

**O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIY VA O'RTA MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI
A. NAVOIY NOMIDAGI SAMARQAND DAVLAT UNIVERSITETI**

**TABIIY FANLAR FAKULTETI KIMYO BO'LIMI
ANALITIK KIMYO KAFEDRASI**

Shomurodov Dilshod

**«PENTADETSIL SPIRTINING SIANLASH REAKSIYSINING
TERMODINAMIK QONUNIYATLARINI O'RGANISH»**

**“5440400 - Kimyo” ta'lim yo'nalishi bo'yicha bakalavr
darajasini olish uchun**

BITIRUV MALAKAVIY ISH

Ilmiy rahbar _____dots.Murodov Q. M
2013 y «_____» _____

Bitiruv malakaviy ish “Analitik kimyo” kafedrasida bajarilgan. Kafedraning 2013 yil 18 iyundagi № 11 sonli majlisida muhokama etildi va himoyaga tavsiya etildi.

Kafedra mudiri

dots. Ro`ziyev E.

Bitiruv malakaviy ish YaDAK ning 2013 yil «___» iyundagi majlisida himoya qilindi va «___» ball bilan baholandi (№ ___-bayonnoma).

YaDAK raisi	_____	_____
A'zolari	_____	_____
	_____	_____
	_____	_____
	_____	_____
	_____	_____

Samarqand – 2013

MUNDARIJA.

I	KIRISH.....	3
II.	ADABIYOTLAR SHARHI.	
	2.1. Kimyoviy muvozanat konstantasi.....	5
	2.2. Muvozanatlarni termodinamik hisoblab chiqarish.....	12
	2.3. Muvozanat konstantasini hisoblash usullari.....	17
III.	TAJRIBAVIY QISM.	
	3.1. Pentadetsil spirti misolida yuqori molikulyar nitrillarning spirtlardan sentiz qilush reaksiyasi termodinamik qonunlarini o`rganish	26
IV.	XULOSA	49
V.	FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO'YXATI.....	50

I. KIRISH

Mavzuning dolzarbligi. Muvozanat konstantasini tajriba asosida aniqlash usullari mavjud. Bunday tajribalarni amalga oshirish uchun uzoq vaqt va og'ir mexnat kerak buladi. Lekin xozirgi zamon kimyoviy termodinamikasining eng muxim muvaffaqiyati shundaki, u juda kup reaksiyalarning muvozanatini tajribada tekshirmay turib reaksiyaning muvozanat konstantasini xisoblab chiqarish imkoniyatini yaratadi. Bu esa reaksiya qanday sharoitda olib borilganda eng yaxshi natijaga erishish mumkinligini oldindan aytishga imkon beradi. Agar dastlabki va oxirgi moddalar uchun G yoki H va S ning qiymatlari ma'lum bo'lsa bu qiymatlardan foydalanib, reaksiya uchun ΔG ni aniq xisoblay olar edik. ΔG qiymatidan K_p ni topib, quyilgan masalani tajribasiz xal qilish mumkin bo'lardi. Murakkab protssslarning muvozanat konstantasini topish uchun, avvalo, ayni protsessga aloqador bulgan bir necha sodda reaksiyalarning muvozanat konstantalari topiladi, reaksiyaning muvozanat konstantasi hisoblab chiqariladi.

Oxirgi yillarda ilgari qiyinchilik bilan olinadigan moddalar sanoatning ko'p tonnali mahsulotlariga aylanmoqda. Bunday xolat nitrillarga ham taalluqli. Hozirgi vaqtda sanoat miqyosida tarkibida C_1-C_3 tutgan alifatik nitrillar va adipin kislotasining dinitrili ishlab chiqarilmoqda. Ular kimyo sanoatining asosiy mahsulotlariga aylanib, xalq xo'jaligining turli soxalarida keng qo'llanib kelinmoqda. Ularning asosiy qismi polimer moddalar ishlab chiqarish sohasida, ko'pchilik sanoat miqyosida olib boriladigan jarayonlarda erituvchi sifatida, gerbesidlar, turli dorivor moddalar ishlab chiqarilishida, moddalarni ajratib olishda ekstragent sifatida qo'llanib kelinmoqda. Bundan tashqari tarkibida bir nechta $-CN$ guruhi bo'lgan, qaynash harorati yuqori bo'lgan organik birikmalar gaz xromatografiyasida harakatsiz suyuq faza sifatida ishlatib kelinmoqda. Nitrillar turli xil karbon kislotalar va ularning hosillalari, farmaseptik va parfumer preparatlar, yuvish vositalari, plastifikatorlar, moylovchi moddalar, ion almashinuvchi smolalar ishlab chiqarishda boshlang'ich yoki oraliq moddalar sifatida ishlatilib kelinmoqda.

Yuqori nitrillarning keng miqiyosda ishlatilmasligiga ularni sintez qilishning samarali usullari haligacha mavjud emasligi sababchi bo'lmoqda.

Reaksiyani tajribada qilib ko'rmay turib, kimyoviy muvozanatni hisolash masalasini hal qilish uchun, bu masala quyidagi ikki qismga ajratiladi: 1) ezotermik potinsiallarni va, demak, muvozanat konstantalarini standart sharoit uchun aniqlash. Standart sharoit masalaning qulay hal qilinishini ko'zda tutib, ixtiyoriy ravishda tanlab olinadi. 2) standart sharoit uchun topilgan qiymatlardan foydalanib, izotermik potinsiallarning istalgan sharoitdagi qiymatlarini hisoblash.

Ushbu malakaviy bitiruv ishida pentadetsil spirti misolida yuqori molikulyar spirtlarning ammiak bilan seanlash reaksiyasining turli xil sharoitlardagi qonunlarini urganishga bag'ishlangan.

II. ADABIYOT SHARHI

2.1. KIMYOVIY MUVOZANAT KONSTANTASI

Hamma kimyoviy reaksiyalar tuliq borishiga, yani – unimiga qarab ikki sinfga bulinadi – bir tomonlama va ikki tomonlama beruvchi reaksiyalar. Bir tomonlama boruvchi reaksiyalarda jarayon faqat bir tomonga – mahsulotning hosil bulish tomonigagina boradi va dastlabki olingan moddalarning hammasi mahsulotga aylanadi, yani reaksiya mahsuloti 100 % gat eng buladi.

Ikki tomonlama boruvchi reaksiyalarda, bir vaqtning o'zida reaksiya ikki tomonga boradi – dastlabki moddalardan mahsulot va mahsulotlardan dastlabki moddalar hosil bulishi mumkin. Bu tipdagi reaksiyalar qaytar reaksiyalar deyiladi va bu xil reaksiyalarda dastlabgi olingan moddalarning bir qismigina mahsulotga aylanadi, demak reaksiya unumi 100 foizdan kam bo'ladi.

Bu faqat qaytar reaksiyalar ustidagina, yani reaksiya unumini ko'rsatuvchi kattaliklarning ifodasi, reaksiya unumiga tasir qiluvchi omillar (faktorlar), reaksiya unumi ni oshirish choralarida va qaytar reaksiyaga xos bo'lgan boshqa muammolar haqida so'z yuritiladi.

Reaksiya unumini muvozanat konstantasi (K) deb atalgan kattalik bilan qayd etiladi. Sestemaning tabiatiga qarab bu kattalikning ifodasi turli xil ko'rinishda bo'ladi.

- a) sistema gamogen bo'lib, u suyuqliklardan iborat bo'lsa, muvozanat konstantasi, K_c bilan ifodalanadi
- b) Sistema faqat gazlardan iborat bo'sa, muvozanat konstantasi, K_p bilan ifodalanadi.

Ko'pgina bir xil sharoitda qarama – qarshi ikki tomonga boradi: dastlabki moddalardan turli mahsulotlar va mahsulotlardan dastlabki moddalar hosil bo'ladi, Reaksiya davom etgan sari, dastlabki moddalarning konsentratsiyasi uzluksiz pasaya boradi, natijada massalar tasiri qonuniga muofiq, to'g'ri reaksiyaning tezligi ham kamaya boradi, mahsulotlar konsentratsiyasi

esa aksincha orta boradi, natijada teskari reaksiyaning tezligi ham oshadi, Nihoyat shunday bir payt keladike, bu vaqtdan boshlab to'g'ri reaksiyaning tezligi teskari reaksiyaning tezligiga tenglashadi: bu vaqtda muvozanat qaror topadi. dastlabki moddalarning va mahsulotlarning konsentratsiyasi uzgarishdan to'xtaydi. Olingan moddalarning bir qismi reaksiyaga kirishmasdan qoladi. Muvozanat qaror topgan vaqtda moddalar konsentratsiyasi muvozanat konsentratsiyasi yoki parsial bosim deyiladi. Gaz aralashmasida ayrim gazlarning bosimi, ma'lum moddaning parsial bosimi deyiladi. Kimyoviy muvozanat holati muvozanat konstantasi kattaligi bilan ifodalanadi. Agar sistema faqat kattaliklardan iborat bo'lsa, yani dastlabki moddalar va mahsulotlar suyuqlik bo'lsa, demak sistema gamogen bo'lsa, massalar tasiri qonuniga binoan

$$\bar{v} = k_1 c_1 c_3, \quad \bar{v} = k_2 c_2 c_4 \quad (1)$$

“c” dagi toq 1.3 ishora dastlabki, juft 2.4 ishora mahsulotlar uchun mansub $\bar{v}$ $\bar{v}$, – to'g'ri va teskari yunalishda boradigan reaksiyalarning (moddalar ma'lum cdagi) kuzatilgan tezliklari k_1, k_2 to'g'ri va teskari reaksiyalarning tezlik konstantasi (solishtirma tezlik), yani reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentratsiyalari birga teng bo'gandagi tezlik. Muvozanat qaror topganda

$$\bar{v} = \bar{v} \quad \text{ba} \quad k_1 c_1 c_3 \dots = k_2 c_2 c_4 \dots$$

va

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_2 c_4 \dots}{c_1 c_3 \dots} = k \quad (2)$$

Endi bu tenglamalardagi konsentratsiyalar muvozanat konsentratsiyalaridir, K_1, K_2 – lar moddalarning konsentratsiyasiga bog'liq bo'lmasdan, aksincha moddalarning tabiati va temperaturasiga bog'liq. Shunga ko'ra $k_1/k_2 = K$ kattligi ham ma'lum reaksealarda faqat temperaturagina bog'liq. Bu kattalik (K) muvozanat kanstantasi deyiladi. Shunday qilib konsentratsiyalar orqali ifodalangan (K_c) muvozanat kanstantasi:

$$K_c = \frac{C_2 \cdot C_4}{C_1 \cdot C_3} \quad (3)$$

Agar sistema faqat gazlardan iborat bo'lsa, yani dastlabki moddalar va mahsulotlar gaz bo'lsa, konsentratsiyalar o'rniga reagentlarning parsial bosimi qo'yiladi, bosimlar orqali ifoda qilingan muvozanat konstantasi (K_p)

$$K_p = \frac{P_2 P_4}{P_1 P_3} \quad (4)$$

P – muvozanat parsial bosimlari $aA + bB \rightleftharpoons dD + gG$ reaksiya uchun:

$$K_c = \frac{C_D^d C_G^g}{C_A^a C_B^b} \quad (5)$$

$$K_p = \frac{P_D^d P_G^g}{P_A^a P_B^b} \quad (6)$$

a, b, d, g lar stexinometrik koeffisientlari A, B, D, G – moddalarning muvozanat konstantasi ifodasini unumlashgan holda, termodinamika tenglamalaridan foydalanib keltirib chiqarish mumkin. Bu moddalarning muvozanatdagi kimyoviy potinsialini μ_A , μ_B , μ_D , μ_G bilan belgilasak tenglamaga muvofiq muvozanat sharti:

$$\sum \mu_i \cdot dn_i = (d\mu_D + g\mu_G) - (a\mu_A + b\mu_B) = 0 \quad (7)$$

Agar gazlar edial gazlar qonuniga bo'ysinadi, deb faraz qilsak va ularning qiymatini $\mu = \mu^0 + RT \ln P_i$ qo'yilsa

$$d\mu_{0,D} + g\mu_{0,G} - a\mu_{0,A} - b\mu_{0,B} + RT(d \ln P_D + g \ln P_G - a \ln P_A - b \ln P_B) = 0$$

yoki

$$\ln \frac{P_D^d P_G^g}{P_A^a P_B^b} = -\frac{1}{RT} (d \ln \mu_{0,D} + g\mu_{0,G} - a \ln \mu_{0,A} - b \ln \mu_{0,B}) = -\frac{1}{RT} \sum \mu_{0,i} \quad (V.8)$$

Bu tenglamaning ung tomonidagi kataklari $\sum \mu_{0,i}$ ni ma'lum temperaturadagi turg'un kattaliklardir. Ularning qiymati ma'lum moddalar uchungina faqat temperaturaga bog'liq bo'ladi. Bu turg'un kattalikni $\ln K_p$ belgilasak

$$\sum \mu_{0,i} = -RT \ln K_p \quad (9)$$

$$\ln \frac{P_D^d P_G^g}{P_A^a P_B^b} = \ln K_p$$

Bo'ladi va

Yoki

$$K_p = \frac{P_D^d P_G^g}{P_A^a P_B^b}$$

(10)

K_p – muvozanat konstantasi deb ataladi. (10) tenglamadagi parsial bosimlar, muvozanat parsial bosimlaridir. Agar bosimlar o'rniga $P=cRT$ tenglama bo'yicha ularning qiymati qo'yilsa :

$$K_p = \frac{(C_D RT)^d (C_G RT)^g}{(C_A RT)^a (C_B RT)^b} = \frac{C_D^d C_G^g}{C_A^a C_B^b} \cdot (RT)^{(d+g)-(a+b)} \quad (11)$$

Bu tenglamadagi

$$K_c = \frac{C_D^d \cdot C_G^g}{C_A^a \cdot C_B^b}$$

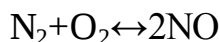
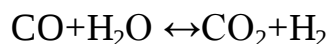
Demak, K_p va K_c o'rtasidagi bog'lanish

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

Δn maxsulotlarning stexiometrik koeffitsientlarining yig'indisidan dastlabki moddalarning stexiometrik koeffitsientlarining ayirmasi :

$$\Delta n = (d+g)-(a+b)$$

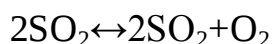
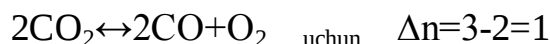
y Agar $\Delta n=0$ bo'lsa, masalan;



Reaksiyalari uchun $\Delta n=2-2=0$

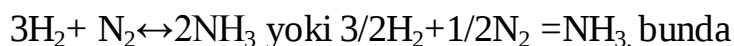
$$K_p = K_0(RT)^0; K_p = K_c$$

Agar $\Delta n > 0$ bo'lsa, masalan;



$$K_p = K_c(RT) = K_c RT$$

Agar $\Delta n < 0$ bo'lsa masalan:



$$\Delta n = 1 - (3/2 + 1/2) = 1 - 2 = -1$$

$$\text{Va } K_p = K_c(RT)^{-1} = \frac{K_c}{RT}$$

Kimyoviy muvozanat. Muvozanat konstantasi. To'g'ri reaksiyaning tezligi vaqt o'tishi bilan kamayadi, chunki reaksiyaga kirishuvchi A va V moddalarning konsentrasiyasi kamayib boradi. Teskari reaksiya tezligi ortib boradi. Chunki C va D moddalar konsentrasiyasi ortib boradi. Nihoyat, shunday payt keladiki, qarama-qarshi reaksiyalarning tezliklari tenglashadi ($V_1 = V_2$)

Qaytar jarayonning to'g'ri va teskari reaksiyalar tezligi teng bo'lgan holati kimyoviy muvozanat deyiladi. Bunda $V_1 = V_2$ bo'lgani uchun:

$$K_1 [\text{A}]^a [\text{B}]^b = K_2 [\text{C}]^c [\text{D}]^d \text{ bo'ladi.}$$

$$\text{Bundan, } \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} = \frac{K_1}{K_2} = K_m$$

K_m – muvozanat konstantasi.

K_m – ning qiymati reaksiyaga kirishuvchi moddalarning tabiati va haroratsiga bog'liq, lekin aralashmaydigan moddalarning konsentrasiyasi, bosim va

katalizatorga bog'liq emas. Moddalarning muvozanat vaqtidagi konsentrasiyasi *muvozanat konsentrasiyasi* deyiladi.

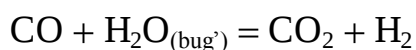
Kimyoviy muvozanat qaror topganda reaksiya to'xtamaydi, o'zaro qarama-qarshi ikki jarayon orasida *harakatchan* (siljishi mumkin bo'lgan) kimyoviy muvozanat qaror topadi.

Muvozanatning siljishi, Le-Shatelye prinsipi.

Kimyoviy muvozanat faqat o'zgarmas sharoitda saqlanib turadi. Reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentrasiyasi, haroratsi yoki bosimi o'zgarsa, muvozanat buziladi va reaksiyada katnashuvchi hamma moddalarning muvozanat vaqtidagi konsentrasiyasi o'zgaradi.

Sharoit o'zgarishi bilan reaksiyaga kirishuvchi moddalarning muvozanat konsentrasiyasining o'zgarishi *muvozanatni siljishi* deyiladi. muvozanatni siljishi 1884 yilda ta'riflangan umumiy qoidaga – *Le-Shatelye prinsipiga* buysunadi. Le-Shatelye prinsipi quyidagicha ta'riflanadi: kimyoviy muvozanat holatida to'rgan sistemada tashqi sharoitlardan biri (masalan: harorat, bosim yoki konsentrasiya) o'zgartirilsa, muvozanat tashqi ta'siri kamaytiradigan reaksiya tomoniga siljiydi.

Konsentrasiya o'zgarishining ta'siri. Reaksiyaga kirishuvchi moddalardan birining konsentrasiyasi ortganda, muvozanat shu modda konsentrasiyasining kamayishiga olib keladigan reaksiya tomonga siljiydi. Aksincha, reaksiyada qatnashuvchi moddalardan birining konsentrasiyasi kamayganda, muvozanat shu modda hosil bo'ladigan reaksiya tomonga siljiydi. Buni ushbu reaksiya misolida ko'rib chiqamiz:



Agar CO yoki H₂O ning konsentrasiyasi oshirilsa, muvozanat o'ngga siljiydi. CO₂ yoki H₂ konsentrasiyasi oshirilsa, muvozanat chapga siljiydi. CO yoki H₂O ning konsentrasiyasi kamaytirilganda ham muvozanat chapga siljiydi.

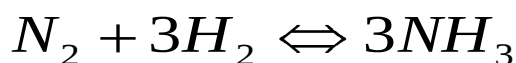
Haroratning o'zgarishining ta'siri. Le-Shatelye prinsipiga muvofiq, harorat ko'tarilganda muvozanat endotermik reaksiya (ya'ni issiqlik yutilishi bilan boradigan reaksiya) tomonga siljiydi. Harorat pasaytirilsa, muvozanat ekzotermik

reaksiya (ya'ni issiqlik chiqarishi bilan boradigan reaksiya) tomonga siljiydi. Masalan:



Bu reaksiyada harorat oshirilsa, muvozanat o'ng tomon, ya'ni NO ni hosil bo'lish reaksiyasi tomoniga siljiydi. Aksincha, haroratni pasaytirilsa, muvozanat chap tomon, ya'ni NO ni parchalanish reaksiyasi tomoniga siljiydi.

Bosim o'zgarishining ta'siri. Sistemada gaz moddalari ishtirok etsa, bosim ahamiyatga ega bo'ladi, chunki bosimning o'zgarishi konsentrasiyaning o'zgarishi demakdir. Le-Shatellye prinsipiga muvofiq bosimning ortishi, muvozanatni gaz aralashmasidagi molekular umumiy sonining kamayishiga va demak, sistemada bosimning kamayishiga olib keladigan reaksiya tomonga siljitadi. Aksincha, bosim kamaytirilsa, muvozanat gaz molekularining umumiy sonining ortishiga va natijada sistemada bosimning ortishiga sabab bo'ladigan reaksiya tomonga siljiydi. Masalan:



Bu reaksiyada bir molekula azot bilan uch molekula vodoroddan faqat ikki molekula ammiak hosil bo'ladi. Bunda molekular soni kamaygani uchun bosimning ko'tarilishi reaksiya muvozanatini o'ngga-ammiak hosil bo'lishi tomoniga siljitadi. Aksincha, bosim kamayganda, muvozanat chapga ammiak parchalanadigan tomonga siljiydi.

Gaz moddalarning hajmi o'zgarmaydigan jarayonlarda bosim muvozanatga ta'sir ko'rsatmaydi.

Kimyoviy muvozanat qonunlarini o'rganish qaytar kimyoviy reaksiyalarni boshqarishda va ulardan ko'proq mahsulot olishda katta ahamiyatga egadir.

2.2. MUVOZANATLARNI TERMODINAMIK HISOBLAB CHIQARISH

Muvozanat konstantasini tajriba asosida aniqlash usullari mavjud. Bunday tajribalarni amalga oshirish uchun uzoq vaqt va og'ir mehnat kerak buladi. Lekin

xozirgi zamon kimyaviy termodinamikasining eng muxim muvaffaqiyati shundaki, u juda kup reaksiyalarning muvazanatini tajribada tekshirmay turib reaksiyaning muvazanat konstantasini hisoblab chiqarish imkoniyatini yaratadi. Bu esa reaksiya qanday sharoitda olib borilganda eng yaxshi natijaga erishish mumkinligini oldindan aytishga imkon beradi.

Agar dastlabki va oxirgi moddalar uchun G yoki H va S ning qiymatlari ma'lum bo'lsa bu qiymatlardan foydalanib, reaksiya uchun ΔG ni aniq hisoblay olar edik. ΔG qiymatidan K_p ni topib, quyilgan masalani tajribasiz hal qilish mumkin bo'lardi. Lekin termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlari asosida topilgan tenglamalar,

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T = v; \quad \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P = -S; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_p}{T}$$

va boshqalar termodinamik kattaliklarning protsess vaqtidagi uzgarishini ifodalaydi. Termodinamik kattaliklarning absolyut qiymatini topish uchun yuqoridagi differensial tenglamalarni temperatura yoki bosim buyicha integrallash kerak. Integrallashdan kelib chiqadigan integrallash konstantalarini termodinamikaning birinchi va ikkinchi qonunlari asosida aniqlab bulmaydi. Agar $(\partial S / \partial T)_P = C_p$ tenglamasi integrallanganda kelib chiqadigan integrallash konstantasi ma'lum bulsa ΔH ni Gess qonuni asosida topib, $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ tenglamasidan ΔG ni (demak K_p) ni hisoblab topish mumkin. Shuningdek reaksiyaning izobarik yoki izoxorik tenglamalar temperatura buyicha integrallanganda ham noaniq konstanta kelib chiqadi. Bu xulosaga kengroq ma'no berib, kondensatlangan sistemalardagi reaksiyaga kirishuvchi moddalarning entropiyalari absolyut nulda nulgacha teng deb faraz qilish mumkin.

$$\lim_{T \rightarrow 0} (S) = 0 \quad (12)$$

Bu xulosa Plank postulati deb ataladi va quydagicha ta'riflanadi; kimyoviy element yoki birikma muntazam ravishda hosil bo'lgan toza kristallarning entropiyasi absolyut nulda nulgacha teng, boshqa xolatida esa nuldan kattadir.

Moddaning ‘boshqa xolati’ deganda uning muntazam ravishda xosil bulgan kristallarini yoki moddaning shishasimon xolatini, eritma va aralashmalarni tushunmoq kerak.

Plank postulati termodinamik funksiyalarning son qiymatini xisoblab chiqarish uchun zarur bo’lgan absalyut tempratura qiymatini topishda juda katta axamiyatga ega.

Kondensatlangan sistemalarda fazoviy uzgarishlar yuz bermasa, Nernstning issiqlik teoremasidan kelib chiqadigan barcha xulosalar past tempraturalar uchungina emas, balki yuqori tempraturalar uchun xam tatbiq etila oladi.

Nernstning issiqlik teoremasi gazlarga taalluqli emas. Lekin Nernst bu teoremani gazlardan iborat sistemalar va geterogen sistemalar uchun tadbiq etish usulini topdi.

Bu usulga muvofiq protsess quydagi siklda boradi deb faraz qilinadi: reaksiyaga kirishuvchi moddalar avval qaytar ravishda kondensatlanib ular orasidagi reaksiya kondensatlangan fazada boradi, so’ngra reksiya maxsuloti qaytar ravishda sublimatlanadi(Nernst sikli) . Bu usuldan foydalanishda moddalarning turli tempraturalardagi issiqlik sig’imini bilish va ”kimyoviy konstantalar” deb ataladigan integrallash konstantalarini aniqlash zarur bo’ladi.

Moddalarning juda past va juda yuqori tempraturadagi issiqlik sig’imi ma’lum bo’lmasa bunday xollarda Nernst issiqlik sig’imini emperik formulalar asosida hisoblab topishni taklif qildi. Shuning uchun bu usul taqribiydir. Gazlardan iborat ba’zi sistemalar uchunm bu taqribiy usul qoniqarli natijalar berdi. Lekin bu usul bilan masalani umumiy tarzda xal qilib bulmaydi. termodinamikaning uchunchi qonuni asosida muvozanatlarni hisoblash masalasi ΔG va integrallash konstantalari absalyut entropiya qiymatidan foydalanib topiladigan bo’lgandan kiyengina umumiy tarzda xal qilinadi.

Termodinamikaning ikkinchi qonunidan kelib chiqadigan tenlama va Plank postulotidan foydalanib , kondensatlangan sistemalarni moddalarning absalyut entropiyasi (agar ularning turli tempraturadagi issiqlik sig’imi ma’lum bo’lsa)

hisoblab topish mumkin . Modda absolyut nuldagi T^0 qizdirilganda entropiyani o'zgarishi quydagicha bo'ladi.

$$S_T - S_0 = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (13)$$

Bu yerda S_0 -kondensatlangan modda entropiyasining absolyut nuldagi qiymati. Plank postulatiga muvofiq $S_0 = 0$ bo'ladi. Shuning uchun bunday modaning T_0 -dagi absolyut entropiyasi mana bo'ldir.

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (14)$$

Agar qizdirish vaqtida T_{II} temperaturada modda bir kristall modifikatsiyaga o'tsa va undan keyin T_{II} dan uzining suyuqlanish temperaturasigacha qizdirilsa, u vaqtda, hosil bo'lgan moddaning qaynash temperaturasidagi absolyut entropiyasi ana shu hamma jarayonlardagi entropiyalar yig'indisiga teng bo'ladi:

$$S = \int_0^{T_{II}} \frac{C_p}{T} dT + \frac{L_{II}}{T_{II}} + \int_{T_{II}}^{T_{\text{суюқл.}}} \frac{C'_p}{T} dT + \frac{L_{\text{суюқл.}}}{T_{\text{суюқл.}}} + \\ + \int_{T_{\text{суюқл.}}}^{T_{\text{буғл.}}} \frac{C_{pc}}{T} dT + \frac{L_{\text{буғл.}}}{T_{\text{қайн.}}} \quad (15)$$

Bu yerda L_{II} – moddaning bir kristall modifikatsiyadan ikkinchi kristall modifikatsiyasidagi o'tish issiqligi C'_p -moddaning ikkinchi kristall modifikatsiyasidagi issiqlik sig'imi C_{pc} - moddaning suyuq holatdagi issiqlik sig'imi L_{suyuqlik} – moddaning suyuqlanish issiqligi $L_{\text{bug'l}}$ –moddaning (bug'lanish temperaturasidagi) bug'lanish issiqligi, T_{suyuql} - moddaning suyuqlanish Agar

modda bug' holatiga o'tgandan keyin ham qizdirilsa, uning absalyut entropiyasi quydagi tenglamadan topiladi

$$S = \int_0^{T_{II}} \frac{C_p}{T} dT + \frac{L_{II}}{T_{II}} + \int_{T_{II}}^{T_{\text{суюқл.}}} \frac{C'_p}{T} dT + \frac{L_{\text{суюқл.}}}{T_{\text{суюқл.}}} + \\ + \int_{T_{\text{суюқ.}}}^{T_{\text{қайн.}}} \frac{C_{pc}}{T} dT + \frac{L_{\text{буғл.}}}{T_{\text{қайн.}}} + \int_{T_{\text{қайн.}}}^T \frac{C_{pg}}{T} dT \quad (16)$$

Bu yerda C_{pg} –moddaning gaz holatdagi issiqlik sig'imi.

Bu tenglamalardan foydalanib, moddalarning turli holatdagi va turli sharoitdagi absalyut entropiyasini hisoblab chiqarish usuli termokimyoviy usul deb ataladi.

Bu usulning bergan natijasi to'g'ri yoki noto'g'ri ekanini sinab ko'rish uchun ba'zi moddalarning spektrini va molikulyar tuzilishini o'rganish malu'motlardan foydalanib, statistik termodinamika yordamida absolyut entropiya hisoblab topiladi (bu statistic usul). Kupchilik moddalar uchun termokimyoviy va statistik usullar bilan topilgan absolyut entropiyalar son jihatidan bir-biriga juda yaqin ekanligi ma'lum bo'ldi.

Reksiyada ishtirok etgan moddalarning absalyut entropiyasini maxsus jadvallardan olib, reaksiyaning issiqlik effekti ΔH vositasida reaksiyada entropiyani o'zgarishi ΔS ni aniqlash va ΔS dan foydalaniladi, izotermik potinsiallarni (ΔG yoki ΔF^0 ni) hisoblab chiqarish mumkin.

ΔG^0 dan esa $\Delta G^0 = RT \ln K_p$ asosida K_p topiladi.

Reaksiyani tajribada qilib ko'rmay turib, kimyoviy muvozanatni hisolash masalasini hal qilish uchun, bu masala quyidagi ikki qismga ajratiladi: 1) ezotermik potinsiallarni va demak, muvozanat konstantalarini standart sharoit

uchun aniqlash. Standart sharoit masalaning qulay hal qilinishini ko'zda tutib, ixtiyoriy ravishda tanlab olinadi. 2) standart sharoit uchun topilgan qiymatlardan foydalanib, izotermik potinsiallarning istalgan sharoitdagi qiymatlarini hisoblash.

2.3. Muvozanat konstantasini hisoblash usullari

Muvozanat konstantasini taqribiy hisoblash kerak bo'lganda $c = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ tenglamadagi ΔH° va ΔS° temperaturaning o'zgarishi bilan o'zgarmaydi deb faraz qilamiz. U vaqtda ΔH°_{298} va ΔS°_{298} dan foydalanib, ΔG° ning istalgan temperaturadagi taqribiy qiymatini topamiz:

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298} \quad (17)$$

tenglamaga muvofiq:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad (18)$$

Bundan reaksiyaning muvozanat konstantasini hisoblash uchun quyidagi taqribiy tenglamani olamiz:

$$\lg K_p \cong -\frac{\Delta H^\circ_{298}}{4,575 T} + \frac{\Delta S^\circ_{298}}{4,575} \quad (19)$$

Agar
$$-\frac{\Delta H^\circ_{298}}{4,575} = A \text{ va } \frac{\Delta S^\circ_{298}}{4,575} = B \quad (20)$$

deb belgilansa (19) tenglama quyidagicha bo'ladi:

$$K_p = \frac{A}{T} + B \quad (21)$$

Bu tenglama amaliy jihatdan muhim ahamiyatga bo'lgan ko'pchilik reaksiyalar uchun (200-300° C temperaturalarda) qoniqarli natijalar beradi. Ko'pchilik moddalarning hosil bo'lish (standart) issiqligi va standart absolyut entropiyasi

jadvallarda keltiriladi; shuning uchun ΔH°_{298} va ΔS°_{298} ni hisoblab topish (binobarin, K_p ni taqribiy hisoblash) qiyin emas.

Bundan ko'ra aniq natijalar olish ΔH° va ΔS° ning temperaturaga qarab o'zgarishini nazarda tutish kerak.

Reaksiya natijasida moddalar issiqlik sig'iminining o'zgarishi ΔC_p temperaturaning o'zgarishi bilan o'zgarmaydi deb faraz qilaylik:

$$\Delta C_p = \alpha = \text{const}$$

U holda (VIII,13) tenglama quyidagicha yoziladi:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ_T &= \Delta H^\circ_{298} + \alpha (T - 298,16) \\ \Delta S^\circ_T &= \Delta S^\circ_{298} + \alpha \ln \frac{T}{298,2}\end{aligned}\quad (22)$$

Bu tenglamalar moddalarning hosil bo'lish issiqligi va entropiyasining o'zgarishi bilan temperatura orasidagi bog'lanishni ifodalaydi.

Agar (19) va (20) tenglamalardagi ΔH°_T va ΔS°_T ning qiymatlarini (17) tenglamaga qo'ysak, reaksiyaning izobarik potentsiali uchun quyidagi tenglama

$$\Delta Z^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298} + \alpha \left(T - 298,2 - T \ln \frac{T}{298,2} \right)$$

yoki

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298} - \alpha T M_a$$

bu yerda

$$M_a = \ln \frac{T}{298,2} - 1 + \frac{298,2}{T}$$

K_p ni quyidagi usulda aniqroq hisoblash mumkin :

ΔG°_T ning T° dagi qiymati bilan K_p , ΔH°_T va ΔS°_T orasida quyidagi bo'g'lanishlar bor:

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_T - T \Delta S^0_T \text{ va } \Delta G^0_T = -RT \ln K_p$$

Bundan reaksiyaning T dagi muvozanat konstantasi (K_p) uchun quyidagi tenglama hosil qilinadi:

$$\ln K_p = \frac{\Delta H^0_T}{4,575 T} + \frac{\Delta S^0_T}{4,575}$$

bu yerda ΔH^0_T -reaksiyaning T^0 dagi entalpiyasi ΔS^0_T - reaksiyada entropiyalarning o'zgarishining T dagi ($P = 1 \text{ atm}$ dagi) qiymati.

Turli temperaturalar uchun M_o ning son qiymatlari

T	M_o	T	M_o
300	0.000	1800	0.9635
400	0.039	1900	1.009
500	0.113	2000	1.0525
600	0.196	2100	1.094
700	0.279	2200	1.134
800	0.360	2300	1.173
900	0.436	2400	1.210
1000	0.508	2500	1.246
1100	0.5765	2600	1.280
1200	0.6410	2700	1.314
1300	0.7020	2800	1.336
1400	0.7595	2900	1.3775
1500	0.814	3000	1.408
1600	0.8665		
1700	0.916		

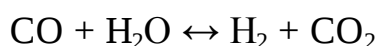
Tenglamadan foydalanib , muvozanat konstantasini hisoblab topish uchun

avval , reaksiyada ishtirok etuvchi har bir moddaning T° dagi (va 1 atm bosimidagi) entropiyasi va ental'piyasi hisoblab chiqariladi. So'ngra , reaksiya uchun ΔS°_T va ΔH°_T ning qiymatlarini topib , keyin K_p hisoblanadi. Bu formulada K_p ni ancha aniq hisoblab topishga imkon beradi

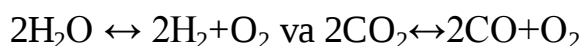
Muvozanat konstantasini bilvosita hisoblash

Murakkab protsoslarning muvozanat konstantasini topish uchun, avvalo, ayni protsessga aloqador bulgan bir necha sodda reaksiyalarning muvozanat konstantalari topiladi, reaksiyaning muvozanat konstantasi hisoblab chiqariladi.

Misol tariqasida, quyidagi reaksiyani ko'rib o'taylik:



Bu reaksiyani quyidagi ikki reaksiyadan tashkil topgan deb qaraylik. Ular uchun muvozanat tenglamasini yozaylik:



Bu reaksiyalarning muvozanat konstantalari quydagicha buladi:

$$K_{p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{P_{\text{H}_2}^1 \cdot P_{\text{O}_2}^1}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad K_{p_{\text{CO}_2}} = \frac{P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{CO}_2}^2} \quad (23)$$

Ikkala reaksiyada ham kislarod ishtirok etgani uchun uning parsial bosimi ikkala muvozanat konstantasi tenglamasiga kiradi

$$P_{\text{O}_2} = \frac{K_{p_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{H}_2}^2} = \frac{K_{p_{\text{CO}_2}} \cdot P_{\text{CO}_2}^2}{P_{\text{CO}}^2} \quad (24)$$

$$\frac{K_{p_{H_2O}}}{K_{p_{CO_2}}} = \frac{P_{H_2}^2 \cdot P_{CO_2}^2}{P_{CO}^2 \cdot P_{H_2O}^2} = K^2$$

Yoki (25)

$$K = \sqrt{\frac{K_{p_{H_2O}}}{K_{p_{CO_2}}}}$$

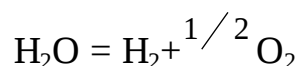
Bundan (26)

Bu yerda K - $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2$

reaksiyaning muvozanat konstantasi.

Shunday qilib, bu Reaksiyaning muvozanat konstantasini yuqoridagi tenglama bilan hisoblash mumkin. Muvozanatlarni ana shunday bilvosita hisoblashning amalda juda katta ahamiyati bor.

Ba'zi moddalarning parchalanish reaksiyalaridan hosil buladigan mahsulot miqdori nihoyayda kam bulsa ham, har holda, bunday reaksiyalar sodir buladi. Masalan, suv bug'ining $25^\circ C$ da parchalanish reaksiyasi:



Ma'lum darajada sodir bo'ladi hatto bu reaksiyada suv bug'ining necha pro senti parchalanganini ham hisoblash mumkin. ΔG° ning qiymatidan foydalanib, $25^\circ C$ da bu reaksiyaning muvozanat konstantasi $1 \cdot 10^{-40}$ ga tengligi aniqlangan.

Har qanday reaksiyada standart izobarik potentsialning o'zgarishiga qarab, bu reaksiyani amalga oshirish mumkin yoki mumkin emasligi naqida fikr yurita olamiz. Masalan, reaksiyada izobarik potentsialning o'zgarishi $\Delta G^\circ = 0$ bo'lsa, u holda $K_p = 1$ bo'ladi; demak, reaksiya ayni temperaturada muvozanat holatiga qadar davom etadi.

ΔG° manfiy qiymatlarga ega bo'ladigan reaksiyalarni amalga oshirib bo'ladi.

Agar ΔG° ning qiymati (10000 kal ga yaqin) musbat bo'lsa , reaksiyani amalga oshira olish yoki amalga oshira olmaslik shubhali bo'lib qoladi .Bunday hollarda masalani yanada tekshirish kerak bo'ladi . Masalan , 327° da metanolning sintez reaksiyasi $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$ uchun ΔG° ning qiymati 11000 kal gaaqin bo'lishiga qaramasdan , shu temperaturada reaksiyani amalga oshirish mumkin, chunki bu protsessda ΔG° ning o'zgarishi musbat bo'lishidan keladigan „zararni“ bosimni oshirish yo'li bilan qoplasa bo'ladi . Bosim oshirilganda muvozanat metanol hisil bo'lish tomonigaqarab siljiydi .

Agar ΔG° ning qiymati 10000 kal dan ancha ortiq bo'lsa , reaksiya alohida sharoit tug'dirilgandagina bora oladi .

Shunday qilib , ΔG° ning qiymatlariga qarab , reaksiyani amalga oshirish mumkinligi yoki mumkin emasligi haqida faqat yuzaki hulosalar chiqarsa buladi. Nernest teoremasi asosida gazlar orasidagi reaksiyalarning muvozanati konstantasini xisoblash .

Nernest teoremasi asosida gazlar orasidagi reaksiyalar uchun bevoosita qullanila olmaydi lekin, Nernets havosiga yullar bilan (chunonchi, avval dastlabki moddalarni qaytar tarzda sublimatlash siklini faraz qilib) gazlar orasidagi reaksiyalarning muvozanati konstantasi uchun qo'ydagi tenglamani chiqara oladi.

$$\lg K_p = - \frac{\Delta H^\circ}{4,575 \cdot T} + T \int_0^T \frac{\Delta C_p}{RT} dT + \Delta i \quad (27)$$

Bu yerda ΔH° -reaksiyasining 0°K dagi issiqlik effikti, ΔC_p – reakseyada ishtirok etgan qattiq moddalarning issiqlik sig'implari algebrayik yig'indisi, Δi -gazlar orasidagi reaksiyalarning haqiqiy ximyaviy konstantlari. Moddalarning issiqlik sig'imi bilan tempratura orasidagi bog'lanish aniq bo'lmagan xollarda Nernestning taqribiy tenglamasi.

$$\lg K_p = - \frac{\Delta H_{298}^{\circ}}{4,575 T} + 1,75 \Delta n \lg T + \Delta i' \quad (28)$$

Dan foydalaniladi (bu yerda) Δn gaz moddalari gramm-molekula sonlarining reaksiya vaqtida o'zgarishi, $\Delta i'$ - shartli kimyaviy konstantlari; bir atomli gazlar uchun $i = 1.5$; vodorod

H_2 uchun $i = 1.6$; O_2 uchun $i = 3.2$; va hokozo.

M.I Temkin va L.A Shvarsman metodi 1974 yilda sovet olimlari M.I Temkin va L.A Shvarsman kimyaviy reaksiyalarning muvozanat konstantasini taqribiy hisoblash uchun juda qulay metod taklif qildilar. Bu metodga muvofiq agar reaksiya uchun

$$\Delta C_p = \Delta \alpha + \Delta \beta T + \Delta \gamma T^2$$

Shaklida berilgan bo'lsa, reaksiyaning T dagi izobar potentsiali uchun Temkin va Shvarsman tenglamasi xosil bo'ldi.

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T \Delta S_{298}^{\circ} - T [\Delta \alpha \cdot M_0 + \Delta \beta M_1 + \Delta \gamma \cdot M_2] \quad (14)$$

Bu yerdan M_0 , M_1 , M_2 lar temperaturaga bog'liq funksiyalardir. Ularni quydagi formulalar bilan hisoblab, maxsus jadvallard beriladi:

$$M_0 = \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1$$

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

(n nurga teng bo'lmagan tag'dirda).

Agar reaksiya uchun $\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta r_1 \cdot T^2$

Shaklida berilgan bo'lsa, u holda reaksiyaning isobar potentsiali:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ - T [\Delta \alpha \cdot M_0 + \Delta \beta \cdot M_1 + \Delta \gamma \cdot M_2 + \Delta \gamma_1 M - 2]$$

bilan ifodalanadi .

Masalan: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ reakseyaning 1200° K dagi muvozanati konstantasini topish kerak bo'lsa, buning uchun:

- 1) ΔH_{298}° va ΔG_p larni xisoblaymiz;
- 2) Temkin va Shvarsman jadvallaridan M_0 , M_1 , M_2 larni olamiz;
- 3) Temkin va Shvarsman formulasi bilan ΔG (1200) K ni xisoblab chiqaramiz;
- 4) $\Delta G_T^\circ = - RT \ln K_p$ tenglamasidan foydalanib, K_p ni hisoblaymiz. Shu kabi hisoblashlar natijasida metanning yonish reaksiyasi uchun 1200° K da $K_p = 0,51 \cdot 10^{34}$ ekanligini topamiz.

Agar reaksiya uchun $\Delta C_p = \text{Const}$ bo'lsa reaksiyaning isobar potentselini qo'ydagicha hisoblash mumkin.

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \cdot \Delta S'_{298} - M_0 \Delta C_p \cdot T \quad (29)$$

Juda ko'p moddalar uchun standart entorpiya (S_{298}°) larining ma'lum bo'lmagani sababli, reaksiyada

Standart entorpiyalarning o'zgarishlarini, yani ΔS^0_{298} larini taqribiy yullar bilan topishga tug'ri keladi.

Masalan; B.A kireev fikricha, bir atomli gaz xolatidagi elementlardan kirisyal moddalarining hosil bo'lishi Entorpiyalari asosan murakkab modda tarkibining hosil bo'lishi Entorpiyalar bir biriga yaqin qiymatlaridir.

A.F Kapustinskiy va K.B Yasimirskiy fikricha ionlardan tuzilgan kiristall moddalarning xosil bo'lishi entopiyalari ayrim ionlar standart entpoyalarining yig'indisiga teng.

$$\Delta S^0_T = S^0_{aiion} + S^0_{katioy} \quad (30)$$

Ayrim ionning standart entpoyasini hisoblash uchun ularning fikrich qo'ydagi formuladan foydalanish kerak.

$$S^0_{ion} = \frac{3}{2} R \ln A - 1,5 \frac{L^2}{r} \quad (31)$$

Bu yerda A- elementining atom og'irligi, L- valintligi, r ionning angistrem xisobidagi radusi.

III. Tajribaviy qism

3.1. Pentadetsil spirti misolida yuqori molikulyar nitrillarning spirtlardan sentiz qilush reaksiyasi termodinamik qonunlarini o`rganish

Kimyoviy reaksiyalarning muvozanat konstantasini nazariy hisoblash.

Termodinamika, muvozanat konstantasi ΔG ni tajriba yordamida topib nazariy usul bilan hisoblab chiqarishga imkon beradi. Bu katta amaliy ahamiyatga ega bo`lib, uni quyidagi tenglamalarga asoslanib hisoblanadi:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p; \quad \Delta F^0 = -RT \ln K_c$$
$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^0}{RT}; \quad \ln K_c = -\frac{\Delta F^0}{RT}$$

Biz navbatida $\Delta G = H - T\Delta S$ bo`lganida, ΔG ning ifodalashidan va demak, $\Delta H, \Delta S$ ni bilish kerak. Moddaning entalpiyasi H ni va entropiyasi S ni quyidagicha tasavvur qilish mumkin.

$$H = H_0 + H_T; \quad S = S_0 + S_T$$

H_0, S_0 - absolyut nol ifodalash ($T=0$) dagi qiymati H_T, S_T ma'lum ifodalashdag qiymat bilan absolyut nol dagi qiymatlarni farqi. H_0, S_0 - ifodalash bo`lmagan kattaliklar. Bu tenglamalardan:  $G = (H_0 + H_T) - T(S_0 + S_T)$  va  $dG = dH_T - TdS_T - (S_0 + S_T) dT$  ga ega bo`lamiz. Shunday qilib, bu kattaliklarning absolyut nol dagi qiymatini bilish kerak. Bu masalani, ya'ni termodinamik funksiyalarning ma'lum sharoitdag absolyut qiymatini aniqlashni termodinamikaning III qonunida (Nernst -Plank postulotlari) yechib berilgan va quyidagi e`tilgan edi.

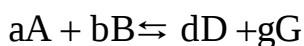
$$\Delta G^0 = 2,3RT \lg K_p$$
$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

Bu tenglamalardan:

$$\lg K_{p,T} = -\frac{\Delta H^0_T}{2,3RT} + \frac{\Delta S^0_T}{2,3R}$$

$\lg K_{p,T}$ -T ifodalashdag K_p

Bu tenglamadagi ΔG^0 , ΔF^0 reaksiya jarayonidagi bu funksiyalarning ifodalashi. Quyidagi kimyoviy reaksiya uchun :



$$\Delta G = (dG_D + gG_G) - (aG_A + bG_B)$$

ΔH , ΔS lar ham shu tarzda hisoblanadi.

Bu tenglamada: ΔN^0 , ΔS^0 , ΔF^0 , ΔG^0 lar A, V, D, G- moddalarning T 298 °K haroratdagi qiymatlari (termodinamik funksiyalarning standart qiymatlari), bularning qiymati ma'lumotnoma jadvallarida berilgan. Shu yisinda topilgan "K" standart sharoitga mansub. Boshqa haroratlarda "K" ning qiymati reaksiyaning izoxora - izobara tenglamasidan foydalanib topiladi. Biz navbatida

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \text{ va } \delta Q = nC_p dT$$

va tenglamalarga muvofi:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT$$

ΔG_T^0 funksiyasi uchun quyidagi tenglama xarakterlidir.

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

ΔH_T^0 va ΔS_T^0 uchun keltirilgan tenglamalardan esa K_R ning lg qiymati uchun

$$\lg K_p = - \frac{\Delta H^0}{298 \cdot 2,3 RT} + \frac{\Delta S_{298}^0}{2,3 R} - \frac{1}{2,3 RT} \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

$$\Delta S_R dt + \frac{1}{2,3 R} \int_{298}^T \frac{\Delta S_R}{T} dt \text{ kelib chiqadi, bunda}$$

$$\Delta H_{298}^0 = \sum (n_i \Delta H_{298}^0)_{\max} - \sum (n_i \Delta H_{298}^0)_{\text{dast}}$$

$$\Delta S_{298}^0 = \sum (n_i \Delta S_{298}^0)_{\max} - \sum (n_i \Delta S_{298}^0)_{\text{dast}}$$

$$\Delta C_p = \sum (n_i C_p)_{\max} - \sum (n_i C_p)_{\text{dast}}$$

Demak, bu tenglamadagi integrallarni yechish uchun moddalarning issiqlik siliimi haroratga bo'lini qolida izingarishini bilish kerak. Odatda, K_R - qiymati

taʼribiy hisoblash yili bilan topiladi, lekin zaruriyat tutilganida aniq hisoblar bajariladi.

Birinchi taxmin: faraz qilaylik, reaksiyadan oldingi moddalarning issiqlik sigʻimlari yilindisi mahsulotlarning issiqlik sigʻimlari yilindisiga teng boʻlsin. Bu holda $\Delta S_r = 0$ boʻladi, $\lg K_p$ tenglamadagi integrallar nolga teng boʻladi va $\Delta G^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0$ boʻladi, undan

$$\lg K_p = - \frac{\Delta H_{298}^0}{2,3 RT} + \frac{\Delta S_{298}^0}{2,3 R}$$

Agar bu taxminiy hisobda $\Delta G^0 > 0$ boʻlsa, reaksiya bormaydi, $\Delta G^0 < 0$ ekanligi reaksiyaning bir tomonlama borishini kysatadi. Bunday holda K_r ni hisoblashga hojat boʻlmaydi. Agar $\Delta G^0 < 0$ boʻlsa, bu holda reaksiya aytar tarzda boradi va K_r ni hisoblash uchun zarurat tutiladi.

Demak, K_r ni hisoblash uchun jadvaldan olingan maʼlumotlarning ызigina yetarli boʻladi.

Ikkinchi taxmin: faraz qilaylik $\Delta S_R = \text{const}$ boʻlsin, yaʼni issiqlik sigʻimlari qaroratga boʻliq emas, deb faraz qilinadi. Bu faraz qaroratning kichik ызgarish chegarasida kypincha tilyi boʻladi. Bunda ΔS_R ni integral tasharishga chisharish mumkin:

$$\lg K_p = - \frac{\Delta H_{298}^0}{2,3 RT} + \frac{\Delta S_{298}^0}{2,3 R} - \frac{\Delta C_p}{2,3 RT} [(T-298) - T \ln \frac{T}{298}]$$

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 &= \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \Delta C_p (T-298) - T \Delta C_p \left(\ln \frac{T}{298} \right) \\ &= \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - \Delta C_p T \left(\frac{298}{T} - 1 + \ln \frac{T}{298} \right) \\ &= H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - \mu_0 \end{aligned}$$

Bunda:

$$\mu_0 = \frac{298}{T} - 1 + \ln \frac{T}{298} - \Delta C_p \frac{T}{298}$$

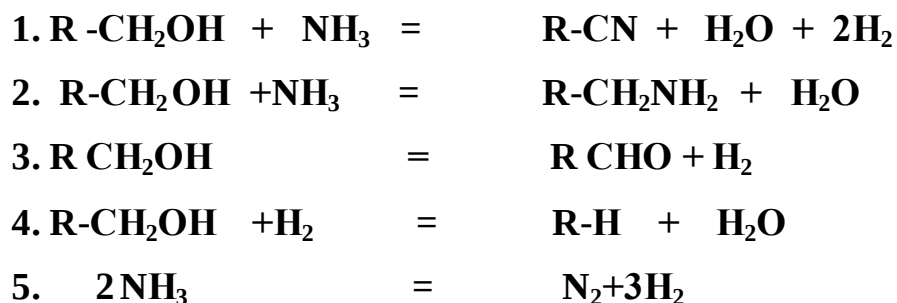
μ -ning qiymati Temkin va Shvarsmanlar tomonidan turli qarorat uchun jadval tarzida berilgan. Bu hisoblashni bir qadar yengillashtiradi.

Agar bu taxminlarga qanoat qilinmasa, K ning qiymati tenglama buyicha aniq hisoblab topiladi.

Muvozanat konstantasini tajriba asosida aniqlash usullari mavjud. Bunday tajribalarni amalga oshirish uchun uzoq vaqt va og'ir mexnat kerak buladi. Lekin xozirgi zamon kiyaviy termodinamikasining eng muxim muvaffaqiyati shundaki, u juda kup reaksiyalarning muvozanatini tajribada tekshirmay turib reaksiyaning muvozanat konstantasini xisoblab chiqarish imkoniyatini yaratadi. Bu esa reaksiya qanday sharoitda olib borilganda eng yaxshi natijaga erishish mumkinligini oldindan aytishga imkon beradi.

Agar dastlabki va oxirgi moddalar uchun G yoki H va S ning qiymatlari ma'lum bo'lsa bu qiymatlardan foydalanib, reaksiya uchun ΔG ni aniq xisoblay olar edik. ΔG qiymatidan K_p ni topib, quyilgan masalani tajribasiz xal qilish mumkin bo'lardi.

Pentaditsel spirtining seanlash reaksiyasida quydagi paralil boradigan reaksiyalar borishi mumkin.



Shuni alohida kursatish talluqliki yuqorida keltirilgan moddalarning organik sinfiga talluqli bulganlarining kupchiligining Gipps energiyasi ma'lum emas. Reaksiyalarning muvozanat konstantasini hisoblash uchun esa aynan Gipps energiyasi kerak bo'ladi. Gipps energiyasi movjud bulmagan moddalar uchun uning qiymati Van – Krevelen va Chermin taklif qilgan usul biln hisoblanadi.

$$G = A_i + B_i T \quad (32)$$

bu yerda A_i va B_i ko'fisentlar molekulani tashkil etgan guruhlar tashkil etgan, A va B ko'fisentlarning qiymatlari molekulaning turli xil gruppalar parchalash natijasida hisobga olinadi bu qiymatlarning 300 – 600 K va 600-1500 K harorat oralig'idagi qiymatlari 9- jadvalda keltirilgan. Ushbu usulning qanchalik to'g'ri ekanligini aniqlash maqsadida Gibbs energiyasining qiymati aniq bo'lgan pentadetsil spirtning Gibbs energiyasi hisoblab chiqildi.

Van – Krevelen va Chermin tenglamasidagi A va B ko'fisentlarining turli guruhlar uchun keltirilgan qiymatlari berilgan:

9-jadval

$G = A_i + B_i T$ tenglamasidagi A va B ko'fisentlarining turli guruhlar uchun keltirilgan qiymatlari

<i>G_{g_{pyx}}</i>	300-600 °K				600-1000 °K			
	<i>A</i>		<i>B</i> ·10 ⁻²		<i>A</i>		<i>B</i> ·10 ⁻²	
- CH ₃	-10,833		2,176		-12,393		2,436	
- CH ₂	-5,283		2,443		-5,913		2,548	
-OH	-42,959		1,134		-43,103		1,158	
H ₂ O	-58,076		1,154		-59,138		1,336	
-CHO	-29,16		0,663		-30,102		0,802	
-CN	30,75		0,72		30,75		-0,72	
NH ₃	-11,606		2,556		-12,972		2,784	
-NH ₂	2,82		2,71		-6,78		3,98	

10- jadvalda pentadetsil spirtning hisoblangan va ilmiy adabiyotlarda mavjud bo'lgan qiymatlari keltirilgan. Jadvaldagi qiymatlarini bir – biriga taqqoslasak ularning qiymatlari bir-biriga juda yaqin mos kelishini ko'rishimiz mumkin. Bundan shunday xulosa qilishimiz mumkinki ilmiy adabiyotlarda Gibbs

energiyasining qiymati nomalum boʻlgan pentadetsil spirit. Pentadetsiloamin pentadetsinal moddalarining Gibbs energiyasini Van – Krevilin va Chermin usuli bilan hisoblashimiz mumkin.

11 – 13 jadvallarda yuqoridagi moddalar uchun Gibbs energiyasining hisoblangan qiymatlari keltirilgan.

10-jadval

Pentadetsil spirit uchun Gibbs energiyasining hisoblangan qiymatini adabiyotdagi qiymatlari bilan taqqoslash.

$T\text{-pa, } ^\circ K$	<i>Gibbs energiyasini qiymati</i>	
	<i>hisoblangan</i>	<i>adabiyotdagi</i>
298	-15,96	-14,69
300	-15,218	-14,04
400	22,29	22,38
500	59,81	60,01
600	97,32	98,42
700	136,58	137,37
800	175,85	176,58
900	215,12	216,03
1000	254,38	255,58

**Pentadetsilonitril $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{CN}$ moddasi uchun Gibbs energiyasining
hisoblangan qiymatlari.**

Guruh	300-600 °K				600-1000 °K			
	A		$B \cdot 10^{-2}$		A		$B \cdot 10^{-2}$	
- CH_3	-10,833	-10,833	2,176	2,176	-12,393	-12,393	2,436	2,436
- CH_2 (13)	-5,283	-68,679	2,443	31,759	-5,913	-76,869	2,548	33,124
-CN	30,75	30,75	0,72	0,72	30,75	30,75	-0,72	-0,72
		-48,762		34,655		-58,512		34,84
300-600 °K	$\Delta G = -48,762 + 34,6510^{-2} \cdot T$							
600-1500 °K	$\Delta G = -58,512 + 34,8410^{-2} \cdot T$							

T-pa, °K	ΔG
298	54,510
300	55,203
400	89,858
500	124,513
600	150,528
700	185,368
800	220,208
900	255,048
1000	289,888

**Pentadetsiloamin $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{N H}_2$ moddasi uchun Gibbs energiyasining
hisoblangan qiymatlari.**

Guruh	300-600				600-1000			
	A		$B \cdot 10^{-2}$		A		$B \cdot 10^{-2}$	
- CH_3	-10,833	-10,833	2,176	2,176	-12,393	-12,393	2,436	2,436
- CH_2	-5,283	-73,962	2,443	34,202	-5,913	-82,782	2,548	35,672
(14)								
- NH_2	2,82	2,82	2,71	2,71	-6,78	-6,78	3,98	3,98
		-81,975		39,088		- 101,955		42,088
300-600 $^{\circ}\text{K}$	$\Delta G = -$ $81,975 + 39,088 \cdot 10^{-2} \cdot T$							
600- 1500 $^{\circ}\text{K}$	$\Delta G = -$ $101,955 + 42,088 \cdot 10^{-2} \cdot T$							

$T\text{-pa, } ^{\circ}\text{K}$	ΔG
298	34,507
300	35,289
400	74,377
500	113,465
600	150,573
700	192,661
800	234,749

900	276,837
1000	318,925

13- Jadval

Pentadekanal moddasi uchun Gibbs energiyasining hisoblangan qiymatlari.



Guruh	300-600 , °K				600-1000 , °K			
	A		B.10 ⁻²		A		B.10 ⁻²	
- CH ₃	-10,833	-10,833	2,176	2,176	-12,343	-12,393	2,436	2,436
13								
CH ₂	-5,283	-68,679	2,443	31,759	-5,913	-76,869	2,548	33,124
1								
-CHO ^o	-29,16	-29,16	+0,663	0,663	-30,102	30,102	0,602	0,802
		- 108,672		34,598		-119,364		36,362

$$300-600^{\circ}K \quad \Delta G = -108,672 + 34,598 \cdot 10^{-2} \cdot T$$

$$600-1000^{\circ}K \quad \Delta G = -119,364 + 36,362 \cdot 10^{-2} \cdot T$$

T-pa °K	Δ G
298	-5,559
300	-4,878
400	29,72
500	64,318
600	98,808
700	135,17

800	171,532
900	207,894
1000	244,256

14-Jadval

Barcha moddasi uchun Gibbs energiyasining hisoblangan qiymatlari.

<i>Nº</i>	<i>T-pa °K</i>	<i>R- CH₂OH</i>	<i>R-CN</i>	<i>R-NH₂</i>	<i>R-CHO</i>	<i>NH₃</i>	<i>H₂O</i>	<i>CO₂</i>	<i>R-H</i>
1	300	-15,218	55,20	35,29	-4,88	-3,82	-54,62	-32,85	18,61
2	400	22,290	89,86	74,39	29,72	-1,36	-53,52	-35,01	53,79
3	500	59,811	124,51	113,465	64,32	1,19	-52,36	-37,19	90,19
4	600	97,32	150,53	150,57	98,81	3,84	-51,16	-39,36	127,35
5	700	136,58	185,37	192,66	135,17	6,55	-49,92	-41,53	165,05
6	800	175,85	220,21	234,75	171,53	9,29	-48,65	-43,68	203,01
7	900	215,12	255,05	276,84	207,89	12,06	-47,36	-45,82	241,20
8	1000	254,38	289,89	318,93	244,26	14,85	-46,04	-47,95	279,50

Pentaditsil spirtining amiak bilan sianlash reaksiyasida nazariy jihatdan ishtirok etishi mumkin bo'lgan barcha moddalarning tuliq Gibbs energiyasining qiymatlari 14 jadvalda keltirilgan. Gibbs erirgiyasi orqali quydagi tenglama buyicha

$$\text{Lg } Kp = \frac{G}{4,575 \cdot T} \quad (33)$$

Har bir komponent uchun muvozanat konstantasi qiymatlari hisoblanadi. Barcha moddalarning hisoblangan muvozanat konstantasi qiymatlari 15-jadvalga keltirilgan.

15-jadvalda keltirilgan qiymatlardan foydalanib pentaditsel spirtning amiak bilan sianlash reaksiyasida boradigan barcha reaksiyalar uchun muvozanat konstantalari qiymatlari hisoblab topildi.

15- Jadval

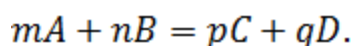
Barcha moddalar uchun muvozanat konstantasi qiymatlari

<i>N_o</i>	<i>T-nya °K</i>	<i>R-CH₂OH</i>	<i>R-CN</i>	<i>R-NH₂</i>	<i>RCHO</i>	<i>R-H</i>	<i>NH₃</i>	<i>H₂O</i>	<i>CO</i>
1	300	+11,08	-40,22	-25,29	+3,55	-13,56	2,78	39,79	23,393
2	400	-12,18	-49,10	-40,65	-16,24	-29,39	0,75	29,25	19,13
3	500	-26,14	-54,43	-49,60	-28,12	-39,42	-0,52	22,89	16,25
4	600	-35,45	-54,83	-54,83	-36,02	-46,39	-1,39	18,64	14,33
5	700	-42,64	-57,88	-60,15	-42,21	-51,53	-2,04	15,58	12,96
6	800	-48,04	-60,16	-64,13	-46,87	-55,46	-2,54	13,29	11,93
7	900	-52,24	-61,94	-67,2	-50,48	-58,58	-2,93	11,50	11,13
8	1000	-55,60	-63,36	-69,71	-53,39	-60,93	-3,25	10,06	10,48
	300	10,226				-13,554			
	400	-12,226				-29,389			
	500	-26,231				-39,419			
	600	-35,849				-46,386			
	700	-42,886				-51,53			
	800	-48,237				-55,457			

**Parallel boruvchi reaksiyalarning hisoblangan muvozanat konstantasi
qiymatlari**

reaksiya	300°K		400°K		500°K		600°K		700°K		800°K	
	Lg Kp	Kp	Lg Kp	Kp	Lg Kp	Kp	Lg Kp	Kp	Lg Kp	Kp	Lg Kp	Kp
$\text{R-CH}_2\text{OH}_3 \longrightarrow \text{R CN} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2$	-14,29	$-1,9 \cdot 10^{14}$	-8,41 ¹⁴	$-2,5 \cdot 10^8$	-4,88	$-7,5 \cdot 10^4$	0,65	4,46	2,38	$2,39 \cdot 10^2$	3,71	$5,1 \cdot 10^3$
$\text{R CH}_2\text{OH} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{R CH} + \text{NH}_2 + \text{H}_2$	+0,64	4,34	0,04	1,09	-0,05	-1,12	0,66	4,57	0,11	1,28	-0,26	-1,82
$\text{RCH}_2\text{OH} + \text{PCHO} + \text{H}_2$	-7,53	$3,38 \cdot 10^{-7}$	-4,06	$-1,14 \cdot 10^4$	-1,98	-95,50	-0,57	-3,71	0,43	2,69	1,17	14,79
$\text{R CH}_2\text{OH} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{R-H} + \text{H}_2\text{O}$	15,15	$1,41 \cdot 10^{15}$	12,04	$1,09 \cdot 10^{12}$	9,61	$4,0 \cdot 10^9$	7,71	$5,1 \cdot 10^{76,69}$	6,69	$4,8 \cdot 10^6$	5,87	$7,4 \cdot 10^5$
$\text{NH}_3 \longrightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$	-5,56	$-3,6 \cdot 10^3$	1,48	-30,2	1,04	10,96	2,78	602,6	4,08	$1,2 \cdot 10^4$	5,08	$1,2 \cdot 10^5$

Gaz fazada boruvchi reaksiya uchun quyidagi tenglama o'rinli bo'lsin:



Keltirilgan reaksiya uchun muvozanat konstantasi quyidagi tenglama bilan aniqlanadi:

$$K_p = \frac{P_C^p P_D^q}{P_A^m P_B^n}.$$

Berilgan tenglamadagi K_p doimiy qiymatga ega bo'lib, u faqat temperaturaga bog'liq. Agar K_p doimiy bo'lsa, u holda kasrning maxrajini dastlabki moddalarning muvozanatdagi parsial bosimlari, kasrning suratini esa hosil bo'lgan moddalarning muvozanatdagi parsial bosimlari aniqlaydi. Bundan reaksiyaga kirishayotgan moddalar (dastlabki moddalar) bo'yicha reaksiya unumini hisoblash mumkinligi kelib chiqadi. Buning uchun K_p ning qiymati aniq bo'lishi kerak. Agar uning qiymati noma'lum bo'lsa, u holda termodinamik

hisoblashlar yordamida aniqlanadi. Muvozanat konstantasi va mollar soni, dissosiaslanish darajasi yoki mahsulotga o'tish darajasi bilan ifodalangan dastlabki moddalar tarkibi bo'yicha reaksiyada ishtirok etuvchi moddalarning muvozanatdagi tarkibi mahsulotlar unumi hisoblanadi.

Faraz qilamiz muvozanat qaror topganda A moddaning x moli reaksiyaga kirishgan. xorqali reaksiyada ishtirok etayotgan istalgan modda mollar soni ifodalash mumkin, lekin oldida bir koeffitsiyenti bo'lgan moddaning mollar sonini xorqali ifodalash qulay. U holda reaksiyada ishtirok etuvchi boshqa moddalarning koeffitsiyentlari ham butun sonlar bilan, ya'ni stexiometrik koeffitsiyentlar bilan ifodalanadi. Agar muvozanat holatida A moddaning x moli reaksiyaga kirishgan bo'lsa, u holda reaksiyada 1 mol modda qatnashayotganligi uchun uning muvozanat konsentrasiyasi $(x-1)$ bo'ladi. V moddaning dastlabki mollar soni 4 ga teng, muvozanat holatida uning $4x$ moli reaksiyaga kirishgan. Shuning uchun V moddaning muvozanat konsentrasiyasi $(4-4x)$ ga teng. A va S moddalar oldidagi koeffitsiyentlar bir xil, ya'ni 1 ga teng. Shuning uchun ham hosil bo'lgan S moddaning mollar soni A moddaning reaksiyaga kirishgan mollari soniga, ya'ni x ga teng. Muvozanat qaror topganda S moddadan x mol modda hosil bo'ladi. Dastlabki moddalar ichida S modda ishtirok etmayapti va uning konsentrasiyasi nulgacha teng. Shuning uchun ham S moddaning muvozanat konsentrasiyasi x ga teng. Keyin reaksiyaga kirishayotgan moddalar mol sonlarining yig'indisi ($\Sigma = 5$) va muvozanat holatidagi moddalar mol sonlari yig'indisini ($\Sigma = 5 - 4x$) topiladi. Mollar yig'indisi bo'yicha muvozanat tarkibning to'g'riligi tekshiriladi.

- 1) $5 > 5 - 4x$. Bu reaksiya mollar soni kamayishi bilan borishini bildiradi. Bu reaksiya tenglamasidagi ko'rsatilganidek 5 mol dastlabki moddadan 1 mol mahsulot hosil bo'lishi bilan mos keladi.
- 2) Agar $x = 0$ bo'lsa, u holda reaksiya boshlanmagan, ya'ni $5 - 4x = 5$ (bu dastlabki tarkib). Agar $x = 1$ bo'lsa, u holda reaksiya oxirigacha borgan, ya'ni $5 - 4x = 1$ (muvozanat tarkibida 1 mol S modda bor).

Xulosa: Muvozanat tarkib to'g'ri aniqlangan.

Muvozanat tarkibdan reaksiyada ishtirok etuvchi moddalarning mol ulushlari topiladi:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i},$$

bundan n_i – reaksiyada ishtirok etuvchi i - moddaning mol miqdori;

$\sum n_i$ – reaksiyada ishtirok etuvchi barchamoddaning mol miqdori.

$$x_A = \frac{1-x}{5-4x}; x_B = \frac{4-4x}{5-4x}; x_C = \frac{x}{5-4x}.$$

Reaksiyada ishtirok etuvchi moddalarning muvozanatdagi parsial bosimlari Dalton qonuni yordamida hisoblab topiladi:

$$p_i = x_i p_{umum}.$$

Reaksiyada ishtirok etuvchi moddalarning parsial bosimlari ular mol ulushlarining umumiy bosimga ko'paytmasiga teng, ya'ni:

$$p_A^p = \frac{1-x}{5-4x} p; p_B^p = \frac{4-4x}{5-4x} p; p_C^p = \frac{x}{5-4x} p.$$

K_p ni reaksiyada ishtirok etadigan gaz holdagi moddalarning parsial bosimlari orqali ifodalaymiz:

$$K_p = \frac{p_C^p}{p_A^p (p_B^p)^4} = \frac{x \cdot p (5-4x) (5-4x)^4}{(5-4x) (1-x) p (4-4x)^4 p^4} = \frac{x (5-4x)^4}{(1-x) (4-4x)^4 p^4} = 70.$$

Ko'rinib turibdiki, ushbu ifoda qisqartirilishlardan keyin ham murakkab. Uni x ning qiymatini har ikkala tomon qiymatlari teng bo'lganicha tanlash yoki dastlabki moddalarning tarkibi stexiometrik bo'lganda Korobov va Frostlar tomonidan tuzilgan jadval yordamida yechish mumkin.

Korobov va Frostlar tomonidan tuzilgan jadval yordamida reaksiya unumini aniqlash uchun K_p ni ifodalovchi tenglama ikki qismga, ya'ni r va M ga ajratiladi. M bilan tarkibida x bo'lgan barcha hadlar belgilanadi. U holda K_p uchun tenglamaning ko'rinishi quyidagicha bo'ladi:

$$K_p = \frac{M}{p^4}.$$

Tenglamalogarifmlansa, u holda quyidagi ifoda olinadi:

$$\lg K_p = \lg M - 4\lg p,$$

undan

$$\lg M = \lg K_p + 4\lg p.$$

Ushbu tenglamadan reaksiyaning tipi jadvaldan topiladi:

$$A + 4B = C \text{ va } \lg M = \lg K_p + 4\lg p \text{ (XIV tip)}.$$

Jadvalda x ning qiymati $\lg M$ bo'yicha berilgan.

Berilgan misol uchun $\lg M = \lg 70 + 4\lg 1 = 1,84 + 0 = 1,84$. Jadvalda 1,84 qiymati keltirilmagan. U interpolatsiya usulida topiladi. Buning uchun jadvalning bir qismi yozib olinadi:

Jadval

x	$\lg M = \lg K_p + 4\lg p$
0,60	1,0195
0,70	1,4210
0,80	2,0111
0,90	3,1306

$\lg M = 1,84$ bo'lgan qiymat x ning 0,7 va 0,8 qiymatlari oraligiga to'g'ri keladi, ya'ni $0,8 > x > 0,7$:

$$x = 0,7 + \frac{0,8 - 0,7}{2,0111 - 1,4210} (1,84 - 1,4210) = 0,7 + 0,07 = 0,77.$$

Demak, $x = 0,77$ mol, S moddaning chiqish unumi esa 77 % ga teng.

Muvozanat qaror topganda A moddaning 0,77 moli va V moddaning $0,77 \cdot 4 = 3,08$ moli reaksiyaga kirishgan. U holda muvozanat tarkib va mol % larda reaksiya unumi:

$$x_A \cdot 100 = \frac{(1 - 0,77)}{5 - 4 \cdot 0,77} 100 = 12 \%,$$

$$x_B \cdot 100 = \frac{(4 - 4 \cdot 0,77)}{5 - 4 \cdot 0,77} 100 = 58 \%,$$

$$x_C \cdot 100 = \frac{0,77}{5 - 4 \cdot 0,77} 100 = 30 \%.$$

Demak, nazariy jihatdan reaksiyaning unumi mol ulushlarda 0,77 va mol foizlarda 30 % ni tashkil etadi. Reaksiyaning amaliy unumi hamma vaqt bu qiymatlardan kichik. Amaliy unumning nazariy qiymatga yaqinlashishi tajriba qtkazuvchiga bog'liq. U reaksiyaning borish sharoitlarini o'zgartirib, reaksiya unumini oshirishi mumkin.

Berilgan masalani yechish uchun quyidagi jadvalni tuzamiz:

Jadval

Dastlabki moddalar	Dastlabki tarkib	Muvozanat holatida reaksiyaga kirishgan yoki hosil bo'lgan, mol	Muvozanatdagi tarkib, mol	Reaksiyada ishtirok etuvchilarning molyar ulushi, x_i	Muvozanat holatidagi moddalarning parsial bosimlari, P_i	Muvozanat holatida reaksiyaga kirishgan yoki hosil bo'lgan, mol	Muvozanatdagi tarkib, mol %
A	1	x	1-x	$\frac{1-x}{5-4x}$	$\frac{1-x}{5-4x}P$	0,77	$\frac{(1-0,77)100}{5-4 \cdot 0,77} = 12 \%$
B	4	4x	4-4x	$\frac{4-4x}{5-4x}$	$\frac{4-4x}{5-4x}P$	0,77·4=3,08	$\frac{(4-4 \cdot 0,77)100}{5-4 \cdot 0,77} = 58 \%$
C	0	x	x	$\frac{x}{5-4x}$	$\frac{x}{5-4x}P$	0,77	$\frac{0,77 \cdot 100}{5-4 \cdot 0,77} = 30 \%$
Σ	5		5-4x				

16- jadvalda keltirilgan qiymatlardan foydalanib pentaditsil spirtini ammiak bilan senleash reaksiyasining termodinamik hisoblashlari turli hororatlar uchun va boshlang'ich aralashmadagi spirt ammiakning tirli hajmiy nisbatlri uchun hisoblandi. Boshlng'ich aralshamada spirt : ammiak nisbati 1:1 bo'lsa hisoblashlar quyidagi tenglama orqali amalga oshirildi.

$$K_p = x^4 P / (1-x)^2 (1+x)^2 \quad (34)$$

bu yerda K_p – muvozanat konstantasi

P – tajriba vaqtidagi bosim

x- spirtning nitrilga aylanish darajasi.

Tenglamadan kurinib turibdiki seanlash reaksiyasini iloji boricha pas bosimda o'tkazish kerak.

Boshlang'ich aralshamada spirt : ammiak nisbati 1:3 bo'lsa hisoblashlar quydagi tenglama orqali amalga oshirildi.

$$K_p = x^4 P / (2-x)^2 (1-x)(3-x) \quad (35)$$

17 va 18 tenglamalarni yechimini topishda tanlash qoidasidan foydalandik.

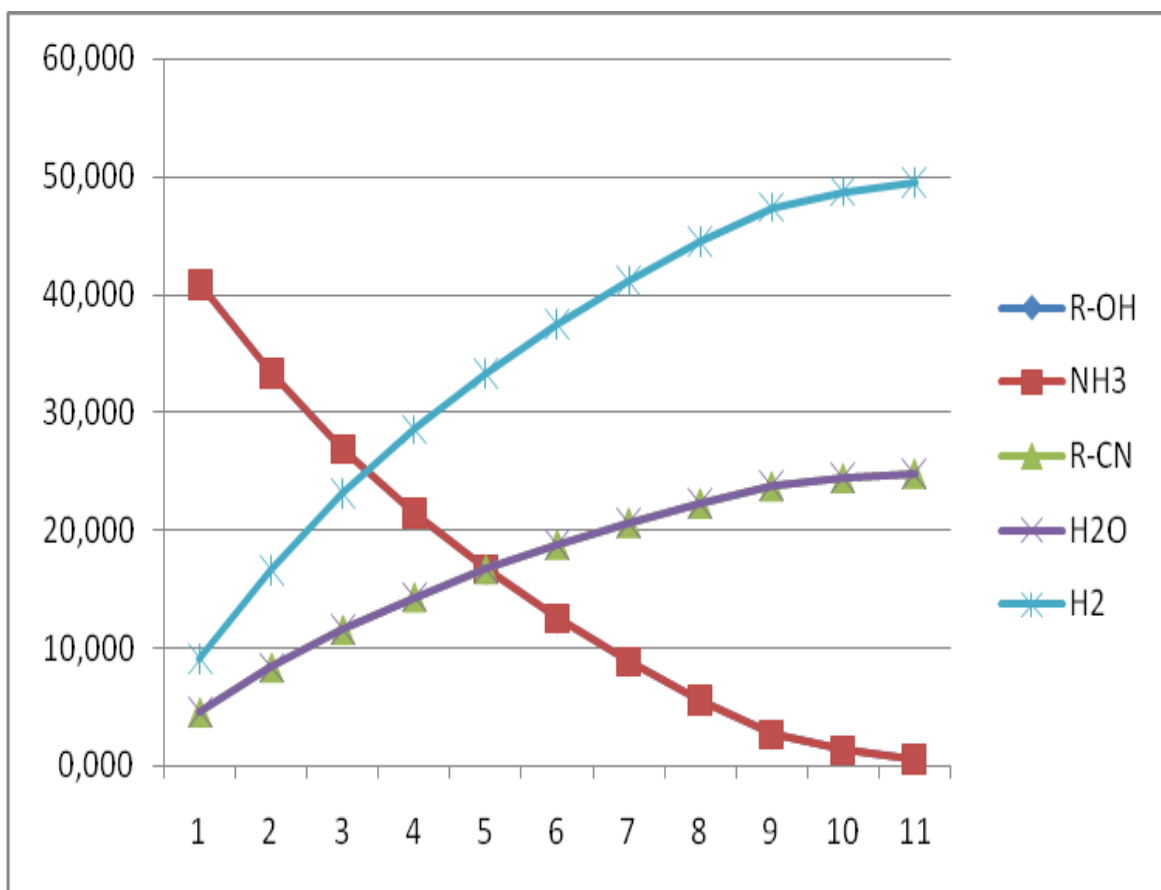
X ning urniga 0-1oralig'da sonlar berilib, Kp ning qiymatlari hisoblandi.

Hisoblab topilgan qiymatlar 17- jadvalda keltirilgan.

17- jadval

Pentaditsil spirtini ammiak bilan senleash reaksiyasining termodinamik hisoblashlari. spirt : ammiak nisbati 1:1

X	R-OH	NH3	R-CN	H2O	H2	
0,1	40,909	40,909	4,545	4,545	9,091	100
0,2	33,333	33,333	8,333	8,333	16,667	100
0,3	26,923	26,923	11,538	11,538	23,077	100
0,4	21,429	21,429	14,286	14,286	28,571	100
0,5	16,667	16,667	16,667	16,667	33,333	100
0,6	12,500	12,500	18,750	18,750	37,500	100
0,7	8,824	8,824	20,588	20,588	41,176	100
0,8	5,556	5,556	22,222	22,222	44,444	100
0,9	2,632	2,632	23,684	23,684	47,368	100
0,95	1,282	1,282	24,359	24,359	48,718	100
0,98	0,505	0,505	24,747	24,747	49,495	100

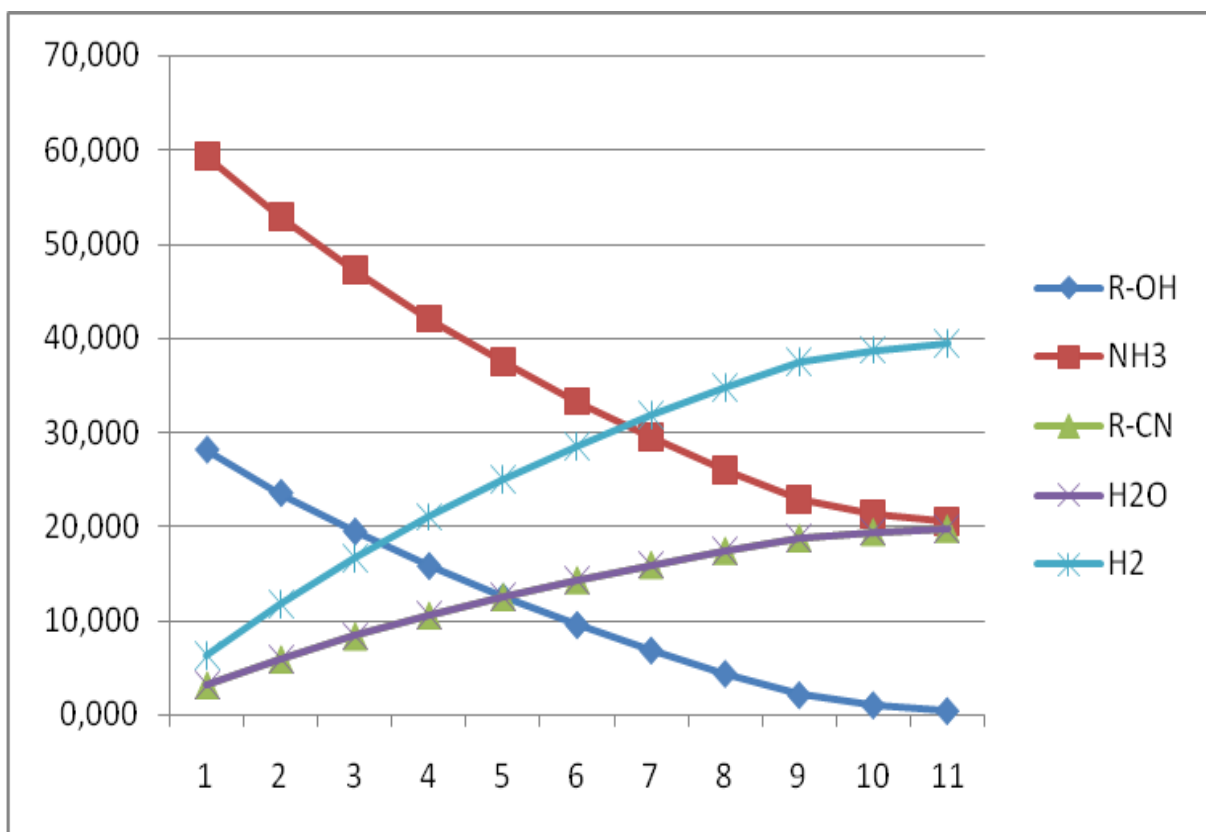


Rasm. Moddalarning chiqish unumining x qiymatga bog`liqligi.

18- jadval

Pentaditsil spirtini ammiak bilan senleash reaksiyasining termodinamik hisoblashlari. spirt : ammiak nisbati 1:2

X	R-OH	NH ₃	R-CN	H ₂ O	H ₂	
0,1	28,125	59,375	3,125	3,125	6,250	100
0,2	23,529	52,941	5,882	5,882	11,765	100
0,3	19,444	47,222	8,333	8,333	16,667	100
0,4	15,789	42,105	10,526	10,526	21,053	100
0,5	12,500	37,500	12,500	12,500	25,000	100
0,6	9,524	33,333	14,286	14,286	28,571	100
0,7	6,818	29,545	15,909	15,909	31,818	100
0,8	4,348	26,087	17,391	17,391	34,783	100
0,9	2,083	22,917	18,750	18,750	37,500	100
0,95	1,020	21,429	19,388	19,388	38,776	100
0,98	0,403	20,565	19,758	19,758	39,516	100

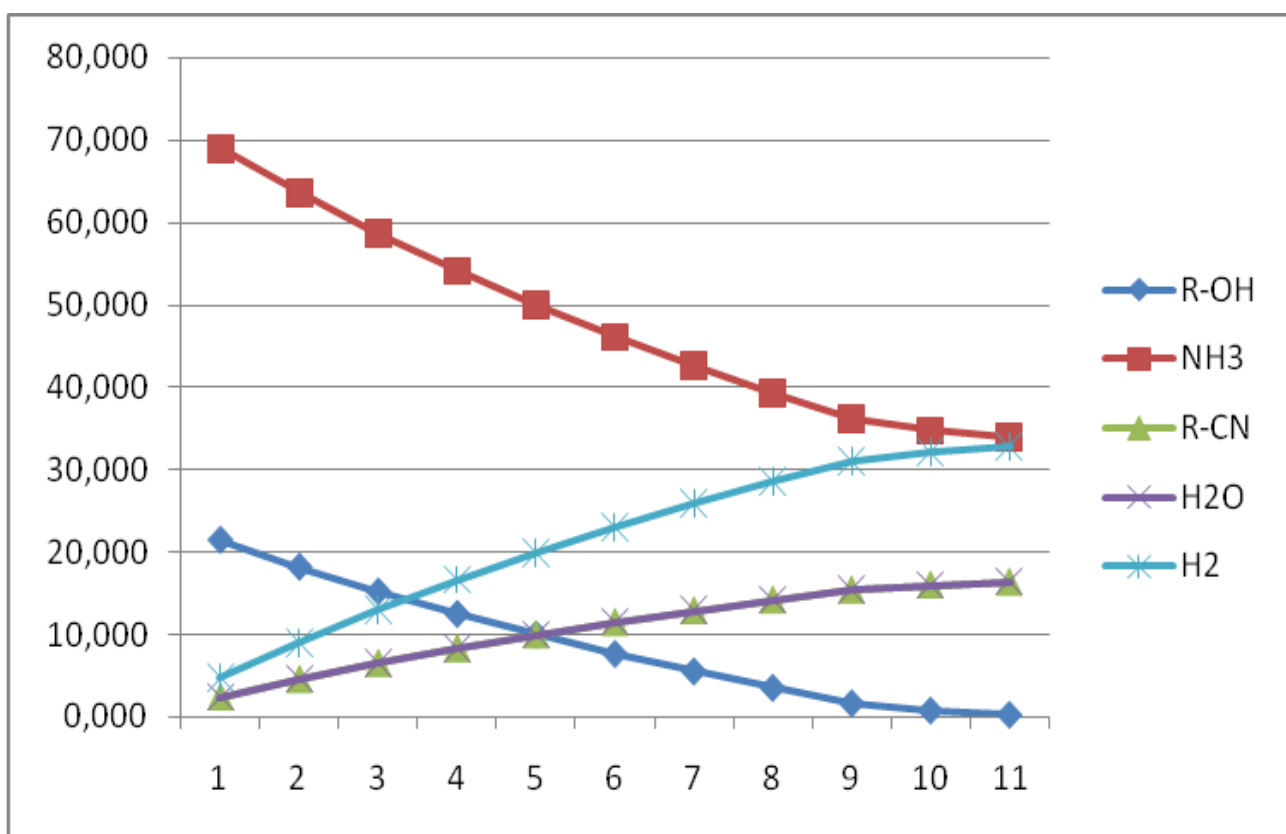


Rasm. Moddalarning chiqish unumining x qiymatga bog`liqligi.

19- jadval

**Pentaditsil spirtini ammiak bilan senleash reaksiyasining termodinamik
hisoblashlari. spirt : ammiak nisbati 1:3**

	R-OH	NH ₃	R-CN	H ₂ O	H ₂	
0,1	21,429	69,048	2,381	2,381	4,762	100
0,2	18,182	63,636	4,545	4,545	9,091	100
0,3	15,217	58,696	6,522	6,522	13,043	100
0,4	12,500	54,167	8,333	8,333	16,667	100
0,5	10,000	50,000	10,000	10,000	20,000	100
0,6	7,692	46,154	11,538	11,538	23,077	100
0,7	5,556	42,593	12,963	12,963	25,926	100
0,8	3,571	39,286	14,286	14,286	28,571	100
0,9	1,724	36,207	15,517	15,517	31,034	100
0,95	0,847	34,746	16,102	16,102	32,203	100
0,98	0,336	33,893	16,443	16,443	32,886	100



Rasm. Moddalarning chiqish unumining x qiymatga bog`liqligi.

Yukorida keltirilgan xisoblash qiymatlari shuni kursatadiki, pentadesil spirtining ammiak bilan sianlash reaksiyasi termodinamik jixatdan 600^0K dan

keyin boshlanadi, sababi aynan ana shu xaroratda termodinamik jixatdan xisoblangan muvozanat konstantasining qiymati manfiy qiymatga ega.

Aminlarning xosil bulishi boshkacharoq konuniyatlarga ega. Termodinamik xisoblashlarga kura, xaroratning kutarilishi bilan aminlarning xosil bulish extimolyati pasayib boraveradi. Urganilgan xaroratlar oraligida aldegidlarning xosil bulish extimoliyati yukori emas.

Shu narsaga e'tibor berish kerakki, spirlarning alkanlarga aylanish reaksiyasining muvozanat konstantasi qiymati juda kata qiymatga ega. Xuddi shunday konuniyatlar aromatik spirlarning ammiak bilan sianlash reaksiyasida xam kuzatilgan edi. Aromatik spirlarning sianlash reaksiyasi suyuk maxsulotlari tarkibida aromatik uglevovodorodlarning mikdori juda past edi. Demak aromatik uglevodorodlarning xosil bulish reaksiyalari konuniyatlari termodinamik xisoblarga mos kelmaydi. Xaroratning yukorilab borishi natijasida boshlangich moddalardan biri bulgan ammiakning vodorod va azotga parchalanish reaksiyasi tezlashadi. Bundan shunday xulosa kilish mumkinki, spirlarning ammiak bilan reaksiyasini ammiakning stexometriyaga nisbatan kattaroq mol qiymatlarida tajribalarni olib borish tavsiya etiladi.

IV . XULOSA.

1. Pentadesil spirti misolida yukori molekulyar spirtlarning ammiak bilan sianlash reaksiyalarining turli xil sharoitlar uchun termodinamik konuniyatlari urganildi.
2. Van-Krevelen-Chermin usulida sianlash jarayenida ishtirok erishi extimoli bulgan barcha moddalarning Gibbs energiya kiymatlari xaroratning kata intervalida nazariy jixatdan xisoblab chikildi. Ilmiy adabiyetlardagi kiymatlar va xisoblab chikilgan kiymatlar orasida fark nixoyatda kamligi aniklandi.
3. Sianlash jarayenida borayetgan parallel reaksiyalarning xar birining termodinamik borish extimolliklari bashorat kilindi.

IV. Adabiyotlar ro'yxati

1. Путилов К А . Термодинамика / К А Путилов,- М.: Наука, 1971 – 375с.ил.
2. шамбадалъ П. Развитие и приложения понятия энтропии / П. шамбадалъ,- М.: Наука, 1976 – 280с. ил.
3. Крестовников А. Н. Химическая термодинамика / Крестовников А. Н., Вигдорович В. Н., Гос. Науч. – техн. Изд – во лит. по черной и цветной металлургии,-М .:, 1961, -280с ил.
4. Карапетьянц М. Х. Примеръ и задачи по химической Термодинамике Учебник -4-е изд.. перераб. И доп. М. Х. Карапетьянц –М . : Химия, 1974 – 310 с. ил.
5. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика / М. Х. Карапетьянц,- М. : Химия, 1975. -583с. Ил.
6. Карапетьянц М. Х. Введение в теория химических процессов / М. Х. Карапетьянц –М .: Вьсшая школа, 1981.
7. Карапетьянц М. Х. Общая и неорганическая химия / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. – М.: Химия, 1981.
8. Зайцев О. С. Общая химия. Направление и скорость химических процессов. Строение вещества / О. С, Зайцев – М.: Вьсшая школа. 1993.
9. Романцева Л. В. Сборник задач и упражнений по общей химии / Л. В. Романцева, Лешиская, Вю А Суханова. - М.: Вьсшая школа. 1991.
10. Зайцев О. С. Задачи и вопросъ по химии / О. С. Зайцев. – М. Химия, 1985.
11. Зайцев О. С. Состаянеи вещества и химические реакции / О. С. Зайцев. – М.: Химия, 1990. – 352с. ил.
12. Киреев В. А. Краткий курс физической химии / В.А Киреев – М.: Химия. 1978.
13. Ипполитов Е. Г. Физическая химия / Е. Г, Ипполитов, А. В. Артемов, В. В. Батраков под ред. Е. Г, Ипполитов. – М.: Академия, 2005. -4488 с, ил.
14. Панченков Г. М. Химическая кинетика и катализ / Панченков Г. М. Лебедев В. П. – М.: Изд – во МГУ, 1961.-560с. ил.

15. Эмануэль Н. М. Курс химической кинетики / Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре – М.: Высшая школа, 1942. 415с. ил.
16. Коровин Н. В. Общая химия / Н. В. Коровин. М.: Высш. Шк., 1998. -559с., ил.
17. Дуров В. А., Агеев Е. П. Термодинамическая теория растворов неэлектролитов. – М: Изд-во МГУ, 1987.
18. Герасимов Я. И., Гейдериш В. А. Термодинамика растворов – М.: Изд-во МГУ, 1983.
19. Лопаткин А. А. Теоретические основы физической адсорбции. –М: Изд – во МГУ, 1983.
20. Нечаев В. В. Основы прикладной термодинамики. Фазовые равновесия – М.: МИФИ, 2002.
21. Рехардский М. В., Егоров А.М. Термодинамика биотехнологических процессов. М. Изд-во МГУ, 1992.
22. Полторок О. М. Термодинамика в физической химии. –М.: Высшая школа, 1991,
23. Эткинс П. Физическая химия – М.: Мир, 1980. Т. 1, гл 1-6. Atkins P. Physical Chemistry. 5th edition. – Oxford univ. Press, 1994, ch. 1-5. 6th edition. – Oxford Univ. Press, 1998.
24. Даниэльс Ф. Олберти Р Физическая химия – М.: Мир 1978.
25. Горшков В. И. Кузнецов И. А. Основы физической химии - М.: Изд-во МГУ, 1993
26. Воронин Г. Ф. Основы термодинамики. – М: Изд-во МГУ, 1987.
27. Базаров И. Н. Термодинамика. – М.: Высшая школа, 1991.
28. Карапетянс М. Х. Химическая термодинамика. – М.: Госхимиздат, 1953.
29. Гуггенгейм Э. А. Современная термодинамика, изложенная по методу У. Гиббса. Л. – М.: Госхимиздат, 1941.
30. Мюнстер А. Химическая термодинамика, 2-е изд. –М.: Едиториал УРСС, 2002.

31. Кричевский И. Р. Понятия и основы термодинамики. – М.: Гозхимиздат, 1962.
32. Еримин В. В. Каргов С. И. Кузьминко Н. Е. Реальные газы. – М.: Хим. ф-т МГУ, 1998.
33. Киселева Е. В. Каритников Г. С., кудряшов И. В. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высшая школа, 1973
34. Картуширская А. И. Лельчул Х. А. Стромберг А. Г. Сборник задач по химической термодинамике. – М.: Высшая школа, 1973.
35. Даниэльс Ф. Олберти Р. Физическая химия. – М.: Мир, 1978.
36. Эткинс Н. Физическая химия. – М.: Мир, 1980.
37. Горшков В. И., Кузнецов И. А. Основы физической химии. – М.: Изд-во МГУ, 1993.
38. К.И.Еветротова, Н.А.Купина, Е.Е. Малохова “Физическая и коллоидная химия”. Глава 1-3. Основы химической термодинамики. Москва. Изд. Высшая школа 1990 г.
39. Х.Рустамов “Физик кимё” II-VI боблар. Термодинамика конунлари. Тошкент “Узбекистон”-2000 й.
40. Б.У. Саъдуллаев “Статистик термодинамика”. Услубий кулланма. Тошкент 1990 й.

Ushbu bitiruv malakaviy ishini tayyorlashda quyidagi internet saytlaridan foydalanildi:

<http://www.rushim.ru/books/books.htm>

<http://www.ximicat.com/ebook.php>

<http://chemistry-chemists.com/forum/index.php>

<http://library.ksu.ru/>

<http://www.librus.ru/category/50041/page/1>

<http://moya-shkola.info/>

<http://himlib.ru/>

<http://www.ph4s.ru/>

<http://chemistry-chemists.com/Libraries.html>

www.knigka.info/category/himikal/

<http://chemistry-chemists.com/Uchebniki.html>

<http://www.hromatograf.ru/info/30.html>