

MIRZO ULUG'BEK NOMIDAGI O'ZBEKISTON MILLIY
UNIVERSITETI KIMYO FAKULTETI

REFERAT

Mavzu: Kimyoviy muvozanat, unisoblashvatermodinamikasoslash

Bajardi: Boyzoqova N.A

Qabul qildi.o`qit.Umarov B.

Toshkent 2013

Reja :

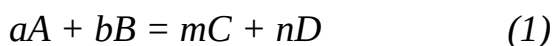
- 1. Kimyoviyreaksiyatezligi ,tezlikkonstantasi.**
- 2. Kimyoviymuvozanatqonunlari**
- 3. Muvozanatkonstantalari**
- 4. Kimyoviyreaksiyaizotermasi**
- 5. Muvozanatkonstantasinihisoblashusullari**

Massalarta'siriqonuni va muvozanat konstantalari.

N. N. Beketov, Sen-Kler-Devil,
Bertolevaboshqa olimlarning tekshirishlarini natijasida ximiyaning asosiy qonunlaridan biri massalarta'siriqonunini kashf etildi.

1867 yilda Guldberg bilan Vaage kimyoviy reaksiyalarning borishini kinetik nuqtai nazardan qarab, massalarta'siriqonunini quyidagicha ta'rifladilar:
reaksiyaning tezligi reaksiya qatnashayotgan moddalarning konsentratsiyalarining ko'paytmasiga proporsionaldir.

Masalan:



reaksiyani olaylik. Chapdano'ngaboradigan reaksiyaning tezligi A va B modda; arkonsentratsiyasining ko'paytmasiga proporsionaldir :

$$V_1 = k_1 * C_A^a * C_B^b \quad (2)$$

Bu yerda C_A va C_B – reaksiya uchun olingan A va B moddalarning molyarkonsentratsiyalari; k_1 - to'g'ri reaksiya tezlik konstantasi, ya'ni reaksiyaning shu reaksiya qatnashayotgan moddalardan har qaysining molyarkonsentratsiyasi 1 ga teng bo'lgan paytdagi tezligi. Agar $C_A = C_B = 1$ bo'lsa, $V_1 = k_1$ bo'ladi. K_1 ning qiymati reaksiya qatnashayotgan moddalarning tabiyatiga bog'liq emas.

Teskari reaksiyaning tezligi:

$$V_2 = k_2 * C_C^m * C_D^n \quad (3)$$

Bu yerda k_2 – reaksiyaning tezlik konstantasi, C_C va C_D – C va D moddalarning molyarkonsentratsiyasi.

Reaksiya borayotganda reaksiya uchun olingan moddalarning konsentratsiyalarivashub ilan birga, to'g'ri reaksiyaning tezligivaqto'tishib ilan kamayib boradi.
Aynivaqtda reaksiya mahsulotining konsentratsiyasi ortib boradi

;shusabliteskarireaksiyaningtezligiortadi. Nihoyatshundaybirpaytkeladiki ,ikkalareaksiyaningtezligibaravarlashadi; shupaytdanboshlabreaksionaralashmaningtarkibio'zgarmayqoladi. Bu holatkimyoviyumuvozanatholatidir.

Kimyoviyumuvozanatholatida $V_1 = V_2$ yoki $k_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b = k_2 \cdot C_C^m \cdot C_D^n$ bo'lishikerak. Bundan:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_C^m \cdot C_D^n}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad (4)$$

Kelibchiqadi.ma'lumbirtemperaturda k_1 va k_2 o'zgarmaskattalikbo'lganiuchun, ularningnisbati ham o'zgarmasdir:

$$\frac{k_1}{k_2} = K_c \text{ yoki } K_c = \frac{C_C^m \cdot C_D^n}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad (5)$$

Bu yerda K_c - muvozanatkonstantasi ; uningqiymatireaksiyagakirishuvchimoddlarningtabiatgavatemperaturagabog'liq, lekinaralashmadagimoddlarningkonsentratsiyasigabog'liqemas.

Demakkimyoviyumuvozanatvaqtidareaksiyamaxsulotlarikonsentratsiyalariko'paytm asiningdastlabkimoddlarkonsentratsiyalariko'paytm asiganisbatio'zgarmastemperatura o'zgarmaskattalikdir.

Muvozanatkonstantasinihisoblashdakonsentratsiyadanfoydalanilsa, muvozanatkonstantasi K_c bilanbelgilanadi. Agar muvozanatkonstantasinihisoblashdakonsentratsiyadanfoydalanilmay, ungaproporsionalbo'lganboshqakattaliklardanfoydalanilsa, muvozanatkonstantasiningqiymatiboshqachabo'lishi ham mumkin. Masalan, bumaqsaduchuno'zarota'siretuvchigazlarningparsialbosimlaridanfoydalanilsa, muvozanatkonstantasiquyidagichaifodalanadi:

$$K_p = \frac{p_C^m \cdot p_D^n}{p_A^a \cdot p_B^b} \quad (6)$$

Bu yerda K_p – parsial bosimlar bilan ifodalangan muvozanat konstantasi.

K_c bilan K_p orasidagi munosabatni moddalarning holat tenglamasidan foydalanib topish mumkin. Agar gaz ideal gaz qonunlariga bo'ysunadi deb faraz qilinsa $pV = nRT$ dan foydalaniladi. Bunda:

$$p = \frac{n}{V} RT; \frac{n}{V} = C; p = CRT. \quad (7)$$

Bunda K_p uchun quyidagini hosil qilamiz:

$$K_p = \frac{C_c^m (RT)^m \cdot C_D^n (RT)^n}{C_A^a (RT)^a \cdot C_B^b (RT)^b} = \frac{C_c^m \cdot C_D^n}{C_A^a \cdot C_B^b} \cdot (RT)^{(m+n)-(a+b)} \text{ yoki } K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad (8)$$

Agar reaksiya vaqtida molekulalar soni o'zgarmasaya'ni: $\Delta n = 0$

$$K_c = K_p \text{ bo'ladi.} \quad (9)$$

Bundan tashqari muvozanat konstantasini muvozanatdagi komponentlarning mollari soni yoki ularning moyar qismlari bilan ham ifodalash mumkin. Bular quyidagi ikki ifodalar:

$$K_n = \frac{n_c^m \cdot n_D^n}{n_A^a \cdot n_B^b}; \quad (10) \quad K_N = \frac{N_c^m \cdot N_D^n}{N_A^a \cdot N_B^b} \quad (11)$$

Muvozanat konstantasining qiymati konsentratsiyaga, parsial bosimga, va katalizatorning ishtirok etish etmasligiga bog'liq bo'lmasdan, faqat reaksiyaga kirishuvchi moddalarning tabiatiga va temperaturaga bog'liqdir.

Odatda K_c, K_n, K_N ifodalari eritmalarda boradigan reaksiyalar uchun, K_p esa gaz sistemalarida boradigan reaksiyalar uchun qo'llaniladi.

Kimyo viy reaksiyalarining izoterma tenglamasi.

Kimyoviy muvozanat shartlarini termodinamik jihatdan o'rnatish uchun reaksiyaning maksimal foydali ishini hisoblash kerak va
nolga teng bo'lgan holdagi parametrlarning qiymatlarini topish kerak.

Yilbumasalani Vant – Goff birinchibo'lib halqildi.
 Termodinamik potentsiallarni qo'llab Vant –
 Goffning usulini ancha soddalashtirish mumkin. Yuqoridako'rsatilgandek maksimal fo
 ydaliish :

$p = \text{const}$ va $T = \text{const}$ da $W_{\text{foydalanu}} = -\Delta G$; $\delta W_{\text{foydalanu}} = -dG$ va $dG = -SdT + VdP$
 gatengedi.

O'zgaruvchani tarkibiga sirlashayotgan aralashma uchun:

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

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

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

1 mol modda uchun

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

Vaxarakteristik funksiya $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$ ekanligidan

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

(4) ni integrallasak

$$G = G_0 + RT \ln p \quad (5)$$

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

(3) va (4) lardani sirlashayotgan moddalar ideal gaz qonunlariga bo'ysinsa:

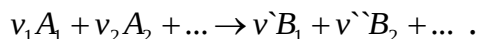
$$d\mu_i = RT d \ln p \quad (7)$$

(7) ni integrallasak:

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

$$\Delta\mu_i = \mu_2 - \mu_1 = \sum v^i \mu_{B_i} - \sum v_i \mu_{A_i} = \Delta G \quad (9)$$

Quyidagireaksiyaniko'ribchiqaylik ($p=\text{const}$ va $T=\text{const}$ da)



Reaksiyaizobarpotensialiningo'zgarishi (9)

tenglamagamuvoqiqquyidagigatengbo'ladi:

$$\Delta G = (v^1 B_1 + v^2 B_2 + \dots) - (v_1 A_1 + v_2 A_2 + \dots) = \sum v^i \mu_{B_i} - \sum v_i \mu_{A_i}$$

Bu yerda μ_i - i – komponentningkimyoviypotensialli. Shuninguchun

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

Agar ta'sirlashayotganmoddalar ideal gazqonunlarigabo'ysunadi deb, (8)

tenglamadagi μ_i ningqiymatini (10) gaqo'ysak

$$W^* = (v_1 \mu_{0A_1} + v_2 \mu_{0A_2} + \dots) - (v^1 \mu_{0B_1} + v^2 \mu_{0B_2} + \dots) + \\ + (v_1 RT \ln p_{A_1} + v_2 RT \ln p_{A_2} + \dots) - (v^1 RT \ln p_{B_1} + v^2 RT \ln p_{B_2} + \dots) \quad (11)$$

Yoki

$$K = (v_1 \mu_{0A_1} + v_2 \mu_{0A_2} + \dots) - (v^1 \mu_{0B_1} + v^2 \mu_{0B_2} + \dots) = \text{const} \quad (12)$$

Deb olsak ($T=\text{const}$ da):

$$W^* = K - RT \ln \frac{p_{B_1}^{v^1} \cdot p_{B_2}^{v^2} \dots}{p_{A_1}^{v_1} \cdot p_{A_2}^{v_2} \dots} \quad (13)$$

K doimiykattaliknihisoblashdamuvozanatsharoitida $W=0$ ekanliginihisobgaolamiz.

Unda (13) tenglamaningotomoni ham nolgatengbo'ladi

$$K = RT \ln \frac{p_{B_1}^{v^1} p_{B_2}^{v^2} \dots}{p_{A_1}^{v_1} p_{A_2}^{v_2} \dots} = \text{const} \quad (14)$$

Bo'libqoladi.

(14) dan $T=\text{const}$ da:

$$K_p = \frac{p_{B_1}^{v^1} p_{B_2}^{v^2} \dots}{p_{A_1}^{v_1} p_{A_2}^{v_2} \dots} = \text{const} \quad (15)$$

Bo'ladi, yanimassalarta'siriqonunigakelibqolamiz. (14)va (15)

tenglamalarnihisobgaolib, (13) tenglamaga K ningqiymatini $p=\text{const}$ va $T=\text{const}$ da

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

Bu yerda:

$$\Delta \ln p = \ln \frac{p_{B_1}^{\nu^{\wedge}} p_{B_2}^{\nu^{\wedge\wedge}} \dots}{p_{A_1}^{\nu_1} p_{A_2}^{\nu_2} \dots} \quad (17)$$

Xuddishundayyo'lbilan $V=\text{const}$ va $T=\text{const}$ da:

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

Ni keltiribchiqaramiz. (14) dan $p=1$ da:

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

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

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p \quad \Delta G_T^0 = RT \left(\ln \frac{p_{B_1}^{\nu^{\wedge}} p_{B_2}^{\nu^{\wedge\wedge}} \dots}{p_{A_1}^{\nu_1} p_{A_2}^{\nu_2} \dots} - \ln K_p \right) = \text{const} \quad (20)$$

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

(16, 18) va (20, 21) tenglamalar Vant-Goff

tomonidan birinchi bo'lib chiqarilgan varezaksiya izoterma tenglamalarideyiladi.

(20) Tenglama ni temperaturabo'yicha differensiallab:

$$\frac{d\Delta G}{dT} = R \ln \frac{p_{B_1}^{\nu^{\wedge}} p_{B_2}^{\nu^{\wedge\wedge}} \dots}{p_{A_1}^{\nu_1} p_{A_2}^{\nu_2} \dots} - R \ln K_p - RT \frac{d \ln K_p}{dT} \quad (21)$$

Tenglamaga egabo'lamiz.

Gibbs-Gelmgolstenglamasi:

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

$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)$ o'rniga (21) tenglamani keltirib qo'ysak. ΔG nio'rniga (20) tenglamani qo'ysak.

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{dT^2} \text{ izobaratenglamasi} \quad (23)$$

yoki $Q_p = \Delta H$ bo'lganigi uchun:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{Q_p}{dT^2} \text{ izobaratenglamasi kelib chiqadi.} \quad (24)$$

Agar jarayon izotermik-izoxorik ravishda borsa:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{dT^2} \quad (25)$$

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{Q_v}{dT^2} \quad (26)$$

(25) tenglama izoxoratenlamasi va (26) tenglama izobaratenglamasi deyiladi. Agar butenglamalar umumlashtirilsa, izoxora-izobaratenglamasi

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{dT^2}.$$

Muvozanat konstantalarini xisoblash usullari

Vant-Goffning kimyoviy reaksiyaning izobarik tenglamasi $\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}$ o'zgarma umumiy bosimda muvozanat konstantasining temperaturaga bog'liqligini ko'rsatadi. Ushbu tenglama $K_p = e^{-\Delta G/RT}$ (yoki $\Delta G = -RT \ln K_p$) tenglamadan kelib chiqqan bo'lishiga qaramasdan kimyoviy termodinamikaning asosiy tenglamalari qatoriga kiritilgan.

Muvozanat konstantasining temperaturaga bog'liqligi ko'p hollarda juda kuchli ifodalanadi. Bunday dalillar kimyoviy ta'sirlashuvlar ta'sirlashayotgan moddalarning tabiatigagina bog'liq, degan avvalgi tushunchalarni tubdan o'zgartirib yubordi, bu esa kimyoviy termodinamika yutuqlarining yaqqol ifodasi bo'ldi. Termodinamikaning tenglamalari moddalarning ma'lum reaksiyalarga kirishish qobiliyati ularning tabiatidan tashqari jarayonlarni olib borish sharoitlariga (temperatura va bosim) bog'liqligini miqdoriy jixatdan ifodalaydi. Agar reaksiyani olib borish sharoitlari ko'rsatilmagan bo'lsa, moddaning kimyoviy hossalari bilan bog'liq bo'lgan kimyoviy reaksiyaga kirish qobiliyati haqidagi tushunchalar hech qanday ma'noga ega bo'lmasdan qoldi. Kimyo uchun juda ham muxim bo'lgan bunday hulosalar termodinamikani nazariy kimyoning zaruriy tarkibiy qismiga aylantirdi.

Termodinamik ma'lumotlar asosida muvozanat konstantasini bir necha usullarda xisoblash mumkin. Agar T temperatura va ΔG^0 kattaligi ma'lum bo'lsa, xisoblash uchun $\Delta G^0_T = -RT \ln K_p$ tenglamaning o'zi kifoyadir. Ammo bunday ma'lumotlar ayrim temperaturalar uchun bo'lmasligi mumkin. Bunday hollarda Vant-Goffning izobarik tenglamasini integrallash yo'lidan boriladi. K_p kattaligining biror temperaturadagi qiymati ma'lum bo'lib, uning boshqa bir temperaturadagi qiymatini aniqlash kerak bo'lgan hollarda Vant-Goff tenglamasini integrallash zarur bo'ladi. Bunday xisoblar uchun biror temperaturada reaksiyaning issiqlik effektini, reagentlarning issiqlik sig'imlarini va ularning temperaturaga bog'liqligini bilish kerak. Bunday xisob-kitoblar juda ham uzun va ko'p vaqtni talab qiladi. Ular Temkin M.I. va Shvarsman L.A. lar tomonidan taklif qilingan mahsus yordamchi jadvallarni qo'llash tufayli ancha soddalashtirilishi mumkin. Bu jadvallar ΔH^0_{298} va ΔS^0_{298} kattaliklar va issiqlik sig'imlarining temperaturaga bog'liqligi ma'lum bo'lsa reaksiya erkin energiyasining o'zgarishini xisoblash imkoniyatini beradi. Vant-Goff tenglamasini integrallash amaliy nuqtai-nazardan qulaydir. Avval bu usuldan juda keng foydalanilgan. Ammo oxirgi vaqtda

muvozanat konstantalarining aniq xisoblarini boshqa yo‘l bilan olib borishni avzalroq ko‘rishadi.

Reagentlarning issiqlik sig‘imlarini ifodalaydigan murakkab polinomlar o‘rniga termodinamik funksiyalarning standart jadvallaridan keng foydalaniladi. Bu hollarda muvozanat konstantalarini xisoblashda boshlang‘ich $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p$ tenglamaning o‘zi kifoyadir. Xisoblarni o‘tkazish uchun zarur bo‘lgan Gibbsning standart energiyasi $G_T^0 = H_T^0 - TS_T^0$ standart H_T^0 yoki S_T^0 larga nisbatan temperaturaga kuchliroq bog‘liq. Bu esa oraliq temperaturalar uchun xisoblarni o‘tkazishda noqulayliklar keltirib chiqaradi. Shu sababli hozirgi vaqtda ma’lumotnomalardagi jadvallarda Gibbs energiyasi o‘rniga keltirilgan Gibbs energiyasi

$$\Phi = -\frac{G_T^0 - H_0^0}{T} \quad (27)$$

yoki

$$\Phi = -\frac{G_T^0 - H_{298}^0}{T} \quad (28)$$

ning (temperaturalarning 0 dan 298 K gacha oralig‘idagi tajribaviy ma’lumotlar bo‘lmaganda) qiymatlari beriladi.

II. 10. Muvozanat konstantasini Temkin va Shvarsman

usulida xisoblash

Kimyoviy reaksiyalarning muvozanat konstantasini taqribiy xisoblash uchun Temkin va Shvarsman usulidan foydalansa bo‘ladi. Bu usulda entropiya S_{298}^0 va entalpiya ΔH_{298}^0 larning standart qiymatlaridan foydalanib, standart sharoitdagi izobarik potensialning yuqori temperaturalardagi o‘zgarishi quyidagi tenglamadan topiladi:

$$\Delta G^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT + \int_{298}^T \Delta C_p dT = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (29)$$

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

$$\Delta S_r = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 + \frac{\Delta c'}{T^2} \quad (30)$$

Bu tenglamani (1) tenglamaga qo'yib, integrallaganimizdan so'ng quyidagi tenglamani keltirib chiqaramiz:

$$\Delta G^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 - (M_0 \Delta a + M_1 \Delta b + M_2 \Delta c + M_{-2} \Delta c') T \quad (31)$$

M_0, M_1, M_2, M_{-2} larning qiymatlarini Tyomkin va SHvarsmanlar aniqlashgan va bu qiymatlar ma'lumotnomada berilgan. (31) tenglamada:

$$M_0 = \ln \frac{T}{298,2} - 1 + \frac{298,2}{T}; \quad (32)$$

$$M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298,2^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298,2^n}{n} \quad (33)$$

bu erda $n=1, 2$ va -2 ga teng.

Kimyoviy reaksiyaning muvozanat konstantasini $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p$ tenglamadan topamiz.

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_T^0}{RT} \quad \text{yoki}$$

$$\lg K_p = -\frac{G_T^0}{T} * \frac{1}{2,303 * R} = -\frac{\Delta G_T^0}{4,575 T} = \frac{1}{4,575} * \left[\frac{\Delta H_{298}^0}{T} - \Delta S_{298}^0 - (\Delta a_0 M_0 + \Delta b_1 M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2}) \right] \quad (34)$$

ADABIYOTLAR :

H. U. Usmonov, H.R. Rustamov, H.R. Rahimov. Fizikaviyximiya.173-177 betlar.

H.R.Rustamov. Fizikkimyo.157-171 betlar.

Akbarov.H.I, Sa'dullayev B.U, Tillayev R.S. Fizikaviykimyo .104-106 betlar.

X.R.Raximov' Fizikaviy va kolloid kimyo Toshkent-1978.