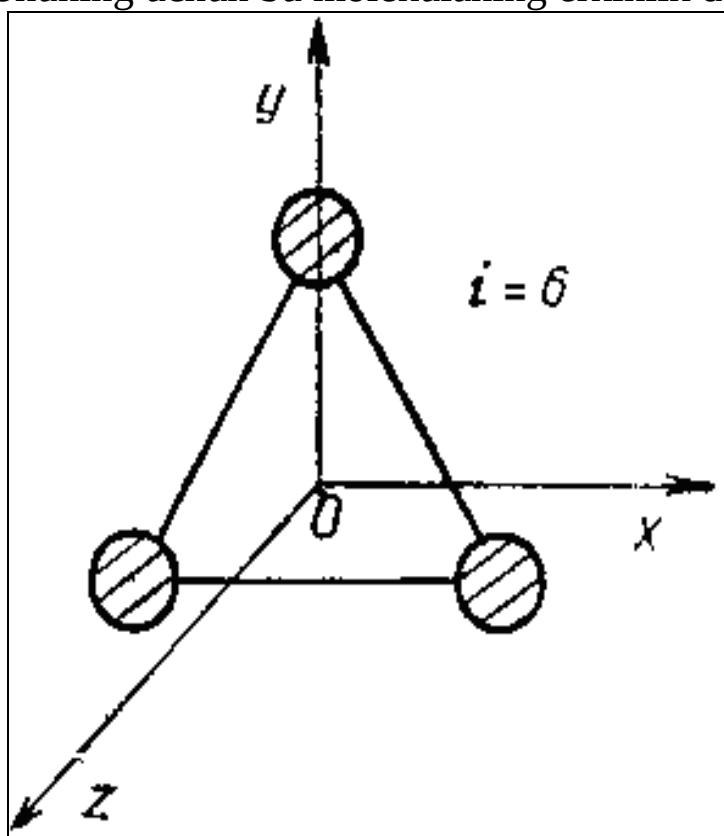
$$C_{\mu V} = \frac{dU}{dT} = \frac{d\left(\frac{5}{2}RT\right)}{dT} = \frac{5}{2}R$$

$$C_{\mu P} = C_{\mu V} + R = \frac{5}{2}R + R = \frac{7}{2}R$$

$$C_{\mu V} = \frac{5}{2} \cdot 8,31 \frac{J}{mol \cdot K} = 20,75 \frac{J}{mol \cdot K}$$

$$C_{\mu P} = \frac{7}{2} \cdot 8,31 \frac{J}{mol \cdot K} = 29 \frac{J}{mol \cdot K}$$

Uch atomli molekulaning modeli 7-rasmda ko'rsatilgan. Uch atomli gaz molekulasini, 3 ta koordinata o'qlariga nisbatan uchta ilgarilama harakat va uchta aylanma harakat erkinlik darajalariga ega. Shuning uchun bu molekulaning erkinlik darajasi $i=6$.



7-rasm

Uch atomli bir mol ideal gazning issiqlik sig'imini aniqlaymiz ($V=const, P=const$), ya'ni:

$$C_{\mu V} = \frac{dU}{dT} = \frac{d\left(\frac{6}{2}RT\right)}{dT} = 3R$$

$$C_{\mu P} = C_{\mu V} + R = 3R + R = 4R$$

$$C_{\mu V} = 3 \cdot 8,31 \frac{J}{mol \cdot K} = 24,93 \frac{J}{mol \cdot K}$$

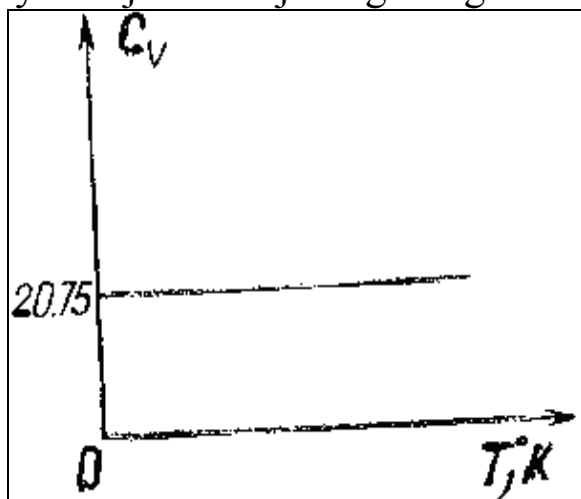
$$C_{\mu P} = 4 \cdot 8,31 \frac{J}{mol \cdot K} = 33,24 \frac{J}{mol \cdot K}$$

Shunday qilib, issiqlik sig'iminin klassik nazariyasiga asosan hisoblab, uni tajribada olingan natijalarga taqqoslaganda faqat sodda gazlar uchun (bir, ikki va uch atomli molekulalardan iborat bo'lganda) xona haroratida mos kelar ekan.

Issiqlik sig'iminin klassik nazariyasiga asosan, gazning issiqlik sig'imi haroratga bog'liq emas (8-rasm).

Lekin tajriba natijalari, gazning issiqlik sig'iminin haroratga bog'liqligini ko'rsatadi (9-rasm).

Demak, nazariya va tajriba natijalari bir-biriga mos kelmaydi. Ko'p atomli molekulalar uchun ham issiqlik sig'iminin klassik nazariyasi tajriba natijalariga to'g'ri kelmas ekan.



8-rasm

Xulosa qilib shuni aytish mumkinki, issiqlik sig'iminin klassik nazariyasi bilan tajriba natijalari to'g'ri kelmaganligi uchun, bu nazariya asosida yotgan, molekula harakatining erkinlik darajalari bo'yicha energiyaning teng taqsimlanish qonuni noto'g'ri ekanligidan dalolat beradi.

Termodinamikaning birinchi qonuni energiyasining saqlanish qonunining xususiy holi bo'lib, energiya ish va ish va issiqlik tarzida bir-biriga aylanadigan jarayonlarda energiyaning o'zgarishini ifodalaydi.

Energiyaning saqlanish qonuni termodinamik sistemalarga tatbiq qilinsa shunday ifodalaniladi: izolyatsiyalangan (tashqi muhit bilan energiya almashinmaydigan) sistemaning energiyasi o'zgarmaydi faqat ekvivalent nisbatlarida bir turdan ikkinchi turga aylanishi mumkin.

Masalan, 1 kg mexanik ish 9,81 Joul issiqlik energiyasiga ekvivalent (shu sababli keyingi vaqtlarda ish bilan issiqlik bir xil birlikda Joullarda o'lchanadigan bo'ldi).

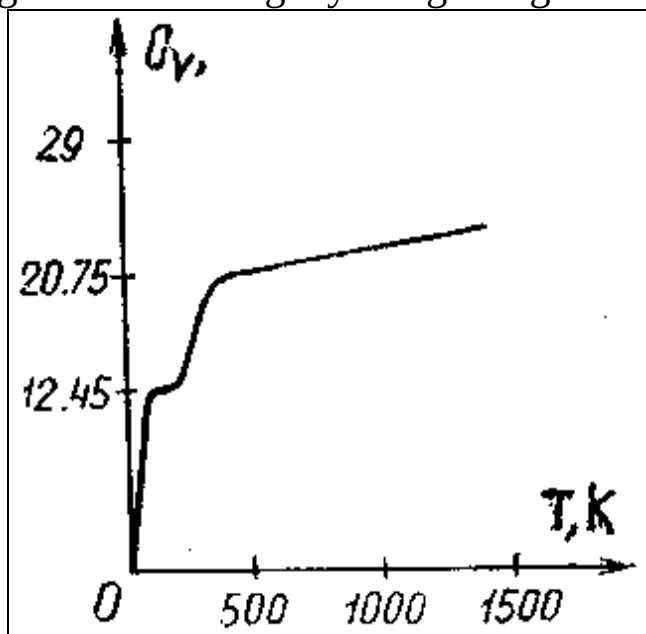
Termodinamikaning birinchi qonuni matematik tarzda quyidagicha ifodalaniladi:

$$Q = \Delta U + A$$

yoki

$$\Delta U = Q - A$$

Ya'ni, har qanday jarayonda sistemaga berilgan issiqlik (Q) ichki energiyaning o'zgarishiga (ΔU) va tashqi kuchlarga qarshi ish (A) bajarishga sarflanadi yoki har qanday jarayonda sistema ichki energiyasining o'zgarishi sistemaga berilgan issiqlik bilan sistemaning bajargan ishi orasidagi ayirmaga teng.



9-rasm

Yuqoridagi tenglamaga ko'ra energiyaning barcha turlarini uch turga keltirish mumkin. Issiqlik energiyasi Q molekulalarning tartibsiz ilgarilanma va tebranma harakat energiyasini aks ettiradi.

Mexanik energiya elektr nur energiyasi ish deyilib A bilan belgilaniladi. Ichki energiya U dan farq qilib energiyaning A va Q turlari energiyaning uzatilish formalari sifatida qaraladi. Termodinamikaning birinchi qonunidan muhim xulosa kelib chiqadi: **issiqlik sarflanmay turib ish bajarib bo'lmaydi.**

Bu qonunning boshqacha ta'rifi quyidagicha **izolyatsiyalangan sistemada barcha turdagi energiyalar yig'indisi o'zgarmas miqdordir.**

Birinchi qonunning matematik ifodasiga uchta kattalikdan faqat bittasi ichki energiyaning o'zgarishi ΔU sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatlari bilan aniqlaniladi va bu holatga qaysi yo'l bilan o'tilganligiga bog'liq. (Q va A) qiymati esa jarayon qaysi uzulda bajarilganligiga bog'liq.

Termodinamikaning I qonuni ko'pchilik tadqiqotchilarning hech nima sarflanmay turib ish bajaradigan dvigatel qurish haqidagi o'y-fikrlari puch ekanligini ko'rsatadi. Shu sababli bu qonun quyidagicha ham ta'riflanadi: ***birinchi turdagi abadiy dvigtelning bo'lishi mumkin emas.***

IV. BOB

TERMOKIMYO VA GESS QONUNI

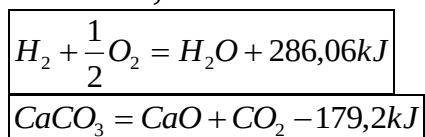
Deyarli barcha kimyoviy reaksiyalarda issiqlik holdagi energiya yutiladi yoki chiqariladi. ***Yutilgan yoki chiqarilgan energiya miqdori reaksiyaning issiqlik effekti deyiladi.*** Fizik kimyoning va kimyoviy termodinamikani reaksiyalarning (jarayonlarining) issiqlik effektini moddlarning issiqlik sig'imini o'rganadigan bo'limiga ***termokimyo*** deyiladi. ***Issiqlik chiqishi bilan boradigan reaksiyalar eksotermik, issiqlik yutilishi bilan boradigan reaksiyalar endotermik reaksiyalar deyiladi.***

Issiqlik effekti odatda reaksiyaga kirishayotgan 1 *mol* modda uchun olinadi va kilokalloriya yoki kilojoullarda ifodalaniladi. Issiqlik effekti tajribada ***kalorimetrlar*** yordamida o'lchanadi.

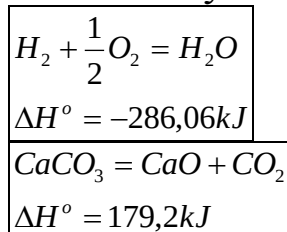
Termokiyo yordamida olingan ma'lumotlar kimyoviy ishlab chiqarishning optimal texnologik rejimlarini tanlashga shuningdek moddlarning energetik xarakteristikalarini bilan ularning tuzilishi, tarkibi barqarorligi va reaksiyaga kirishish xususiyati orasidagi bog'lanishni aniqlashga imkon beradi.

Termodinamikada sistemaga berilgan va unga yutilgan issiqlik musbat sistemadan olingan ya'ni undan ajralib chiqqan issiqlik esa nafi ishora bilan belgilanadi.

Masalan,



Reaksiyalarning birinchisida issiqlik ajralib chiqadi, ikkinchisida esa issiqlik yutiladi. Bu termokimyoviy ifodalash bo'lsa, termodinamikaviy ifodalash quyidagicha bo'ladi:



Oddiy moddalardan 1 *mol* murakkab modda hosil bo'lishida ajralib chiqqan yoki yutilgan issiqlik shu murakkab moddaning hosil bo'lishi issiqligi deyiladi.

1 *mol* modda 300-400 *mol* erituvchida erigan va ajralib chiqqan yoki yutilgan issiqlik erish issiqligi deyiladi.

Erish issiqligi erigan modda bilan erituvchining nisbiy miqdoriga bog'liq bo'ladi. Qattiq modda suvda eritilganida moddaning kristall panjarasi buziladi va bunda odatda issiqlik ajralib chiqadi.

Demak, erish issiqligi kristall panjaraning buzilish issiqligi bilan gidratlanish yoki solvatlanish issiqligining algebraik yig'indisidan iborat. Termodinamikaning I qonuni issiqlik effekti bilan sistema ichki energiyasining yoki entalpiyaning o'zgarishi orasidagi munosabatni aniqlash imkon beradi. O'zgarmas hajmda boradigan ya'ni izoxorik jarayonlar uchun

$$Q_v = -\Delta H$$

Ya'ni, bunday jarayonlarning issiqlik effekti sistema ichki energiyasining kamayishiga teng. Izobarik jarayonlar uchun esa

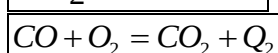
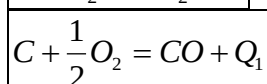
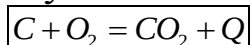
$$Q_r = -\Delta H$$

Ya'ni, o'zgarmas bosimda boradigan jarayonlarning issiqlik effekti sistema entolpiyasining kamyishiga teng. U va H ning o'zgarishi sistema bosib o'tgan yo'lga bog'liq bo'lganligi uchun o'zgarmas bosim va hajmda boradigan jarayonlarning issiqlik effekti ham sistema bosib o'tgan yo'lga bog'liq emas va uning qiymati sistemaning boshlang'ich hamda oxirgi holatlari bilan belgilanadi.

Reaksiya issiqlik effektining jarayon bosib o'tgan yo'lga bog'liq emasligini 1836-yilda rus akademigi Gess tajribada aniqladi. Gess qonuniga ko'ra kimyoviy reaksiyalarning issiqlik reaksiyada ishtirok etadigan moddlarning boshlang'ich va oxirgi holatlaridagina bog'liq, lekin boshlang'ich holatdan oxirgi holatga qanday yo'l bilan o'tilganligiga bog'liq emas.

Masalan, uglerod kislorodda yondirilganda karbonat angidrid ikki xil yo'l bilan o'tilganligiga bog'liq emas.

Masalan, uglerod kislorodda yondirilganda karbonat angidrid ikki xil yo'l bilan hosil bo'lishi mumkin.



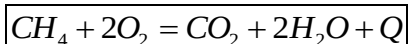
Gess qonuniga ko'ra,

$$Q = Q_1 + Q_2$$

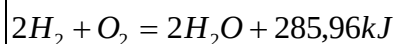
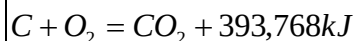
Moddalar o'zaro reaksiyaga kirishib boshqa moddalarga aylanishda qancha issiqlik chiqishi yoki yutilishini aniqlash uchun

Gess qonuniga ko'ra boshlang'ich va oxirgi moddlarning hosil bo'lish issiqligini bilish kerak.

Masalan,



reaksiyada moddalarning elementlaridan hosil bo'lish issiqliklari quyidagicha:



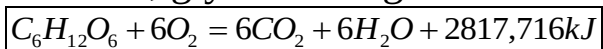
Reaksiyaning issiqlik effekti:

$$Q = Q_{CO_2} + Q_{H_2} = Q_{H_2} - Q_{CH_4} = 890,951kJ$$

Demak, Gess qonuniga ko'ra reaksiyaning issiqlik effekti reaksiya mahsulotlarining hosil bo'lishi issiqliklari yig'indisi bilan dastlabki moddalarning hosil bo'lishi issiqliklari yig'indisi orasidagi ayirmaga teng.

Gess qonuni fiziologiyada katta ahamiyatga ega: organizmda ovqat mahsulotlari oksidlanganda qancha energiya chiqishi shu qonun asosida hisoblab topiladi va ovqatlarning koloriyaligi hamda to'yimliligi aniqlaniladi.

Masalan, glyukozaning bevosita oksidlanishida



2817,7 kJ issiqlik chiqadi. Lekin organizmda glyukozaning oksidlanishi bevosita yuqoridagi reaksiya asosida emas, balki bir qancha oraliq bosqichlar orqali boradi.

Ammo shunday murakkab jarayonlar natijasida ham oxirida karbonbat ангидрид va suv hosil bo'ladi.

Demak, Gess qonuniga ko'ra 1 mol glyukozaning ana shunday murakkab jarayonlar orqali oksidlanishidan chiqqan energiyalarning umumiy miqdori 2817,7 kJ ga teng. Bu energiyaning ko'p qismi ishga aylanadi va oz qismigina tana haroratini bir me'yorda saqlab turishga sarflanadi.

V. BOB

TERMODINAMIKANING II QONUNI. ENTROPIYA VA UNING O'ZGARISHI

Termodinamikaning birinchi qonuni termodinamik jarayonning energetik balansini tuzishga imkon beradi, ya'ni izolyatsiyalangan sistemada energiyaning umumiy zaxirasi o'zgarmas ekanligini ko'rsatadi. Lekin bu qonun energiyaning uzatilish yo'nalishi termodinamik jarayonining sodir bo'lish ehtimolligi va yo'nalishi haqida hech qanday ma'lumot bermaydi. Tabiatda sodir bo'ladigan va ishlab chiqarishda amalga oshiriladigan jarayonlar faqat ma'lum yo'nalishdagina o'z-o'zicha bormaydi.

Masalan, eritma o'z-o'zicha hosil bo'ladi lekin tashkil etuvchi komponentlariga o'z-o'zicha ajralmaydi. Issiqlik energiyasi faqat issiq jismdan sovuq jismga o'z-o'zicha o'tadi. Elektr energiyasi yuqori potentsialli joydan past potentsialli joyga o'z-o'zicha oqib tushadi. Boshqacha aytganda, energiya intensivlik faktori kichikroq joyga o'z-o'zicha uzatiladi.

Energiyaning qiymatini aniqlaydigan ikkinchi faktor sig'im faktori bo'lib, unga elektr miqdori moddaning hajmi issiqlik kiradi.

Qaytar va qaytmas jarayonlar. Agar sistema bir muvozanat holatidan ikkinchi holatga uzluksiz oraliq muvoizanat holatlari orqali juda sekin o'tsa bunday o'zgarish qaytar jarayon deyiladi. Bunda ikki muvozanat holat orasida holat parametrlari juda kam o'zgaradi va holat parametrlarini juda kam o'zgartirish yo'li bilan sistemaning avvalgi muvozanat holatiga qaytarish mumkin.

Qaytar jarayonlarga qattiq kristall jismning suyuqlanishini suyuliklarning bug'lanishi, kimyoviy birikmalarning dissotsialanishi va boshqalrni misol keltirish mumkin. To'yingan eritmadan kristallarga tushurishni amalda qaytar jarayon deb qarash mumkin, bunda bosim va haroratning salgina o'zgarishi ham hosil bo'lishi yoki kondensatsialanishiga va demak moddaning cho'kishiga sabab bo'ladi. Muvozanatdagi jarayonni qaytar jarayon deyish mumkin. Shuningdek har qanday jarayon muvozanatga keladi. Qaytar jarayonlar o'z-o'zicha sodir bo'lmaydi. Ularni amalga oshirish uchun tashqaridan energiya sarflsh kerak.

Qaytmas jarayonlar odatda o'z-o'zicha va faqat bir yo'nalishda muvozanat holatiga yaqinlashadigan yo'nalishda boradi va bu

muvozanat qaror topgach jarayon to'xtaydi. Masalan, issiqlikning qaynoq jismdan sovuqroq jismga o'tishi o'ta sovutilgan suyuqlikning kristallanishi yoki o'ta qizdirilgan suyuqlikning bug'lanishi gazlar yoki suyuqliklarning o'zaro diffuziyanishi va boshqalar.

Qaytar va qaytmas jarayonlarni xarakterlash uchun termodinamikad ko'p qo'llaniladigan intensivlik faktori va sig'im faktori tushunchalariga to'xtalib o'tamiz. Intensivlik faktori ayni turdagi energiyaning kuchlanishini boshqacha qilib aytganda potensialini bildiradi. Masalan elektr energiyaning intensivlik faktori bosim, harorat esa issiqlikning intensivlik faktoridir. Energiyaning miqdorini bildiradigan sig'im faktoriga elektr miqdori hajmiy energiyada moddaning hajmi, issiqlik uchun issiqlik sig'imi kiradi.

Termodinamikaning ikkinchi qonuniga ko'ra izolyatsiyalangan sistemalarda o'z-o'zicha boradigan jarayonlarning energiyaning yuqori darajadan past darajaga o'tish yo'nalishidagina borish mumkin va jarayon sistemaning barcha qismlarida energiya tenglashgunga qadar davom etadi. Ikkinchi qonunga shunday ta'rif berish mumkin: Har qanday sistema energiyaning intensivlik faktori tenglashadigan muvozanat holatiga kelishiga harakat qiladi. Bu qoidani issiqlikka tadbiq etsak, shunday ifodalaniladi: issiqlik sovuq jismdan issiq jismga o'z-o'zicha o'tishi mumkin emas.

Har qanday energiyaning miqdori intensivlik faktorining sig'im faktoriga ko'paytmasiga teng. Elektr energiyasi potensialining elektr miqdorining ko'paytmasiga hajmiy energiya potensialining elektr miqdoriga ko'paytmasiga issiqlik miqdori esa jism issiqlik sig'imining harorat ko'paytmasiga teng. Sistemaning ayrim qismlarida energiyaning intensivlik faktori turlicha bo'lgandagina bu sistema jarayoni o'z-o'zicha boradi.

Jarayonlar qaysi yo'nalishda o'z-o'zicha borishini ko'rsatish uchun entropiya degan tushuncha kiritilgan.

Issiqlikning hammasi boshqa tur energiyaga to'liq aylanmaydi. Uning shu sharoitda energiyaning boshqa turlariga aylana olmaydigan go'yo "ahamiyatsiz" qismi ham bor. Ana shu qismning o'lchovi entropiya deyiladi.

Entropiya izolyatsiyalangan sistemada jarayonning qaytmaslik o'lchovi energiyaning o'z-o'zicha boshqa formalarga aylana olmaydigan turga o'tish o'lchovidir. Termodinamik holat funksiya bo'lgan entropiya tushunchasini fanga XIX asrning o'rtalarida R.Klaziuz kiritgan.

Ma'lumki sistema ehtimolligi kamroq bo'lgan holatda o'z-o'zicha o'tishga harakat qiladi. L.Bolsman entropiya S sistema holati termodinamik ehtimolligi (W) ning logorifmiga mutanosib bo'linishini ko'rsatadi.

$$S = K \ln W$$

Bunda K Bolsmon doimiysi ($K = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{grad}}$; bunda R universal gaz doimiysi, N_A – Avogadro soni).

Bu tenglama termodinamika ikkinchi qonunining analitik ifodasidir. Agar jarayon o'zgarmas haroratda borsa, u holda

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

Demak, istalgan jarayonda entropiyaning o'zgarishi yutilgan yoki ajaralib chiqqan issiqlik haroratga nisbati bilan o'lchandi. Bundan ko'rinadiki, entropiya holat funksiyasi bo'lib, uning o'zgarishi sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatlarigagina bog'liq. Entropiya $\frac{J}{\text{grad} \cdot \text{kmol}}$ hisobida ifodalaniladi.

Termodinamikaning ikkinchi qonuni jarayonlarning qaytarligi bilan bog'liq.

Agar jarayon to'g'ri va teskari yo'nalishda olib borilganda sistema uni o'rab turgan muhit o'zining avvalgi holatiga qaytsa bunday, jarayon termodinamik qaytar jarayondir. Agar jarayon natijasida sistema yoki uni o'rab turgan muhitda yo'rlmaydigan o'zgarishlar qolsa, u holda **jarayon qaytmas** deyiladi.

Entropiya jarayonlarning qaytarlik o'lchovi bo'lib, qaytar jarayonda uning o'zgarishi nolga teng, ya'ni $S = \text{const}$.

Qaytmas jarayonlar sistema uchun esa

$$dS > \frac{dQ}{T}$$

Ya'ni qaytmas jarayonlarda sistemaning entropiyasi maksimumga qadar ortib boradi. Bu shart ($dS > 0$) faqat izolyatsiyalangan sistemalar uchun umuman to'g'ri keladi. Sistemaning ayrim qismlarida esa unga teskari jarayonlar ham sodir bo'lishi mumkin.

Statistik termodinamikaga ko'ra entropiya sistemadagi molekulalarning tartibsiz o'lchovidir. Molekulalarning issiqlik harakati qancha kuchli tartibsizligi yuqori darajada bo'lsa, sistemaning entropiya qiymati ham shuncha katta bo'ladi.

Shunday qilib termodinamikaning ikkinchi qonuniga quyidagicha ta'rif berish mumkin: ***izolyatsiyalangan sistemaning entropiyasi qaytmas jarayonlarda ortib boradi, qaytar jarayonlarda o'zgarmasdan qoladi. Lekin u hech qachon kamaymaydi.***

Entropiya haqidagi tushunchadan foydalanib termodinamikaning ikkala qonuni birlashtirish mumkin:

Qaytar jarayonlar uchun

$$TdS = dU + \delta$$

yoki

$$dU = TdS - \delta A$$

va umuman barcha jarayonlar uchun

$$dQ \leq TdS$$

va

$$TdS \geq dU + \sigma A$$

Demak,

$$TdS - dU \geq \delta A$$

bu formula jarayon qaytar bo'lgandagina sistema maksimal ish bajarishini ko'rsatadi.

Termodinamik potentsiallar. Qaytar jarayonda berilgan sharoitlarda sistema bajargan ishni hisoblab topishga yordam beradigan sistemaning holatini aniqlovchi o'zgaruvchilar asosida olingan funksiyalar termodinamik potentsiallar deyiladi.

Termodinamik potentsiallar holat funksiyalaridir, ya'ni ualrning o'zgarishi faqat boshlang'ich va oxirgi holtag bog'liq lekin o'tilgan yo'lga bog'liq emas.

Qaysi funksiya termodinamik potentsial rolini o'ynashi sitema qanday sharoitda ekanligiga qarab belgilanadi.

Termodinamik potentsiallar jumlasiga izoxoro-izotermik potentsial F izobara-izotermik potentsial Z , ichki energiya U va entalpiya H kiradi. Amalda izoxoro-izotermik va izobaro-izotermik potentsiallar ko'p qo'llanilgani uchun biz shularning o'zgarishlarini batafsilroq ko'rib chiqamiz.

O'zgarmas harorat va hajmda boradigan jarayonlar uchun termodinamika ikkala qonunining birlashtirilgan ifodasidan quyidagicha yozish mumkin:

$$A \leq T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1)$$

yoki

$$A \leq T(U_2 - TS_1) - (U_2 - TS_1)$$

Bu yerda ham tenglik ishorasi qaytar jarayonga talluqli va maksimal ish A ni ko'rsatadi.

Funksiya $U-TS$ ichki izoxoro-izotermik potensial deyiladi va F harfi bilan belgilandi:

$$F = U - TS$$

F ichki energiya bilan bog'langan energiya (TS) ning ayrimasiga tengligi sababli **erkin energiya** ham deyiladi.

Yuqoridagi formulaga ko'ra izotermik jarayonda bajarilgan maksimal ish

$$A = -\Delta F$$

O'zgarmas harorat va bosimdagi sistemalar uchun termodinamik potensial Z bilan ifodalaniladi va **izobaro-izotermik potensial** deyiladi:

$$Z = U - TS + rV$$

Bu potensialning o'zgarishi ham sistemaning boshlang'ich va oxirgi holatlarigagina bog'liq, ya'ni

$$\Delta Z = Z_2 - Z_1$$

Izobaro-izotermik jarayonlarda bajarilgan maksimal ish shu potensialning o'zgarishiga teng:

$$A^I = -\Delta Z$$

Ikkala potensialning ifodasida entropiya minus ishorali bo'lgani uchun qaytmas jarayonlarda potenciallarning qiymati ortmaydi. Balki kamaydi va minimumga intiladi. Boshqacha aytganda izobaro-izotermik jarayonlar izobar potensial Z ning kamayish yo'nalishidagina o'z-o'zicha borishi mumkin.

Jarayonning o'z-o'zicha borish chegarsi ya'ni muvozanat sharti potensialning minimal qiymatiga yetishidan iborat bo'ladi.

Izoxoro-izotermik jarayonlar uchun tegishli shart-sharoitlar izoxor potensial F ning o'zgarishi orqali ifodalaniladi.

ERKIN VA BOG'LANGAN ENERGIYA

Termodinamika qonunlaridan bizga ma'lumki, sistema umumiy energiyasi (ichki energiyasi). Uning bir qismi F ish bajarishga sarflanishi mumkin, qolgan qismi G ishga aylanmaydi, umumiy energiya uchun

$$U = F + G$$

Har qanday sistema umumiy energiyasining o'zgarmas haroratda foydali ishga aylana oadigan qismi (F) erkin energiya deyiladi.

O'z-o'zicha boradigan jarayonlarda energiya yuqori erkin energiya deyiladi. O'z-o'zicha boradigan jarayonlarda energiya yuqori potentsialli holatga o'tganligi sababli bunday jarayonlarda erkin energiyaning o'zgarishi F manfiy qiymatga ega bo'ladi:

$$\Delta F < 0$$

Bundan quyidagicha xulosa chiqarish mumkin: sistemaning erkin energiyasi berilgan sharoitda minimal qiymatga ega bo'lgandagina sistema barqaror muvozzat holatida turishi mumkin. Demak, erkin energiya kamayadi.

Bunda ajralib chiqadigan erkin energiya hujayra devorlarini kengaytirish va suyuqlikni ma'lum balandlikka ko'tarish ishini bajaradi, bu hodisa o'simliklar hayotida muhim rol o'ynaydi.

O'z-o'zicha bormaydigan jarayonlarni amalga oshirish uchun tashqaridan energiya sarflash kerak. Ana shu energiya sistema ichki energiyaning ortishiga sarflandi, bunda

$$\delta F > 0$$

Demak, erkin energiyaning ortishi bilan boradigan jarayonlar o'z-o'zicha sodir bo'lmaydi.

Ichki energiyaning hech qanday sharoitda foydali ishga aylantirib bo'lmaydigan va faqat issiqlikka aylanib, tarqalib ketishi mumkin bo'lgan qismi (G) bog'langan energiya deyiladi. Bog'langan energiya entropiya o'zgarishining absolyut haroratga ko'paytmasiga (TdS) sifatida topiladi.

Har qanday sistemada erkin energiya potensial energiya sifatida bo'ladi. Sistemaning erkin energiyasi qancha ko'p bo'lsa, u shuncha ko'p ish bajaradi.

Masalan, siyraklashtirilgan gazda shu haroratdagi siqilgan gaznikiga qaraganda erkin energiya kam, bog'langan energiya ko'p bo'ladi. Demak, siyraklashtirilgan gaz siqilgan gazga nisbatan kam ish bajaradi.

ISSIQLIK SIG'IMINING KVANT NAZARIYASI

Issiqlik sig'imining klassik nazariyasini gazlar uchun past va yuqori haroratlarda qo'llab bo'lmaydi. Klassik nazariyada molekulalarning xususiy tebranishlari hisobga olinmagan. Kvant nazariyasida molekulalarni tebranish chastotasiga ega bo'lgan **garmonik ossillyatorlar** deb qaraladi. Klassik nazariyaga asosan ossillyator energiyasi uzluksiz qiymatga olishi mumkin.

M.Plank va A.Eynshteyn asos solgan kvant nazariyasi yordamida issiqlik si'gimini tog'ri tushuntirish mumkin.

Issiqlik si'gimining kvant nazariyasiga asosan ossillyator energiyasi qator uzlukli qiymatlar olishi mumkin bo'lib, u ossillyatorning tebranish chastotasiga to'g'ri mutanosib:

$$\bar{\varepsilon} = h\nu$$

bu yerda $h=6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ – Plank doimiysi.

Molekulalarning (ossillyator) tebranish chastotasi turlicha bo'lganligi uchun uning energiyasi ham har xil bo'ladi. Plank g'oyasiga asosalanib Eynshteyn ossillyatorning o'rtacha energiyasini quyidagicha ifodalaydi:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

Bundan ko'rinadiki, molekulaning (ossillyator) tebranma harakatda erkinlik darajasiga to'g'ri kelgan energiya haroratga va chastotaga bog'liq ekan.

Tebranish chastotasi oshishi bilan ossillyator energiyasi kamayib boradi. Past haroratlarda

$$\frac{h\nu}{kT} \gg 1$$

bo'lib, ossillyator energiyasi nolga intiladi ($\bar{\varepsilon} = 0$). Juda yuqori haroratlarda

$$h\nu \ll kT$$

bo'lsa, $e^{\frac{h\nu}{kT}}$ ni qatorga yozsak,

$$e^{\frac{h\nu}{kT}} = 1 + \frac{h\nu}{kT} + \frac{1}{2!} \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 + \dots$$

Yuqoridagi

$$\frac{h\nu}{kT} \ll 1$$

bo'lganligi sababli bu hadning yuqori darjalarini hisobga olmasak, $\bar{\varepsilon}$ uchun quyidagini hosil qilamiz:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{kT} - 1} \cong kT$$

Yuqori harorat va katta chastotalarda kvant effektning roli sezilarli bo'lmaydi. Plank formulasi yana klassik fizikadagi energiyaning erkinlik darajasi ko'ra teng taqsimlanishiga olib keladi.

Yuqorida aytilgan mulohazalarni hisobga olib ikki atomli gaz molekulasi energiyasi quyidagi formula bilan aniqlaniladi:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{5}{2}kT + \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

Bu formulada birinchi had ($\frac{5}{2}kT$) klassik nazariyada hisobga olingan molekulaning ilgarilanma va aylanma harakatining erkinlik darajalariga to'g'ri kelgan energiya, ikkinchi had esa molekulaning tebranma harakatining erkinlik darajalariga to'g'ri kelgan energiya.

Bir mol gaz uchun yuqoridagini yozsak,

$$U = N_A \bar{\varepsilon} = \frac{5}{2}RT + N_A \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

bo'ladi.

O'zgarmas hajmda ikki atomli ideal gazning molyar issiqlik sig'imi formulasi yuqoridagidan harorat (T) bo'yicha hosila olsak, quyidagi ko'rinishni oladi:

$$C_{\mu V} = \frac{dU}{dT} = \frac{5}{2}R + R \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

bo'ladi. Agar

$$\frac{h\nu}{kT} \ll 1$$

bo'lsa,

$$C_{\mu V} = \frac{7}{2}R \approx 29 \frac{J}{mol \cdot K}$$

bo'ladi. Agar

$$\frac{h\nu}{kT} \gg 1$$

bo'lsa,

$$C_{\mu V} = \frac{5}{2}R \approx 20,75 \frac{J}{mol \cdot K}$$

bo'ladi.

9-rasmida ko'rsatilgan tajriba natijalari, kvant nazariya xulosalariga mos kelar ekan.

QATTIQ JISMLARNING ISSIQLIK SIG'IMI

Issiqlik sig'imining haroratga bog'liqligini ideal gazlar va kristall moddalar uchun, molekulyar-kinetik va kvant mexanika nazariyalari yordamida ba'zi bir taxminlarga yo'l qo'ygan holda Plank, Eynshteyn, Debay tomonidan nazariy hisoblash usuli ishlab chiqilgan.

Kristall qattiq jismlarning eng sodda modeli sifatida tugunlaridagi moddiy nuqta deb qaraladigan atomlar joylashgan muntazam kristall panjarani qarash mumkin.

Atomlar muvozanat vaziyatlari atrofida issiqlik tebranishlari bajaradi. Agar tebranishlar kichik bo'lsa, u holda ular garmonik tebranadilar.

Har bir atomning energiyasi kinetik va potensial energiyalar yig'indisidan iborat bo'ladi. Har bir erkinlik darajasiga o'rtacha $\frac{1}{2}kT$ kinetik energiya to'g'ri keladi.

Ma'lumki, garmonik tebranishlarda bir erkinlik darajasiga xuddi shuncha potensial energiya, ya'ni $\frac{1}{2}kT$ to'g'ri keladi. Shunday qilib, bitta tebranma erkinlik darajasiga to'g'ri keladigan to'liq energiyaning o'rtacha qiymati quyidagiga teng bo'ladi:

$$E_{to'la} = E_{kin} + E_{pot} = kT$$

Endi kristall panjaraning issiqlik sig'imini hisoblash mumkin. Sodda bo'lsin uchun hamma atomlar bir xil deb hisoblaymiz. Har bir atom uchta tebranma erkinlik darajasiga ega va shuning uchun unga $3kT$ o'rtacha kinetik energiya to'g'ri keladi. Bu kattalikni Avogadro soni N ga ko'paytirib, qattiq jism bir molining ichki energiyasini hisoblaymiz:

$$U = 3NkT = 3RT$$

Bundan qattiq jismning molyar issiqlik sig'imi uchun

$$C_v = \frac{dU}{dt} = 3R = 24,9 \frac{J}{K \cdot mol} = 6 \frac{kall}{K \cdot mol}$$

qiymatni hosil qilamiz.

1819-yilda **Dyulong va Pti** quyidagi empirik qoidani aniqladilar. Bu qoidaga muvofiq, qattiq holatda kimyoviy elementning solishtirma issiqlik sig'imining atom massasiga ko'paytmasi hamma elementlar uchun taxminan bir xil va $6 \frac{kall}{K \cdot mol}$ ni tashkil qiladi.

Bundan ko'ramizki, Dyulong va Pti qoidasi issiqlik sig'imlarining klassik nazariyasida juda soda tushuntiriladi. Xulosa shuni ko'rsatadiki, Dyulong va Pti qoidasida gap doimiy hajmdagi molyar issiqlik sig'imi ustida ketadi.

Quyidagi jadvalda ba'zi kimyoviy elementlarning qattiq holatda 15 dan 100 °C gacha harorat intervalidagi molyar issiqlik sig'imlar keltirilgan.

Element	$C_v, \frac{\text{kall}}{K \cdot \text{mol}}$	Element	$C_v, \frac{\text{kall}}{K \cdot \text{mol}}$
Uglerod	1,44	Platina	6,11
Bor	2,44	Oltin	5,99
Alyuminiy	5,51	Qo'rg'oshin	5,94
Kalsiy	5,60	Uran	6,47
Kumush	6,11		

Aytaylik, endi qattiq jism sifatida kimyoviy birikma masalan, $NaCl$ tuzi olingan bo'lsin. Uning kristall panjarasi turli tipdagi atomlardan tuzilgan.

Ma'lumki, kimyoviy birikmaning molekulyar massasi shu molekula tarkibidagi barcha atomlarning atom massalari yig'indisidan iborat bo'ladi.

Energiyaning erkinlik darajalari bo'ylab teng taqsimlanishi haqidagi teoremaning qo'llanilishi uchun atomlarning bir xil yoki har xil ekanligining ahamiyati yo'q. Har bir atom uchta tebranma erkinlik darajasiga ega va unga o'rtacha $3kT$ energiya to'g'ri keladi. Agar molekulada n atom bo'lsa, molekulaning o'rtacha energiyasi $3nkT$ bo'ladi. Molyar issiqlik sig'imi $3nkN=3nR$, ya'ni molekulari bir atomli bo'lgan moddanikidan n marta katta bo'ladi.

Boshqacha aytganda, qattiq birikmaning molyar issiqlik sig'imi u tarkib topgan elementlarning molyar issiqlik sig'imlarining yig'indisiga teng bo'ladi. Bu qoida ham empirik topilgan bo'lib, Joul va Koop qonuni deb ataladi.

Bu qonunni Joul 1844-yilda aytgan, biroq u 1864-yildagina Koop tomonidan aniq ifodalangan va Koopning o'zi olgan nihoyatda ko'p dalillar bilan isbot qilingan.

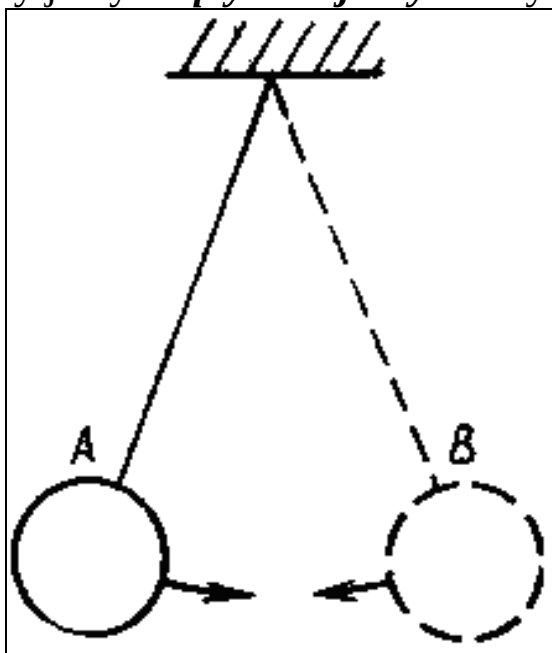
Shu narsani qayd qilamizki, Joul va Koop qonunining yuqorida keltirilgan: "Qattiq birikmaning molyar issiqlik sig'mi u tarkib topgan elementlarning molyar issiqlik sig'imlarining yig'indisiga teng", – degan ifodasi Dyulong va Pti qoidasidan ko'ra umumiyroqdir.

Dyulong va Pti qoidasi buzilishi mumkin, qachonki birikmaga kiruvchi kimyoviy elementlarning molyar issiqlik sig'imlari bir-biridan farq qilganda, biroq bunga qaramay, Joul va Koop qonuni o'rinli bo'lib qolaverishi ham mumkin. Koop aynan, xuddi shuni aniqlagan edi.

QAYTAR VA QAYTMAS JARAYONLAR. AYLANMA JARAYONLAR (SIKLLAR)

Agar termodinamik sistema biror jarayon natijasida bir holatdan ikkinchi holatga o'tsa, undan keyin sistema teskari jarayonda ikkinchi holatdan o'sha oraliq holatlari orqali o'zining boshlang'ich birinchi holatiga qaytsa va sistemani o'rab olgan muhitda hech qanday o'zgarish bo'lmasa, bunday jarayonlar **qaytar jarayonlar** deyiladi.

Agar atrofdagi jismlarda yoki sistemada o'zgarish bo'lsa, bunday jarayon **qaytmas jarayon** deyiladi.



10-rasm

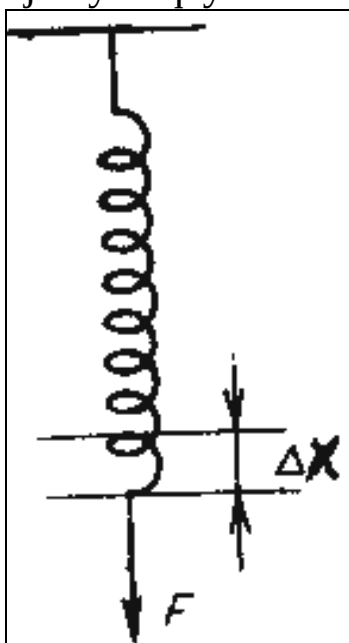
Tabiatda bo'layotgan deyarli hamma jarayonlar qaytmas, lekin qaytmaslik darajasi har xil bo'lishi mumkin. Qaytar jarayonga yaqin bo'lgan jarayonlarni ko'rib chiqaylik:

1. A holatdan B holatga va aksincha B holatdan A holatga qarab tebranayotgan og'ir mayatnikning (10-rasm) tebranma harakati qaytar jarayonga misol bo'la oladi. Chunki muhitning qarshiligi va ishqalanish kuchlari juda kichik bo'lsa, mayatnikning tebranishida amplitudasi uzoq vaqt kamaymaydi, bu holatda sistemaning kinetik energiyasi potensial energiyaga aylanadi va aksincha.

2. Biror uchi mahkamlangan prujinani (11-rasm) F kuch ta'sirida ma'lum Δx uzunlikka sekin cho'zsak, undan keyin kuchning ta'sirini to'xtatsak, prujina boshlang'ich holatiga qaytadi. Bu misolda biz prujinaning potensial energiyasini ortganini va teskari holatda

kamayganini ko'ramiz. Bu jarayonni ham qaytar jarayon deb qarashimiz mumkin.

3. Ma'lum bir balandlikdan ishqalanishsiz (bo'shliqda) jismning biror bir tekislikka tushishi, agar urilish absolyut elastik bo'lsa, unda jism va tekislik o'zining boshlang'ich ko'rinishiga keladi, atrof-muhitda hech qanday o'zgarish bo'lmaydi. Mana shunday mexanik jarayon qaytar jarayonga yaqin bo'ladi. Ishqalanish bilan amalga oshadigan jarayon qaytmas jarayon bo'ladi. Chunki ishqalanish kuchlari mavjud bo'lgan joyda ishni bir qismi issiqlikka aylanadi. Ishqalanayotgan sirtlar qiziydi va issiqlik miqdori atrof-muhitga sochiladi, demak, atrofdagi jismlarda o'zgarish sodir bo'ladi. Shuning uchun jarayon qaytmas deyiladi.

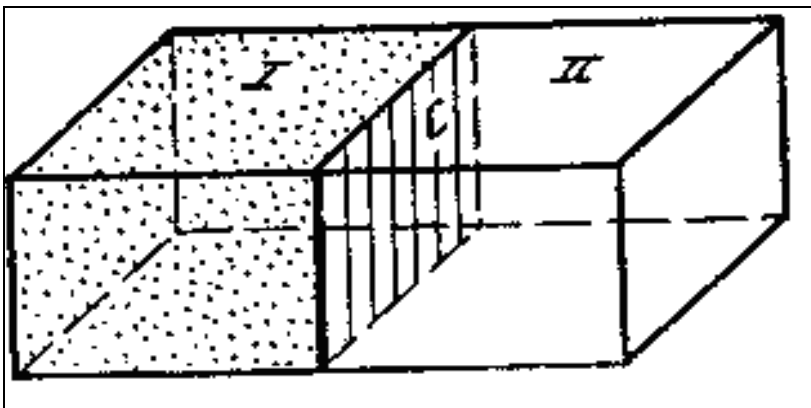


11-rasm

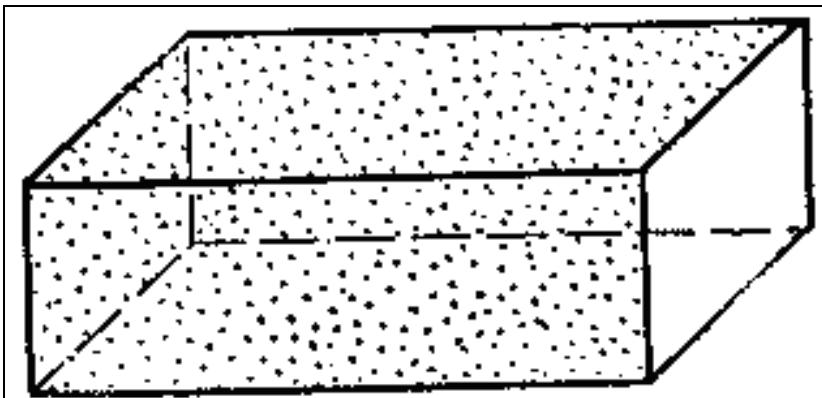
Har qanday gazni bo'shliqqa kengayish jarayoni ham qaytmas bo'ladi.

Masalan, 12-rasmdagi *a* idishni bir qismida (1) gaz mavjud. II qismida bo'shliq. Agar *a* idishning (*C*) to'sig'i olinsa, gaz idishning hajmi bo'yicha teng taqsimlanadi (*b*), lekin gaz o'z-o'zidan idishning I qismida yig'ilmaydi, gaz molekulalarini I qismda yig'ish uchun, ya'ni boshlang'ich holatiga qaytarish uchun ish bajarish kerak, bu esa o'z navbatida atrofdagi jismlarda o'zgarishni vujudga keltiradi.

Issiq jismdan sovuq jismga issiqlik miqdorining uzatilish jarayoni ham qaytmas jarayonlarga misol bo'la oladi.



12a-rasm



12b-rasm

Masalan, T_1 haroratdagi termodinamik sistemani, T_2 haroratdagi termodinamik sistema ($T_1 > T_2$) bilan kontakt holatga keltirilsa, unda birinchi sistemadan ikkinchi sistemaga ma'lum ΔQ issiqlik miqdori o'z-o'zidan o'tadi.

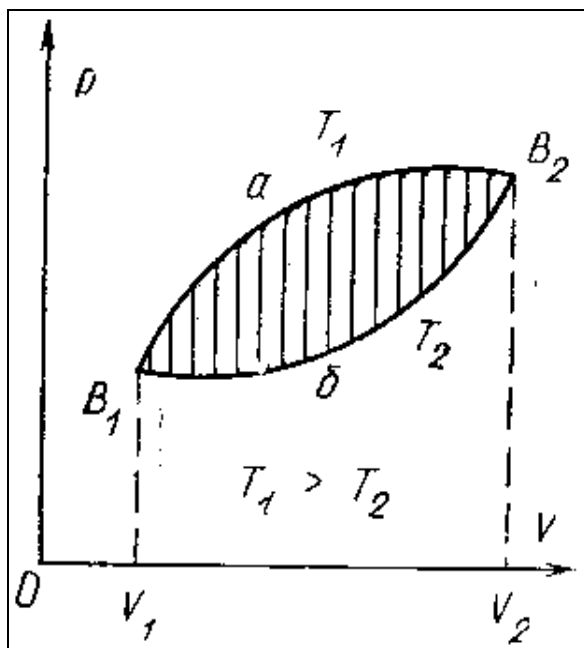
Lekin sovuq sistemadan issiqroq bo'lgan sistemaga issiqlik miqdori o'z-o'zidan o'tmaydi, buni bajarish uchun ish bajarish kerak, bu esa atrofdagi jismlarda o'zgarishni vujudga keltiradi.

Gazlarda diffuziya, issiqlik o'tkazuvchanlik jarayonlari ham qaytmas jarayonlardir. Shunday qilib, real holatda tabiatdagi issiqlik jarayonlar qaytmas jarayonlardir.

Endi aylanma (siklik) jarayonlarni ko'rib chiqaylik. Agar termodinamik sistema B_1 holatdan B_2 holatga a yo'nalishda o'tkailsa (13-rasm), so'ngra sistema B_2 holatdan b yo'nalishda oraliq holatlar yo'li bilan boshlang'ich B_1 holatga keltirilsa, bunda aylanma jarayon yoki sikl bajarildi deyiladi.

13-rasmda muvozanatli aylanma jarayon (sikl) ko'rsatilgan. Termodinamik sistemani (gazni) kengayish jarayoni $B_1 a B_2$ chiziq bilan, siqilish jaryoni $B_2 b B_1$ chiziq bilan, siklik kengayish jarayoni siqlishga nisbatan yuqori harorat va bosimda bajarilganligi rasmdan ko'rinadi.

Sistema gaz to'g'ri B_1aB_2 jarayonda tashqi jismlardan dQ_1 issiqlik miqdori olganligi uchun uning ichki energiyasi dU kattalikka o'zgaradi va sistema kengayishida tashqi kuchlarga nisbatan dA_1 ish bajaradi.



13-rasm

Termodinamikaning birinchi qonunini kengayish jarayoni uchun yozamiz:

$$dQ_1 = dU + dA_1$$

Siklning teskari B_2bB_1 qismida tashqi kuchlar sistema (gaz) ustida dA_2 ish bajaradi (siqilish jarayoni), bu jarayonda sistemadan dQ_2 issiqlik miqdori olinadi ($dQ_2 < dQ_1$ va $dA_2 < dA_1$). Gazning siqilishi jarayonida uning ichki energiyasi ($-dU$) kattalikka o'zgaradi.

Siqilish jarayoni uchun termodinamikaning birinchi qonunini yozsak,

$$dQ_2 = -dU + dA_2$$

bo'ladi, yuqoridagi tenglamalarni qo'shamiz, unda quyidagi hosil bo'ladi:

$$dQ_1 - dQ_2 = dQ = dA_1 - dA_2 = dA$$

Demak, siklning oxirida sistema boshlang'ich holatiga keladi, bunda sistema (gaz) tashqi manbalardan issiqlik miqdorini olishi hisobiga ish bajaradi.

Sistema aylanma jarayonda B_1 holatdan chiqib, yana B_1 holatga qaytadi, shuning uchun uning ichki energiyasi o'zgarmaydi.

Aylanma jarayonda sistema (gaz) bajargan foydali ish dA sistema kengayishida tashqi jismlardan olgan dQ_1 issiqlik va siqilishida

tashqi jismlarga bergan issiqlik miqdorlarini dQ_2 ayirmasiga teng ekan. 8-rasmda ko'rsatilgan $B_1aB_2bB_1$ yuza son jihatdan aylanma jarayonda bajarilgan $dA=dA_1-dA_2$ ishga teng.

Aylanma jarayonda sistema foydali ish bajarishi uchun albatta, ikkita har xil jarayon ishtirok etishi kerak. Masalan, izotermik va adiabatik yoki izoxorik va izotermik jarayonlar.

Agar bitta izotermik jarayon, kengayishda va siqilishda bo'lsa, unda foydali ish bajarilmaydi, chunki izotermik kengayishda bajarilgan ish o'zaro teng va qarama-qarshi ishorali bo'ladi.

Siklda ikkita har xil jarayon bo'lsa, sistema kengayishda ma'lum bir holatlardan o'tadi, siqilishda esa boshqa bir holat oraliqlaridan o'tadi, shuning uchun bajarilgan foydali ish va u sistemaning kengayishida bajarilgan ish dA_1 dan siqilishda bajarilgan ish dA_2 ning ayirmasiga teng bo'ladi.

ADIABATIK JARAYON. PUASSON TENGLAMASI

Agar termodinamik sistema atrof-muhitdan issiqlik miqdorini qabul qilmasa va o'zidan issiqlik chiqarmasa, u holda bu sistemada issiqlik miqdorining o'zgarishi nolga teng, ya'ni $dQ=0$. Sistema, atrof-muhit bilan issiqlik almashinuvida bo'lmasa, bunday sistemadagi jarayonga **adiabatik jarayon** deyiladi.

Real holatda adiabatik jarayonni qanday amalga oshirish mumkin yok unga qanday yaqinlashishimiz mumkin?

1. Agar termodinamik sistema, issiqlik o'ztkazuvchanligi nolga teng bo'lgan devor (qobiq) bilan o'ralgan, masalan, dyuar idishi bo'lsin. Mana shunday sistemalarda bo'layotgan jarayonlarni adiabatik jarayonga yaqin deb qarashimiz mumkin.

2. Sistemada bo'layotgan jarayonlar juda tez, ya'ni qisqa vaqt ichida sodir bo'lganligi uchun bunday jarayonlarni ham adiabatik jarayon deyishimiz mumkin. Chunki sistemada bo'layotgan jarayon juda qisqa vaqt davomida sodir bo'layotganligi uchun sistema atrof-muhit bilan issiqlik almashishga ulgurmaydi.

Adiabatik jarayon uchun termodinamikaning birinchi qonuni yozamiz:

$$dQ = dU + dA = 0$$

yoki

$$C_{\mu V}dT + PdV_{\mu} = 0$$

Adiabatik jarayonda gaz ichki energiyasining hisobiga ish bajaradi. Bir mol ideal gaz uchun Klapayron-Mendeleyev tenglamasidan bosimni

$$P = \frac{RT}{V_{\mu}}$$

aniqlab, uni yuqoridagi formulaga qo'y sak, quyidagi tenglama hosil bo'ladi:

$$C_{\mu V} dT + \frac{RT}{V_{\mu}} dV_{\mu} = 0$$

Mayer tenglamasidan

$$R = C_{\mu P} - C_{\mu V}$$

ni topib, uni yuqoridagi tenglamaga qo'yib, ma'lum elementar matematik amallarni bajargandan keyin tenglama quyidagi shaklga keladi:

$$\frac{dT}{T} + \frac{C_{\mu P} - C_{\mu V}}{C_{\mu V}} \cdot \frac{dV_{\mu}}{V_{\mu}} = 0$$

$$\frac{C_{\mu P}}{C_{\mu V}} = \gamma$$

deb belgilab, yuqoridagini integrallaymiz, unda quyidagi natija hosil bo'ladi:

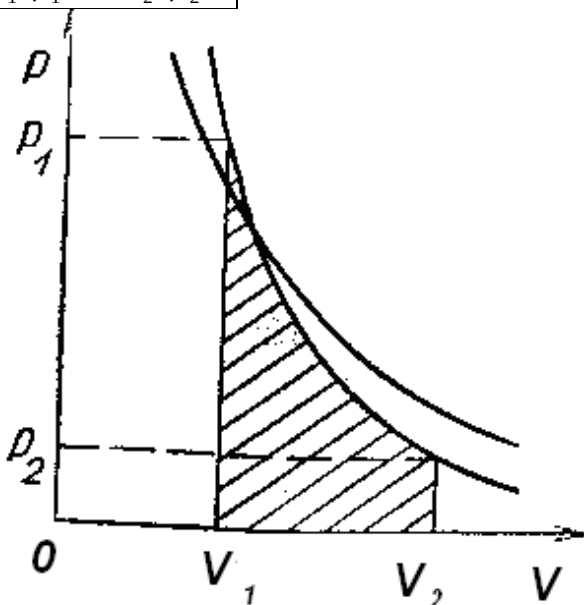
$$\ln T + (\gamma - 1) \ln V_{\mu} = \text{const}$$

bundan

$$TV_{\mu}^{\gamma-1} = \text{const}$$

yoki

$$T_1 V_{\mu_1}^{\gamma-1} = T_2 V_{\mu_2}^{\gamma-1}$$



14-rasm

Yuqoridagi tenglamalar adiabatik jarayon uchun **Puasson tenglamasi** deyiladi. Klapayron-Mendeleyev tenglamasidan

$$T = \frac{PV_{\mu}}{R}$$

ni topib, uni yuqoridagi formulaga qo'ysak, Puasson tenglamasini boshqacha ko'rinishi kelib chiqadi:

$$PV_{\mu}^{\gamma} = \text{const}$$

Agar holat tenglamasidan

$$V_{\mu} = \frac{RT}{P}$$

ni topib uni yuqoridagi formulaga qo'ysak, Puasson tenglamasi quyidagi ko'rinishda bo'ladi:

$$T^{\gamma} P^{1-\gamma} = \text{const}$$

Yuqoridagi tenglamani grafigi 14-rasmda ko'rsatilgan.

$$\gamma = \frac{C_{\mu P}}{C_{\mu V}}$$

Birdan katta bo'lganligi uchun Puasson tenglamasining (adiabata) chizig'i izoterma chizig'iga nisbatan tikroq bo'ladi. Adiabatik jarayonda bajarilgan ishni (2) tenglikdan aniqlaymiz:

$$dA = PdV = -C_{\mu V}dT$$

Gaz hajmi adiabatik o'zgarganda uning harorati T_1 dan T_2 gacha o'zgarsin. Bu harorat oralig'ida yuqoridagini integrallab bir mol gaz massasini adiabatik jarayonda bajarilgan ishni hisoblaylik:

$$A = -\int_{T_1}^{T_2} C_{\mu V}dT = C_{\mu V}(T_1 - T_2)$$

Bu tenglikni ixtiyoriy gaz massasi uchun yozsak,

$$A = \frac{m}{\mu} C_V (T_1 - T_2)$$

bo'ladi. R.Mayer tenglamasidan

$$R = C_{\mu P} - C_{\mu V}$$

foydalanib va $C_{\mu P} = \gamma C_{\mu V}$ ni hisobga olsak, quyidagini hosil qilamiz:

$$R = C_{\mu P} - C_{\mu V} = \gamma C_{\mu V} - C_{\mu V} = C_{\mu V}(\gamma - 1)$$

bundan,

$$C_{\mu V} = \frac{R}{\gamma - 1}$$

Yuqoridagi formulaga qo'ysak, ideal gaz uchun adiabatik jarayonda bajarilgan ishning ifodasi kelib chiqadi:

$$A = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$A = \frac{mRT_1}{m(\gamma - 1)} \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right)$$

Puasson tenglamasi yuqoridagidan

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1}$$

hisobga olsak, adiabatik jarayonda bajarilgan ishning formulasi yuqoridagilarni quyidagi ko'rinishda yozish mumkin:

$$A = \frac{RT_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_{\mu 1}}{V_{\mu 2}} \right)^{\gamma - 1} \right]$$

$$A = \frac{mRT_1}{\mu(\gamma - 1)} \left[1 - \left(\frac{V_{\mu 1}}{V_{\mu 2}} \right)^{\gamma - 1} \right]$$

14-rasmda shtrixlangan yuza son jihatdan hajmning adiabatik o'zgarishida bajarilgan ishga teng bo'ladi.

POLITROPIK JARAYON

Politropik jarayonlar deb, shunday jarayonlarga aytiladiki, unda jismning issiqlik sig'imi o'zgarish saqlanadi, ya'ni:

$$C = \text{const}$$

va politropik jarayonlarda gaz holat tenglamasidan tashqari, boshqa qo'shimcha shartlarga ham bo'ysunishi kerak. Ideal gazning politropa tenglamasini topish uchun

$$dQ = d \left(\frac{m}{M} C_v T \right) + PdV$$

tenglamadagi dQ o'rniga

$$\left(\frac{m}{M} \right) C dT$$

ifodani qo'yamiz, u holda

$$\frac{m}{M} C dT = \frac{m}{M} C_v dT + PdV$$

bo'ladi. Bu tenglikni quyidagicha almashtiramiz, ya'ni har ikki tomonini R ga ko'paytirib olamiz:

$$\frac{m}{M} (C - C_v) R dT = R P dV$$

Tenglama,

$$\frac{m}{M} R dT = P dV + V dP$$

dan quyidagi kelib chiqadi:

$$\frac{m}{M} R dT = P dV + V dP$$

Yuqoridagi tenglamaga xuddi shunday almashtirish kiritib, quyidagi tenglamani hosil qilamiz:

$$(C - C_V)(P dV + V dP) = R P dV$$

bundan,

$$(C - C_V - R)P dV + (C - C_V)V dP = 0$$

Yuqoridagi tenglamani $P \cdot V$ ga bo'lib, $C_P = C_V + R$ ekanligini e'tiborga olsak, natija quyidagicha bo'ladi:

$$(C - C_P) \frac{dV}{V} + (C - C_V) \frac{dP}{P} = 0$$

Agar

$$n = \frac{C - C_P}{C - C_V}$$

kattalikni kiritsak, yuqoridagi tenglamaning ko'rinishi

$$n \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0$$

bo'ladi. Yuqoridagi tenglamaning

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0$$

tenglamadan farqi shundaki,

$$\frac{dV}{V} = \text{const}$$

bo'lganda, faqatgina doimiy kattalik γ o'rniga n doimiy kattalik kelyapti. Shuning uchun tenglamaning yechimi

$$P V^n = \text{const}$$

ko'rinishda bo'ladi. Yuqoridagi tenglamaga ideal gaz politropiya tenglamasi deyiladi. Yuqoridagi tenglama yordamida topiladigan n doimiy kattalik **politropa ko'rsatkichi** deyiladi. Politropa tenglamasi gaz parametrlari T va V o'zgarganda,

$$T V^{n-1} = \text{const}$$

bo'ladi.

Yuqoridagi tenglamani C ga nisbatan yechganda, n politropa ko'rsatkichi orqali politropik jarayonning C issiqlik sig'imini ifodalovchi formulani chiqaramiz:

$$C = \frac{n C_V - C_P}{n - 1}$$

Ideal gazning adiabat tenglamasini qaraganimizda ham jarayonlar politropik edi. Izobarik va izoxorik jarayonlarda ham C_p va C_v kattaliklar doimiydir. Yuqoridagi formuladan ko'rinadiki, izobarik jarayonlarda $n=0$, izoxorik jarayon uchun $n=\infty$.

Haqiqatan ham, $n=0$ da yuqoridagi tenglama $P=const$ izobarik jarayon tenglamasiga o'tadi. Yuqoridagi tenglamadan $n=\infty$ holatni olish uchun tenglama chap qismidan ildizda daraja izvlechit qilishi kerak. Natijada tenglama

$$P^n V = const$$

ko'rinishni oladi va $n=\infty$ izoxorik jarayon $V=const$ tenglamasiga o'tadi. $n=\gamma$ bo'lganda yuqoridagi tenglama adiabatik jarayon $Q=0$ tenglamasiga o'tadi, ya'ni

$$PV^\gamma = const$$

$n=1$ bo'lganda yuqoridagi tenglama izotermik jarayon $T=Const$ tenglamasiga o'tadi, ya'ni

$$PV = const$$

Izotermik jarayonda issiqlik sig'imi tenglamasi $C_{T \rightarrow \infty}$ qiymatni beradi. Bundan shunday xulosaga kelamizki, jismga dQ issiqlik miqdori berilganda ham harorat o'zgarmaydi, $dT=0$. Adiabatik jarayonda issiqlik sig'imi tenglamasi $C_Q=0$ qiymatni beradi. Bundan xulosa shuki, $dQ=0$ da dT noldan farqli bo'ladi.

Quyidagi jadvalda turli jarayonlar uchun n va C ning qiymatlari keltirilgan:

<i>T/r</i>	<i>Jarayon</i>	<i>N</i>	<i>C</i>
1	Izobarik	0	C_p
2	Izotermik	1	∞
3	Adiabatik	Γ	0
4	Izoxorik	∞	C_v

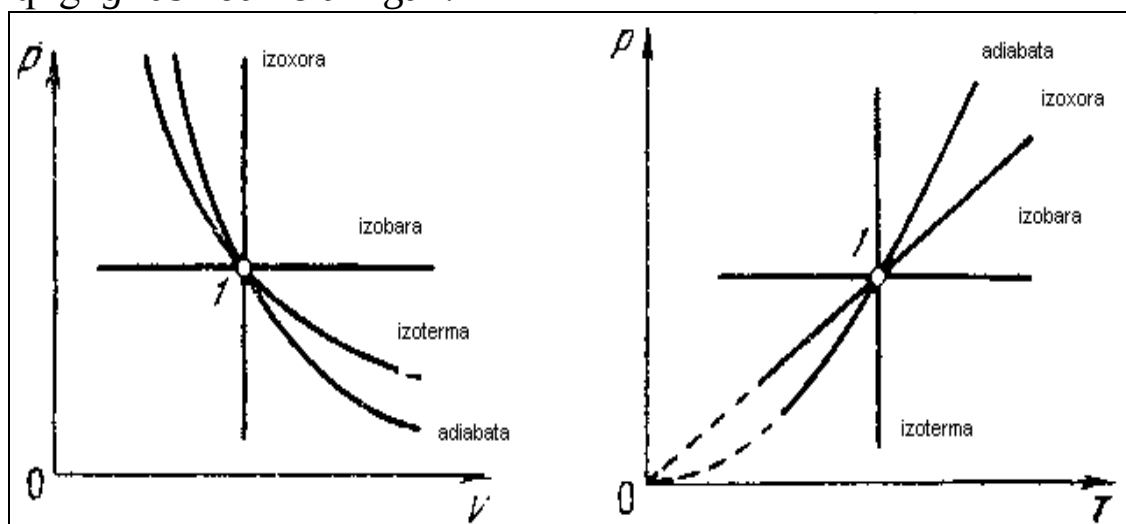
Oddiy termodinamik jarayonlarda ish va issiqlik miqdori

<i>Jarayon nomi</i>	<i>Jarayon tenglamasi</i>	<i>Holat parametrlari orasidagi bog'lanish</i>	<i>Jarayondagi ish</i>	<i>Jarayonga berilgan issiqlik miqdori</i>
Izoxorik	$V=const$	$\frac{P}{T} = const$	$A=0$	$Q=C_v(T_2-T_1)$

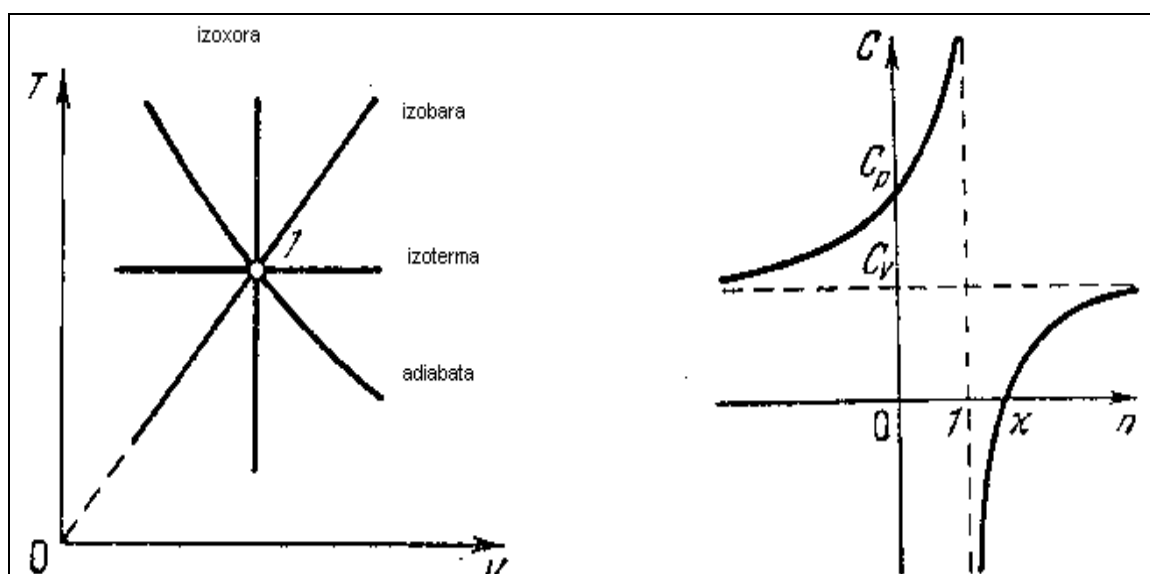
Izobarik	$P=const$	$\frac{V}{T}=const$	$A=P(V_2-V_1)$	$Q=C_P(T_2-T_1)$
Izotermik	$T=const$	$PV=const$	$A=P(V_2-V_1)$	$Q=A$
Adiabatik	$Q=0$	$PV^\gamma=const$	$A=-\Delta U$	$Q=0$
Politropik	$C=const$	$PV^n=const$	$A=P(V_2-V_1)$	$Q=C(T_2-T_1)$

ODDIY TERMODINAMIK JARAYONLARNING UMUMLASHGAN GRAFIKLARI

a , b , v rasmlarda ideal gazning izoxora, izobara, izoterma va adiabatolari V - P , T - P va V - T diagrammalarda keltirilgan. Gazning boshlang'ich holati (1) barcha jarayonlar uchun bir xil. Politropik jarayonda politropa ko'rsatkichi n ning ideal gaz issiqlik sig'imi C ga bog'liqligi g rasmda keltirilgan.



15a, b-rasm



16v, g-rasm

GAZLARDA TOVUSHNING TEZLIGI

Elastik muhit zarralari tebranishlarining vaqt o'tishi bilan muhit bo'ylab to'lqin sifatida tarqalish hodisasiga **tovush** deb aytiladi.

Inson eshitish organi chastotasi 16 Gs dan 2000 Gs gacha bo'lgan to'lqinlarni sezadi. Shuning uchun, chastotalari mazkur oraliqda bo'lgan to'lqinlar **tovush to'lqinlari** deb ataladi.

Chastotasi 16 Gs dan kichik bo'lgan to'lqinlar **infratovushlar** deyiladi, chastotasi 20000 Gs dan yuqori bo'lgan to'lqinlar esa **ultratovushlar** deyiladi.

Chastotalari 10^9 Gs dan 10^{13} Gs gacha bo'lgan to'lqinlar **gipertovushlar** deyiladi.

1. Tovush to'lqinlarining fizik tabiati bir xil bo'lsada, ular chastotasiga qarab o'ziga xos xususiyatlarga ega. Misol, **yuqori chastotalarda to'lqin uzunlik nihoyatda qisqa**, ya'ni ba'zi murakkab molekulalar o'lchamlariga yaqin. Shuning uchun, bu to'lqinlar o'zi tarqalayotgan modda bilan juda kuchli ta'sirlashadi.

Gazlarda tovushning tarqalish tezligi quyidagi formula bilan ifodalaniladi:

$$\nu = \sqrt{\frac{dP}{d\rho}}$$

Bu ifoda odatda **Laplas formulasi** ham deyiladi. Klapeyron-Mendeleyev tenglamasidan P ni almashtirib va zichlik

$$\rho = \frac{m}{V}$$

ekanligini e'tiborga olsak, quyidagini olamiz:

$$\nu = \sqrt{\frac{RT}{\mu}}$$

Bunga **Nyuton formulasi** ham deyiladi. Bu yerda μ – gaz molyar og'irligi. Yuqoridagi formula faqat bir atomli, ayrim hollarda ikki atomli gazlar uchun o'rinli bo'ladi. Ko'p atomli gazlarda tovush dispersiyasi kuzatiladi, ya'ni tovushning tarqalish tezligi tebranish chastotasiga bog'liq bo'ladi.

Masalan, karbonat angidrid gazida chastota 10^5 Gs dan 10^6 Gs gacha o'zgarsa, u holda tovushning tarqalish tezligi 4% ga ortadi. Tovush to'lqinlari dispersiyasiga sabab, issiqlik sig'iminining chastotaga bog'liqligidir, buni quyidagi formuladan ham ko'rish mumkin:

$$C_{MV} = \frac{dU}{dT} = \frac{5}{2}R + R\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \cdot \frac{\frac{h\nu}{kT}}{\left(\frac{h\nu}{kT} - 1\right)^2}$$

Nyuton formulasi yuqoridagi bo'yicha tovushning havoda tarqalish tezligini topsak, havo uchun $\mu=28,8$; $T=273\text{ K}$ bo'lsa, $v=280 \frac{m}{s}$ bo'ladi. Aslida tajriba $v=330 \frac{m}{s}$ ekanini ko'rsatadi.

2. Bunday farq Laplas (1749-1827) tomonidan bartaraf etildi. Laplas tovush to'lqinidagi zichlik tebranishlari va u bilan bog'langan harorat tebranishlari shunchalik tez o'tadi va havoning issiqlik o'tkazuvchanligi shunchalik kichikki, bunday jarayonlar uchun issiqlik almashinish hech qanday rol o'ynamaydi, deb ko'rsatib berdi. Tovush to'lqinidagi quyuqlashish va siyraklashishlar orasida haroratlar farqi tenglashishiga ulgura olmaydi va shuning uchun tovushning tarqalishini adiabatik jarayon deb hisoblash mumkin.

Bunday holda izoterma tenglamasidan emas, balki $\gamma PdV + VdP = 0$ adiabat tenglamasidan foydalanish kerak. Agar bu tenglamaga V hajmning o'rniga $\rho \approx \frac{1}{V}$ zichlikni kiritsak, bu tenglama quyidagi ko'rinishga keladi:

$$\gamma P d\rho - \rho dP = 0$$

Bundan adiabatik jarayon uchun

$$\frac{dP}{d\rho} = \left(\frac{dP}{d\rho}\right)_{ad} = \gamma \frac{P}{\rho} = \left(\frac{dP}{d\rho}\right)_T$$

Shuning uchun yuqoridagi Nyuton formulasi o'rniga **Laplas formulasi** kelib chiqadi:

$$C_L = \sqrt{\gamma \frac{P}{\rho}} = C_N \sqrt{\gamma}$$

bu yerda C_L – tovushning Laplas tezligi.

Bu formula tovushning tezligi uchun Nyuton formulasidan $\sqrt{\rho}$ marta katta bo'lgan kattalikni beradi. Havo uchun γ ni o'lchashlar $\gamma=1,4$ natijani beradi. Shuning uchun Laplas formulasiga muvofiq, $T=273\text{ K}$ da havoda tovushning tezligi

$$v = 280\sqrt{1,4} = 330 \frac{m}{s}$$

bo'lishi kerak, bu esa tajriba ma'lumotlariga mos keladi.

3. γ issiqlik sig'implari nisbatini eksperimental o'lchashning ikkinchi qulay, aniqligi jihatidan Kleman va Dezorm usulidan yuqori bo'lgan usuli Nyuton va Laplas formulalariga asoslangan.

Tovushning tatqiq qilinayotgan gazdagi c tezligi eksperimental o'lchanadi. γ kattalik

$$\gamma = \left(\frac{C}{C_N} \right)^2$$

formuladan hisoblanadi, bu yerda C_N – ***tovushning Nyuton tezligi*** deb ataluvchi, ya'ni yuqoridagi formuladan aniqlanadigan kattalik. Yuqoridagi formuladan aniqlanadigan C_L kattalik esa ***tovushning laplas tezligi*** deyiladi.

VI. BOB

TERMODINAMIKA II QONUNINING HAR XIL TA'RIFLARI VA ULARNING EKVIVALENTLIGI

Termodinamikaning birinchi qonuni tabiatdagi jarayonlarning yo'nalishini aniqlab bermaydi.

Masalan, ma'lum tezlik bilan harakatlanayotgan mashinaning kinetik energiyasi tormozlanish natijasida issiqlikga aylanadi va atrof-muhitga sochiladi. Mana shu sochilgan energiya o'z-o'zidan yig'ilib, mashinaning kinetik energiyasiga aylanmaydi.

Tajribalardan bizga ma'lumki, issiqlik o'z-o'zidan hamma vaqt issiq jismdan sovuqroq jismga o'tadi, ammo teskari jarayon o'z-o'zidan amalga oshmaydi. Mana shunday jarayonlar termodinamikaning birinchi qonuniga zid emas, chunki bunda issiqlik va ish o'rtasida ma'lum bir munosabat bajariladi.

Masalan, birdan-bir natijasi biror jismdan olingan issiqlikni unga ekvivalent bo'lgan ishga aylantiradigan jarayon termodinamika birinchi qonuniga xilof emas.

Demak, termodinamikaning birinchi qonuniga asoslanib, faqat bitta isitkichdan olingan issiqlik energiyasi hisobiga davriy ishlaydigan dvigatelni vujudga keltirish mumkin degan xulosaga keladi. Bunday dvigatelni **ikkinchi tur abadiy dvigatel deyiladi**.

Yuqorida keltirilgan va boshqa ko'p tajriba natijalariga asoslanib quyidagi xulosaga kelamiz, ya'ni abadiy ishlaydigan mashinaning ikkinchi turini vujudga keltirib bo'lmaydi. Buni ko'pincha **termodinamikaning ikkinchi qonuni** deb ham yuritiladi.

Termodinamikaning ikkinchi qonuni tabiatda bo'layotgan jarayonlarning o'tish yo'nalishini va tavsifini aniqlab beradi.

Endi bir-biriga ekvivalent bo'lgan termodinamika ikkinchi qonunining har xil ta'riflarini keltiramiz:

1. Plank ta'rif: "Birdan-bir natijasi issiqlikni ishga aylantiradigan davriy jarayonni amalga oshirib bo'lmaydi".

Buni quyidagicha tushuntirish mumkin. Faraz qilaylik, T_1 haroratda isitkich va mashinaning silindirida ishchi jism (gaz) berilgan bo'lsin (17-rasm).

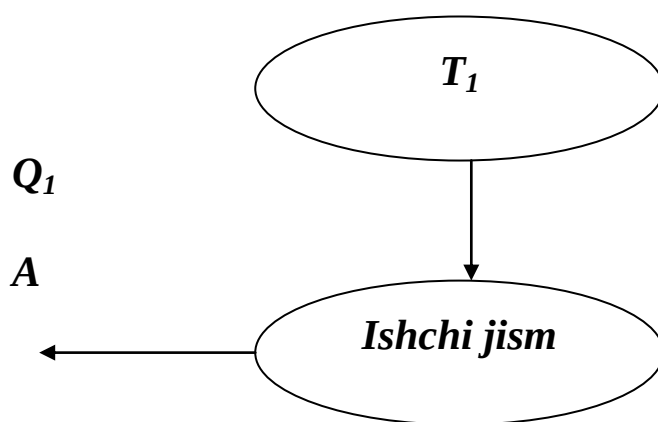
Ishchi jismga isitkich bergan Q_1 issiqlik hisobiga A ish bajariladi, ya'ni Q_1 issiqlikning hammasi A ishga sarf bo'ladi.

Plank ta'rifiga binoan yuqorida aytilgan jarayonni amalga oshirib bo'lmaydi. Agar ishchi jism isitkichdan olgan issiqlik Q_1 ni faqat bir qismini ishga aylantiradigan va qolgan qismini (Q_2) sovitkichga uzatadigan davriy jarayonni amalga oshirish mumkin.

Bu real jarayonda Q_2 issiqlik miqdori ishchi jismning siqilish jarayonida, ya'ni ishchi jism boshlang'ich holatiga qaytishida pastroq haroratda $T_1 > T_2$ bo'lgan sovitkichga uzatadi. Q_2 issiqlik miqdorini qiymati yetarli darajada katta bo'lgani uchun issiqlik mashinasining foydali ish koeffitsiyenti:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

hamma vaqt birdan kichik.



17-rasm

2. Klauzius ta'rif. “Issiqlik sovuqroq jismdan issiqroq bo'lgan jisimga o'z-o'zidan o'tmaydi”. Buni amalga oshirish uchun tashqi manba ish bajarishi kerak. Issiqlik miqdori hamma vaqt issiqroq jismdan sovuqroq jisimga o'z-o'zidan o'tadi. Klauzius ta'rif ham jarayonning yo'nalishini ko'rsatadi.

3. Karno ta'rif. “Ideal issiqlik mashinasining foydali ish koeffitsiyenti (F.I.K.) isitkich va sovitkich haroratlari bilan aniqlaniladi”.

Karno sikli bo'yicha ishlayotgan issiqlik mashinasining F.I.K.,

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

bu munosabat ham termodinamikaning ikkinchi qonunini ifodalaydi.

4. Kelvin ta'rif: “Sistemani tashkil qilgan jismlarning harorati eng past bo'lgan (sovuqroq) jism issiqligini ishga aylantiradigan issiqlik mashinasini qurish mumkin emas”.

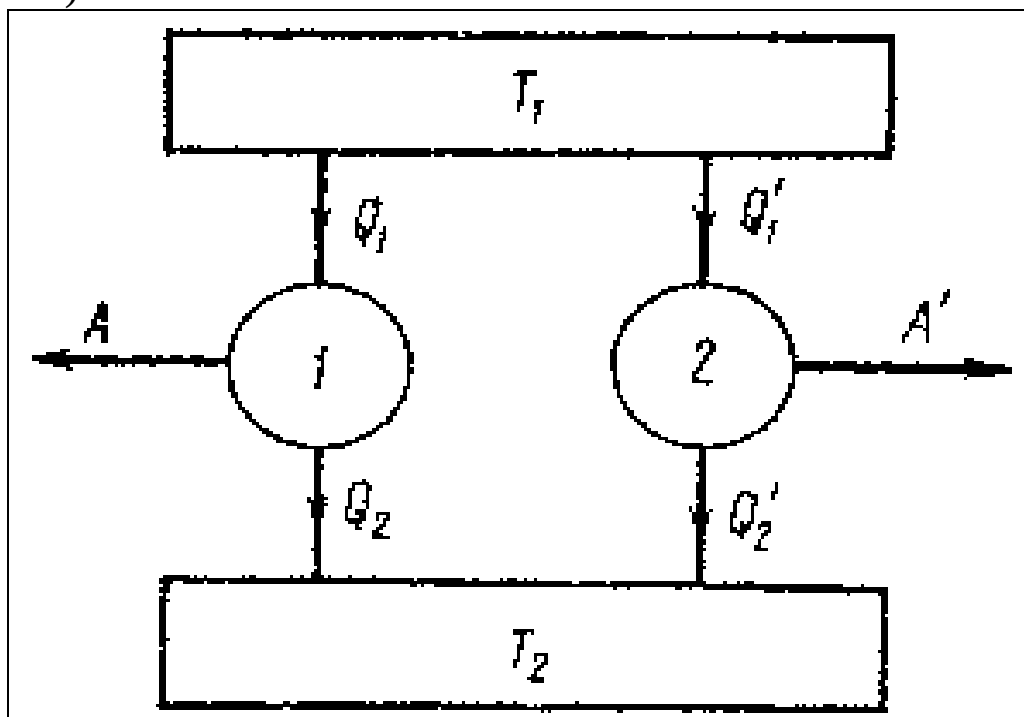
Masalan, Yer yuzidagi okeanlarda suv miqdori juda ko'p, agar shu suv havzasidan issiqlikni olish yo'li bilan uning haroratini $0,1\text{ K}$ pasaytira olsak, unda yer sharidagi mashina va dastgohlarni 1500 yil davomida harakatga keltirish mumkin.

Bunday mashinalar abadiy ishlaydigan mashinalarning ikkinchi turiga ekvivalent. Lekin abadiy ishlaydigan mashinalarning ikkinchi turi termodinamikaning ikkinchi qonuniga to'g'ri kelmaydi. Shuning uchun abadiy ishlaydigan mashinaning ikkinchi turini vujudga keltirib bo'lmaydi. Juda ko'p yillar davomida muhandislar tomonidan abadiy ishlaydigan mashinalarning birinchi va ikkinchi turining loyihalari tavsiya etilgan va qurishga kirishishgan, lekin bu mashinalarning g'oyalari termodinamika birinchi va ikkinchi qonuniga zid kelganligi uchun abadiy mashinalar ishlanmagan.

KARNO TEOREMASI

Karno siklini tushuntirishda ishchi jism sifatida nafaqat ideal gaz, balki boshqa elastik moddadan ham foydalanish mumkin. Karno sikli quyidagicha asoslangan: Karno siklida ishlayotgan issiqlik majmuasi F.I.K mashina ishlatilgan ishchi jismga bog'liq bo'lmaydi.

Umumiy harorati T_1 issiqlik beruvchi va bu harorat bo'lgan T_2 issiqlik qabul qiluvchi harakatlarga ega bo'lgan va Karno siklida ishlayotgan ikkita bir-biriga biriktirilgan mashinalarni ko'rib chiqamiz (18-rasm).



18-rasm

Birinchi mashinada ishchi jism sifatida ideal gaz, ikkinchi mashinada esa har qanday elastik modda. Birinchi mashina issiqlik beruvchi mashinadan Q_1 issiqlik miqdori qabul qilib, A ish bajaradi va issiqlik qabul qiluvchiga Q_2 issiqlik miqdori beradi.

Qaralayotgan jarayonni quyidagi shartga bo'ysunadi deb, ya'ni mashinalar issiqlik beruvchidan bir xil issiqlik miqdori qabul qiladi.

$$Q_1 = Q_1'$$

Agar mashinalar bir xil ish bajarsa ($A=A'$), u holda termodinamika I qonuniga asosan $Q_2=Q_2'$, mashinalarning foydali ish koeffitsiyenti (F.I.K) ham bir xil $\eta=\eta'$. Agar birinchi mashina F.I.K. ikkinchisidan katta bo'lsa, (1) shartni qanoatlantirgan holda

$$\eta > \eta'$$

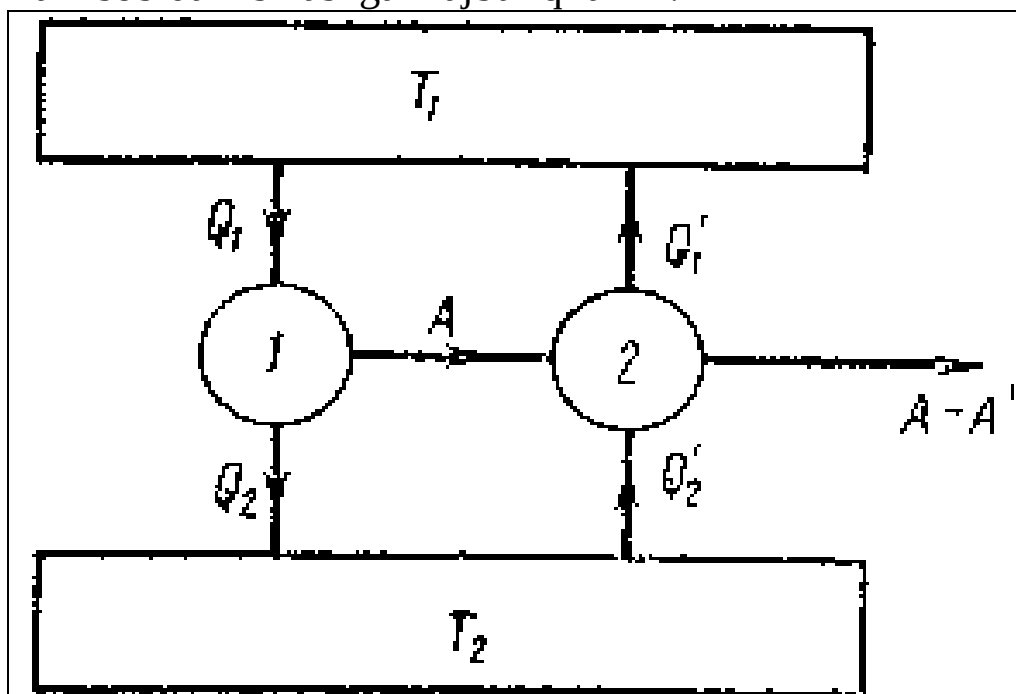
u holda

$$A > A'$$

va

$$Q_2' > Q_2$$

Ikkinchi mashina issiqlik qabul qiluvchiga ishlatilmagan issiqlik miqdori beradi, ikkinchi mashinaga nisbatan. Yuqoridagi shartni bajargan holda, ikkinchi mashinani sovitkich mashina sifatida birinchi mashina hisobidan ishlashga majbur qilamiz.



19-rasm

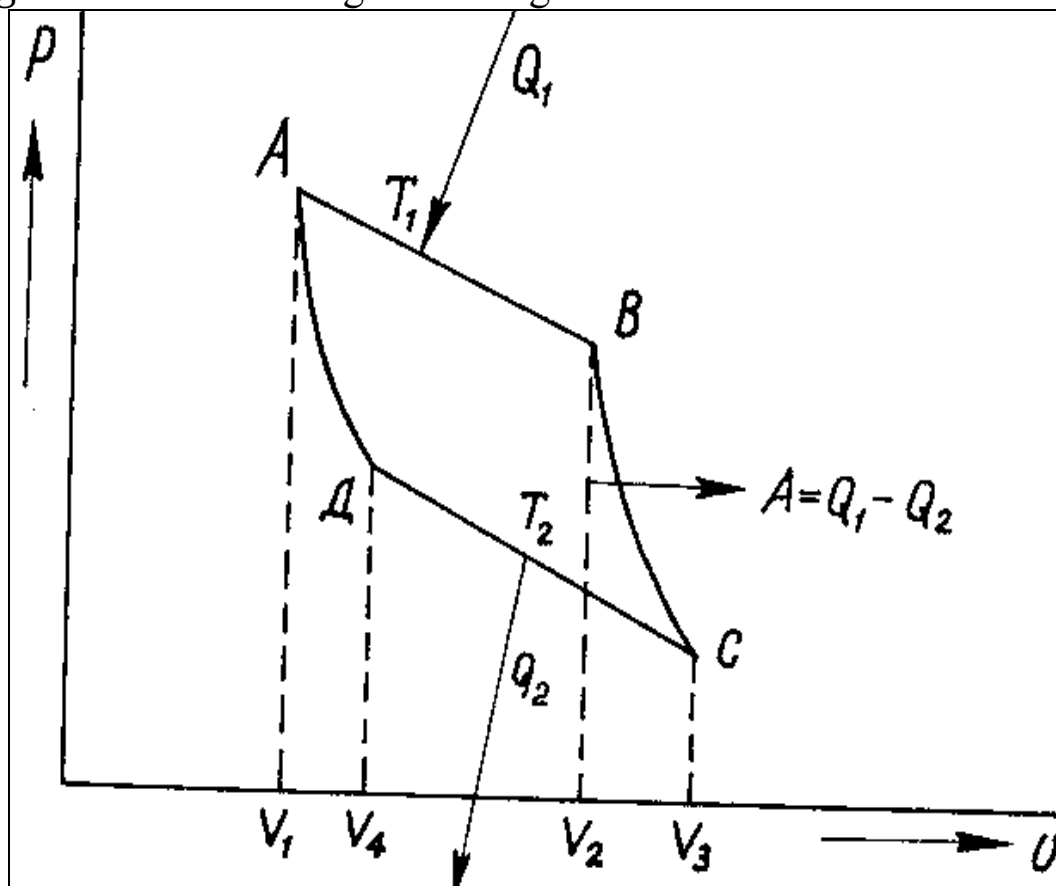
Shunday qilib, issiqlik berish holatida hech narsa o'zgarmaydi (19-rasm). Birinchi mashina A musbat ish bajaradi, ikkinchi mashina esa A dan kichik bo'lib, A' manfiy ish bajaradi.

Ikki mashina ish bajarishi natijasida qo'shimcha $A-A'$ musbat ish bajaradi. Ikkinchi mashina isitkichdan Q_2 issiqlik miqdori oladi. Olingan Q_2 issiqlik miqdori isitkich birinchi mashinadan olayotgan Q_2 issiqlik miqdoridan katta bo'ladi. $Q_2'-Q_2$ issiqlik miqdorlari farqi $A-A'$ ish bajarishga sarflanadi. Termodinamikaning II qonuni bo'yicha bu jarayon sodir bolishi mumkin emas, chunki F.I.K. $\eta > \eta'$ dan katta bo'lmaydi, $\eta > \eta'$.

KARNO-KLAUZIUS TEOREMASI

II bosh qonun 1824-yilda S.Karno tomonidan ochilgan va Karno sikli bilan bog'langan. Shunga ko'ra, bu sikl amaliy hamda tarixiy ahamiyatga ega.

Karno siklida o'z-o'zicha bormaydigan jarayonlarning borishi uchun ularni o'z-o'zicha boruvchi jarayon bo'lib, jarayon bilan qo'shib birgalikda olib borish kerakligi yaqqol ko'rsatilgan. Karno siklida o'z-o'zicha bormaydigan issiqlikning ishga aylanish jarayoni o'z-o'zicha boruvchi jarayonning issiqlik issiq jismdan sovuq jismga o'z-o'zicha o'tish jarayoni bilan qo'shib birgalikda olib borganda amalga oshishi mumkinligi ko'rsatilgan.



20-rasm

Shu bilan birgalikda texnikada amaliy ahamiyatga ega bo'lgan foydali ish koeffitsiyentining nimalarga bog'liqligi va uni oshirish usullari ko'rsatilgan.

Karno sikli T_1 haroratli issiqlik manbai va T_2 haroratli sovitkich rezervuaridan iborat. Ular juda katta hajmda bo'lib, isitkichdan issiqlik olinganda va sovitkichga issiqlik berilganda ularning harorati deyarli o'zgarmaydi.

Hamma jarayonlar kvazistatik muvozanat holatidan cheksiz kichik farq qiladigan holatda bosqichlab olib boriladi. Bular esa hamma jarayonni **termodinamik qaytar ravishda** olib borishni ta'minlaydi. Karno sikli aylanma jarayon bo'lib, jarayondan so'ng sistema va tashqi muhit o'zining oldingi holatiga qaytadi.

Ikki rezervuar o'rtasida ishchi jism ideal gaz o'rnatilgan, gaz kengaygan, qisilganda porshen ideal holatda harakat qiladi. Karno sikli 20-rasmda berilgan.

Karno siklida ish bajarish siklik, ya'ni aylanma jarayon natijasida amalga oshiriladi. Bu sikl birin-ketin boradigan to'rtta qaytar jarayondan iborat.

- gazning izotermik kengayishi, AB izotermasi;
- gazning adiabatik kengayib, sovishi, BC adiabatasi;
- gazning izotermik siqilishi, SD izotermasi;
- gazning adiabatik siqilib isishi, DK adiabatasi;

a) 1 mol ideal gaz issiqlik manбайдan Q issiqlik olib T_1 haroratda V_1 dan V_2 gacha AB izoterma bo'lib, qaytar tarzda kengaysin; bunda sistema bajargan ish A_1 bo'lsin, sistemaning bajargan ishi musbat (+), sistema ustidan bajarilgan ish manfiy (-) ishora bilan belgilanadi:

$$A_1 = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Bu ish miqdori $AB V_2 V_1 A$ kvadrat yuzasiga teng bo'ladi.

b) birinchi jarayon natijasida B nuqtaga kelgan gazni issiqlik manбайдan ajratib, adiabatik ravishda (ya'ni $Q=const$) V_3 gacha kengaytiramiz.

Bu kengayishda sistema issiqlik manбайдan ajratilmaganligi sababli o'zining ichki energiyasi hisobiga ish bajaradi.

$$A_2 = -dU = C_v(T_1 - T_2)$$

Bu ish miqdori $BC V_3 V_2 B$ kvadrat yuziga teng.

v) sistema T_2 haroratda CD izotermasi bo'ylab, V_3 dan V_4 gacha siqiladi, sistema ustidan bajarilgan ish quyidagiga teng:

$$-A_3 = RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

Ish miqdori $SD V_4 V_3$ kvadrat yuziga teng.

g) siklning oxirida ideal gaz V_4 dan dastlabki hajmi V_1 gacha DA bo'ylab adiabatik siqilganida bajarilgan ish:

$$A_4 = \Delta U = C_v(T_1 - T_2)$$

bu ish $AD V_4, V_1 A$ kvadrat yuziga teng.

Agar Q_1 isitkichdan olingan va Q_2 sovitgichga berilgan issiqlik bo'lsa, umumiy bajarilgan ish

$$A = Q_1 - Q_2 = A_1 + A_2 + A_3 + A_4$$

A_2 bilan A_4 ning qiymati teng, lekin ishorasi qarama-qarshi bo'lganligidan

$$A = Q_1 - Q_2 = A_4 + A_3 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

BC va DS adiabatik jarayonlarda Puasson formulasi tatbiq etilsa, BC jarayon uchun

$$T_1 V_2^{k-1} = T_2 V_3^{k-1}$$

DA jarayon uchun:

$$T_1 V_1^{k-1} = T_2 V_4^{k-1}$$

bo'ladi, ularni biri-biriga bo'lib, $k-1$ darajali ildizni olsak,

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

bo'ladi. Buni yuqoridagi tenglamaga qo'ysak,

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

Bu ish $ABCD$ kvadrat yuzasiga teng.

Bu tenglamaning o'ng tomonini Q_1 ga, chap tomonini unga teng bo'lgan

$$RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

ga bo'lsak,

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

bo'ladi.

$Q_1 - Q_2$ ayirma isitkichdan olingan issiqlikning ishga aylangan qismini ifodalaydi, uning Q_1 ga nisbatan foydali ish koeffitsiyenti (F.I.K.) dir.

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Shunday qilib, F.I.K. isitkich va sovitkichning haroratlari ayirmasiga bog'liq bo'lib, jism qanday materialdan tashkil topganligiga, uning tabiatiga bog'liq emas (**Karno-Klauzius nazariyasi**).

Issiqlikning ishga aylanishi imkoniyati yuqoridagi tenglama bilan chegaralangan bo'lib, doimo birdan kichik bo'ladi va qaytar ravishda ishlovchi har qanday mashinaning foydali ish koeffitsiyenti yuqoridagi tenglamadan ko'p, ya'ni Karno sikli foydali ish koeffitsiyetidan ko'p bo'lishi mumkin emas.

Bir xil harorat chegarasida (T_1-T_2) qaytmas ishlovchi mashinalar bo'lsa, doimo noqaytar ishlovchi mashinaning F.I.K. hamisha kam bo'ladi.

Mashinaning ishlash jarayonida qanday bo'lmasin qaytmas jarayon borsa, masalan, ishqalanish natijasida ish issiqlikga aylansa, u F.I.K. ning kamayishiga olib keladi.

Yuqoridagi rasmdan ko'rinib turibdiki, jarayon qaytar jarayonga yaqinlashgan sari ko'p ish bajariladi (chiziqlarda pastki yuza). Shunday qilib, qaytar ravishda ishlovchi mashinaning F.I.K. eng ko'p bo'ladi va maksimum ish bajariladi, bu ishga A_{Mak} **maksimum ish** deyiladi.

REAL ISSIQLIK MASHINASINING FOYDALI ISH KOEFFITSIYENTI

Real issiqlik mashinalarida issiqlik miqdorining yo'qotilishi albatta, bo'ladi, lekin bu yo'qotish ideal issiqlik mashinalarida e'tiborga olinmaydi, **shuning uchun real issiqlik mashinasining foydali ish koeffitsiyenti hamma vaqt ideal issiqlik mashinasining foydali ish koeffitsiyentidan kichik bo'ladi.**

Har qanday real mashina uni o'rab turgan, harorati past bo'lgan atrof-muhit bilan bo'ladigan issiqlik almashinuvi vaqtida o'zining ma'lum issiqlik miqdorini yo'qotadi. Bu yo'qotilgan issiqlik miqdorini Q_3 bilan belgilaymiz.

Bundan tashqari, har qanday real mashinada bo'ladigan ishqalanish kuchini yengish uchun Q_4 issiqlik miqdori ham sarflanadi. Shunday qilib, real mashinaning ishi

$$A = Q_1 - Q_2 - Q_3 - Q_4 = Q_1 - Q_2'$$

bu yerda

$$Q_2' = Q_2 + Q_3 + Q_4$$

Real issiqlik mashinasi uchun foydali ish koeffitsiyentini topish formulasi quyidagicha bo'ladi:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2'}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

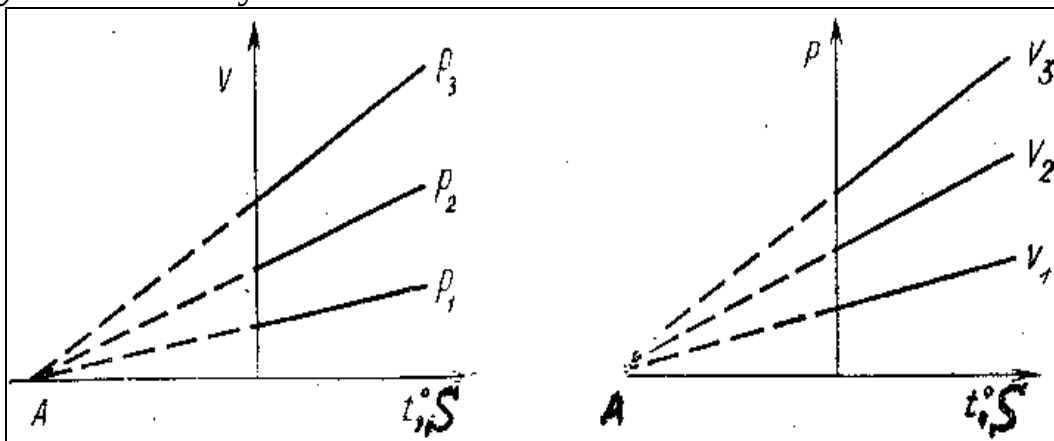
ABSOLYUT HARORAT SHKALASI

Izobarik va izoxorik jarayonlarni qaraganimizda mos ravishda hajmining va bosimning haroratga bog'liq holatda o'zgarishini ko'rib o'tdik.

Unda Gey-Lyussak va Sharl qonunlarini ifodaladik. Agar izobarik jarayonlarda 0°C dagi gaz bosimlari har xil qiymatga ega bo'lganda ham, u ordinata o'qidan kesilgan kesimlardan ko'rinadiki, haroratni pasaytirsak, izobaralar absissa o'zining bitta nuqtasini kesadi (21-rasm).

Xuddi shu kabi izoxorik jarayonda 0°C dagi hajmlar har xil qiymatga ega bo'lganda haroratni pasaytirsak borsak, izixoralar absissa o'qining bitta nuqtasini kesadi (21-rasm).

Ana shu kesishish nuqtasi (A) dagi harorat qiymati yuqorida aniqlaganimizdek $-273,15^\circ\text{C} \approx -273^\circ\text{C}$ ga teng. Bu nuqtaga **haroratning absolyut noli** deb aytiladi.



21-rasm

Absolyut harorat bo'yicha hisoblash uchun koordinata boshlarini 273°C ga ko'chirganimizda ular orasida quyidagi bog'lanish bor ekanligi aniqlanadi.

$$T = 273^\circ + t^\circ$$

Bu ifodada T – Kelvin shkalasi bo'yicha olingan absolyut harorat va birligi K bilan belgilanadi. t° – Selziy shkalasi bo'yicha hisoblangan harorat, u $^{\circ}C$ bilan ifodalaniladi.

Yuqoridagi formulani e'tiborga olsak, Sharl va Gey-Lyussak qonunlarini ifodalovchi tengliklar quyidagi ko'rinishni oladi.

$$\begin{aligned} P_T &= P_0 \alpha_v T \\ V_T &= V_0 \alpha_v T \end{aligned}$$

Yuqoridagi ifodani boshqa formulalardan foydalangan holda ham keltirib chiqarish mumkin. Buni talabalarning o'zlariga havola qilamiz.

Yuqoridagi ifodadan ko'rinadiki:

- Selziy shkalasini olishda normal sharoitda muzning erish harorati $0^{\circ}C$ bilan suvning qaynash harorati $100^{\circ}C$ oralig'ida tanlangan. Kelvin esa shu oraliqni $273 K$ va $373 K$ deb olgan, shuning uchun bu shkalalardagi haroratlar birligining qiymati teng, ya'ni $1 K = 1^{\circ}C$;

- Ikkala shkala bo'yicha haroratlar farqi bir xil, ya'ni $\Delta T = \Delta t^{\circ}$;
- Bu haroratlar bo'yicha olingan hosilalar ham bir xil bo'ladi;

$$\frac{df}{dT} = \frac{df}{dt_0}$$

ENTROPIYA

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

tenglamani quyidagicha ko'rinishda yozish mumkin:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

yoki

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Olingan yoki berilgan issiqlikning shu issiqlik manbai haroratiga nisbati $\frac{Q}{T}$ ga **keltirilgan issiqlik** deyiladi. Q_1 bilan Q_2 teng bo'lmasa

ham $\frac{Q_1}{T_1}$ va $\frac{Q_2}{T_2}$ ning o'zaro tengligi yuqoridagi tenglamadan ko'rinib turibdi. Shunday qilib, $\frac{Q}{T}$ yo'lga bog'liq emas, ya'ni to'liq funksiyalardir. Agar Karno sikli bir necha kichik sikllardan tashkil topgan deb faraz qilinsa, bunda birinchi siklning sovutkichi ikkinchi siklning issiqlik manbai bo'lib, bu manba olgan issiqlikning hammasini ikkinchi sikliga bersa, ikkinchi siklning sovutkichi uchinchi siklning issiqlik manbai bo'ladi va hokazo, u holda yuqoridagi tenglamani quyidagi shaklda yozish mumkin.

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} - \frac{\delta Q_2}{T_2} + \frac{\delta Q_2}{T_2} - \frac{\delta Q_3}{T_3} + \dots = 0$$

yoki

$$\sum \frac{\delta Q}{T} = 0$$

yoki

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

$\oint$ ishorasi yopiq kontur bo'yicha olingan integralni ifodalaydi.

Matematika nazariyasiga muvofiq, agar yopiq kontur bo'yicha olingan integral nolga teng bo'lsa, shunday bir funksiya borki, uning to'la differensial integral ostidagi ifodaga teng bo'ladi. Bu funksiya S bilan belgilanadi. Bu funktsiyani Klauzius entropiya deb atagan. S ning to'la differensial

$$ds = \frac{\delta Q}{T}$$

bo'ladi. Entropiya qiymati ($\frac{J}{\text{kmol} \cdot \text{grad}}$) bilan ifodalanadi.

Entropiya ham, xuddi sistemaning ichki energiyasi singari sistemaning holat funksiyasi (to'liq funksiya) bo'lib, uning o'zgarishi faqat sistemaning dastlabki va oxirgi holatiga bog'liq, jarayonning yo'lga bog'liq emas. Shunga ko'ra sistema 1-holatdan 2-holatga kelsa, entropiyaning o'zgarishi

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = S_2 - S_1$$

bilan ifodalaniladi.

1909-yilda grek matematigi Karateodor entropiyaning haqiqatda ham mavjudligini isbotladi va termodinamikaning II bosh qonunini hech qanday farazsiz matematik usullar bilan ta'riflanadi.

Entropiya moddaning miqdoriga bog'liq, demak ekstensiv miqdordir. **Entropiya** additiv (yig'indi) miqdordir, ya'ni sistema entropiyasi uni tashkil etgan tarkibiy qismlar entropiyasi yig'indisiga teng.

Uning o'zgarishi esa ayrim bo'laklar entropiyasi o'zgarishi yig'indisiga teng, murakkab jarayonlar entropiyasining o'zgarishi jarayonni tashkil etuvchi ayrim jarayonlar entropiyalarining o'zgarishlari yig'indisiga teng.

IKKINCHI BOSH QONUNNING ASOSIY TENGLAMASI

Yuqorida bayon etilganidek, entropiyaning qiymati isitkichdan olingan (yoki sovitkichga berilgan) issiqlik miqdoriga va bu jarayon qaysi haroratda borganligiga bog'liq, ya'ni $S = \varphi(Q, T)$. Bu bog'lanish turli jarayonlar uchun turli ko'rinishda ifodalanadi. Karno sikliga ko'ra qaytar jarayonlarda bu bog'lanish:

$$ds = \frac{\delta Q}{T}$$

yoki

$$\delta Q = TdS$$

shaklida ifodalaniladi.

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

tenglamadan

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{A}{Q_1}$$

Qaytmas jarayonlarda issiqlik manbaidan olingan issiqlikning qaytar jarayonga nisbatan kamroq qismi ishga aylanganligidan, ya'ni qaytar bo'lganligidan,

$$\left(\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}\right)_{qaytar} > \left(\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}\right)_{qaytmas}$$

$$\delta Q_{qaytar} > \delta Q_{qaytmas}$$

demak, yuqoridagi tenglamalardan har qanday qaytmas jarayon uchun:

$$ds > \frac{dQ}{T}$$

yoki

$$TdS > dQ$$

(1) va (3) tenglamalarni birlashtirib quyidagicha yozish mumkin.

$$ds \geq \frac{\delta Q}{T}$$

va

$$TdS \geq \delta Q$$

Tenglik ishorasi (=) qaytar va tengsizlik ishorasi (><) qaytmas o'z- o'zicha boradigan jarayonlarga mansub.

Bu tenglamalar ikkinchi bosh qonunning asosiy tenglamasi bo'lib, uning matematik ifodasidadir.

Bu tenglamaning qiymati birinchi qonunning asosiy tenglamalariga qo'yilsa, birinchi va ikkinchi bosh qonunning umumlashgan tenglamasi kelib chiqadi:

$$TdS \geq dU + \delta A$$

$$TdS \geq dU + PdV$$

Umuman, jarayonning bajargan ishi foydali ishdan va kengayishi mexanik ishdan iborat bo'lishi mumkin.

$$\delta A = \delta' A + PdV$$

Bu yerda A' foydali ish, PdV – kengayishning mexanik ishi, yuqoridagi tenglamadan:

$$\delta A \leq TdS - dU$$

Bu tenglamadan ko'rinib turibdiki, bir xil isitkich va sovitkich orasida qaytar va qaytmas ravishda ishlaydigan mashina ishlasa, qaytar ishlovchi mashina ko'p ish bajaradi va bu ish maksimum ish – A_{max} deyiladi.

Shunga ko'ra, mashinaning F.I.K. ni oshirish uchun mumkin qadar qaytar tarzda ishlatishga intilish kerak. A qaytmas ishlovchi mashinaning bajargan ishi bo'lsa,

$$\alpha = \frac{A}{A_{max}} \leq 1$$

α qaytarlik darajasi. α qancha katta bo'lsa, qaytarlik darajasi shuncha yuqori bo'ladi va α 1 ga yaqinlashadi.

JARAYONLARNING YO'NALISHI VA MUVOZANATNING SHARTLARI

Izolyatsiyalangan sistemada jarayonning qaysi tomonga yo'nalishini va qaysi sharoitda muvozanat qaror topishini entropiyaning o'zgarishidan bilish mumkin. Izolyatsiyalangan sistema atrofda energiya olmaydi va bermaydi, y'ani almashinish bo'lmaydi.

Shunga ko'ra izolyatsiyalangan sistemada $U=const$, $du=0$ va $V=const$ bo'ladi.

$$ds \geq \frac{\delta Q}{T}$$

va

$$TdS \geq \delta Q$$

tenglamalar izolyatsiyalangan sistemaga nisbatan qo'llanilsa va bu sistema $Q=const$ ekanligi nazarda tutilsa, tenglama quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$ds \geq 0;$$

$$S_2 - S_1 \geq 0$$

Izolyatsiyalangan sistemaning entropiyasi o'zgarmaydi (yoki ortadi). Demak, qaytar jarayonlarda:

$$dS = 0$$

yoki

$$\Delta S = 0$$

Demak, izolyatsiyalangan sistemada qaytar jarayon borganda entropiya o'zgarmaydi. Qaytmas jarayon borganda yuqoridagi tenglamaga muvofiq

$$dS > 0$$

yoki

$$\Delta S > 0$$

bo'ladi.

O'z-o'zicha boradigan barcha jarayonlar qaytmas bo'lganligidan sistemada entropiya ortadi.

Buni quyidagicha ta'riflash mumkin. Izolyatsiyalangan sistemada jarayonning ikki tomonga borishi mumkin bo'lsa, faqat sistemaning entropiyasi ortadi va o'z-o'zicha boradigan jarayonlar sodir bo'ladi, ya'ni sistema entropiyasini oshiradigan jarayonlarga o'z-o'zicha borishi mumkin.

Agar entropiya kamaysa $\Delta S < 0$ jarayon bormaydi.

Qaytmas jarayonda entropiyaning ozgarishini kuzataylik. T_A va T_B haroratli ikki jism – A, B berilgan bo'lsin. Faraz qilaylik, A dan B ga Q miqdorda issiqlik o'tsin.

Ma'lumki, bu jarayon qaytmas jarayon, "1" ishora sistemaning so'nggi holatini ifodalasin, A va B moddalarda entropiyaning o'zgarishi:

$$S_{A2} - S_{A1} = -\frac{Q}{T_A}$$

$$S_{B2} - S_{B1} = +\frac{Q}{T_B}$$

Entropiyaning umumiy o'zgarishi – ΔS_T o'zgarishlar yig'indisiga teng:

$$\Delta S = (S_{A2} - S_{A1}) + (S_{B2} - S_{B1}) = -\frac{Q}{T_A} + \frac{Q}{T_B} = \frac{Q(T_A - T_B)}{T_A T_B}$$

Shartimiz bo'yicha $T_A > T_B$; demak ΔS noldan katta bo'ladi.

$$\Delta S > 0$$

$$(S_2 - S_1) > 0$$

Izolyatsiyalangan sistemada jarayon borishi bilan uning entropiyasi ham orta boradi, shu bilan bir qatorda u muvozanat holatiga yaqinlashib boradi. Entropiya maksimal qiymatga yetganda, muvozanat qaror topadi.

Shunday qilib, izolyatsiyalangan sistemada boradigan jarayonlarda termodinamik muvozanat shartini quyidagicha yozish mumkin:

$$dS = 0$$

$$d^2S < 0$$

Agar ish issiqlikka aylansa, II qonun bo'yicha, bu issiqlikni qaytadan to'liq ishga aylantirib bo'lmaydi, natijada energiyaning ish bajarish xususiyati pasayadi, shu ma'noda energiya qadrsizlanadi. Ikkinchi tomondan, jarayon qaytmas bo'lganligidan bu vaqtda entropiya ortadi.

Shunday qilib, **entropiyaning ortishi energiyaning qadrsizlanishi o'lchovi sifatida xizmat qiladi.**

TURLI JARAYONLARDA ENTROPIYANING O'ZGARISHI

Tabiatdagi barcha real jarayonlar qaytmas jarayonlar ekanligi yuqorida qayd qilindi. Qaytmas jarayonlarda entropiyaning o'zgarishi

$$ds \geq \frac{\delta Q}{T}$$

va

$$TdS \geq \delta Q$$

tenglamalar bilan ifodalaniladi. Lekin bu tenglamalar tenHziz bo'lganligidan ulardan foydalanib, entropiya o'zgarishini hisoblab

chiqarish mumkin emas. Ikkinchidan entropiyaning holat funksiyasi bo'lib, uning o'zgarishi jarayonning qaytar yoki qaytmas tarzda borishiga bog'liq emas, ya'ni bu ikki xil jarayonda entropiyaning o'zgarishi bir xil. Faqat $\Delta Q_{qaytar} > Q_{qaytmas}$ va $A_{qaytar} > A_{qaytmas}$ bo'lganidan

$$ds > \frac{dQ}{T}$$

bo'ladi. Turli jarayonlarda entropiyaning o'zgarishini hisoblashda

$$ds > \frac{\delta Q}{T}$$

yoki

$$\delta Q = TdS$$

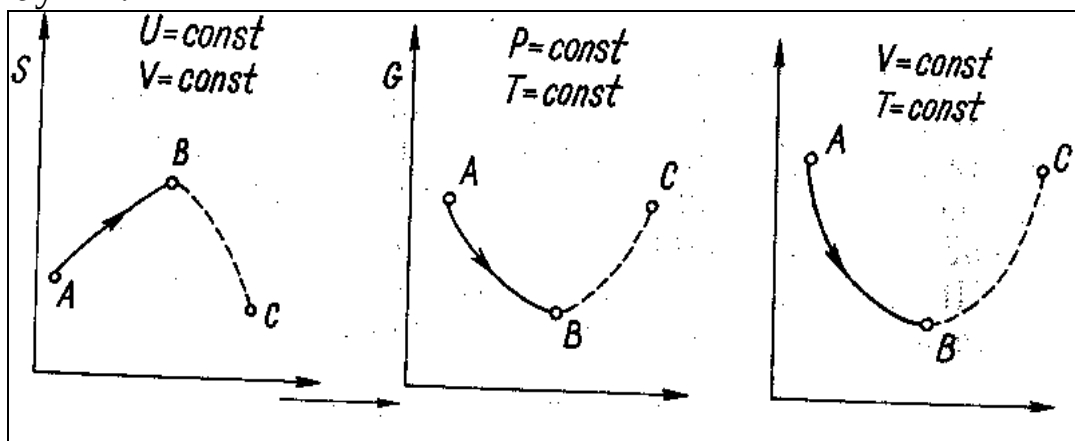
ifodadan foydalaniladi:

$$\delta Q = TdS$$

Buning uchun bu tenglamaning ikki holat uchun integrallash kerak:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

S_1 , S_2 – entropiyaning dastlabki va so'nggi holatidagi qiymati. Shu usuldan foydalanib, ba'zi jarayonlarda entropiyaning o'zgarishini hisoblaymiz.



22a, b, v-rasm

Izotermik jarayon ($T=const$, 22-rasm). Bu xil jarayonlarga moddaning faza o'zgarishi, ya'ni bir agregat holatdan ikkinchi agregat holatga, bir kristall moddadan ikkinchisiga o'tishi kabi jarayonlar misol bo'ladi.

Bu jarayonlarda T turg'un bo'lganligidan yuqoridagi tenglamadagi T ni integralning tashqarisiga chiqarib, jarayonning yo'nalishi ma'lum bo'lganligidan (izotermik jarayon)

$$\delta Q \rightarrow \delta Q$$

ni olamiz: Q – to'la funksiya xossasiga ega, δQ ni integrallash mumkin. AB o'z-o'zicha boruvchi, BC o'z-o'zicha bormaydigan qaytmas jarayonlar, B muvozanat holat

$$ds = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T_1} \int_1^2 \delta Q = \frac{Q_T}{T}$$

$$S = \frac{Q_T}{T}$$

Q_T entropiyaning issiqlik effekti (yashirin o'tish issiqligi). Agar jarayon turg'un bosimda borsa:

$$Q_T = \Delta H$$

Demak,

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

T – o'tish harorati. Modda yuqori haroratli holatda bo'lsa, uning entropiyasi katta bo'ladi. Masalan, bir mol suvning entropiyasi bir mol muzning entropiyasidan $22,01 \cdot 10^6 J$ ortiq.

Isitish. Moddalarni turg'un bosimda (izobarik) yoki turg'un hajmda (izoxorik) qizdirish mumkin. Turg'un bosimda n – mol moddani dT haroratgacha qizdirish uchun ketgan issiqlik:

$$\delta Q = nC_p dT$$

Q ning bu qiymati yuqoridagi tenglamaga qo'yilsa:

$$dS = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T}$$

Bu integrallarni yechish uchun C_p ning haroratga bog'liq holda o'zgarishini bilish kerak. Lekin katta aniqlik talab qilinmaganda yoki haroratning kichik oralig'ida $C_p = \text{const}$ deb qabul qilish mumkin: U holda:

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = nC_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

bo'ladi.

Shuningdek, agar jarayon izoxorik bo'lsa:

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Yuqoridagi tenglamalardan ma'lum bo'lishicha qizdirilganda moddalarning entropiyasi ortar ekan.

Modda holatining o'zgarishi, gazlarning harorati, hajmi va bosimi o'zgarganda entropiyasi ham o'zgaradi. Ideal gaz holatlarining o'zgarishini kuzataylik. I va II bosh qonunning muvozanat jarayonlari uchun umumlashgan tenglamasi

$$TdS \geq dU + \delta A$$

va

$$TdS \geq dU + PdV$$

dan

$$TdS = dU + PdV$$

yoki

$$ds = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV$$

lardan foydalanamiz.

$$dU = nC_V dT$$

$$p = \frac{nRT}{V}$$

qiymat yuqoridagi tenglamaga qo'yilsa, ideal gazlar uchun quyidagicha bo'ladi:

$$ds = nC_V \frac{dT}{T} + \frac{nR}{V} dV$$

Bu yerda $C_V = \text{const}$, ya'ni C_V haroratga qarab o'zgarmaydi deb faraz qilib, tenglama integrallansa,

$$\Delta S = S_2 - S_1 = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

hosil bo'ladi. Agar $T_1 = T_2$ bo'lsa, ya'ni gazning V_1 dan V_2 gacha kengayishi izotermik borsa,

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = 0$$

bo'lganligidan

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Demak, gaz kengayganda uning entropiyasi ortar ekan. Ikki holat tenglamalari $P_1 V_1 = RT_1$ va $P_2 V_2 = RT_2$ dan ideal gazlar uchun

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2 P_1}{T_1 P_2}$$

bo'lganligidan, $\frac{V_2}{V_1}$ ning qiymati yuqoridagi tenglamaga qo'yilsa,

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Agar $T_2 = T_1$ bo'lsa,

$$\Delta S = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

bo'ladi. Demak, gazning bosimi ortishi bilan uning entropiyasi kamayar ekan. Ideal gazlar qonuniga muvofiq

$$\frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

va $\frac{T_2}{T_1}$ ning bu qiymati yuqoridagi tenglmaga qo'yilsa:

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{P_2}{P_1} + nC_p \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Gazlarning aralashishi – diffuziya. Ikki xil gaz devor bilan ajralgan bo'lsin, birinchi gazdan n_1 mol (hajmi V_1) va ikkinchisidan n_2 mol (hajmi V_2) olaylik. Devordagi teshik orqali gazlar bir-birida diffuziyalansin. Ma'lum vaqt o'tgandan so'ng butun hajmda ($V_1 + V_2$) ikkala gaz bir tekisda taqsimlansin. Bu jarayon turg'un harorat va turg'un bosimda borsin. Bu jarayon natijasida birinchi gaz V_1 dan ($V_1 + V_2$) gacha, ikkinchi gaz esa V_2 dan ($V_1 + V_2$) gacha kengayadi. Yuqoridagi tenglamaga muvofiq birinchi gaz entropiyasining o'zgarishi:

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}$$

Ikkinchi gaz entropiyasining o'zgarishi:

$$\Delta S_2 = n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

Entropiyaning umumiy o'zgarishi:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

Agar N_1, N_2 gazlarning mol nisbatlari bo'lsa va

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{V_1}{V_1 + V_2}$$

va

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{V_2}{V_1 + V_2}$$

bu qiymatlar yuqoridagi tenglamaga qo'yilsa:

$$\Delta S = -R(n_1 \ln N_1 + n_2 \ln N_2)$$

Agar entropiyaning o'zgarishi bir mol gazlar aralashmasidan hosil bo'lgan gazlar aralashmasiga nisbatan hisoblansa:

$$\Delta S = -R \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \ln N_1 + \frac{n_2}{n_1 + n_2} \ln N_2 \right)$$

yoki

$$\Delta S = -R (N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2)$$

Bu jarayonda sistema entropiyasining ortishi yuqoridagi tenglamalardan ko'rinib turibdi.

VII. BOB

TERMODINAMIKANING III QONUNI. GIBBS ENERGIYASI. GELMGOLS ENERGIYASI

Izolyatsiyalangan sistemada jarayonning yo'nalishini va muvozanatning qaror topish shartini entropiya qiymatlarining o'zgarishi ifodalaydi. Izolyatsiyalanmagan sistemada turg'un haroratda boradigan jarayonlarda bu vazifani Gibbs energiyasi va Gelmgols energiyasi bajaradi.

Bu ikkala funksiya 1960-yilgacha izotermik potentsiallar deb, Gelmgols energiyasi izoxorik potentsial yoki erkin energiya, Gibbs energiyasi-izobarik potentsial yoki termodinamik potentsial deb yuritiladi. Hozir ham "izotermik potentsial" atamasi ishlatilib turiladi. Gelmgols va Gibbs energiyalari holat funksiyasi, ya'ni to'liq funksiya bo'lganligidan Gelmgols funksiyasi, Gibbs funksiyasi deb ham ataladi.

Ko'p jarayonlar izotermik-izoxorik ravishda-turg'un harorat va turg'un hajmda ($T=Const$, $V=Const$) yoki izotermik-izobarik ravishda turg'un harorat va turg'un bosimda ($T=Const$, $P=Const$) boradi. Shunga ko'ra, izotermik-izoxorik jarayonlarda Gelmgols energiyasi (funksiyasi), izotermik-izobarik jarayonlarda Gibbs energiyasi (funksiyasi) qo'llaniladi. Gelmgols energiyasi, odatda F harfi bilan belgilanadi. Gibbs energiyasi G harfi bilan belgilanadi.

Izotermik-izoxorik jarayonlarda uning yo'nalishini va muvozanat shartini Gelmgols energiyasi qiymati, izotermik-izobarik jarayonlarda Gibbs energiyasi qiymati o'zgarishini ifodalaydi.

Gelmgols funksiyasi. Izotermik-izoxorik jarayonlarga I va II qonunlarning asosiy tenglamasini tatbiq etamiz.

$$TdS \geq dU + \delta A$$

yoki

$$\delta A \leq TdS - dU$$

Sistema I holatdan II holatga kelganda, bu funksiyalar qiymatining o'zgarishini aniqlash uchun yuqoridagi ifodani $T=Const$ holda integrallash kerak:

$$A \leq T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1)$$

yoki

$$A \leq T(U_1 - TS_2) - (U_2 - TS_2)$$

Agar

$$F = U - TS$$

deb qabul qilinsa:

$$A \leq F_1 - F_2 = \Delta F$$

F – Gelmgols funksiya.

Shunday qilib, izotermik-izoxorik jarayonda bajarilgan ish Gelmgols funksiyaning kamayishiga teng yoki undan kichik bo'ladi. Agar jarayon qaytar bo'lsa, maksimal ish A_{max} bajariladi va u Gelmgols funksiyaning kamayishiga teng bo'ladi:

$$A_{max} = -\Delta F$$

Agar jarayon qaytar bo'lmasa, bajarilgan ish Gelmgols funksiyaning kamayishidan kam bo'ladi:

$$A < -\Delta F$$

Yuqoridagi tenglamani quyidagicha yozish mumkin.

$$U = F + TS$$

Sistemaning ichki energiyasini ikki energiya yig'indisidan-Gelmgols funksiya F va bog'langan energiya TS dan iborat deb qarash mumkin. Yuqoridagi tenglamalardan,

$$A = -\Delta F = -\Delta(U - TS)$$

Bu tenglamaga muvofiq, F ichki energiya U ning ishg'a aylanishi mumkin bo'lgan, TS ishg'a aylanishi mumkin bo'lmagan qismidir va u faqat issiqlikka aylanadi. Agar sistemaga tashqaridan faqat bosim tas'ir etayotgan bo'lsa:

$$\delta A = PdV$$

Bu vaqtda,

$$TdS \geq dU + PdV$$

Bundan,

$$dU \leq TdS - PdV$$

Ikkinchi tomondan,

$$F = U - TS$$

Bu tenglamalar differensiallansa,

$$dF \leq dU - SdT - TdS$$

Bu tenglamaga yuqoridagi tenglamadan dU ning qiymati olib qo'yilsa,

$$dF < -SdT - PdV$$

Qaytar jarayon uchun,

$$dF = -SdT - PdV$$

Demak,

$$\left(\frac{dF}{dT}\right)_V = -S$$

$$\left(\frac{dF}{dV}\right)_T = -P$$

va izotermik-izoxorik sharoitda ($T=Const$, $V=Const$) $dT=0$, $dV=0$ bo'lganligidan,

$$dF = 0$$

izoxorik va qaytmas jarayonlar uchun,

$$dF < -SdT - PdV$$

izotermik-izoxorik sharoitda,

$$dF < 0$$

Umuman,

$$dF \leq 0$$

Bundan ma'lumki, *turg'un harorat va turg'un hajmda qaytar jarayon borganda Gelmgols funksiyasining qiymati o'zgarmaydi – qaytmas o'z-o'zicha boradigan jarayon sodir bo'lganda Gelmgols funksiyasining qiymati kamayadi, ya'ni bu sharoitda jarayon Gelmgols funksiyasi kamayadigan yo'nalishda boradi. Gelmgols funksiyaning qiymati minimumga yetganda, muvozanat qaror topadi.* Demak, muvozanat shartining matematik ifodasi quyidagicha bo'ladi:

$$dF = 0$$

$$dF > 0$$

Gibbs funksiyasi. Turg'un harorat va turg'un bosimda boradigan jarayonlarning yo'nalishini va muvozanat shartini Gibbs funksiyasi (G) qiymatining o'zgarishi ifodalaydi. Kengayish va mexanik ish bilan bir qatorda, ishning boshqa xillari ham hisobga olinganda umumiy bajarilgan ish:

$$\delta A = \delta A' + PdV$$

A – foydali ish. Ishning bu qiymati

$$TdS \geq dU + \delta A$$

$$TdS \geq dU + PdV$$

tenglamaga qo'yilsa,

$$\delta A' \leq TdS - dU - PdV$$

va bu tenglama integrallansa,

$$A' \leq T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) - P(V_2 - V_1)$$

yoki

$$A' \leq (U_1 - TS_1 + PV_1) - (U_2 - TS_2 + PV_2)$$

Agar,

$$G = U - TS + PV$$

deb belgilasak, G – Gibbs energiyasi bo'ladi. Yuqoridagi tenglamadan,

$$A' \leq -\Delta G$$

Izotermik-izobarik sharoitda boradigan qaytar jarayon uchun

$$A_{\max} = -\Delta G$$

kelib chiqadi. Bunda maksimal foydali ish Gibbs funksiyasining kamayishiga teng.

Gibbs funksiyasi ta'rifiga muvofiq:

$$G = U - PV + TS = H - TS = F + PV$$

Demak yuqoridagi tenglamadan:

$$H = G + TS$$

kelib chiqadi. Bu tenglamadan G – izotermik-izobarik jarayonlarda sistema energiyasi zahirasiining ishga aylanishi mumkin bo'lgan qismi.

Agar bu tenglama differensiallansa:

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP$$

Demak, $TdS \geq dU + \delta A$, $TdS \geq dU + PdV$ tenglamalarga muvofiq, $dU \leq SdT - PdV$ ekanligi e'tiborga olinsa va dU ning qiymati yuqoridagi tenglamaga qo'yilsa:

$$dG \leq -SdT + VdP$$

Qaytar jarayon uchun:

$$dG = -SdT + VdP$$

Qaytmas jarayon uchun:

$$dG < -SdT + VdP$$

Agar jarayon izotermik-izobarik ravishda borsa,

$$dT = 0$$

$$dP = 0$$

bo'ladi va yuqoridagi tenglama quyidagi ko'rinishda yoziladi:

$$dG \leq 0$$

Demak, o'z-o'zicha boradigan jarayonlarda Gibbs funksiyasining qiymati kamayadi, ya'ni jarayon Gibbs funksiyasining kamayishi tomon boradi.

Gibbs funksiyasi minimum qiymatga ega bo'lganda, muvozanat qaror topadi. Termodinamik muvozanatning shartiga ko'ra

$$\begin{aligned} dG &= 0 \\ d^2G &> 0 \end{aligned}$$

Shunday qilib, S , F , G larning jarayonlarda o'zgarishi 22-rasmda ifodalangan.

ENTALPIYA

Termodinamik sistemaga δQ issiqlik miqdori beramiz. Berilgan issiqlik miqdori termodinamik sistemaning ichki energiyasi dU ni oshishiga va δA kengayishga bajarilgan ishga sarflanadi. Kengayish izobarik ravishda kechayotgan bo'lsa, u holda termodinamikaning I qonuniga asosan:

$$\Delta Q = dU + PdV = d(U + PV)_p$$

$U + PV$ kattalik **entalpiya** deb aytiladi va H bilan belgilanadi:

$$H = U + PV$$

Yuqoridagi tenglamani boshlang'ich holat 1 dan oxirgi holat 2 gacha integrallab, quyidagini olamiz:

$$\Delta Q = U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1 = H_2 - H_1$$

Demak, muvozanatdagi izobarik jarayonda entalpiyaning o'zgarishi termodinamik sistemaga berilgan issiqlik miqdoriga teng ekan.

Yuqoridagi ifodadan bosim o'zgarmas bo'lganda ($P = \text{const}$) T bo'yicha hosila olsak, u holda quyidagini yozamiz:

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v + P \left(\frac{dV}{dT} \right)_p$$

Demak, bosim doimiy bo'lganda issiqlik sig'imi, izobarik jarayonda entalpiyadan harorat bo'yicha olingan hosilaga teng.

Yuqorida yozilgan formulalarni izoxorik jarayon formulalari bilan taqqoslasak, u holda izobarik jarayonda entalpiya, izoxorik jarayondagi ichki energiya kabi bo'lar ekan.

Agar bosim o'zgaruvchan bo'lsa, u holda termodinamikaning I qonuni quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$\Delta Q = dU + PdV - VdP = dH - VdP$$

bu holda issiqlik sig'imi

$$C = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p + \left(\frac{dH}{dP} \right)_T \cdot \frac{dP}{dT} - V \frac{dP}{dT} = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p + \left[\left(\frac{dH}{dP} \right)_T - V \right] \frac{dP}{dT}$$

Umumiy holda termodinamik sistema kengayish ishidan boshqa biror ish (masalan, magnitlanish ishi, sirt taranglik kuchlariga qarshi ish) bajarsa, unda termodinamika 1-qonuni quyidagi ko'rinishni oladi:

$$\Delta Q = dH - VdP + \delta A'$$

Bundan esa, entalpiyaning ichki energiya kabi sistemaning holat funksiyasi ekanligi kelib chiqadi.

Oldingi mavzularda entalpiya “Gibbs funksiyasi” deb qaralgan edi.

TERMODINAMIK POTENSIALLAR

Izobar termodinamik potensial yoki Gibbs potentsiali deb, quyidagi kattalikka aytiladi.

$$Z = U - TS + PV = F + PV = H - TS$$

Qaytar izotermik va izobarik jarayonlar uchun yuqoridagi ifodaning differensialni quyidagini beradi.

$$dZ = dU - TdS + PdV + VdP = -SdT + VdP = 0$$

Termodinamikaning asosiy qonunidan izotermik va izobarik jarayonlar uchun

$$dU - TdS = -PdV$$

Demak, sistemaning muvozanat holatida termodinamik potensial va erkin energiya **minimum qiymat** oladi. Izoxorik va izotermik jarayonlarda esa

$$dF = dU - TdS - SdT = -PdV - SdT = 0$$

Erkin energiya, entropiya va ichki energiya termodinamik potentsiallar hisoblanadi. Bu shundan kelib chiqadiki, muvoznatlashgan jarayonlarda (izobarik, izoxorik va h.k.) ularda ayrim sistema parametrlari o'zgarmas saqlanadi va termodinamik potentsialning kamayishi sistema tomonidan bajarilgan ishga teng bo'ladi.

Yuqoridagi tenglamalarni differensiallash yo'li bilan muhim munosabatlarni olish mumkin. Haqiqatdan ham,

$$dF = -PdV - SdT$$

dan

$$\left(\frac{dF}{dT}\right)_V = -S$$

$$\left(\frac{dF}{dV}\right)_T = -P$$

$$dZ = -SdT + VdP$$

dan esa

$$\left(\frac{dZ}{dT}\right)_P = -S$$

$$\left(\frac{dZ}{dP}\right)_T = V$$

$$dH = dU + dVP + VdP = TdS + VdP$$

ekanligidan

$$\left(\frac{dH}{dS}\right)_P = T$$

$$\left(\frac{dH}{dP}\right)_S = V$$

Termodinamikaning asosiy tenglamasi

$$TdS = dU + PdV$$

dan quyidagini olamiz:

$$\left(\frac{dU}{dS}\right)_V = T$$

$$\left(\frac{dU}{dV}\right)_S = -P$$

TERMODINAMIK EHTIMOLLIK VA ENTROPIYA. TERMODINAMIKA IKKINCHI QONUNNING STATISTIK XARAKTERDA EKANLIGI

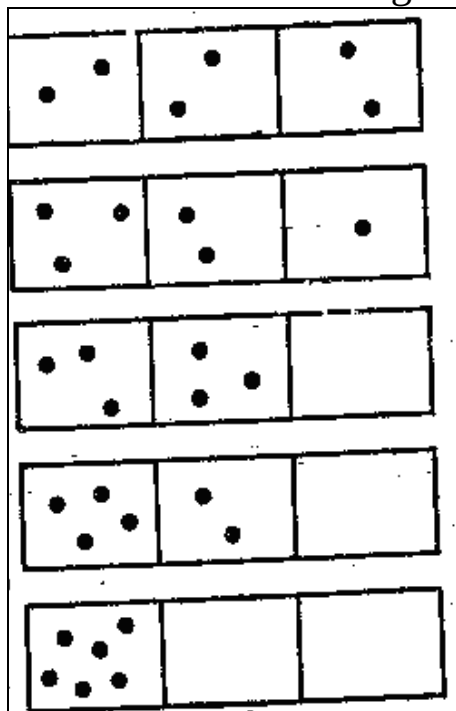
Molekulalarning issiqlik harakati boshqa harakat shakllaridan (xaotikligi, ya'ni tartibsizligi bilan) farq qiladi. Molekulalarning issiqlik harakatini xarakterlash uchun maxsus molekulyar tartibsizlik darajasining miqdor o'lchovini kiritish kerak.

Masalan, biror gaz molekulalarining hajmi bo'yicha taqsimotini ko'rsak, gazning har xil mikroskopik holatlari har xil ehtimollikka ega ekanligini aniqlashimiz mumkin.

Umuman, gazning mikroskopik holati bu bir-biriga yaqin bo'lgan mikroskopik holatlarni almashinishi bilan ifodalaniladi. Bu mikroskopik holatlar bir-biridan hajmining har xil qismida molekulalarning taqsimoti va har xil molekulalar o'rtasida energiya taqsimoti bilan farq qiladi. Mana shu bir-birini uzluksiz almashtirayotgan mikroholatlar soni W butun sistema makroskopik holatining tartibsizlik darajasini xarakterlaydi.

Statistik fizikada W kattalik berilgan makroholatning termodinamik ehtimolliki deyiladi. Termodinamik ehtimollik kattaligi **entropiya** bilan bog'langan, chunki bu ikkala kattalik muvozanat

holatga eng katta qiymatga ega bo'ladi, har qanday termodinamik sistemaning muvozanat holatiga o'tishi entropiyaning ham, termodinamik ehtimollikning ham ortishiga olib keladi.



23-rasm

Sistemaning tartibsizlik darajasi bilan uning entropiyasi o'rtasida o'xshashlik bor. Shuning uchun Bolsman statistikasi molekular issiqlik harakati tartibsizlik darajasini tavsiflovchi funksiya sifatida entropiyani olish tavsiya etilgan. Bolsman entropiya S va termodinamik ehtimollik W ni quyidagi munosabat orqali bog'ladi:

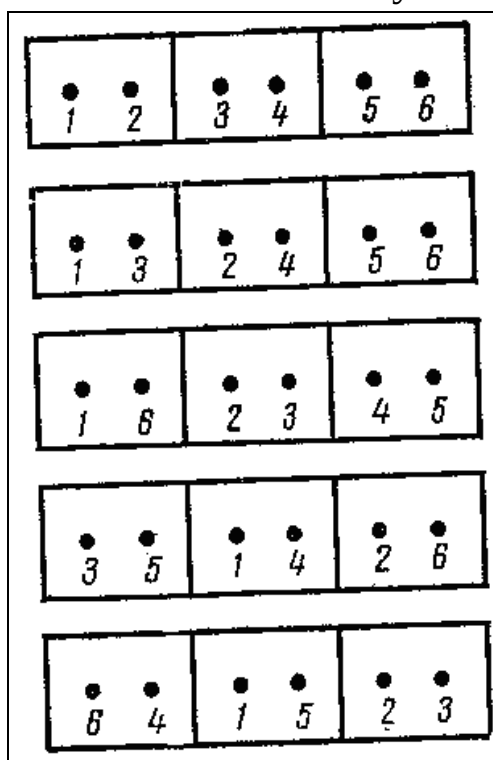
$$S = k \ln W + \text{const}$$

Demak, entropiya holat ehtimolliqi logarifmga mutanosib ekan, bu yerda k – Bolsman doimiysi. Buni quyidagi orqali tushuntiramiz: Bizga idish berilgan bo'lsin va u xayolan bir necha bo'lakchalarga ajratilgan bo'lsin. Idishda n ta zarracha bo'lib, xaotik harakatlanishi natijasida idish bo'lakchalariga u yoki bu tartib bilan joylashib, alohida makrotaqsimlanish hosil qiladi.

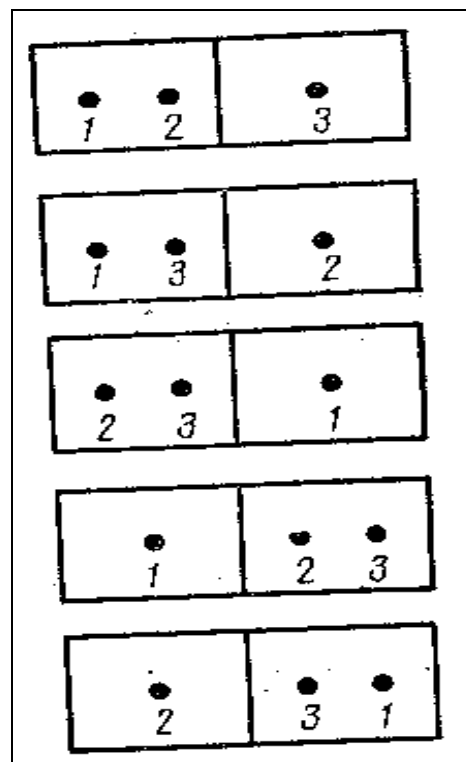
Faraz qilaylik, idish 3 ta bo'lakchadan iborat bo'lib, unda 6 ta zarracha bo'lsin (23-rasm). Bu rasmda zarralarning bir nechta makrotaqsimlanish ko'rsatilgan. Agar oltita zarrani har birini raqamlab chiqsak, u holda har qanday makrotaqsimlanish, masalan, a taqsimlanish mikrotaqsimlanishning yonida bo'ladi.

24-rasmda a makrotaqsimlanishni berishi mumkin bo'lgan bir nechta mikrotaqsimlanishlar tasvirlangan. 24-rasmda tasvirlangan barcha mikrotaqsimlanishlar faqat bitta makrotaqsimlanish a ni beradi,

chunki makrotaqsimlanish idish alohida bo'laklaridagi zarralar soni bilan aniqlanadi, zarra raqamlari bo'yicha emas. Olingan makroholatni, ya'ni uning termodinamik ehtimolligini beruvchi mikroholatlar sonini hisoblaymiz.



24-rasm



25-rasm

Oldin, 23, 24-rasmlarda tasvirlangan holatlardan osonroq holatlarni qaraymiz. Ikkita zarrachani olib, ularni idish ikki bo'lagiga bittadan joylashtiramiz. Bunday joylashtirish usuli faqat ikkita bo'ladi. Uchta zarrachani idishning ikki bo'lagiga olti xil usul bilan joylashtirish mumkin (25-rasm).

Xuddi shunday to'rtta zarrachani 24 xil usul bilan ($24=4!$, $6=3!$, $2=2!$) va h.k. joylashtirish mumkin. 25-rasmdagi ikkita mikroholatlar bir xil ko'rinishda ekanligini e'tiborga olsak, u holda mikrotaqsimlanishlar sonini ikki martaga kamaytirish mumkin.

Nazariy fizikada n ta holatdagi N ta zarrachalarning mikrotaqsimlanishlar sonini, ya'ni termodinamik ehtimollik quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$W_T = \frac{N!}{N_1!N_2!\dots N_3!}$$

Bu yerda N_1 – birinchi holatdagi (bo'lak) zarrachalar soni, N_2 – ikkinchi holatdagi zarrachalar soni va hokazo. Yuqoridagi formulani idish ikki bo'lagida uchta zarracha bo'lishi holati uchun qo'llasak,

$$W_T = \frac{3!}{2_1!1_2!} = 3$$

To'rtta zarrachani olti usul bilan ikki bo'lakka ikkitadan qilib joylashtirish mumkin:

$$W_T = \frac{4!}{2_1!2_2!} = 6$$

Xuddi shu to'rtta zarrachani to'rt usul bilan bir bo'lakka uchtdan joylashtirish mumkin:

$$W_T = \frac{4!}{3_1!1_2!} = 4$$

23-rasmdagi makroholatlar uchun termodinamik holatlarni hisoblaymiz:

$$W_T = \frac{6!}{2_1!2_2!2_3!} = 90$$

$$W_T = \frac{6!}{3_1!2_2!1_3!} = 60$$

$$W_T = \frac{6!}{3_1!3_2!0_3!} = 20$$

$$W_T = \frac{6!}{4_1!2_2!0_3!} = 15$$

$$W_T = \frac{6!}{6_1!0_2!0_3!} = 1$$

Shunday qilib, **eng katta termodinamik ehtimollik tekis taqsimlanishda bo'lar ekan, bunda usullar soni ham eng ko'p bo'ladi.**

Isbotlashimiz mumkinki, ikkita holatning matematik ehtimollik nisbati, ularning termodinamik ehtimolliklari nisbatiga teng bo'ladi. Entropiya va holat ehtimolligi o'rtasidagi bog'lanishdan termodinamikaning ikkinchi qonuni statistik tabiatga ega ekanligini ko'rsatish mumkin.

Bolsman formulasiga asosan bunday aytishimiz mumkin: **tabiatda bo'layotgan hamma jarayonlar shunday yo'nalganki, u holat ehtimolligining ortishiga olib keladi.**

Quyidagi misolda termodinamikaning ikkinchi qonuni statistik xarakterga ega ekanligini ko'ramiz:

Ikkita jism olamiz, birining harorati 301 K, ikkinchisidiki 300 K va birinchi jismga uzatiladigan issiqlik miqdori $10^{-7} J$ ga teng bo'ladi. Bolsman formulasiga asoslanib, mana shu ikkita holatda bo'lgan jismlarning ehtimolliklar nisbatini jismlar entropiyasining o'zgarishini hisoblab topaylik.

Issiqlik miqdori issiq jismdan sovuqroq jismga o'tishini korib chiqaylik, keyin esa teskari yo'nalishda o'sha miqdordagi issiqilik sovuqroq jismdan issiqroq jismga o'tishini kuzataylik. Klauzius ta'rifiga binoan bu teskari jarayon umuman amalga oshmaydi, lekin statistik qonunlarga binoan bunday teskari jarayon ma'lum bir ehtimollikga ega. Jismning 300 K haroratda bo'lish ehtimolligini W_2 bilan, 301 K haroratda bo'lish ehtimolligini W_1 bilan belgilaymiz, unda

$$\Delta S = S_{A2} - S_{A1} = -\frac{Q}{T_A} + \frac{Q}{T_B} = \frac{Q(T_A - T_B)}{T_A T_B}$$

ga asosan entropiyaning o'zgarishi quyidagiga teng bo'ladi:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{10^{-7}}{300} - \frac{10^{-7}}{301} = k \ln \frac{W_2}{W_1}$$

bundan,

$$\frac{W_2}{W_1} = e^{\frac{\Delta S}{k}} = e^{\frac{10^{-7}}{9 \cdot 10^4 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23}}} \approx e^{\frac{10^{12}}{12}}$$

Yuqoridagiga asosan aytishimiz mumkinki, ya'ni 301 K haroratli jismdan 300 K haroratli jismga $10^{-7} J$ issiqlik miqdori $e^{\frac{10^{12}}{12}}$ marta tasodifan o'tishiga, 300 K haroratli 301 K haroratli jismga bir marta tasodifan issiqlik o'tishi to'g'ri kelar ekan. Sovuq jismdan issiq jismga issiqlik miqdori o'tishi bu $e^{\frac{10^{12}}{12}}$ martaga nisbatan, juda ehtimolligi kam, demak, bu teskari jarayonni umuman kuzata olmaymiz.

Agar ikkita jismning yuqoridagi kuzatilayotgan harakatlarda bir-biriga uzatilayotgan issiqlik miqdori $12 \cdot 10^{-19} J$ ga teng bo'lsa, unda boshqa natija hosil bo'ladi ya'ni,

$$\frac{W_2}{W_1} = e^{\frac{\Delta S}{k}} = e^{\frac{12 \cdot 10^{-19}}{9 \cdot 10^4 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23}}} = e = 2,7$$

Bunga asosan, issiq jismdan sovuq jismga issiqlik miqdori 2,7 marta tasodifan o'tishiga bir marta teskari jarayon ham to'g'ri kelar ekan. Ammo shunday kichik miqdordagi issiqlikka ($12 \cdot 10^{-19} J$) nisbatan termodinamikaning ikkinchi qonunini qo'llab bo'lmaydi.

Haqiqatda $12 \cdot 10^{-19} J$ energiyaga ayrim molekulalar 1000 daraja haroratda ega bo'ladi. Shunday qilib, ayrim yoki guruh molekulalarga nisbatan termodinamik va statistik usullarni qo'llab bo'lmas ekan. Yuqorida aytilganlarga asosan quyidagi xulosaga kelishimiz mumkin:

Termodinamikaning ikkinchi qonuni statistik qonundir. Termodinamikaning birinchi qonuni energiyaning saqlanish qonuniga muvofiq nisbatan tor ma'noga ega, chunki

termodinamikaning birinchi qonuni issiqlik miqdori va ishni alohida ko'rib chiqadi, buni esa alohida molekulalarga nisbatan qo'llab bo'lmaydi. Energiyaning saqlanish qonunini har qanday joyda (molekula, mikrojarayonga, mikrojismga nisbatan) qo'llasa bo'ladi.

Alohida molekulaga nisbatan $dQ=dU+dA$ ni yozib bo'lmaydi, chunki u fizik ma'noga ega emas. Lekin energiyaning saqlanish qonunini ayrim molekulaga va boshqa mikrohodisalarga nisbatan qo'llasa bo'ladi.

Demak, termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlari statistik xarakterga ega va bu qonunlarni elementar aktlarga nisbatan qo'llab bo'lmaydi.

KOINOTNING “ISSIQLIK O'LIMI” HAQIDAGI IDEALISTIK XULOSANING TANQIDI

Yer sharoitida sistemada bo'layotgan real qaytmas makroskopik jarayonlar sistema entropiyasining o'sishiga olib keladi:

$$\sum_i \Delta S_i > 0$$

Bunga asoslanib Klauzius termodinamikaning ikkinchi qonuniga quyidagicha ta'rif beradi: ***“Koinotning entropiyasi maksimumga intiladi”***. Klauzius ta'rifidan foydalanib, ko'pchilik fiziklar va faylasuf idealistlar va jumladan, Klauziusning o'zi ham “Koinotning issiqlik o'limi” bo'ladi, degan xulosaga kelgan. Tabiatdagi real qaytmas jarayonlar energiya sochilishiga har xil tur energiya sathlari farqi tenglashishga va har qanday gradiyentlarning kamayishiga olib keladi. Bu jarayonlarning pirovard natijasida harorat hamma joyda bir xil bo'lib qoladi. Klauzius, shunday holatda koinotning issiqlik o'limi ro'y beradi, deydi.

Oldingi mavzularda termodinamika qonunlarini mikrojarayonga qo'llab bo'lmasligini ko'rgan edik, shuning uchun Yer sharoitida bo'layotgan mikrojarayonlarga nisbatan to'g'ri bo'lgan termodinamika qonunlarini butun koinotga nisbatan qo'llanilishi asoslanmagan. Koinotda hodisalar boshqacha tavsifga ega. Haqiqatda astrofizikaning tajriba natijalari shuni ko'rsatadiki, ko'p jarayonlar Yer sharoitida uchrayotgan shunga o'xshash jaryonlardan juda farq qilar ekan. Masalan, astrofiziklarning kuzatish natijalariga asosan Koinotda tumanliklarda sochilgan materiyadan yulduzlarning hosil

bo'lish jarayonlari energiya to'planishini tasdiqlaydi. Demak, entropiya tushunchasini butun Koinotga nisbatan qo'llab bo'lmaydi.

Bolsman o'zining davrida "Koinotning issiqlik o'limi" degan xulosaga fluktuatsion gipotezasi bilan qarshi chiqqan. Fluktuatsion gipotezasiga asosan, Koinotning ayrim joylarida katta miqdorda energiya to'planadi. Bu energiya fluktuatsiyalari energiya sochilish jarayoniga qarama-qarshi jarayonidir. Bu esa muvozanatning buzilishiga olib keladi va muvozanatli holatga olib kelmaydi.

Klauzius va boshqa fiziklarning bu masala bo'yicha chiqargan xulosalarini F.Engels tahlil qilib quyidagilarni aytgan: "Million yillardan keyin Quyosh energiyasining kamayishi natijasida Yer sharida organik hayot yo'qolishi mumkin, Yer xuddi Oy kabi so'nib qolgan sharga aylanadi va ma'lum vaqtdan keyin uning sirtiga tushadi. Bunday hodisa, masalan, Quyosh sistemasida bo'lsa, ma'lum uzoq vaqtdan keyin boshqa sistemalarda bo'lishi mumkin.

Hozir aniqlanganki, Quyosh 10 milliard yillar davomida yetarli energiya nurlantiradi. Lekin sochilgan energiya va materiya qandaydir yo'l bilan yangidan quyuqlanishi zarur va yangi sistema hosil bo'lishiga yo'l ochib berishi kerak. Energiya va materiya qanday yo'l bilan boshqadan quyuqlanishini bilish bu tabiat fanlarining kelajakdagi masalasidir.

Shunday qilib, Engels "Koinotning issiqlik o'limi" muammosining yechimini aniq ko'rsatdi. Ya'ni energiya faqat sochilmaydi, balki quyuqlanishi ham bo'ladi.

Koinot umuman qotib qolgan emas, balki doimiy rivojlanishda. Koinotdagi yulduzlarning umri tugab so'nadi, boshqalari paydo bo'ladi. Koinotda materiya miqdori o'zgarmas. Materiya yo'qolmaydi va hosil bo'lmaydi, lekin materiya abadiy aylanishda va rivojlanishda, shuning uchun ham ma'lum bir yashash, aylanish jarayoniga ega bo'lgan Quyosh sistemalari hosil bo'ladi. Bunday sistemalar ma'lum uzoq vaqt yashaydi, rivojlanadi, keyin umri tugaydi, o'ladi, bu jarayonlar abadiy yana takrorlanadi.

VIII. BOB

ERITMALAR HAQIDA MA'LUMOT. ERISH JARAYONI

Qadimgi alkimyogarlar “Kimyo tabiiy jismlarni qanday eritishni o’rgatadigan san’atdir” deb yozgan edilar. Kimyo faniga berilgan bu ta’rif juda tor ma’noda bo’lsa ham moddalarning kimyoviy o’zgarishida erish jarayonida juda katta ahamiyat kasb etadi.

Tarkibida ikki yoki bir necha modda bor jinsli sistemalar eritmalar deyiladi. Erish jarayoni bir modda molekulalari yoki ionlari orasida oddiy taqsimlanishidagina iborat bo’lib qolmay, balki ayni moddalar orasida turli xil fizik va kimyoviy o’zaro ta’sirlar ham bo’lishi mumkin.

Eritmada qaysi moddaning miqdori ko’p bo’lsa yoki qaysi modda o’z agregat holatini o’zgartirmagan bo’lsa, shu modda erituvchi qolgani esa ***erigan modda*** deyiladi.

Eritmalar erigan modda zarrachalarining katta kichikligiga qarab chin eritmalar kolloid eritmalar va dag’al dispers sistemalar bo’linadi. Chin eritmada erigan modda zarrachalarining o’lchami 1 nanometr (10^{-6} mm) dan kichik kolloid eritmada 1 dan 100 nanometrgacha dag’al dispers sistemalarda esa 100 nanometrdan katta bo’ladi.

Eritmalar agregat holatiga ko’ra uch guruhga bo’linadi:

1. Gazlar aralashmasi (masalan havo);
2. Suyuq eritmalar;
3. Qattiq eritmalar (masalan mis bilan nikel qotishmasi bu qotishmadan chaqa pul yasaladi);

Xalq xo’jaligida ayniqsa qishloq xo’jaligida asosan suyuq eritmalar bilan ish ko’rilganligi sababli biz suyuq eritmalar batafsil ko’rish bilan cheklanamiz. Suyuq eritmalarga gazlarning suyuqlikdagi suyuqliklarning suyuqlikdagi va qattiq moddalarning suyuqlikdagi eritmaları kiradi.

Eritmaning eng muhim xarakteristikasi uning konsentratsiyasidir. Eritmaning muayyan miqdordagi erigan modda miqdori eritmaning konsentratsiyasi deyiladi. Erigan moddaning miqdor eritmaning massasiga yoki hajmiga nisbatan olinishiga qarab og’irlik yoki hajmiy konsentratsiya bo’ladi.

Eritmaning og’irlik konsentratsiyasi odatda jarayonlarda ifodalaniladi yoki hajmiy konsentratsiya bo’ladi. Eritmaning og’irlik

konsentratsiyasi odatda jarayonlarda ifodalaniladi yoki eritmaning zichligi bilan beriladi.

Masalan, 100 grammida 10 g tuz va 90 g suv bor eritma 10% eritma deyiladi. Eritmaning moddaning massasi mollarda yoki 1 l eritmada gramm ekvivalentlarida berilganligiga qarab hajmiy konsentratsiya

$$S = \frac{n}{V}$$

ga teng. Hajmiy konsentratsiyasiga titir ham kiradi. 1 sm³ eritmada erigan moddaning grammlar soni bilan ifodalaniladigan va erigan modda molekulalarining qutblanganligiga katta ta'sir etadi. Qutblanganlik shundan iboratki ayrim moddalar molekulasida elektr zaryadlar notekis taqsimlanaganligi tufayli molekulaning bir qismida musbat zaryadlar ikkinchi qismida esa manfiy zaryadlar ko'payib qoladi.

Molekulaning qutblanganlik darajasini tushuntirish uchun dipol degan tushuncha kiritiladi. Kattalik jihatidan teng, lekinishorasi qarama-qarshi bo'lgan va bir-biridan ma'lum bir masofada turgan ikki elektr zaryad (ye⁺ va ye⁻ dan iborat sistema) dipol deyiladi. Zaryadlar o'lchamining ular orasidagi masofaga ko'paytmasi **dipol momenti** deyiladi. Va u μ bilan ifodalaniladi.

$$\mu = q \cdot l$$

Dipol momenti SI sistemada Cm bilan ifodalaniladi (elektron zaryadi 1,6 Kl (kulonga) molekulaning chiziqli o'lchami esa 10⁻¹⁹ m ga teng).

Ba'zi moddalar molekulalarining dipol momenti qiymatlari quyidagi jadvalda keltirilgan:

<i>T/r</i>	<i>Molekula</i>	$\mu \cdot 10^{-16}$	<i>Molekula</i>	$\mu \cdot 10^{-16}$
1	C ₆ N ₆	0	CH ₃ OH	1,68
2	HCl	1,03	CH ₃ CH ₂ OH	1,70
3	NH ₃	1,46	CH ₃ COOH	1,73
4	CH ₂ Cl ₂	1,55	H ₂ O	1,84

Eritmalarning qutblanganlik darajasi ularning dielektrik doimiysi (dielektrik singdiruvchanligiga) degan kattalik bilan ham baholanadi. Bu kattalik ikkita elektr zaryad orasidagi tortilish yoki itarilish kuchi ayni muhitda vakuumdagina ($\epsilon=1$) qancha kichik ekanligini

ko'rsatadi. Odatda kuchli darajada qutblangan molekulari suyuqliklarning dielektrik doimiysi katta bo'ladi.

Molekulalari qutblangan moddalar qutblangan erituvchilarda eritilgan turli kattalikdagi assotsiatlar (birlashgan molekularlar) hosil qiladi. D.I.Mendeleyev etil spirt suvda eritilganda esa eritmaning haroratsi pasayishini ko'rsatadi. Va shu asosda o'zining gidratlar nazariyasini yaratadi.

Bu nazariyaga ko'ra erish murakkab fizik-kimyoviy jarayon bo'lib, bunda erigan modda molekulari erituvchi molekulari bilan o'zaro ta'sirlashib beqaror birikmalar solvatlar hosil qiladi. Agar erituvchi suv bo'lsa, hosil bo'lgan birikma gidrat deyiladi. Gidratlar konsentratsiya va harorat o'zgarishi bilan parchalanadi yoki boshqa birikmalarga aylanadi.

Masalan, bir chaqmoq qand suvga botirilganda gidratlanish sodir bo'ladi ya'ni suv molekulari qand molekularini o'rab oladi va ular bilan qidrat hosil qiladi. Bunda, tabiiyki issiqlik ajarlib chiqadi. Lekin gidrat hosil qilish uchun suv molekulari kristalldan qand (shakar) molekularini ajratib olish kerak, buning uchun esa energiya sarflash lozim.

Demak, agar gidratlanish jarayonida kristall panjarada molekularni ajratib olishda sarflanganiga qaraganda ko'p issiqlik chiqsa erish jarayonida eritma isiydi. Aksincha, agar qattiq modda kristallini parchalashga gidratlanishda ajralib chiqqaniga qaraganda ko'p issiqlik talab qilinsa, u holda erish jarayonida eritma soviydi. Spirt suvda eritilganda umumiy hajmining kamayishi ham gidratlar hosil bo'lishi va molekularining bir-birining zichlashtirishi bilan tushuntiriladi.

SUYULTIRILGAN ERITMALAR. OSMOTIK VA VANT-GOFF QONUNI

Yuqorida aytib o'tilgandek, eritmada erigan modda molekulari bilan erituvchi molekulari orasida fizik va kimyoviy o'zaro ta'sirlar bo'lgani uchun eritmaning xossalari erigan moddaning va toza erituvchining xossalaridan farq qiladi.

Buning konsentratsiyasi yuqori bo'lsa, erigan modda molekularining bir-biri bilan o'zaro ta'siri ham kuchli bo'lib, bu ham eritmaning xossalarini anchagina o'zgartirib yuboradi va ularni

o'rganish qiyinlashadi. Shu sababli eritmalarning ko'p xossalari suyultirilgan eritmalr uchun keltrib chiqarilgan.

Suyultirilgan eritmalarda erigan modda zarrachlari orasida o'zaro ta'sir shu qadar kuchsizki, u eritmaning xossalariga deyarli ta'sir etmaydi. Suyultirilgan eritmalarning xossalari erigan moddalarning erigan moddalarning zarrachlari tarkibiga va ularning o'lchamiga bog'liq bo'lmaydi shu jihatdan suyultirilgan eritmalar gazlarga o'xshaydi. Bunday eritmalarning xossalari hajm birligidagi zarrachalr soniga ya'ni, konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi, xolos.

Endi eritmalar uchun xos bo'lgan osmos hodisasi bilan tanishamiz. Biror moddaning bitta erituvchida ikki xil konsentartsiyali eritmaidan olib ularni o'zaro yarim o'tkazgich parda (to'siq) bilan ajratamiz. Bunda parda erituvchi molekulalarni o'tkazib, erigan modda molekulalarini tutib qoladi deb faraz qilamiz. Ko'p hayvon va o'simlik to'qimalari ana shunday parda vazifasini o'tay oladi.

Eritmalar bir-biridan ana shunday parda yordamida ajratilganda erituvchi molekulalari past konsentratsiyali eritmadan yuqori konsentratsiyali eritmaga o'ta boshlaydi. Aslida erituvchi ham yuqori konsentratsiyali eritmaga ham o'ta oladi.

Lekin bunda juda oz molekulalar o'tganligi sababli uni hisobga olmasa ham bo'ladi. Erituvchi molekulalari past konsentratsiyali eritmadan (yoki toza erituvchidan) yuqori konsentratsiyali eritmaga o'tganida eritmaning hajmi ortadi va konsentratsiyasi pasayadi. Bu hodisa (erituvchining parda orqali eritmaga o'tishi) **osmos hodisasi** deyiladi.

Erituvchi molekulalari yuqori konsentratsiyali eritmaga o'tishida unga qandaydir bosim bilan ta'sir qiladi. Ana shu bosim osmotik bosim deyiladi.

Issiq havo ta'sirida so'liy boshlagan o'simlik bargiga suv purkalganda uning qaytadan "tiriltirilishi" ham osmos hodisasiga asoslangan.

Bunda o'simliklarning barg hujayrasi sirtdagi qobiq yana o'zining avvalgi holiga keladi. O'simliklardagi osmos hodisasini dastlab nemis olimi V.Peffer kashf etgan va o'rgangan. U o'zi yasagan osmometr yordamida osmotik bosimning haroratga va eritmaning konsentratsiyasiga bog'liqligini aniqlagan.

Eritamaning osmotik bosimini o'lchash uchun devorlari yarim o'tkazgich xususiyatiga ega, uchi nay qilib cho'zilgan idishga eritma solib, botirib qo'yiladi. Bundan tashqari idishdagi suv ichki idishdagi

eritmaning gidrostatik bosimini ham orta boshlaydi va suv molekulalarining teskariga, ya'ni ichki idishdan tashqi idishga o'tishi ham ko'payadi.

Nihoyat naydagi ko'tarilayotgan eritmaning balandligi ma'lum darajaga yetgach (h) suvning tashqi idishdan ichki idishga o'tish tezliklari tenglashadi va nayda eritma ko'tarilmay qoladi. Ana shunday muvozanatga to'g'ri keladigan bosim osmotik bosimni bildiradi. Shunday qilib, yarim o'tkazgich to'siq bilan ajratilganda sof erituvchi bilan muvozanatga keltirish uchun eritmaga quyilishi lozim bo'lgan bosim osmotik bosimga teng.

Tajribalarning ko'rsatishicha, juda suyultirilgan eritmalarida osmotik bosim π erigan moddaning konsentratsiyasiga (sistema) va absolyut haroratga (T) tog'ri mutanosib bo'ladi:

$$\pi = SRT$$

Bunda R universal gaz doimiysi. Bu tenglama ideal gazlarning holat tenglamsiga ($RV=nRT$) juda o'xshaydi, faqat R o'rniga π va $\frac{n}{v}$ o'rniga eritmaning konsentratsiyasi S olingan. Bu tenglama Vant-Goff qonuning tenglamsi bo'lib, u quyidagicha ta'riflanadi: ***suyultirilgan eritmada erigan modda shu haroratda gaz holida bo'lib, eritma egallagan hajmni egallaganda qancha bosim ko'rsatilsa, eritmaning osmotik bosimi shu bosimga teng bo'ladi.***

Osmotik bosimning yuqorida keltirilgan tenglamasiga elektrolitik dissosiyalanishga uchramaydigan barcha suyultirilgan eritmalar uchun mos keladi.

Dissosilanadigan eritmalarida zarrachalar soni ko'p bo'lganligi sababli ularning osmotik bosimi bir xil bo'lgan eritmalar ***izotonik eritmalar*** deyiladi.

Osmos o'simliklarning o'sishi va rivojlanishida ham muhim rol o'ynaydi. Osmotik bosim tufayli suv o'simliklarning hujayralariga kiradi va daraxt uchlaridagi barglarga borib yetguncha o'nlab metr yuqoriga ko'tariladi. Har qanday tirik hujayralarning yarim o'tkazgich xususiyatlari qobiq sirtqi protoplazma qatlami bo'ladi.

Hujayra eritmaga botirilganda eritmaning konsentratsiyasi hujayra shirasining konsentratsiyasidan past bo'lsa, hujayraga suv shimiladi. Agar bu farq juda katta bo'lsa, hujayra shirasining osmotik bosimi ham juda katta bo'ladi va suv ancha yuqoriga ko'tariladi.

O'simlik organizmining rivojlanishi tuproq eritmasining osmotik bosimi bilan hujayra shirasining osmotik bosimi orasidagi nisbat katta

ahamiyatga ega. Hujayra shirasining osmotik bosimi tuproq eritmasining osmotik bosimidan katta bo'lganligidan o'simlik normal rivojlanishi mumkin.

Osmotik bosim o'simliklarda suvning harakatlanishini va uning ildizidan barglarning uchiga qadar ko'tarilishini ta'minlovchi asosiy kuchdir. Barg hujayralaridan suv bug'lanib ketganda u suvni o'zak hujayralaridan osmotik bosim tufayli so'rib oladi, o'zaklar esa ildiz hujayralaridan ildiz tuproqdan suvni so'rib oladi.

ERITUVCHI VA ERITMA USTIDAGI BOSIMNING HARORATGA QARAB O'ZGARISHI. RAUL QONUNI

Ma'lumki har qanday suyuqlik ustidagi bosim deyilganda uning to'yingan bug' bosimi tushuniladi. Suyuqlikning to'yingan bug' bosimi berilgan haroratda o'zgarmas kattalikdir. Harorat ko'tarilishi bilan har qanday moddaning to'yingan bug' bosimi ortadi. Bunga sabab avvalo harorat ko'tarilishi bilan molekulalar harakatining o'rtacha kinetik energiyasi ortishi va natijada suyuqlik molekulalarining o'zaro tortishish kuchini yengib suyuqlikdan ajraladigan va bug'ga o'tadigan molekulalar sonining ko'payishidir. Ikkinchidan bug'lanish endotermik jarayon ya'ni issiqlik yutilishi bilan boradi. Shu sababli harorat ko'tarilganda to'yingan bu bosim ortadi.

Bu fikrlar asosan sof erituvchilar uchun to'g'ri keladi. Eritma ustidagi bug' bosimi esa harorat bilan bir qatorda shu eritmadagi erigan moddaning miqdoriga ham bog'liq bo'ladi. Erituvchining eritma ustidagi to'yingan bug' bosimi toza erituvchining ustidagi bug' bosimidan doimo kichik bo'ladi. Eritmaning konsentratsiyasi qancha yuqori bo'lsa, uning ustidagi bug' bosimi shuncha kichik bo'ladi. Chunki konsentratsiya ortgan sari eritmaning hajm birligida erituvchining miqdori kamaya boradi.

Fransuz olimi Fransual Mari Raul (1830-1901) kam uchuvchan moddalarning suyultirilgan eritmalari uchun quyidagi qonunni kashf etdi: erituvchining suyultirilgan eritma ustidagi to'yingan bug' bosimining nisbiy pasayishi erigan moddaning molyar qismiga teng:

$$\frac{R_1^0}{R_1} = N_2$$

Bunda R_1^0 toza erituvchining to'yingan bug' bosimi, R_1 eritma ustidagi to'yingan bug' bosimi N_2 erigan moddaning molyar qismi.

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

Bunda n_2 – erigan moddaning mol sonlari, n_1 erituvchining mol sonlari, Raul qonuni tenglamasini o'zgartirib yozsak,

$$R_1 = R_1^0 N_1$$

Bunda N_1 eritmadagi erituvchining molyar qismi. Demak, berilgan eritma uchun bug' bosimining pasayishi erigan modda bilan erituvchining tabiatiga va haroratga bog'liq bo'lmay faqat eritmaning konsentratsiyasiga bog'liq.

Bu qonun Raulning tonometrik qonuni deb ataladi. Raul onuni juda suyultirilgan (va ideal) eritmalar uchungina to'la muvofiq keladi. Eritmaning konsentratsiyasi ortgan sari bug' qonundan chetga chiqish darajasi ham ortib boradi.

Suyultirilgan eritmalarining muzlash va qaynash haroratlarining konsentratsiyasiga qarab o'zgarishi. Ma'lumki, suyulikning to'yingan bug' bosimi atmosfera bosimiga teng bo'ladigan harorat shu suyqlikning qaynash haroratsi deyiladi.

Moddaning qattiq holatdagi bug' bosimiga teng bo'ladigan harorat ya'ni moddaning kristallana boshlash haroratsi muzlash harorati deyiladi. Qattiq modda biror erituvchida eritilganda erituvchining bug'b osimi pasayishini yuqorida ko'rib o'tdik.

Bug' bosimini pasayganda eritma toza erituvchiga bosimini tashqi atmosfera bosimiga yetkazish uchun yuqoriroq haroratgacha qizdirish kerak bo'ladi. Elektrolitik dissositsiyalanish sodir bo'lmaydigan suyultirilgan eritmalar qaynash haroratsining ko'tarilishi Δt_{qayn} erigan moddaning molyar konsentratsiyasiga (S) mutanosib bo'ladi:

$$\Delta t_{qayn} = Y_{e_{qayn}} S$$

Bunda $Y_{e_{qayn}}$ har qaysi erituvchi uchun o'zgarmas bo'lgan mutanosiblik koeffitsiyenti u erituvchining ebullioskopik konstantasi deyiladi. S ning qiymati odatda 100 g erituvchida erigan moddaning mollra soni bilan ifodalaniladi. Yuqoridagi tenglamaga S ning qiymatini qo'ysak,

$$S = \frac{g}{M}$$

Bu formula yordamida konsentratsiyasi ma'lum bo'lgan eritmaning qaynash haroratini o'lchash yo'li bilan erigan moddaning molekulyar massasini aniqlash mumkin.

Ba'zi erituvchilarning ebulioskopik konstantasi qiymatlari quyidagi jadvalda berilgan.

Ba'zi erituvchilarning ebulioskopik konstanti

<i>T/r</i>	<i>Erituvchi</i>	$Ye_{qayn} S^{\circ}$	<i>Erituvchi</i>	$Ye_{qayn} S^{\circ}$
1	Suv	0,52	Benzol	2,64
2	Etil spirt	1,14	Xloroform	3,80
3	Dietil efir	1,83	Uglerod teraxlorid	4,88

Eritmaning muzlash haroratsi esa toza erituvchining muzlash haroratsidan doimo past bo'ladi. raul turli moddalarning suvdagi bir molyar eritmasi (1000 *gramm* suvda eritma mol modda erigan) - 1,86 °C da muzlash haroratsining pasayishi erigan moddaning molyar konsentratsiyasiga mutanosibdir:

$$\Delta t_m = KS$$

Bunda Δt_m eritma muzlash haroratsining pasayishi K krioskopik konstanta turli erituvchilar uchun uning qiymatlari jadvallarda beriladi. S eritmaning molyar konsentratsiyasi. Konsentratsiya S 1000 *g* erituvchida erigan moddaning mol sonlari bilan ifodalaniladi. $S=1$ bo'lganda

$$\Delta t_m = K$$

koeffitsiyent K 1000 *g* eruvchida eritma *mol* modda eritilgandagi eritma muzlash haroratsining pasayishini ko'rsatadi.

Shu sababli bu koeffitsiyent erituvchi muzlash haroratsining molekulyar pasayishi yoki erituvchining krioskopik (grekcha "krios" sovuq muz demakdir) konstantasi deyiladi. Konstanta K ning qiymati har qaysi erituvchi uchun o'zgarmas miqdori bo'lib, erigan moddaning tabiatiga bog'liq emas. Erigan moddaning molekulyar massasini va eritmalarining ostomik bosimini krioskopik usulda aniqlash.

Eritma muzlash haroratsining pasayishi asosida erigan moddaning molekulyar massasini topish mumkin. Buning uchun quyidagicha ish yuritamiz.

Muzlash haroratsining pasayishi formulasida konsentrasiya (S) ni erigan moddaning mol miqdori m , uning molekulyar massasini M desak $s = \frac{mli}{M}$ bo'ladi buni muzlash haroratsining pasayish formulasiga qo'yamiz.

$$\Delta t_m = K_m \frac{m}{M}$$

bundan,

$$M = \frac{K_m m}{\Delta t_m}$$

Masalan, 1000 g suvda 4,37 g spirt eritilganda muzlash haroratsining pasayishi 0,177 °C bo'ladi. Ma'lumki $K_m=1,860$ bularni formulaga qo'ysak

$$M = \frac{1,86 \cdot 4,37}{0,177} = 46$$

ERITMA VA QOTISHMALAR. ERITMALAR. RAUL QONUNI

Qattiq jismlarning suyuqlilarda yoki bir suyuqlikning ikkinchi suyuqlikda erishi, yopiq idishdagi suyuqlikning bug'lanishi va to'yingan bug'ning hosil bo'lish jarayonini eslatadi.

Masalan, suvli idish tubida joylashtirilgan kristallning (osh tuzi) erishi davom etadi, qachonki kristall erishi va eritma molekulalarining kristall sirtida o'tirish jarayoni dinamik muvozanat holatga kelgunga qadar.

Dinamik muvozanatga kelgan eritmaga *to'yingan eritma* deb aytiladi. Haroratning oshishi bilan bir oz miqdorda qattiq faza eriydi, haroratning pasayishi bilan esa erigan moddaning bir qismi kristallanadi.

Izotermik bug'lanishda to'yingan eritmada erigan moddaning massasi olinadi, ya'ni bir miqdori kristallanadi. Suyuqliklarning bir-birida erishi to'liq va qisman bo'lishi mumkin, ayrim suyuqliklar esa boshqa bir suyuqliklarda umuman erimaydi. Masalan, suv va spirt bir-birida to'liq, suv va anilin qisman eriydi, simob va suv bir-birida umuman erimaydi.

Suyuqliklarning bir-biriga eruvchanligi haroratga bog'liq. Ayrim suyuqliklarda eruvchanlik haroratga mutanosib bo'lsa, ayrimlarida nomutanosib va to'liq eruvchanlik kritik haroratdan past haroratlarda kuzatiladi.

Raul erigan moddaning kam konsentratsiyalarida eritma to'yingan bug'larining elastikligi konsentratsiyaga mutanosib ekanligini ko'rsatdi.

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{n + N}$$

P_0 – toza erituvchining to'yingan bug' elastikligi, P – eritma to'yingan bug'larning elastikligi, n – erituvchi N molekulalariga to'g'ri keluvchi erigan modda molekulalarining soni.

Bunga **Raulning 1-qonuni** deb aytiladi.

Eritma to'yingan bug'i elastikligining kamayishi eritmaning qaynash haroratini oshishiga olib keladi. Bu oshish **Raulning 2-qonuniga** mos tushadi.

$$\Delta T = E \frac{g}{\mu}$$

bu yerda

$$E = \frac{2T^2}{G\lambda}$$

berilgan erituvchi uchun doimiy kattalik, g – G gramm erituvchida erigan moddaning gramm soni, μ – erigan moddaning molekulyar og'irligi, λ – T qaynash haroratidagi bug'lanish issiqligi.

Raulning 3-qonuni eritma qotish haroratining kamayishini ifodalaydi, ya'ni

$$\Delta T = k \frac{g}{\mu}$$

$$k = \frac{2T_0^2}{G\lambda}$$

krioskopik doimiylik, T_0 – eritmaning qotish harorati, r – kristallanish issiqligi, g va G qiymatlari yuqorida (2-qonunda) ko'rsatildi; suv uchun $k=18,4$.

Raulning 1 va 2 qonunlari molekulyar og'irlikni aniqlashda ko'proq ishlatiladi.

DISPERSLIK TO'G'RISIDA TUSHUNCHA. KOLLOIDLAR

Modda ichida boshqa bir moddaning ma'lum darajada maydalangan zarrachalar holida taqsimlanishi natijasida vujudga kelgan sistema **dispers sistema** deyiladi.

Ma'lum darajada maydalangan holda taqsimlangan modda dispers faza (yoki faza) deb, bu modda taqsimlangan (uni o'rab olgan) modda esa dispers muhit (yoki muhit) deb ataladi. Eritmalarni ham **dispers sistemalar** deb qarash mumkin.

Agar dispers faza zarrachalarining o'lchami $10^{-9} m$ va $10^{-7} m$ (ya'ni 1 nanometr bilan 100 nanometr orasida) bo'lsa, **kolloid eritma** deyiladi. Agar u $10^{-9} m$ dan kichik bo'lsa **chin eritma** bo'ladi.

Barcha eritmalar o'zidan elektr tokini o'tkazish tabiatiga qarab ikki sinfga bo'linadi: **elektrolit va noelektrolitlar**. Elektrolit eritmalar o'zlaridan elektr tokini yaxshi o'tkazadi. Bu xil eritmalarga kislota, asos va tuzlarning suyuq eritmaları misol bo'la oladi. Noelektrolit eritmalarga ko'proq organik moddalar eritmasi kiradi.

Biz quyida noelektrolit – chin eritmalar to'g'risida so'z yuritamiz. **Chin eritma ikki (yoki bir qancha) moddaning bir jinsli aralashmasidir**. Chin eritma har xil agregat holatlarda bo'lishi mumkin, biz quyida, asosan, suyuq eritmalar ustida to'laroq to'xtalib o'tamiz.

Suyuq eritmalar erituvchi va erigan yoki eruvchi moddadan tashkil topadi. Chin eritmada dispers **muhit erituvchi**, dispers **faza eruvchi** deb ataladi. Erish jarayonida o'z agregat holatini saqlab qolgan modda **erituvchi** hisoblanadi. Agar olingan moddalar o'z agregat holatini saqlab qolsa, u holda miqdori ko'p modda erituvchi bo'ladi. Oddiy sharoitda qattiq holda bo'lib (masalan, tuz, metall, metall oksidlari) ularning aralashmasi qizdirib suyuqlikka aylantirilganda hosil bo'lgan suyuq aralashmada, sovutilganda birinchi navbatda (oldin) kristallangan, yoki cho'kmaga tushgan modda eruvchi hisoblaniladi. Chin eritmada erigan modda erituvchi molekulalari ichida ayrim molekula yoki ionlar holida bir tekis tarqalgan bo'ladi.

Molekula (ion) ko'zga yoki mikroskopda ko'rinadigan chegara sirtiga ega bo'lmaganligidan eritmaning xossalari hamma joyda bir xil bo'ladi. Shu sababli **chin eritma bir fazali**, ya'ni **gomogen sistema** hisoblanadi.

Eritmalarning xossalarini tushuntirishda ikkita nazariyadan: fizik va kimyoviy nazariyalardan foydalaniladi. **Fizik nazariyaga ko'ra** erigan moddaga inert erituvchida tarqalgan gaz deb qaraladi (Vant-Goff, Arrenius bo'yicha).

Kimyoviy nazariyaga muvofiq, erituvchi bilan turli kimyoviy birikmalar hosil qiladi (D.I.Mendeleyev va boshqalar bo'yicha). Eritmalarda, asosan, ikki masala o'rganiladi, **eruvchanlik** – ma'lum sharoitda, ma'lum erituvchida qancha moddaning erishi va **eritmaning xossalari** va bu xossalarning eritmani tashkil qilgan moddalar xossasiga va miqdoriga bog'liqligi. Bu masalalarning ikkalasi ham amaliy ahamiyatga ega. Birinchi masala to'g'risida ko'p tajriba ma'lumotlariga egamiz, ammo ular umumlashtirilmagandir. Birinchi masalaga nisbatan ikkinchi masala ko'proq o'rganiladi.

Eritmaning tarkibi uning konsentratsiyasi bilan tavsiflanadi.

Eritma yoki erituvchining ma'lum og'irlik miqdori yoki hajmidagi erigan modda miqdoriga **konsentratsiya** deyiladi.

Konsentratsiyani bir necha usulda ifodalash mumkin: hajm va og'irlik o'lchamlarida (birligida). Hajm birligida ifodalangan konsentratsiyaga – normal, molyar, og'irlik o'lchamida ifodalangan konsentratsiyaga foiz, mol, mol nisbati (mol foizi) kiradi, bir sistemadan ikkinchisiga o'tish uchun eritmaning zichligi

$$\rho = \frac{m}{V}$$

ma'lum bo'lishi kerak.

Amalda ko'pincha mol nisbati (mol foizi) ifodasidan foydalaniladi. Eritma bir qancha komponentlardan (tarkibiy qismlardan) tashkil topgan deb, erituvchi-eruvchi tushunchasi qo'llanilmaydi. Agar $n_1, n_2, \dots, n_i$ lar 1, 2, 3, ..., i moddalarning eritmadagi mol sonlari bo'lsa, i komponentning mol nisbati:

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

Demak,

$$\sum N_i = 1$$

bo'ladi.

Agar $N_i = 100 \cdot N_i$ bo'lsa, mol foiz bo'ladi. Bundan,

$$\sum N_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot 100,$$
$$\sum N_i = 100$$

ERITMA TURLARI. TERMODINAMIK FAOLLIK

Eritmalar uch turga bo'linadi: ideal eritmalar, cheksiz suyultirilgan eritmalar va real eritmalar.

Ideal eritmalar deb bir xil agregat holatdagi va istalgan nisbatdagi tarkibiy qismlardan hosil bo'ladigan issiqlik effekti ajralmaydigan hajm o'zgarmaydigan ideal gazlar aralashganda entropiyaning o'zgarishi sodir bo'lgan o'zgarishga

$$\Delta S = \Delta S_{ideal}$$

hamda

$$\Delta V = 0$$

$$\Delta H = 0$$

teng bo'lgan eritmalarga aytiladi.

Ideal eritmalarining termodinamik xossasi parsial molyar kattaliklar yordamida ifodalaniladi.

Masalan, bir mol eritma uchun

$$\Delta V = N_1 \Delta V_1 + N_2 \Delta V_2$$

$$\Delta H = N_1 \Delta H_1 + N_2 \Delta H_2$$

$$\Delta S_{id} = N_1 \Delta S_{1,id} + N_2 \Delta S_{2,id}$$

va h.k.

Ideal gazlar aralashganda entropiyaning o'zgarishi

$$\Delta S_{id} = -R(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2)$$

Yuqoridagi tenglamalardan,

$$\Delta H_1 = 0$$

$$\Delta V_1 = 0$$

$$\Delta S_{1,ideal} = -R \ln N_1$$

$$\Delta H_2 = 0$$

$$\Delta V_2 = 0$$

$$\Delta S_{2,ideal} = -R \ln N_2$$

Ideal eritmalarini ideal gazlardan farqi shundaki, ideal gazlarda zarrachalar orasida o'zaro ta'sir yo'q, lekin **ideal eritmalarining zarrachalari orasida o'zaro ta'sir bor**, ammo bu ta'sir turli xil zarrachalarda bir xil, ya'ni bir xil va har xil zarrachalar orasida bir xil o'zaro ta'sir mavjuddir.

O'xshash xossali moddalardan tashkil topgan eritmalar ideal eritmalariga mos keladi. Eritma hosil bo'lgandagi komponentlar kimyoviy potensialining o'zgarishi

$$\Delta \mu_i = \Delta H_i - T \Delta S_i$$

Ideal eritmalar uchun

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

$$d\mu_i = RT d \ln N_i = RT \frac{dN_i}{N_i}$$

$$\left(\frac{d\mu_i^0}{d\mu_i} \right) = \frac{RT}{N_i}$$

μ_1^0 va μ_2^0 toza erituvchi va eruvchining kimyoviy potentsiali bo'lsa:

$$\mu_i = \left(\frac{d\mu_i}{dN_i} \right)_{TP} = \frac{RT}{N_i}$$

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

$$d\mu_i = RT d \ln N_i = RT \frac{dN_i}{N_i}$$

$$\left(\frac{d\mu_1}{dN_1}\right) = \frac{RT}{N_1}$$

Agar aralashayotgan moddalar suyuq holda bo'lsa, ideal eritmada issiqlik effekti nolga teng bo'ladi. Agar erituvchi qattiq holda bo'lsa, Gess qonuniga muvofiq uning erish issiqligi effekti suyuqlanish issiqlik effektiga teng bo'ladi:

$$Q = Q_1 + Q_2$$

Q – erish issiqlik effekti, Q_1 – kristall panjarani buzishga sarf bo'lgan energiya issiqligi, Q_2 – eruvchi va erituvchining ta'sirlanishi natijasida ajralgan issiqlik. Ideal eritmalarida $Q_2=0$ bo'lganligidan $Q=Q_1$ bo'ladi. Ya'ni erish issiqligi eruvchining yashirin suyuqlanish issiqligiga teng. Cheksiz suyultirilgan eritma bu xil eritmalarida erigan moddaning konsentratsiyasi cheksiz kichik bo'ladi.

Ideal bo'lmagan har qanday cheksiz suyultirilgan eritmalarida erituvchiga nisbatan ideal eritmalarning hamma tenglamalarini qo'llash mumkin. Ideal va cheksiz suyultirilgan eritmalar termodinamikasiga bo'ysunmaydigan eritmalar real eritmalar jumlasiga kiradi. Real eritmalarning xossalari eritma konsentratsiyasidan tashqari, eritmaning komponentlari orasidagi o'zaro ta'sirga ham bog'liq. Shunga ko'ra eritmaning xossalari bilan eritma konsentratsiyasi orasidagi bog'lanishni o'rganishda bu ta'sirni ham e'tiborga olish kerak, Lyuisning nazariyasida shu holat e'tiborga olingan. Real eritmada konsentratsiya (n) o'rniga termodinamik faollik qo'llaniladi. Lyuis ta'rifiga ko'ra

$$a = \gamma n$$

a – termodinamik faollik, γ – termodinamik faollik koeffitsiyenti (yoki faollik koeffitsiyenti), n – konsentratsiya. Ideal va cheksiz suyultirilgan eritmalarida

$$\gamma = 1$$

va

$$a = \gamma n$$

zarrachalar o'rtasidagi o'zaro ta'sir kuchlarini aks ettriadi, termodinamik faollik koeffitsiyenti ma'lum real eritma xossalarining qabul qilingan standart holatdan chetlanishini tavsiflaydi. Termodinamik tenglamalar real eritmalariga to'g'ri kelgani uchun, ideal va cheksiz suyultirilgan eritmalariga mansub termodinamik tenglamalarda konsentratsiya ifodasi o'rniga termodinamik faollik ifodasini qo'llash kerak. Masalan, komponentlarning kimyoviy potentsiali quyidagicha:

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

$$d\mu_i = RT \ln a_i$$

ya'ni

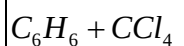
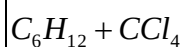
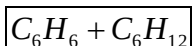
$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

$$d\mu_i = RT d \ln a_i$$

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2$$

$$d\mu_2 = RT d \ln a_2$$

1,2 eruvchiga mansub belgilar, μ^0 – standart holatdagi **kimyoviy potensial** deyiladi. Bir-birida cheksiz nisbatda aralashadigan komponentlar eritmalari uchun $\gamma=1$, $a=1$ va $\mu_1=\mu_1^0$, $\mu_2=\mu_2^0$



kabi qutblanmagan assosilanmagan moddalar eritmasida ularni bir xil agregat holatda aralashtirilganda

$$\Delta V = 0$$

$$\Delta H = 0$$

Lekin entropiyaning o'zgarishi ideal gazdagidek bo'ladi, bir xil va har xil molekullarning tortishuvi deyarli teng ya'ni ideal eritmaga yaqinlashadi. Shunga ko'ra,

$$\gamma = 1$$

$$a = 1$$

qabul qilinsa, xato bo'lmaydi. μ^0 – standart kimyoviy potensial. Kimyoviy potensialni hisoblashda eritmani tashkil qilgan moddalarning xossasiga qarab ikki xil standart holat qabul qilingan.

Birinchi standart holat – agar komponentlari bir-birida har xil nisbatda aralashsa, standart holat sifatida toza moddalar qabul qilinadi va faollik koeffitsiyenti birga teng bo'ladi, ya'ni $\gamma=1$, $a_1=1$; $a_2=1$. Demak, bunday holatda yuqoridagi tenglamaga muvofiq

$$\mu_1 = \mu_1^{0,1}$$

$$\mu_2 = \mu_2^{0,2}$$

“1” raqami 1 standart bo'yicha hisoblanganini ko'rsatadi.

Ikkinchi standart holat – agar komponentlardan bittasi boshqasida chegarali nisbatda erisa, erituvchi uchun birinchi standart qabul qilingan.

Bu holda faollik koeffitsiyenti birga teng ($\gamma=1$) deb qabul qilinadi. Demak, $a_2=c=1$ va yuqoridagi tenglamaga muvofiq,

$$\mu_2 = \mu_2^{0,11}$$

OSMOTIK BOSIM

Erituvchini o'tkazadigan, ammo erigan moddani o'tkazmaydigan parda **yarim o'tkazgich parda** deyiladi. Agar eritma erituvchidan yarim o'tkazgich parda bilan ajratilgan bo'lsa, erituvchi o'z-o'zicha eritmaga o'tadi. Bu hodisa **osmos** deyiladi.

Erituvchini eritmaga o'tkazmasdan erituvchi bilan eritma orasidagi muvozanatni saqlash uchun eritmaga berilishi kerak bo'lgan bosim **π osmotik bosim** deyiladi. Muvozanatda toza erituvchining kimyoviy potentsiali μ_1^0 o'zaro teng bo'ladi. Eritmadagi kimyoviy potentsiali osmotik bosim π ga teng va eritmaning konsentratsiyasiga bog'liq. Muvozanat qaror topganda:

$$\mu_1(N_1\pi) =$$

Bu ifodani $T=const$ da differensiallasak va $d\mu_1^0=0$ ekanligini e'tiborga olsak:

$$\left(\frac{d\mu_1}{dN_1}\right)dN_1 + \left(\frac{d\mu_1}{d\pi}\right)d\pi = 0$$

Binobarin,

$$\left(\frac{d\mu_1}{d\pi}\right)_N = V_1$$

V_1 – erituvchining eritmada parsial mol hajmi. Erituvchining eritmada parsial mol hajmi

$$\frac{d\pi}{dN_1} = -\frac{1}{V_1} \left(\frac{d\mu_1}{dN_1}\right)_{T,\pi}$$

Bu tenglama osmotik bosimni eritmaning konsentratsiyasiga va erituvchining kimyoviy potentsialiga bog'lanishini ifodalaydi. Agar eritma cheksiz suyultirilgan bo'lsa, erituvchining parsial mol hajmi V toza erituvchining molyar hajmi d_1 ga teng, deb faraz qilish mumkin:

$$\mu_i = \mu_0 + RT \ln N_i$$

$$d\mu_i = RT \ln N_i$$

Bu tenglama e'tiborga olinsa, yuqoridagi tenglama quyidagicha yoziladi:

$$\frac{d\pi}{d \ln N_1} = -\frac{RT}{V_1^0}$$

Bu tenglama 0 dan π gacha va N_1 dan 1 gacha integrallansa,

$$\pi = -\frac{2,3RT}{V_1^0} \lg N_1$$

$\lg N_1$ qatorlarga ajratilsa, $\lg N_1 = -\lg(1-N_2) \approx N_2$

$$\pi = \frac{N_2 RT}{V_1^0}$$

va

$$\pi = \frac{N_2}{V_1^0} = C$$

eritmaning konsentratsiyasi $\frac{1}{mol}$ bo'lganda:

$$\pi = CRT$$

Bu **Vatt-Goffning osmotik bosim qonuni** tenglamasidir. Bu tenglamada R ning son qiymati Universal gaz doimiysi (R) ning qiymatiga teng. Vatt-Goff qonuni tajriba natijasida yaratilgan. Bu qonun ideal eritmalariga mosdir. Real eritmalar uchun:

$$\mu_i = \mu_0 + RT \ln a_i$$

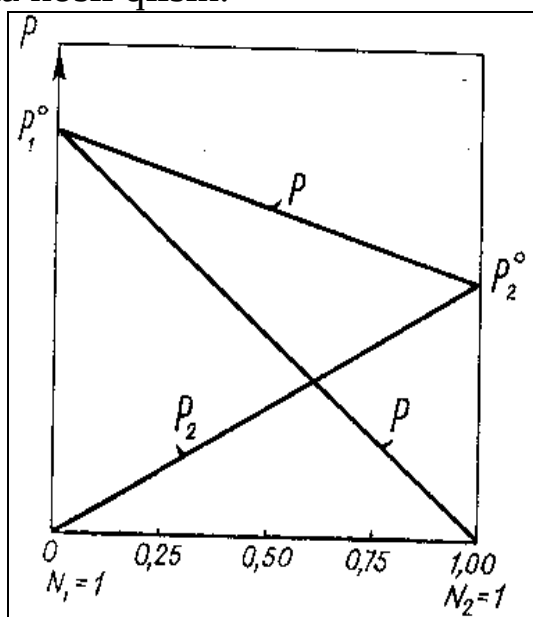
Bu tenglamani N_1 – bo'yicha differensiallab yuqoridagi tenglamaga qo'yilsa,

$$\frac{d\pi}{dN_1} = -\frac{RT}{V^0} \left(\frac{d \ln_1}{dN_1} \right)$$

Bu tenglamada V – erituvchining parsial molyar hajmi, real eritmalarda osmotik bosimning eritma konsentratsiyasiga qarab o'zgarishini ifoda qiladi.

ERITMALARNING MUZLASH HARORATLARI

Faraz qilaylik, biror uchuvchan emas (masalan, qattiq modda) modda biror suyuqlikda (masalan, suvda) erib cheksiz suyultirilgan eritma hosil qilsin.



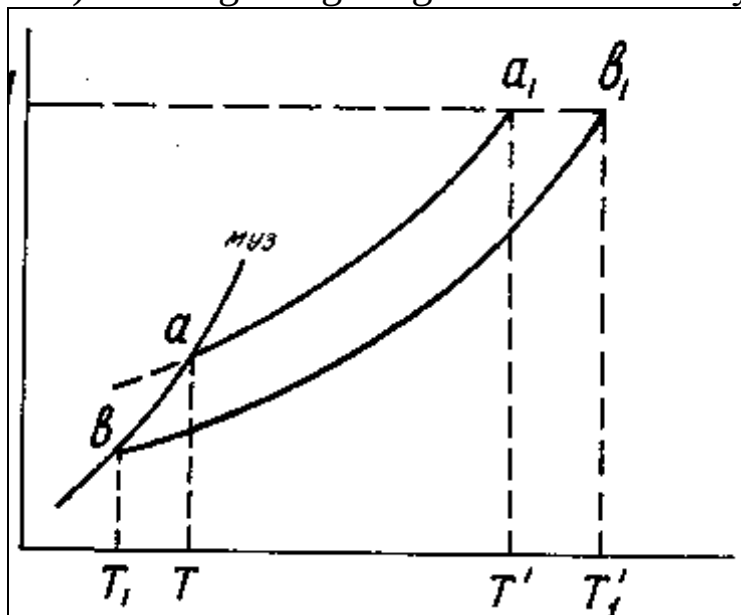
26-rasm

Bunda eritmaning bug' bosimi (P) erituvchining eritmadagi bug' bosimi P_1 ga teng bo'ladi va erituvchi uchun Raul qonunini qo'llash mumkin bo'ladi.

26-rasmda sof erituvchi bug' bosimi P_1^0 ning va eritma bug' bosimi P ning harorat bilan o'zgarishi tasvirlangan. Bundan harorat o'zgarishi bilan bug' bosimining naqadar keskin o'zgarishi bir fazadan ikkinchi fazaga o'tish issiqlik qiymatiga bog'liq ekanligi aniq ko'rsatilgan.

Muzlash issiqligi bug'lanish issiqligidan ancha katta bo'ladi. Harorat o'zgarishi bilan qattiq moddaning bug' bosimi suyuq moddaning bosimiga qarab keskin o'zgaradi. Shu sababli harorat o'zgarishi bilan qattiq moddaning bug' bosimi erituvchi va eritmaning bug' bosimlarini kesib o'tadi.

Suyuq va qattiq moddalarning kimyoviy potentsiallari (yoki bug' bosimlari) bir-biriga tenglashganda **muzlash** ro'y beradi (27-rasm).



27-rasm

Demak, **muzlash haroratida suyuq va qattiq moddalarning bug' bosimlari bir-biriga tenglashadi**, a nuqtada eruvchi (suv) ning bug' bosimi, b nuqtada eritmaning bug' bosimi muzning bug' bosimi tenglashadi.

Demak, a nuqtada suv va b eritmada **muzlaydi**. Suvning bug' bosimi T haroratda, eritmaning bug' bosimi esa T_1 haroratda muzning bug' bosimiga tenglashadi.

Demak, T suvning va T_1 eritmaning muzlash haroratidir. Diagrammada ko'rsatilishicha, T_1 hamma vaqt T dan past bo'ladi.

Shunday qilib, **eritma hamma vaqt erituvchiga nisbatan past haroratda muzlaydi**: $T > T_1$; $\Delta T = T - T_1$; ΔT – eritma muzlash haroratining pasayishi deb ataladi.

Suyuqlikning bug' bosimi atmosfera bosimiga tenglashganda suyuqlik qaynay boshlaydi.

Qaynash haroratida suyuqlikning bug' bosimi atmosfera bosimiga tenglashadi.

Eritma hamma vaqt erituvchiga nisbatan yuqori haroratda qaynaydi. $T_1 > T$; $\Delta T = T_1 - T$; ΔT eritma qaynash haroratining ko'tarilishi deb ataladi.

Eritma muzlash haroratining pasayishi va qaynash haroratining ko'tarilishi eritmaning konsentratsiyasiga mutanosibdir. Eritmaning konsentratsiyasi ortgan sari erituvchi bilan eritmaning bug' bosimlari orasidagi tafovut ortadi, ΔT ham ortadi:

$$\Delta T = EC$$

Bunda, C – molyar konsentratsiya, E – faqat erituvchi tabiatiga bog'liq bo'lgan mutanosiblik kattaligi. Agar $C=1$ bo'lsa, $\Delta T=E$ bo'ladi.

Demak, E – bir molyar eritma muzlash haroratining pasayishi (yoki qaynash haroratining ko'tarilishi), E kattalik muzlash haroratining molyar pasayishi (qaynash haroratining molyar ko'tarilishi), yohud **krioskopik konstanta** deyiladi.

Turli eruvchilarning qanday bo'lmasin biror erituvchidagi bir molyar eritmasida erigan moddalarning molekulalari soni bir xil bo'ladi, demak Raul qonuniga muvofiq bug' bosimining pasayishi ham bir xil bo'ladi. Shunday qilib, E ning son qiymati erigan moddaning tabiatiga emas, balki erituvchining tabiatiga bog'liqdir. Masalan, suvning krioskopik konstantasi 1,86 ga, benzolniki 5,12 ga teng. Suvning ebullioskopik konstantasi 0,52 ga, benzolniki 2,6 ga teng.

Agar G gramm erituvchida g gramm modda erigan bo'lsa, bu eritmaning mol konsentratsiyasi:

$$C = \frac{g \cdot 1000}{MG}$$

Bunda, M – erigan moddaning molekulyar massasi. G ning bu qiymatini yuqoridagi tenglamaga qo'yib, M topiladi:

$$M = E \frac{g}{G} \cdot \frac{1000}{\Delta T}$$

Shunday qilib, erigan moddaning molekulyar massasini, eritma muzlash haroratining pasayishidan foydalanib aniqlash mumkin.

Mavzu: QOTISHMALAR

Reja:

- 1. Qotishmalar haqida umumiy ma'lumot.**
- 2. Qotishmalarining xalq xo'jaligidagi ahamiyati.**
- 3. Qotishmalarining qo'llanilishi.**

Ikki yoki undan ortiq elementlarni birga suyuqlantirish orqali hosil qilingan jism **qotishma** deyiladi. Metallar bilan metallarning qotishmasi **metall qotishma** deb ataladi. Ko'pi metall yoki metallardan, qolgani esa metallmaslardan iborat bo'lib, metall xossalariga ega qotishmalar ham metall qotishmalar jumlasiga kiradi.

Bunday qotishmalarga temir bilan uglerod qotishmalari, ya'ni po'lat bilan cho'yanlar misol bo'la oladi, chunki po'lat bilan cho'yan metall xossalariga ega.

Suyuqlantirmay turib, masalan elektroliz qilish, qizdirib qovushtirish, sublimatlash va boshqa usullar bilan hosil qilingan qotishmalar ham bo'ladi. Bunday qotishmalar **psevdoqotishmalar** deb ataladi. Qotishmalar sistema deb ham ataladi. Sistema bir komponentli bo'lishi ham mumkin, ammo qotishma bir komponentli bo'la olmaydi, u yuqorida aytib o'tilganidek kamida ikki komponentdan iborat bo'ladi.

Texnikada sof metallar emas, balki ularning qotishmalari ko'p ishlatiladi. Masalan, sof temir texnikada qariyb ishlatilmaydi, ammo temir bilan ugleroddan va juda oz miqdorda ba'zan boshqa elementlardan iborat qotishmalar-po'lat va cho'yanlar keng ko'lamda ishlatiladi.

Qotishmani tashkil etgan elementlarning har biri komponent deb ataladi. Qotishmalarining suyuq holatdan qattiq holatga o'tishi ularning birlamchi **kristallanishi** deb ataladi. Qotishmalarining tuzilishi toza metallning tuzilishiga qaraganda ancha murakkabroq bo'ladi. Qotishmaning tuzilishi shu qotishma komponentlarining o'zaro ta'sir etish etmasligiga yoki o'zaro qanday ta'sir etishiga bog'liqdir.

Birlamchi kristallanishda qotishma komponentlari bir-birida eriy olmasligi ham, o'zaro kimyoviy ta'sir etmasligi ham mumkin; bunday hollarda mexanikaviy aralashmalar hosil bo'ladi. Qotishma komponentlari bir-biriga erib, qattiq eritmalar hosil qilishi va bir-biri bilan kimyoviy ta'sir etib, kimyoviy birikmalar hosil qilishi ham mumkin.

Komponentlari suyuq holatda bir-birida eriydigan, ammo qattiq holatda erimaydigan va o'zaro kimyoviy birikma ham hosil qilmaydigan qotishmalar **mexanikaviy aralashmalar** deyiladi. Masalan, *A* va *B* komponentlardan iborat qotishma bor, deb faraz qilaylik.

Bu qotishma komponentlari suyuq holatda bir-birida erisin, ya'ni suyuq qotishma bir jinsli bo'lsin, ammo kristallanish jarayonida *A* komponentning atomlari bilan *B* komponentning atomlari umumiy bir kristall panjaraning tarkibiga kirmay, ya'ni bir-birida erimay, alohida-alohida kristall panjaralar hosil qilsin. Ana shu qotishma batamom kristallangandan keyin mexanikaviy aralashma bo'ladi.

Demak, mexanikaviy aralashma *A* komponent kristallari bilan *B* komponent kristallaridan iborat qotishmadir. Mexanikaviy aralashmadagi *A* komponent kristallarining xossalari toza *A* komponent xossalari bilan, *B* komponent kristallarining xossalari esa toza *B* komponent xossalari bilan bir xil bo'ladi. Binobarin, mexanikaviy aralashma hosil qilgan komponentlarning xossalari o'zgarmaydi. Qotishma komponentlarining kristall panjaralari bir-biridan boshqacha bo'lsa, komponentlaridan biri atomining diametri ikkinchi komponent atomining diametridan ancha (15-17% dan ortiq) farq qilsa, komponentlar D.I.Mendeleyevning elementlar davriy sistemasida bir-biridan uzoq turgan bo'lsa va ularning suyuqlanish haoratlari anchagina farq qilsa, shundagina mexanikaviy aralashma hosil bo'ladi.

Mexanikaviy aralashmalarga qo'rg'oshin bilan surma qotishmalari misol bo'la oladi. Qo'rg'oshin bilan surma qotishmalari kristallanganda qo'rg'oshin kristallari bilan surma kristallaridan iborat mexanikaviy aralashma hosil bo'ladi; bunday qotishmaning maxsus ravishda tayyorlangan namunasi mikroskop ostiga qo'yib qaralsa, qoramtir qo'rg'oshin kristallari va kumushrang tusli surma kristallari bir-biridan yaqqol ajralib turadi.

Qotishmaning bir-biridan chegara sirt bilan ajralgan bir jinsli bunday qismi faza deb ataladi. Binobarin, ikki komponentli mexanikaviy aralashma ikki fazali qotishmadir. Qotishmalarning hamma xossalarini to'rtta katta guruhga bo'lish mumkin: **fizik, kimyoviy, mexanik va texnologik**.

Qotishmalartning asosiy fizik xossalariga quyidagilar kiradi: zichlik, suyuqlanish harorati, elektr o'tkazuvchanlik, issiqlik o'tkazuvchanlik, issiqlik sig'imi, chiziqli va hajmiy kengayish

koeffitsiyenti va hokazo. Quyida qotishmalar uchun xarakterli bo'lgan asosiy fizik xossalar keltirilgan.

Suyuqlanish harorati (suyuqlanuvchanlik) bu haroratda metall yoki qotishma qattiq holatdan suyuq holatga o'tadi. Metallarning suyuqlanish harorati qanchalik past bo'lsa, suyuqlantirish jarayoni ham shuncha tez o'tadi, bunda odatda eritish texnologiyasi ham oddiy bo'ladi.

Elektr o'tkazuvchanlik solishtirma qarshilik bilan tavsiflanadi, bu qarshilik uzunligi 1 metr va ko'ndalang kesim yuzasi 1 mm² bo'lgan sim orqali o'tgan (Om hisobidagi) qarshilik miqdorini ko'rsatadi. Elektr tokini yaxshi o'tkazuvchi metallar va qotishmalar (mis, alyuminiy va ularning qotishmalari va hokazo) sim kabel ishlab chiqarishda, mashinalar, mexanizmlar va apparatlarning tok o'tkazuvchi qismlarini tayyorlashda ishlatiladi.

Katta qarshilikga ega bo'lgan metallar va qotishmalar (nixrom, konstantan va boshqalar) reostatlar, elektr isitgich asboblari, qizdirish lampalarining iplarini tayyorlash va boshqa maqsadlar uchun ishlatiladi.

Chiziqli va hajmiy kengayish koeffitsiyenti metallar va qotishmalarning isitilgan vaqtdagi kengayish qobilyatini tavsiflaydi. Materiallarning bu xossasi ko'prikk fermlari qurishda, temir yo'l va tramvay relslari yotqizishda, aniq ishlovchi asboblari, o'lchov asboblari va shu kabilar tayyorlashda katta ahamiyatga ega.

Kimyoviy xossalar metallar va qotishmalarning turli agressiv muhitlar ta'siriga qarshilik ko'rsatish (korroziyabardoshligi, metall yuzida oksid parda paydo bo'lishiga qarshilik ko'rsatish va hokazo) qobilyatini ko'rsatadi.

Mashina detallari, mexanizmlar va apparatlar uchun metall yoki qotishmalar tanlashda ularning kimyoviy xossalarini bilish katta ahamiyatga ega.

Mexanik xossalar metall yoki qotishmaning tashqi kuchlar ta'siriga (cho'zilish, siqilish, urilish, egilish, qayrilish va hokazolarga) qarshilik ko'rsata olish qobilyatini tavsiflaydi. Asosiy mexanik xossalar quyidagilar: mustahkamlik, zarbiy qovushqoqlik, qattiqlik, egiluvchanlik, cho'ziluvchanlik va chidamlilik.

Zarbiy qovushqoqlik metall yoki qotishmaning tez ortib boruvchi (zarbiy) yuklamaga qarshilik ko'rsatish qobilyati. U buzilish joyidagi yuza birligiga to'g'ri kelgan quvvatning (ishning) standart

namunani buzish uchun sarflangan miqdor bilan o'lchanadi. Zarbiy qovushqoqlik $\frac{J}{m^2}$ hisobida ifodalanadi.

Cho'ziluvchanlik metallar yoki qotishmalarning tashqi ta'sir to'xtatilgandan keyin o'zining dastlabki shaklini tiklash xossasi. Cho'ziluvchanlik prujinalar, resoralar, ko'prik konstruksiyalarining fermalari va shu kabilar tayyorlash uchun ishlatiladigan materiallarda hisobga olinadi.

Egiluvchanlik metallar va qotishmalarning tashqi kuchlar ta'sirida buzilmasdan o'z shaklini o'zgartirishi, tashqi ta'sir to'xtagandan so'ng esa o'zi olgan shaklini saqlab qolish xossasi. Egiluvchanlik nusbiy uzayish miqdori bilan tavsiflanadi. Nisbiy uzayish – namunaning uzilish oldidagi uzunligining dastlabki uzunlikka nisbatan ortishi, bu ortish foiz hisobida ifodalaniladi.

IX. BOB

ELEKTROLITIK DISSOTSIYALANISH NAZARIYASI. ERISH JARAYONI. D.I.MENDELEYEVNING GIDRATLAR NAZARIYASI

Kislota, tuz va asoslar suvda eritilganda elektr tokini o'tkazadigan eritmlar hosil qiladi. Bu hodisani tekshirish natijasida S.Arrenius 1887-yilda elektrolitik dissotsiyanish nazariyasini yaratadi. Bu nazariyaga ko'ra, elektrolit moddalar suvda eritilganda ularning molekullari musbat va manfiy zaryadlangan zarrachalarga ajraladi dissotsiyanadi.

Bunda qanday modda eritilganida qarab eritma musbat ionlar gidroksil hamda kislota qoldig'i ionlari hosil bo'ladi. Elektrolitlar eritilganda molekullarning hammasi emas, balki bir qismi ionlarga dissotsiyanadi.

Molekullarning ionlarga ajralish darajasi dissotsiyanish darajasi bilan belgilanadi. Ionlarga ajralagan molekullar sonining eritmadagi umumiy molekullar soniga nisbati **dissotsiyanish darajasi** (α) deyiladi.

Molekullarning ionlarga dissotsiyanishi eritmadagi zarrachalar sonini ko'paytiradi. Natijada eritmaning hajm birligidagi zarrachalar bilan o'lchanadigan konsentratsiysi ham ortadi. Masalan, dissotsiyanishga qadar eritmada erigan moddaning N ta molekulasi bo'lgan bo'lsa, dissotsiyanlangan molekullar soni αN dissotsiyanmagan molekullar soni esa

$$(1-\alpha)$$

bo'ladi.

Dissotsiyanlangan har qaysi molekula ion hosil qiladi, – deb faraz qilsak αN molekula dissotsiyanlanganda αN ta ion hosil bo'lishi kerak. Dissotsiyanmagan molekula va ionlarning umumiy soni:

$$[(1-\alpha)N + \alpha Nn = [1 + \alpha(n-1)]N]$$

Bunda izotonik koeffitsiyenti quyidagiga teng:

$$i = \frac{1 + \alpha(n-1)N}{N} \text{ yoki } i = 1 + \alpha(n-1)$$

Binar elektrolit uchun $i=1+\alpha$. Shunday qilib eritma osmotik bosimning ko'tarilishi muzlash haroratining pasayishi qaynash haroratsining ko'tarilishi va erituvchining eritma usulidagi bug' bosimining kamayishi sabablari tushuntiriladi.

S.Arrenius nazariyasining ahamiyati kattaligi bilan birga bu nazariya faqat kuchsiz elektrolitlarga eritmadagi ionlar orasidagi o'zaro ta'siri hisobga olmasa ham bo'ladigan konsentratsiyasli elektrolitlarga tatbiq etilishini unutmash kerak.

Katta konsentratsiyali eritmalarda S.Arrenius nazariyasi asosida hisoblab topilgan ma'lumotlar haqiqiysidan ma'lum darajada farq qilishi tabiiydir.

ERITMALARNING ELEKTR O'TKAZUVCHANLIGI

Fizik kimyoning kimyoviy energiyaning elektr energiyasiga va aksincha elektr energiyasini kimyoviy energiyaga aylanishi bilan bog'liq bo'lgan qonuniyatlarni o'rganadigan bo'limi elektrokimyo deb ataladi. Elektrokimyo katta amaliy ahamiyatga ega bo'lib, elektroliz elektr o'tkazuvchanlik va elektr yutuvchi kuchlar haqidagi ta'limotni o'rganadi.

Barcha moddalar elektr o'tkazuvchanligi jihatidan o'tkazgich yarim o'tkazgich va izolyatorlar (dielektriklar) ga bo'linadi. O'tkazgichlarning o'zi I tur va II tur o'tkazgichlarga bo'linadi. Eritma I tur o'tkazgichlarga barcha metallar va ularning qotishmalari shuningdek ko'mir va grafit kiradi.

II tur o'tkazgichlarga elektrolitlarning (tuzlar, kislotalar va asoslarning) eritmaları va suyuqlanmalari kiradi. Bunda elektr toki elektrolit ionlari orqali uzatiladi (ionli uzatuvchanlik) natijada modda kimyoviy jihatdan o'zgaradi.

ELEKTROLIZ. FARADEY QONUNLARI

Eritmalarda elektr toki ta'sirida kimyoviy reaksiyalar (asosan ajralish reaksiyalari) sodir bo'ladigan jarayon elektroliz deyiladi. Elektroliz elektr toki ta'sirida parchalanish demakdir. Elektroliz jarayoni sanoat va qishloq xo'jaligida katta ahamiyatga ega.

Masalan, xlor va o'yuvchi ishqorlar osh tuzi eritmasini elektroliz qilib olinadi. Ammiak sintezi uchun zarur bo'lgan toza vodorod suvni elektroliz qilish yo'li bilan olinadi. Elektroliz jarayonida elektrod elektrolit chegarasida elektrokimyoviy reaksiyalar sodir bo'lib, bunda elektrolit bilan eritmadagi ionlar (molekulalar) o'zaro elektron almashadi.

Katodda elektronlar elektrodan ionga (yoki molekulaga) anodda esa iondan (molekuladan) elektrodga o'tadi, bunda ionlar yoki molekulalar o'zining elektr zaryadini yo'qotadi yoki o'zgartiradi. Elektrolitlarda sodir bo'ladigan elektrokimyoviy reaksiyalarda faqat elektronlar elektr tashishi eritmadagi ionlar esa valentligini o'zgartirishi lekin elektrodlar zaryadsizlanmasligi ham mumkin. Ingliz olimi M.Faradey elektrolizni tajribada o'rganib, ikkita muhim qonuni kashf etadi.

1. Elektroliz vaqtida elektrodlardan moddalar miqdori elektrolit orqali o'tgan elektr miqdoriga to'g'ri mutanosibdir.

2. Turli xil elektrolitlardan bir xil miqdordagi elektr o'tkazilganda elektrodlarda ajraladigan (o'zgaradigan) moddalar miqdori shu moddalarning kimyoviy ekvivalentlariga to'g'ri mutanosibdir.

$AgNO_3$, $CuSO_4$ va H_2SO_4 eritmaları orqali kulon elektr o'tkazilganda katotda 1,118 mg kumush 0,3293 mg mis va 0,010446 mg vodorod ajralib chiqadi. Kimyoviy ekvivalent **elektrokimyoviy ekvivalentlar** deyiladi.

Kimyoviy ekvivalent elektrokimyoviy ekvivalentga nisbat o'zgarish kattalik bo'lib, eritma $96487 \pm 1,6 \frac{k}{g - ekv}$ (yaxlitlanganligi 96500) ga teng va Faradey soni F deyiladi.

Shunday qilib, elektroliz usuli bilan eritma g. ekv modda ajratib olish yoki uni o'zgartirish uchun bir Faradey elektr sarflash kerak. Zanjir orqali o'tgan elektr miqdorini aniq o'lchash metodi Faradey qonuniga asoslangan.

Bunday o'lchashlar uchun kumushli, misli, ionli va boshqa kulonometrlar ishlatiladi. Bu asboblarda elektroliz mahsulotlari tortiladi, titrlanadi. Yoki uning hajmi o'lchanadi. Elektroliz mahsulotlarining miqdori ma'lum bo'lgach sarflangan elektr miqdori oson topiladi.

Elektroliz sanoatida juda ko'p jarayonlarda ayniqsa, kimyo sanoatida keng qo'llaniladi. Suyuqlantirilgan kriolit Na_3AlF_6 dan alyuminiy olish suyuqlantirilgan $MgCl_2$ ni elektroliz qilib, magniy olish misni qo'shimchalardan tozalash, ishqor va tuz eritmalarini elektroliz qilib toza vodorod vodorod olish va boshqalar.

Bundan tashqari buyumlarni sirtiga boshqa metallar ya'ni xromlash, nikellash kadmiylash kabi ishlar ham elektrolitik usulda bajariladi.

IONLARNING HARAKATLANISH TEZLIGI VA UNI ANIQLASH USULI

Ilgari aytib o'tganimizdek, elektroliz vaqtida anion va kationlar elektr tashuvchilar hisoblanadi. Har bir ion o'zining zaryadiga teng elektr tashiydi. Agar anion bilan kationni zaryadlar kattaligi bir xil bo'lsa, ular baravar tezlik bilan harakatlanayotgan bo'lsa, anionlarning tashigan elektr miqdori kationlarning tashigan elektr miqdoriga teng.

Ionlarning harakatlanish tezligi ularning tabiatiga kuchlanganligiga konesntratsiyaga haroratga muhitning qovushqoqligiga va boshqalarga bog'liq bo'ladi. Ionlarning harakatlanish tezligi odatda juda kichik molekulalarning gazlaridan mjuda kichik bo'ladi. Buning sabab shuki ionlarning muayyan yo'nalishdagi harakatlanish tezligi bir necha marta kichik bo'ladi.

Bunga sabab shuki ionlarning muayyan yo'nalishdagi harakatlanish tezligiga muhit, erituvchining molekulalari katta qarshilik ko'rsatadi. Tok berilgunga qadar ionlar turli yo'nalishda tartibsiz harakatda bo'ladi. tok berilgandan keyin esa anionlar anod tomonga harakatlanadi. Bu tartibli harakatga erituvchining tartibsiz harakatda bo'lgan molekulalari qarshilik ko'rsatadi.

Ionlarning harakatlanish tezligini aniqlashning turli usullari bor. Eng oddiy usul rangli ionlarning harakatlanish tuzligini aniqlash usulidir.

U simon nayga ikkita elektrod taxminan $\frac{1}{3}$ qismiga qadar kaliy xlorid eritmasi quyiladi, ajratgich voronkasiga esa ionlardan biri rangli bo'lgan tuz masalan kaliy permanganat $KMnO_4$ eritmasi quritiladi. Bunda ikkala eritma orasida chegara aniq bilinib turishi kerak. So'ngra elektrodلarga o'zgarmas elektr toki berilsa ma'lum vaqt o'tgandan keyin, ajralish chegarasi ko'tariladi.

Shundan keyin U simon nayning ikkala tirsagidagi eritmalar chegarasi orasidagi farq o'lchab olinadi va shunga ketgan vaqt aniqlaniladi. Ionning harakatlanishi tezligi quyidagicha topiladi:

$$W_{MnO_4} = \frac{h \text{ sm}}{t \text{ sek}}$$

Bunda h chegaralar farqi t vaqt sekund hisobida.

Bu metodning aniqlik darajasi yuqori bo'lmaganligi sababli kam qo'llaniladi. Ionlarning harakatlanish tezligi odatda elektr o'tkazuvchanlik asosida hisoblab topiladi.

Hisoblashda ko'pincha absolyut tezligidan foydalaniladi. Elektrodlar orasidagi masofa eritma sm , potentsiallar ayirmasi eritma v bo'lganda, ionning eritma sekundda sm hisobida bosgan yo'li ionning absolyut tezligi deyiladi. Quyidagi jadvalda ba'zi ionlarning $18^{\circ}C$ dagi absolyut tezliklari qiymati keltirilgan:

Ionlarning $18^{\circ}C$ dagi absolyut tezliklari ($\frac{sm}{sek}$ hisobida)

<i>T/r</i>	<i>Kation</i>	<i>Tezligi</i>	<i>Anion</i>	<i>Tezligi</i>
1	H^{+}	0,003620	OH^{-}	0,002050
2	NH_4^{+}	0,000760	Br^{-}	0,000812
3	K^{+}	0,000762	I^{-}	0,000796
4	Ag^{+}	0,000642	Cl^{-}	0,000791
5	Na^{+}	0,000520	NO_3^{-}	0,000740

ERITMALARNING ELEKTR O'TKAZUVCHANLIGI

Moddaning tashqi elektr maydon ta'sirida elektr tokini o'tkazish xususiyati elektr o'tkazuvchanlik deyiladi. Eritmalarning elektr o'tkazuvchanligi elektrolitik dissotsiylanish natijasida eritmada paydo bo'ladigan ionlar tufaylidir.

Eritmalarda elektr zaryadni tashuvchilar ionlar bo'lgani sababli eritmaning elektr o'tkazuvchanligi ionlarning konsentratsiyasiga to'g'ri mutanosib bo'ladi.

Elektr o'tkazuvchanlik vaqt birligi ichida elektrolit orqali o'tgan elektr miqdori (kulonlar) bilan o'lchanadi. Elektr o'tkazuvchanlik qarshilikka teskari kattalik bo'lgani uchun quyidagicha yoziladi: ba'zi elektrolitlar eritmalarining solishtirma elektr o'tkazuvchanlik qiymatlari keltirilgan.

Ba'zi elektrolitlar eritmalarining $18^{\circ}C$ dagi solishtirma elektr o'tkazuvchanligi ($\frac{1}{om}, \frac{1}{sm}$)

<i>T/r</i>	<i>Eritmalar konsentratsiyasi</i>	<i>KCl</i>	<i>NaOH</i>	<i>H₂SO₄</i>	<i>NaCl</i>
1	5	$6,9 \cdot 10^{-2}$	0,19	0,21	$6,7 \cdot 10^{-2}$
2	10	0,14	0,31	0,39	0,12

3	15	0,20	-	0,54	0,16
---	----	------	---	------	------

Eritmaning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi eritmadagi ionlar konsentratsiyasiga bog'liq ionlarning konsentratsiyasi qanchalik yuqori va ularning absolyut tezligi qancha katta bo'lsa, solishtirma elektr o'tkazuvchanlik shuncha yuqori bo'ladi.

Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik konsentratsiyasi ortishi bilan ma'lum maksimum qiymatga qadar ko'payib, boradi shundan keyin ionlar orasidagi o'rtacha masofa kamayishi bilan ionlararo ta'sir kuchlari ortganligidan ionlarning harakatchanaligi kamayishi sababli solishtirma elektr o'tkazuvchanlik ham kamaya boshlaydi. Bundan tashqari konsentratsiyasi ortishi bilan elektrolitning dissilyalanish darajasi kamayadi.

Shu sababli, elektr o'tkazuvchanlikni o'rganish uchun ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik (λ) tushunchasidan foydalaniladi. U berilgan eritmada eritma *g-ekv* elektrolitdan hosil bo'lgan ionlarning o'tkazuvchanligini ko'rsatadi va quyidagicha ifodalaniladi:

$$\lambda = 1000 \cdot \frac{\chi}{S}$$

Bunda χ – solishtirma elektr o'tkazuvchanlik, S – eritmaning

$$\frac{g - \text{ekv}}{l}$$

da ifodalangan konsentratsiyasi.

Demak, ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik elektrodlar orasidagi masofa eritma *sm* bo'lganda, tarkibida eritma *g-ekv* erigan modda bor eritmaning elektr o'tkazuvchanligidir.

Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik $sm^2 \cdot om \cdot g\text{-ekv}$ da ifodalaniladi.

ELEKTR O'TKAZUVCHANLIK, IONLAR KONSENTRATSIYASI VA IONLARNING HARAKATCHANLIGI ORASIDAGI BOG'LANISH. KOLRAUSH QONUNI

Eritmalarda elektr zaryadini tashuvchilar ionlar bo'lganligi sababli eritmaning elektr o'tkazuvchanligi ionlarning konsentratsiyasiga to'g'ri mutanosib bo'ladi. Berilgan konsentratsiyada esa elektr o'tkazuvchanlik ionlarning harakatlanish tezligiga to'g'ri mutanosib bo'ladi. Berilgan konsentratsiyada esa elektr o'tkazuvchanlik ionlarning harakatlanish tezligiga to'g'ri mutanosib bo'ladi.

Ionning harakatlanish tezligi uning tabiatiga maydon kuchlanganligiga konsentratsiyaga haroratga muhitning qovushqoqligiga va boshqalarga bog'liq bo'ladi.

Agar kationning absolyut harakatlanish tezligi $u \frac{sm}{sek}$ anionniki $v \frac{sm}{sek}$ bilan belgilasak, uF kationning harakatchanligi vF anionning harakatchanligi deyiladi.

Kationning harakatchanligi I_k anionning harakatchanligi I_a bilan belgilaymiz. Kationlar tashigan (n_k) va anionlar tashigan (n_a) elektr ulushi tashish soni deyiladi. Bunda i_k va i_a kationlar hamda anionlar tashigan elektr miqdori:

$$i = i_k + i_a$$

Bunda kationlar tashish soniga anionlar tashish soniga nisbati kationlar va anionlar absolyut tezliklarining yoki harakatchanliklarining nisbatiga teng. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikni λ bilan belgilasak to'liq, dissosialanadigan kuchli elektrolitlar uchun

$$\lambda = i_k + i_a$$

Kuchsiz elektrolitlar uchun esa,

$$\lambda = \alpha \cdot (i_k + i_a)$$

Bunda α elektrolitning dissosialanish darajasi.

Eritma cheksiz suyultirilganda, ya'ni

$$I_k \rightarrow_a I_k$$

$$I_a \rightarrow_a I_\chi$$

va $\alpha=1$, $\lambda=\lambda$ bo'lganda tenglama quyidagi holga keladi.

$$\lambda = i_k + i_\chi$$

Bu degan so'z kation va anionlar harakatchanligi deyiladi. Yuqoridagi tenglama Kolraushning ionlarning harakatlanish qonuni deyiladi. Ionlarning harakatchanligi

$$\frac{sm^2}{om \cdot g - ekv}$$

bilan o'lchanadi. Ionlarning (I_k va I_a) ularning absolyut harakatlanish tezliklari (u hamda v) ga tog'ri mutanosib bo'lgani sababli harakatchanlikni elektr o'tkazuvchanlik birliklarida ifodalasak, quyidagicha bo'ladi:

$$I_k = Fu$$

va

$$I_a = Fv$$

Bu tenglamalarni yuqoridagi tenglamaga qo'ysak,

$$\lambda_a = F(u + v)$$

bo'ladi.

Ya'ni eritmaning cheksiz suyultirilgandagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi Faradey sonining ionlar absolyut harakatlanish tezliklari yig'indisiga ko'paytirilganiga teng. Eritmaning elektr o'tkazuvchanligi erituvchining tabiatiga jumladan uning qovushqoqligiga bog'liqligiga aniqlangan.

$$\lambda_a \eta = \text{const}$$

Bunda η toza erituvchining qovushqoqligi const harorat funksiyasidir. Ya'ni bu qiymat berilgan erituvchi uchun haroratga qarab o'zgaradi.

Bu ifoda **Valden qoidasi** deyiladi. Kuchsiz elektroidlarining dissosiyalanish darajasini va kuchli elektroidlar eritmlarining elektr o'tkazuvchanlik koeffitsiyenti elektr o'tkazuvchanlik metodi bilan aniqlash.

Arrenius nazariyasiga ko'ra, elektroidlar eritmalarda ionlarga dissotsilanadi. Va dissotsilanish darajasi ionlarga ajralgan molekulalar sonining dastlabki eritilgan molekulalar soniga nisbati bilan aniqlaniladi.

Eritma suyultirilgan sari elektrolitlarning dissodiyalanish darajasi ortib boradi. Bunda ionlar ko'payadi va demak, eritmaning elektr o'tkazuvchnaligi eritma suyultrilganda dastlab ortadi chunki konsentratsiyaning kamyishiga qaraganda dissotsiyalanish natijaisda hajm birligidagi ionlar soni teroq ko'payib boradi.

Eritma yanda suyultirilganda esa hajm birligidagi moddaning umumiy miqdori va demak 1 ml dagi ionlar soni kamaya boshlaydi, natijada elektr o'tkazuvchanlik ham kamayadi. Suyultirlganda esa sonining ko'payish chegarasi moddaning ionlarga to'liq dissosiyalanishidir. Shundan keyin ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik ortmaydi.

Boshqacha aytganda cheksiz suyultirilgan eritmadagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik moddaning ionlarga to'liq dissotsialangan holatiga muvofiq keladi. Istalgan boshqa suyultirishdagi elektr o'tkazuvchanlik λ_v esa moddaning ionlarga qisman dissosiyalangan holatiga to'g'ri keladi.

Bu ikki elektr o'tkazuvchanlikning nisbati

$$\frac{\lambda}{\lambda_x}$$

maksimum mumkin bo'lgan ionlardan qanchasi ayni suyultirishda hosil bo'lganligi, ya'ni elektrolitlarning dissosiyalanish darajasini ko'rsatadi:

$$\frac{\lambda_v}{\lambda} = \alpha$$

λ_v ning qiymati tajribada o'lchab λ_x uchun jadvallar yordamida topiladi va yuqoridagi formuladan elektrolitning dissosiyalanish darajasi hisoblab chiqiladi.

Kuchli elektrolitlar uchun $\frac{\lambda}{\lambda_x}$ nisbat elektr o'tkazuvchanlik ko'effitsiyenti deyiladi. Va F bilan belgilaniladi. Bu ko'effitsiyent ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning qiymati λ elektrolitning berilgan konsentratsiyasi uchun muvofiq keladigan nazariy qiymatidan necha marta kam ekanligini ko'rsatadi:

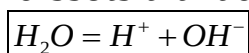
$$F = \frac{\lambda}{\lambda_v}$$

Kuchli elektrolitlar to'liq dissotsialangan va eritmadagi ionlar soni o'zgarmas bo'lsa, hamda ularda $\lambda = \lambda_x$ deb bo'lmaydi. Tajribalar ko'rsatishicha bu tenglik eritma cheksiz suyultirilganda ya'ni harakatlanayotgan kation yoki anionga ion atmosferasining ta'siri susaygan holdagina to'g'ri bo'ladi.

Demak, kuchli elektrolitlar elektr o'tkazuvchanlik ko'effitsiyentining elektrolitning konsentratsiyasiga va uning valentligiga bog'liq. Masalan, 0,1 n eritmada 1-1 valentli elektrolit (masalan, KCl) uchun ($F=0,860$); 1-2 valentli elektrolit (masalan, K_2SO_4) uchun ($F=4$) va hokazo. Eritma suyultirilgan eritmalarda 1 ga teng bo'ladi.

SUVNING ELEKTROLITIK DISSOTSIYALANISHI

Suv hosil qiladigan ionlar, ya'ni vodorod va gidroksil ionlari fiziologik jihatdan juda aktiv hisoblanadi. Shuning uchun suvning elektrolitik dissotsiyalanishini o'rganish katta ahamiyatga ega. Suv kuchsiz elektrolit bo'lganligi uchun kam darajada bo'lsa ham har holda dissotsialanadi:



Bunda hosil bo'lgan ionlar ko'p bo'lmasada fiziologik ta'sir ko'rsatish uchun yetarli miqdorda bo'ladi. Suvning dissosiyalanish konstantasi quyidagicha ifodalaniladi:

$$K = \frac{[N^+][ON^-]}{N_2O}$$

Suvda vodorod ioni suv molekulasiga bilan birikib gidroksoniy ionini hosil qiladi. Lekin soddalashtirish maqsadida gidroksiniy ionini ham N^+ orqali belgilaymiz. Termodinamik jihatdan dissotsialanish konstantasi quyidagicha ifodalaniladi:

$$K = \frac{{}^aH, {}^aOH}{{}^aH_2O}$$

Ya'ni konsentratsiyasi o'rniga aktivliklar (a) qo'yiladi.

Tajribalar absolyut toza suvda dissotsiyanmagan 555 mln suv molekulasiga H^+ va OH^- ionlariga dissotsialangan bitta molekula to'g'ri kelishini ko'rsatadi.

Absolyut toza suvda dissotsiyanmagan molekular konsentratsiyasi o'zgarmas miqdor bo'lgani sababli ion ko'paytmasi ham o'zgarmas miqdor bo'ladi. Demak, suvning dissotsiyanish tenglamsini soddalashtirib ion ko'paytmasi ko'rinishida ifodalash ham mumkin.

$$K_{H_2O} = [H^+][OH^-]$$

Suvning dissotsiyanish konstantasini aniqlash uchun kimyoviy toza suv olish kerak. Odatdagi distillangan suvni absolyut toza deb bo'lmaydi. Chunki uning tarkibida har xil qo'shimachalar va ayniqsa erigan karbonat angidrid ko'p bo'ladi. Karbonat angidrid suv bilan reaksiyaga kirishib karbonat kislota hosil qiladi.

Suvga o'zi bilan shu sababli odatdagi distillangan suv neytral emas, balki kislotali muhitga ega bo'ladi. Absolyut suvning dissotsiyanish konstantasi dastlab Kolraush va Geldveylar (1849-y) elektr o'tkazuvchanlik metodi bilan aniqlaganlar.

Ularni suv maxsus asboblarda tozalab bir necha bor haydash yo'li bilan havosiz joyda absolyut toza suv hosil qilganlar va shu joyda elektr o'tkazuvchanlikni o'lchaganlar.

Kolrashuv va Geydveylar ma'lumotiga ko'ra suvning ionlar konsentratsiyasi ko'paytmasi (dissotsiyanish konstantasi) 22 °C da 10^{-14} ga teng:

$$[H^+][OH^-] = K_{H_2O} = 10^{-14}$$

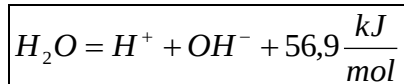
Suvning ionlar ko'paytmasi qiymatini bilgan holda suvdagi vodorod va gidroksil ionlarining konsentratsiyasini oson hisoblab topish mumkin. Absolyut toza suvda H^+ va OH^- ionlar miqdori o'zaro teng bo'ladi:

$$[H^+][OH^-] = [H^+]^2 K_{H_2O} = 10^{-14}$$

Bunda vodorod ionlarining konsentratsiyasi:

$$[H^+][OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$$

Suv molekularining ionlarga dissotsiyanish endotermik jarayondir,



18 g suv ionlarga ajralganda 56,9 kJ issiqlik yutiladi. Aksincha 1 g H^+ ionlari 17 g OH^- ionlari bilan birikkanda 56,9 kJ issiqlik chiqadi.

Le-Shtelle prinsipiga ko'ra harorat muvozanat o'ng tomonga siljiydi, ya'ni endotermik reaksiya kuchayib vodorod va gidroksil ionlarning konsentratsiyasi ortadi. Demak, suvning ionlar ko'paytmasi ham ortadi.

Turli haroratda suvning ion ko'paytmasi

<i>T/r</i>	<i>T, °C</i>	<i>KH₂O · 10¹⁴</i>	<i>T, °C</i>	<i>KH₂O · 10¹⁴</i>	<i>T, °C</i>	<i>KH₂O · 10¹⁴</i>
1	0	0,1139	25	1,008	60	5,474
2	10	0,2920	35	2,089	60	9,614
3	20	0,6809	45	4,018	100	59,0

KISLOTA VA ISHQORLANI KONDUKOMETRIK TITRLASH

Eritmalarning elektr o'tkazuvchanligini o'lchashga asoslangan elektrokimyoviy analiz usuli konduktometriya deyiladi. Konduktometrik usulda ma'lum tarkibli eritmalaridagi tuz, kislota va asoslarning konsentratsiyasi tabiiy suvlardagi qattiq qoldiq aniqlaniladi va h.k.

Konduktotermik titrlash ya'ni elektr o'tkazuvchanlikni o'lchab turib tirilash usulining ayniqsa, sanoatda va qishloq xo'jaligida katta ahamiyati bor. Odatda indikatorlar yordamida tirilash mumkin bo'lmay qoladigan hollarda bu usul yiqsa qo'l keladi. Kondutermik titrlash metodining mohiyati shundaki qo'shilayotgan eritmada ionlar titrlayotgan eritmada ionlar bilan birikib kam dissotsilanadigan birikma (masalan, N_2O) yoki kam eriydigan modda (masalan, $AgCl$) hosil qiladi. Olingan eritmada esa yo'qolgan ionlar o'rni ekvivalent miqdordagi boshqa ionlar egallaydi.

Ionlarning harakatchanligi bir-biridan farq qilganligi sababli eritmaning elektr o'tkazuvchanligi o'zgaradi. Masalan, natriy gidroksid suyultirilgan eritmasining 18 °C dagi ekvivalent o'tkazuvchanligi:

$$\lambda_{NaOH} = 43,3 + 174 = 217,3$$

O'yuvchi natriy xlorid kislota bilan to'liq neytrallanganda eritmada faqat Na^+ va Cl^- ionlari qoladi va eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi:

$$\lambda_{NaCl} = 43,3 + 65,3 = 108,6$$

ga teng bo'ladi.

Demak, uyuvchi natriy eritmasiga asta-sekin xlorid kislota qo'shilganda eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi 217,3 dan 108,6 ga qadar kamayadi.

Kislota ortiqcha miqdorda qo'shilganda eritmada ionli miqdori ekvivalent miqdordan ortib ketadi, bundan tashqari juda harakatchan H^+ ionlar paydo bo'ladi.

Shuning uchun elektr o'tkazuvchanlik ortib boradi va nihoyat xlorid kislota bilan natriy xloridning ekvivalent elektr o'tkazuvchanliklari yig'indisiga tenglashadi. Kodutometrik titirlash elektr o'tkazuvchanlik o'lchanadigan odatdagi qurilmalarda o'tkaziladi.

Elektr o'tkazuvchanlik eritmada barcha ionlarga bog'liqligi sababli birorta ion miqdorini boshqa ionlar ishtrokida topish yetarlicha niq natija bermasligi mumkin. Shu sababli keyingi paytlarda kondutometrik titrlash o'rniga yuqori chastotali titrlash usulidan ko'proq foydalanilmoqda.

ELEKTR O'TKAZUVCHANLIK METDOLARINING AGRONOMIYADA QO'LLANILISHI

Elektr o'tkazuvchanlikni o'lchash orqali qishloq xo'jaligida muhim zaruriy ma'lumotlar olinadi. Urug', don, paxta kabi qishloq xo'jalik mahsulotlarining namligini aniqlash tabiiy suvlarning minerallashtirish darajasini aniqlash tuproqdagi tuzlarning miqdorini aniqlash kabi ishlar asosan eritmalarining elektr o'tkazuvchanligini o'lchash yo'li bilan bajariladi.

Bu ishlarni bajarishda kondutometriya metodlaridan keng ko'lamda foydalaniladi.

Don mahsulotlarining namligini o'lchash asboblari (man o'lchagichlar) ning ishlash prinsipi juda oddiy bo'lib, bunda namligi o'lchanadigan namuna (don) maxsus idishdagi ikki elektrod orasiga qo'yiladi va Kolraush ko'prigi yordamida shu namunaning qarshiligi o'lchanadi.

Donda namlik qancha ko'p bo'lsa, uning elektr qarshiligi shuncha kam bo'ladi. Asbobning shkalasi har qaysi turdagi don uchun namlikning massa foizlarida darajalangan bo'ladi. Bu metod juda oddiyligi bilan bir qatorda ish tez bajarilib, juda aniq natija olinadi shu sababli qishloq xo'jalik praktikasida ko'p qo'llaniladi.

Hozirgi paytda tuproqdagi tuzlar miqdori tuproq so'rimi (eritmasi) ning elektr o'tkazuvchanligini o'lchash asosda aniqlanmoqda. Shu maqsadda ishlatiladigan asboblari tuz o'lchagichlar deyiladi.

